

СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ВЫСШИХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Кареев И.Е.,^{1*} Бубнов В.П.,¹ Котов А.И.,¹ Ягубский Э.Б.,¹ Болталига О.В.,² Страус С.Г.²

⁽¹⁾Институт проблем химической физики РАН, пр-т акад. Семенова 1, Черноголовка,
Московская область, 142432 Россия

⁽²⁾Department of Chemistry, Colorado State University, Fort Collins, CO 80523 USA

*Факс: +7 (49652) 2 35 07 E-mail: kareev@icp.ac.ru

Введение

Одной из фундаментальных задач в области химии фуллеренов является изучение реакционной способности высших фуллеренов. В настоящее время реакционная способность высших фуллеренов C_{76} , C_{78} , C_{84} , C_{86} , C_{90} по сравнению с фуллеренами C_{60} и C_{70} из-за проблем их синтеза в препаративных количествах практически не изучена [1]. Такое положение вызвано ограниченной доступностью высших фуллеренов и связано с трудностями выделения чистых продуктов, требующих трудоемкого и дорогостоящего многостадийного ВЭЖХ разделения. В результате, чистые высшие фуллерены доступны только в миллиграммовых количествах, что тормозит развитие химии этих соединений. Существующие методы синтеза и выделения из сажи позволяют получать экстракты с очень низким содержанием высших фуллеренов 1-3 % от веса экстракта [2]. Для выделения изомерно чистых высших фуллеренов из экстрактов применяют препаративную высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ). Однако из-за низкого содержания их в экстрактах процесс хроматографического выделения является очень трудоемким. До сих пор чистые высшие фуллерены из-за высокой стоимости (1 мг фуллерена C_{78} стоит ~ 200 \$) недоступны для широкого круга исследователей. Этим можно объяснить столь небольшое количество работ, посвященных синтезу производных высших фуллеренов и исследованию их реакционной способности [1, 3].

Таким образом, особое внимание в работе уделено решению задач, связанных с разработкой электродугового метода синтеза сажи, с высоким содержанием высших фуллеренов, оптимизацией условий синтеза, поиска путей эффективного выделения их из сажи и разработке эффективных методик синтеза на их основе трифторметильных производных.

Результаты и обсуждение

Высшие фуллерены C_{76} , C_{78} , C_{84} , C_{86} , C_{90} были получены электродуговым методом. Было реализовано два способа увеличения содержания высших фуллеренов в синтезируемой саже: 1) одновременное испарение двух графитовых электродов расположенных на расстоянии 4-5 см друг от друга, т.е. горение двух параллельных дуг; 2) испарение композитных графитовых электродов содержащих K, Y, La, Ce или Gd. В различных экспериментах варьировалось отношение М/С, расстояние между электродами, давление гелия и ток дуги. В результате найдены оптимальные условия синтеза сажи с высоким содержанием высших фуллеренов. Показано, что добавление 1 ат.% (K, Y, La, Ce или Gd) в графитовые электроды или испарение двух параллельных дуг приводит к увеличению содержания высших фуллеренов в фуллереносодержащей саже в два три раза.

Высшие фуллерены выделяли методом экстракции о-ксилолом или о-дихлорбензолом из фуллереносодержащей сажи в атмосфере аргона при температуре кипения. Максимальное содержание высших фуллеренов в экстракте достигало 12 мол.%. Для выделения чистых высших фуллеренов из фуллереновых экстрактов была применена ВЭЖХ (колонка *Cosmosil Buckyprep*, в качестве элюента использовали толуол). В результате получены хроматографически чистые высшие фуллерены в количествах достаточных для изучения их химических свойств.

Исследована реакционная способность высших фуллеренов C_{76} , C_{78} , C_{84} , C_{90} в высокотемпературной реакции с трифториодометаном. Впервые выделены и охарактеризованы методами масс-спектрометрии и ^{19}F ЯМР спектроскопии серия изомерно чистых трифторметильных производных высших фуллеренов:
 $C_2-(C_{76}-D_2(1))(CF_3)_{10}$, $C_1-(C_{76}-D_2(1))(CF_3)_{10}$
(четыре изомера), $C_2-(C_{78}-D_3(1))(CF_3)_{10}$,
 $C_s-(C_{78}-C_{2v}(2))(CF_3)_{10}$, $C_2-(C_{78}-C_{2v}(2))(CF_3)_{10}$,

$C_1-(C_{78}-C_{2v}(3))(CF_3)_{12}$, $C_1-(C_{84}-C_2(11))(CF_3)_{12}$,
 $D_2-(C_{84}-D_2(22))(CF_3)_{12}$, $C_2-(C_{84}-D_2(22))(CF_3)_{12}$,
 $C_1-(C_{90}-C_1(32))(CF_3)_{12}$. Выращены
 монокристаллы $C_2-(C_{78}-D_3(1))(CF_3)_{10}$,
 $C_5-(C_{78}-C_{2v}(2))(CF_3)_{10}$ и выполнен их полный
 рентгеноструктурный анализ. Установлено, что
 топология клетки фуллерена C_{78} определяет
 способ размещения десяти CF_3 групп на
 углеродном каркасе. В молекуле C_{78} с
 симметрией D_3 (Рис. 1а) десять CF_3 групп
 присоединены в пара положениях
 шестичленных циклов, образующих две
 симметричные ленты на поверхности
 углеродного каркаса, тогда как в молекуле C_{78} с
 симметрией C_{2v} (Рис. 1б) десять CF_3 групп
 расположены на одной непрерывной ленте из
 шестичленных циклов.

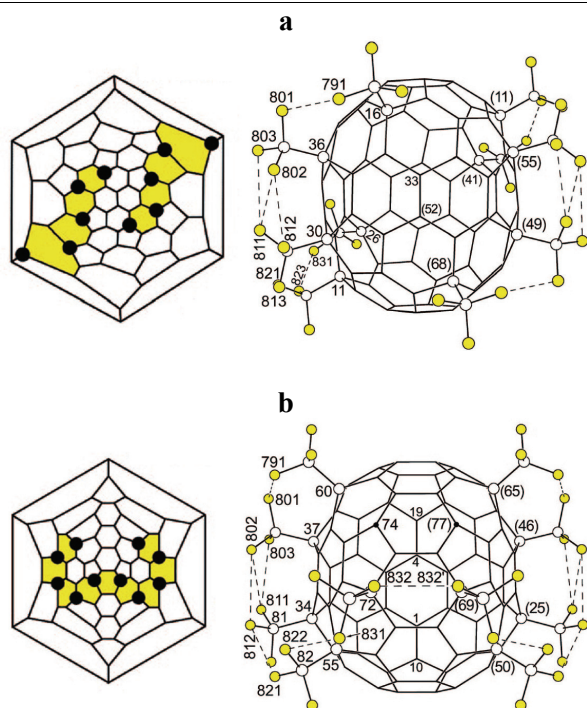


Рис. 1. Структуры и диаграммы Шлегеля
 молекул: а) $C_2-(C_{78}-D_3(1))(CF_3)_{10}$ и
 б) $C_5-(C_{78}-C_{2v}(2))(CF_3)_{10}$. Черными точками на
 диаграмме Шлегеля отмечены атомы углерода,
 к которым присоединены CF_3 группы.

Выводы

Синтезированы (электродуговым
 методом) и выделены ВЭЖХ образцы чистых
 высших фуллеренов C_{76} , C_{78} , C_{84} , C_{86} , C_{90} в
 количествах достаточных для изучения их
 свойств. Впервые в реакции
 трифториодометана с высшими фуллеренами
 при температуре 520-550°C синтезирована,
 выделена (препаративной ВЭЖХ) и
 охарактеризована методами масс-
 спектрометрии и ^{19}F ЯМР спектроскопии серия
 изомерно чистых трифторметильных
 производных.

Анализ полученных структурных данных
 позволяет сформулировать следующие
 принципы присоединения объемных
 заместителей, таких как CF_3 , к высшим
 фуллеренам: 1) основным мотивом является
 пара- и/или мета- присоединение на
 шестичленных циклах углеродного каркаса,
 2) преимущественным взаимным
 расположением пар заместителей является
 образование непрерывных лент (одной или
 нескольких) на сочлененных шестичленных
 циклах каркаса, 3) 1,4 присоединение
 объемных заместителей не затрагивает
 «наиболее реакционноспособные» двойные
 связи фуллерена участвующие в
 1,2-присоединение.

Работа поддержана Программой
 фундаментальных исследований Президиума
 РАН № 27 “Основы фундаментальных
 исследований нанотехнологий и
 наноматериалов”.

Литература

1. Kareev I.E., Popov A.A., Kuvychko I.V., et al.,
J. Am. Chem. Soc., 2008; 130: 13471–13489
2. Фуллерены: Уч. пос. // Сидоров Л.Н.,
 Юровская М.А. и др. М.: Издательство
 “Экзамен”, 2005.