

ТРИФТОРМЕТИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУЛЛЕРЕНА C_{76}

Тамм Н. Б., Троянов С. И., Карнацевич В. Л.¹

Химический факультет Московского государственного университета,
Ленинские горы, д.1, стр. 3, Москва, 119991 Российская Федерация

¹ОАО «Фуллерен Центр», ул. Костина 4, Нижний Новгород, 603000, Россия

Факс: 007 (495) 9391240

E-mail: tamm@thermo.chem.msu.ru

Введение

Как известно, получение фуллеренов с использованием дугового разряда приводит к образованию не только основных компонентов – C_{60} и C_{70} , но и большого числа высших фуллеренов, хотя и в незначительных количествах. Исследование высших фуллеренов в значительной степени затруднено не только ввиду наличия лишь небольших количеств материала для исследования, но и из-за возможного присутствия смеси изомеров для данного высшего фуллерена. Число изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов (IPR) быстро возрастает при увеличении числа атомов углерода. В то время, как фуллерены C_{60} и C_{70} имеют по одному IPR изомеру, у следующих за ними (реально присутствующих в смеси) фуллеренов C_{76} , C_{78} и C_{84} существуют соответственно 2, 5 и 24 IPR изомера. Ввиду сложной ситуации с выделением индивидуальных изомеров высших фуллеренов исследование их химических свойств находится лишь в начальной стадии.

В настоящей работе представлены результаты синтеза, выделения и исследования строения трифторметильных производных D_2 - C_{76} . Выявлены особенности присоединения от 14 до 18 групп CF_3 и проведено сравнение полученных данных с литературными.

Результаты и обсуждение

В работе использовали смесь высших фуллеренов (MER Corp.), содержащую также C_{60} и C_{70} . Взаимодействие 15 мг смеси с CF_3I под давлением около 6 атм проводили в стеклянных ампулах при 380–400 °С в течение 50–100 ч. Образующиеся при взаимодействии CF_3 производные сублимировали в холодную часть ампулы. Анализ полученного возгона (около 28 мг) методом масс-спектропии МАЛДИ с использованием 2-[(2*E*)-3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methylprop-2-enylidene]malononitrile (DCTB, ≥99%, Fluka AG) в качестве матрицы установил присутствие широкого набора CF_3 производных C_{60} , C_{70} и C_{76} – C_{96} с числом присоединенных групп от 12 до 20. Полученную смесь $C_m(CF_3)_n$ растворяли в гексане и подвергали хроматографированию

(ВЭЖХ) с использованием хроматографической системы WATERS 1500, хроматографической колонки Cosmosil BuckyPrep (10×250 мм, Nacalai Tesque Corp.) и гексана в качестве элюента. Хроматограмма смеси представлена на Рис. 1, где указано положение фракций с временем элюирования от 3 до 25 мин, содержащих в качестве основного компонента соединения $C_{76}(CF_3)_n$ с $n = 12 - 18$. Концентрирование четырех гексановых фракций с временами элюирования 3.8, 4.0, 6.2 и 11.4 мин привело к получению кристаллических образцов. Кристаллическое и молекулярное строение изомеров с 14, 16 и 18 присоединенными трифторметильными группами определено рентгеноструктурным методом с использованием синхротронного излучения (BL14.2, PSF, BESSY, Берлин, Германия).

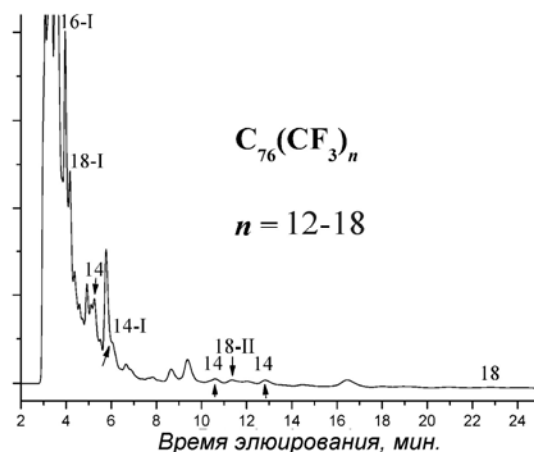


Рис. 1. Хроматограмма смеси $C_m(CF_3)_n$ при элюировании в гексане. Цифрами указано число присоединенных групп CF_3 для фракций, содержащих преимущественно $C_{76}(CF_3)_n$. Римские цифры указывают номер изомера с известным строением.

Полученные данные о составе соединений $C_m(CF_3)_n$ позволяют провести сравнение с составом смесей полученных при проведении трифтометилирования D_2 - C_{76} в потоке CF_3I при 520 °С, т.е. при давлении реагента около 1 атм. Следует отметить, что в этом случае образуются соединения с меньшим числом

присоединенных CF_3 групп (от 6 до 12). Предположения о возможном молекулярном строении этих соединений были сделаны на основании спектров ЯМР на ядрах ^{19}F [1]. Соединения, полученные нами при проведении взаимодействия в ампулах под давлением CF_3I и при гораздо более длительном контакте реагентов, содержат 12 – 18 присоединенных групп CF_3 . Рентгеноструктурное определение молекулярных структур изомеров $\text{C}_{76}(\text{CF}_3)_n$ выполнено в данной работе впервые.

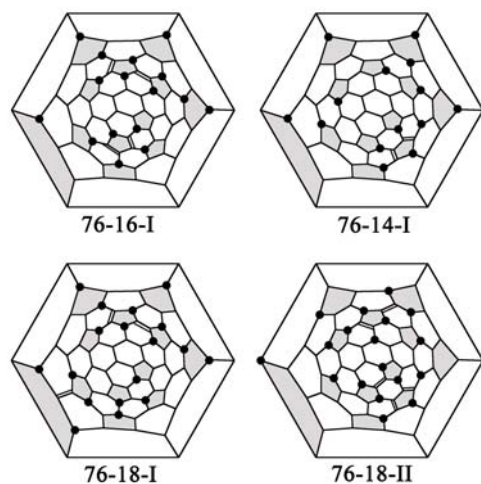


Рис. 2. Диаграммы Шлегеля CF_3 производных $D_2\text{-C}_{76}$. Пентагоны выделены серым цветом. Черными кружками обозначены места присоединения групп CF_3 .

Строение четырех изомеров с $n = 14, 16$ и 18 (2 изомера), обозначенных как 76-14-I, 76-16-I, 76-18-I и 76-18-II, показано на Рис. 2 в виде диаграмм Шлегеля. Как и ожидалось, все четыре изомера являются производными $D_2\text{-C}_{76}$. С учетом мотивов присоединения групп на фуллереновом каркасе четыре изомера следует отнести к двум группам. В изомерах 76-16-I и 76-18-I присоединение групп CF_3 осуществляется в позициях углеродного каркаса C_{76} , где сходятся один пентагон и два гексагона (РНН). В изомерах 76-14-I и 76-18-II имеются также присоединение соответственно одной и двух групп в позиции схождения трех гексагонов (ННН). Последний тип присоединения ранее в производных высших фуллеренов не наблюдался и считался практически нереализуемым. Ранее присоединение такого типа было обнаружено лишь в двух изомерах фторида $\text{C}_{70}\text{F}_{38}$ [2, 3].

Оказалось, что изомеры 76-16-I и 76-18-I имеют родственные мотивы присоединения, причем в одних и тех же позициях каркаса $D_2\text{-C}_{76}$ находятся 14 групп CF_3 . Можно

предположить, что 76-16-I является прекурсором при образовании 76-18-I, если допустить возможность перегруппировки лишь двух групп CF_3 на фуллереновой сфере [4].

Изомеры 76-14-I и 76-18-II имеют общие позиции присоединения восьми групп CF_3 , в том числе одной группы в положении ННН. Можно предположить, что при присоединении большого числа таких объемистых групп как CF_3 , должны реализоваться некоторые энергетически невыгодные мотивы, включающие нахождение групп в положениях 1,2 (как в изомере 76-18-I) или в положениях схождения трех гексагонов (как в изомере 76-18-II).

Выводы

Взаимодействие смеси фуллеренов с CF_3I в ампулах приводит к образованию сложной смеси нескольких десятков CF_3 производных C_{60} , C_{70} и высших фуллеренов. Их разделение методом ВЭЖХ позволило выделить производные $D_2\text{-C}_{76}$ в виде четырех индивидуальных изомеров $\text{C}_{76}(\text{CF}_3)_n$ с $n = 14 - 18$ и определить их молекулярное строение. Для двух изомеров впервые обнаружено присоединение групп CF_3 в позиции схождения трех гексагонов.

Литература

1. Kareev IE, Popov AA, Kuvychko IV, Shustova NB, Lebedkin SF, Bubnov VP, Anderson OP, Seppelt K, Strauss SH, Boltalina OV. Synthesis and X-ray or NMR/DFT structure elucidation of twenty-one new trifluoromethyl derivatives of soluble cage isomers of C_{76} , C_{78} , C_{84} , and C_{90} . J. Am. Chem. Soc. 2008;130:13471-13489.
2. Hitchcock PB, Avent AG, Martsinovich N, Troshin PA, Taylor R. $\text{C}_1 \text{C}_{70}\text{F}_{38}$ contains four planar aromatic hexagons; the parallel between fluorination of [60]- and [70]fullerenes. Org. Lett. 2005;7(10):1975-1978.
3. Hitchcock PB, Avent AG, Martsinovich N, Troshin PA, Taylor R. $\text{C}_2 \text{C}_{70}\text{F}_{38}$ is aromatic, contains three planar hexagons, and has equatorial addends. Chem. Commun. 2005: 75-77.
4. Игнатьева ДВ, Мутиг Т, Горюнков АА, Тамм НБ, Кемниц Э, Троянов СИ, Сидоров ЛН. Новые изомеры $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_n$, $n = 12, 14, 16$. Реакции перееалкилирования и перегруппировочные процессы. Изв. АН, Сер. Хим. 2009;(4) в печати.