

# ТРИФТОРМЕТИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>76</sub>

Тамм Н. Б., Троянов С. И., Карнацевич В. Л.<sup>1</sup>

Химический факультет Московского государственного университета,

Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119991 Российская Федерация

<sup>1</sup>ОАО «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<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>, 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<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> имеют по одному IPR изомеру, у следующих за ними (реально присутствующих в смеси) фуллеренов C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub> и C<sub>84</sub> 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<sub>2</sub>-C<sub>76</sub>. Выявлены особенности присоединения от 14 до 18 групп CF<sub>3</sub> и проведено сравнение полученных данных с литературными.

## Результаты и обсуждение

В работе использовали смесь высших фуллеренов (MER Corp.), содержащую также C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>. Взаимодействие 15 мг смеси с CF<sub>3</sub>I под давлением около 6 атм проводили в стеклянных ампулах при 380–400 °C в течение 50–100 ч. Образующиеся при взаимодействии CF<sub>3</sub> производные сублимировали в холодную часть ампулы. Анализ полученного возгорна (около 28 мг) методом масс-спектроскопии 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<sub>3</sub> производных C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> и C<sub>76</sub> – C<sub>96</sub> с числом присоединенных групп от 12 до 20. Полученную смесь C<sub>m</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 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<sub>76</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 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 группами определено рентгеноструктурным методом с использованием синхротронного излучения (BL14.2, PSF, BESSY, Берлин, Германия).

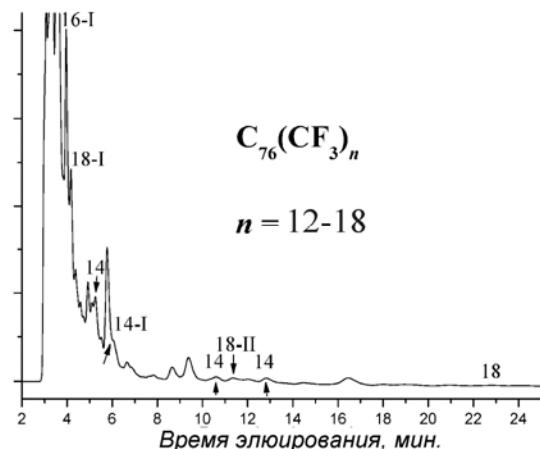


Рис. 1. Хроматограмма смеси C<sub>m</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub> при элюировании в гексане. Цифрами указано число присоединенных групп CF<sub>3</sub> для фракций, содержащих преимущественно C<sub>76</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub>. Римские цифры указывают номер изомера с известным строением.

Полученные данные о составе соединений C<sub>m</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub> позволяют провести сравнение с составом смесей полученных при проведении трифторметилирования D<sub>2</sub>-C<sub>76</sub> в потоке CF<sub>3</sub>I при 520 °C, т.е. при давлении реагента около 1 атм. Следует отметить, что в этом случае образуются соединения с меньшим числом

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

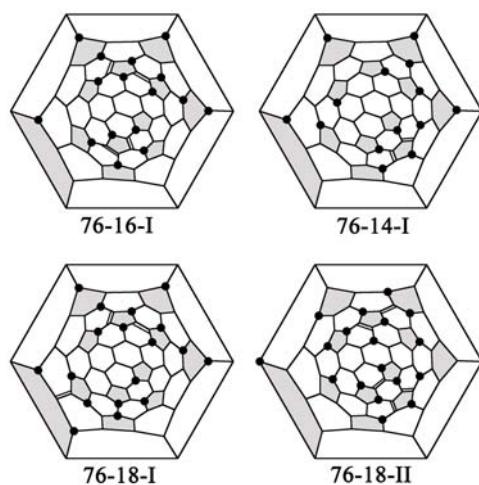


Рис. 2. Диаграммы Шлегеля  $\text{CF}_3$  производных  $D_2\text{-C}_{76}$ . Пентагоны выделены серым цветом. Черными кружками обозначены места присоединения групп  $\text{CF}_3$ .

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  $\text{CF}_3$  осуществляется в позициях углеродного каркаса  $\text{C}_{76}$ , 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  $\text{CF}_3$ . Можно

предположить, что 76-16-I является прекурсором при образовании 76-18-I, если допустить возможность перегруппировки лишь двух групп  $\text{CF}_3$  на фуллереновой сфере [4].

Изомеры 76-14-I и 76-18-II имеют общие позиции присоединения восьми групп  $\text{CF}_3$ , в том числе одной группы в положении ННН. Можно предположить, что при присоединении большого числа таких объемистых групп как  $\text{CF}_3$ , 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  $\text{CF}_3\text{I}$  в ампулах приводит к образованию сложной смеси нескольких десятков  $\text{CF}_3$  производных  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$  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  $\text{CF}_3$  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  $\text{C}_{76}$ ,  $\text{C}_{78}$ ,  $\text{C}_{84}$ , and  $\text{C}_{90}$ . 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, Горюнов АА, Тамм НБ, Кемниц Э, Троянов СИ, Сидоров ЛН. Новые изомеры  $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_n$ ,  $n = 12, 14, 16$ . Реакции переалкилирования и перегруппировочные процессы. Изв. АН, Сер. Хим. 2009;(4) в печати.