На правах рукописи

Lecifs

Романова Наталья Андреевна

Синтез, строение и термодинамические функции трифторметилпроизводных фуллерена С₆₀ и каркасного изомера С₈₄(23)

02.00.04 – физическая химия

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Работа выполнена на кафедре физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

<u>Научный руководитель:</u> Сидоров Лев Николаевич, д.х.н., проф. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Официальные оппоненты:

Доброхотова Жанна Вениаминовна, д.х.н., г.н.с. Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН

Конарев Дмитрий Валентинович, д.х.н., с.н.с. Институт проблем химической физики РАН

<u>Ведущая организация:</u> Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра РАН

Защита диссертации состоится 15 ноября 2013 года в 15.00 часов на заседании Диссертационного совета Д 501.001.90 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ, Химический факультет, аудитория 344.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ломоносовский просп., д. 27

Автореферат размещен на сайте ВАК: www.vak2.ed.gov.ru и на сайте химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова: www.chem.msu.ru

Отзывы на автореферат высылать по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ, химический факультет, ученому секретарю Диссертационного совета Д 501.001.90 Бобылевой М.С.

Автореферат разослан 14 октября 2013 года

Ученый секретарь диссертационного совета Д 501.001.90 кандидат химических наук

Thoo type M.C. Бобылева

I. Общая характеристика работы

<u>I.1.Актуальность работы</u>

Трифторметилфуллерены (ТФМФ) относятся к числу наиболее многочисленных и хорошо изученных полипроизводных фуллеренов. Они характеризуются высокой химической и термической стабильностью, могут рассматриваться в качестве перспективных соединений с ярковыраженными акцепторными свойствами и принимать до 3 электронов в ходе электрохимического восстановления без химических превращений. В этих соединениях в зависимости от расположения присоединенных групп CF₃ величины сродства к электрону (СЭ) находятся в интервале 1.8–3.0 эВ, а также значительно изменяется вид электронных спектров.

В отличие от С₆₀ и С₇₀, высшие фуллерены представлены рядом каркасных изомеров, удовлетворяющих правилу изолированных пентагонов (англ. isolated pentagon rule (IPR)). Для фуллерена C₈₄ теоретически возможно 24 *IPR*-изомера, из которых экспериментально зафиксировано десять. В смеси каркасных изомеров С₈₄ преимущественно содержатся изомеры С₈₄(22) и С₈₄(23). В зависимости от строения фуллеренового каркаса меняется предпочтительное расположение аддендов. Совокупность этих факторов приводит к множества трифторметилпроизводных С₈₄, существованию отличающихся числом присоединенных групп и мотивом их расположения. Это сильно усложняет процесс разделения смеси продуктов реакций трифторметилирования и получения индивидуальных изомеров. Разработка методов решения подобных задач и установление строения ТФМФ методом рентгеноструктурного анализа (РСА), выявление закономерностей реакционной способности высших фуллеренов представляется актуальной задачей на современном этапе развития химии фуллеренов.

В настоящее время идентифицировано и охарактеризовано методами РСА и спектроскопии ЯМР (¹⁹F, ¹³C) свыше ста ТФМФ. Для интерпретации спектральной информации часто привлекаются квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности (ТФП), при этом отмечается очень хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных. Также доступен большой объем рассчитанных методом ТФП абсолютных энергий образования ТФМФ, но в то же время для данного класса соединений полностью отсутствуют фундаментальные термохимические величины.

І.2.Цели и задачи работы

I. Получение новых структурных данных для трифторметилпроизводных фуллерена C₈₄(23) и выявление основных закономерностей присоединения групп CF₃ к фуллереновой сфере;

II. Экспериментальное определение термодинамических функций реперного соединения – *S*₆-симметричного изомера C₆₀(CF₃)₁₂ и оценка термодинамических функций ряда трифторметилпроизводных C₆₀ и C₈₄(23) на основании экспериментальных данных и квантово-химических расчетов.

Для достижения поставленных целей необходимо выполнить следующие работы:

1. Синтез и выделение индивидуальных трифторметилпроизводных фуллерена С84;

2. Получение монокристаллических образцов трифторметилпроизводных С₈₄, пригодных для рентгеноструктурного анализа (PCA);

3. Установление строения трифторметилпроизводных C₈₄ методом PCA и выявление основных закономерностей расположения групп CF₃ в зависимости от топологии фуллеренового каркаса (C₈₄(23));

4. Получение изомерно чистого S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ в препаративных количествах, определение его низкотемпературной теплоемкости в интервале 5–373 К методом адиабатической калориметрии и энтальпии сгорания ($\Delta_c H^o_{298}$) методом бомбовой калориметрии, расчет термодинамических функций;

5. Оценка значений термодинамических функций для ряда структурно охарактеризованных трифторметилпроизводных фуллеренов C_{60} , C_{84} на основе экспериментальных значений для S_6 - C_{60} (CF_3)₁₂ и энергий изомолекулярных реакций обмена группами CF_3 , полученных с помощью квантово-химических расчетов методом ТФП.

І.З.Научная новизна

В работе получены следующие результаты:

1. Впервые получены и структурно охарактеризованы 11 трифторметилпроизводных высших фуллеренов, в том числе девять для каркасного изомера $C_{84}(23)(CF_3)_{4-18}$ и по одному для каркасных изомеров $C_{84}(16)$, $C_{84}(22)$, а также изомер C_s - $C_{60}(CF_3)_6$;

2. Впервые для S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ экспериментально определены температурная зависимость теплоемкости, температура плавления, растворимость и термодинамические функции ($\Delta_f H_{298}^{\circ}, \Delta_f G_{298}^{\circ}, \Delta_f S_{298}^{\circ}$);

3. Оценены значения термодинамических функций ($\Delta_{f}H_{298}^{\circ}$, $\Delta_{f}G_{298}^{\circ}$, $\Delta_{f}S_{298}^{\circ}$) и средних энергий разрыва связи C–CF₃ для ряда структурно охарактеризованных трифторметилпроизводных фуллеренов C₆₀, C₈₄(22) и C₈₄(23).

І.4. Практическая значимость

В результате работы получена новая структурная информация о трифторметилпроизводных фуллеренов C₆₀, C₈₄(16), C₈₄(22), C₈₄(23), что позволило выявить закономерности радикального присоединения групп CF₃ к каркасу C₈₄(23). Впервые экспериментально определены термодинамические функции трифторметилпроизводного фуллерена C₆₀ (изомер S₆-C₆₀(CF₃)₁₂). Оценены термодинамические функции ($\Delta_f H_{298}^{\circ}$, $\Delta_f G_{298}^{\circ}$) для структурно охарактеризованных трифторметилпроизводных фуллеренов.

Полученные в работе экспериментальные и расчетные данные могут быть использованы при подготовке справочных изданий и электронных баз данных по свойствам трифторметилпроизводных фуллеренов.

Использование результатов этой работы рекомендовано в научных коллективах, занимающихся химией производных фуллеренов: Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова (Москва), Институте неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (Новосибирск), Институте проблем химической физики РАН (Черноголовка), Физикотехническом институте им. А. Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург), Институте органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра РАН (Казань).

І.5.Личный вклад автора

В диссертации представлены результаты исследований, выполненных в период с 2010 по 2013 гг. в лаборатории термохимии на кафедре физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Личный вклад автора состоит в сборе и анализе литературных данных, подготовке и проведении синтетической работы, разделении продуктов реакций методом ВЭЖХ, получении образцов. Рентгеноструктурный монокристаллических анализ монокристаллов с использованием синхротронного излучения проведен проф., д.х.н. С. И. Трояновым, под чьим руководством автор проводил решение и уточнение структур. Автором лично проведены квантово-химические расчеты под руководством д.х.н. А. А. Горюнкова. Экспериментальная работа по определению энергии сгорания И измерению низкотемпературной теплоемкости проведена автором под руководством Т. С. Папиной, А. И. Дружининой и Р. М. Варущенко. Регистрация масс-спектров матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) проведена д.х.н. В. Ю. Марковым. Регистрация спектров РФЭС проведена к.х.н. П. А. Хаврелем. Регистрация спектров ЯМР ¹⁹F проведена Н. М. Беловым.

І.6.Апробация работы

Основные результаты данной работы были представлены на Международных конференциях: "Nanomaterials: applications and properties" (NAP'2012) - "Наноматериалы: применения и свойства", 2012, г. Алушта, Украина; "Advances Carbon Nanostructures" (ACNS'2013) - "Современные углеродные наноструктуры", 2013 г., Санкт-Петербург, Россия; "15th Jung Chemiker Forum (JCF) Gesellschaft Deutscher Chemiker - Frühjahrssympossium" - "Весенний симпозиум - форум молодых химиков немецкого химического общества", 2013 г., Берлин, Германия.

І.7.Публикации

По результатам диссертации опубликовано 5 статей и 4 тезисов докладов на международных конференциях.

І.8.Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, включающих обзор литературы, экспериментальную часть и обсуждение полученных результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 84 страницах и включает 15 таблиц и 27 рисунков. Приложение содержит 16 таблиц и 5 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 134 ссылки.

П.Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность исследований, сформулированы основные цели, научная новизна, практическая значимость материалов диссертационной работы.

Первая глава посвящена обзору литературы. В ней представлена информация об известных методах трифторметилирования фуллеренов, обобщены имеющиеся в литературе исследования термодинамических функций производных фуллеренов. Кроме того, в главе кратко рассмотрены особенности строения трифторметилфуллерена S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ и некоторых каркасных изомеров фуллерена C_{84} и их перфторалкилпроизводных.

Во второй главе приведено описание экспериментальных установок и используемых реагентов, методик трифторметилирования фуллеренов, синтеза S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ и реакции переалкилирования, синтеза и выделения трифторметилпроизводных высших фуллеренов, а также спектральные характеристики и кристаллографические данные впервые синтезированных соединений.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов и состоит из трех основных разделов:

(*i*) изомер S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$: экспериментальное определение его температуры плавления и растворимости, энергии сгорания, теплоемкости, расчет термодинамических функций;

(*ii*) расчет значений термодинамических функций ($\Delta_{\rm f}H_{298}^{\rm o}$, $\Delta_{\rm f}G_{298}^{\rm o}$, $\Delta_{\rm f}S_{298}^{\rm o}$) и средних энергий разрыва связи С–СF₃ для ряда трифторметилпроизводных фуллеренов С₆₀, С₈₄;

(*iii*) обсуждение строения экспериментально полученных трифторметилпроизводных фуллеренов $C_{84}(23)$, $C_{84}(22)$, $C_{84}(16)$ и результатов квантово-химических расчетов, сочетание которых позволило выявить особенности изомерного состава продуктов реакции и основные закономерности присоединения групп CF₃.

Экспериментальная часть

1. Синтез и свойства S₆-C₆₀(CF₃)₁₂

Единственный пример ТФМФ, образующегося преимущественно селективно в реакции взаимодействия C_{60} с CF_3I и поэтому доступного в граммовых количествах, – изомер $C_{60}(CF_3)_{12}$ симметрии S_6 . Особенностью его строения является то, что двенадцать групп CF_3 формируют экваториальный пояс аддендов, присоединенных в чередующиеся *пара-* и *мета-*

положения шестичленных циклов каркаса (рис. 1). Такое расположение групп CF₃ приводит к изоляции трифениленовых фрагментов на противоположных полюсах молекулы.

Синтез *S*₆-С₆₀(С*F*₃)₁₂ проводили в



трехсекционных ампулах (рис. 2) при $t = 420^{\circ}$ С в течение 48 часов. Секция A Плегеля молекулы S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$. (горячая зона), содержащая фуллерен C₆₀, находится в центре печи при $t = 420^{\circ}$ С. В секции B (холодная зона) во время реакции конденсируются более летучие высшие производные C₆₀(CF₃)_{2m}, 2m = 14-18. Секция C с избытком сжиженного CF₃I находится вне печи при



комнатной температуре. Крупнокристаллический S_6 -C₆₀(CF₃)₁₂ образуется между секциями A и B. В секции B, помимо высших ТФМФ, был

Рисунок 2. Ампула для синтеза S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$. Место нахождения аморфного S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ отмечено звездочкой.

обнаружен аморфный S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$. Примечательно, что кристаллическая форма S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$, в отличие от других известных трифторметилпроизводных C_{60} , плохо растворяется в органических растворителях (*н*-гексан, толуол и др.), в то время как аморфная

порошкообразная форма более растворима.

Несмотря на высокий выход, продукт содержит примеси других ТФМФ, однако применение метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) для очистки невозможно ввиду низкой растворимости S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$. В связи с этим, очистку вели двумя способами: экстракцией примесей в толуоле и перекристаллизацией из кипящего *орто*дихлорбензола (*o*-ДХБ, 180°С). Процесс очистки в толуоле с ультразвуковой обработкой продолжали до обесцвечивания раствора. Очистка кристаллического S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ путем кипячения в *o*-ДХБ (от 40 мин до 8 ч.) с последующим охлаждением показала возможность получения пересыщенных растворов S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$. При быстром охлаждении раствора наблюдали формирование мелкодисперсного осадка жёлтого цвета. При медленном охлаждении раствор был стабильным в течение нескольких дней, затем происходило формирование крупных кристаллов. Была определена растворимость кристаллического S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ в *o*-ДХБ (180°С).

В результате объединения продуктов 20 синтезов было получено более 1.5 г кристаллического S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ (выход ~80%). Химический анализ S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ показал содержание углерода (55.7 ± 0.2)% и фтора (43.8 ± 0.3)%, что хорошо соответствует рассчитанному содержанию углерода и фтора, 55.84% и 44.16%, в $C_{60}(CF_3)_{12}$. Спектральные характеристики чистого S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ (табл. 1) совпадают с опубликованными в литературе.

Спектроскопия ИК (v/см ⁻¹)	518, 530, 574, 603, 645, 679, 714, 737, 743, 758, 767, 779,
	793, 886, 940, 969, 988, 1009, 1079, 1110, 1158, 1180,
	1199, 1222, 1225, 1259.
Спектроскопия поглощения в УФ	208, 227, 291, 318, 338, 378, 408, 428.
и видимом диапазоне (λ /нм)	
Спектроскопия КР (и/см ⁻¹)	129, 157, 180, 208, 288, 323, 420, 480, 529, 590, 666, 710,
-	751, 777, 970, 1217, 1382, 1427, 1457, 1581.
ЯМР ¹⁹ F спектроскопия ($\delta_{\rm F}$ /ppm)	-64.15 (м), -65.46 (м)

Таблица 1. Спектральные характеристики S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$

В ходе синтетической работы был отмечен факт образования расплава ТФМФ в ампуле. Поскольку о возможности плавления индивидуальных фуллеренов или их производных в литературе данные отсутствуют, то образование расплава было исследовано подробно для чистого S_6 -C₆₀(CF₃)₁₂. Температура плавления S_6 -C₆₀(CF₃)₁₂, определенная в запаянных кварцевых капиллярах, составила 525 ± 5 °C (давление пара 0.16 атм). МС МАЛДИ образцов расплавленного продукта свидетельствует о частичном разложении до $C_{60}(CF_3)_{2m}$, 2m = 6-10.

2. Определение энергии сгорания S₆-C₆₀(CF₃)₁₂

Энергия сгорания S₆-C₆₀(CF₃)₁₂ в кислороде была определена в калориметре с

изотермической оболочкой и вращающейся платинированной бомбой. Для достижения полноты сгорания S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ использовали бензойную кислоту в качестве вспомогательного вещества. Сжигание проводили при начальной температуре $T = (298.15 \pm 0.03)$ К и начальном давлении кислорода P = 4.0 МПа. После каждого калориметрического опыта проводили анализ продуктов сгорания. Удельную энергию сгорания S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ рассчитывали по формуле: $\Delta_c u^o = (Q_{oбщ} - q_{BCR} + q_C + q_{CF4} - q_{3аж} - q_{HNO3} - q_{cT})/m.$ (1)

 Q_{obm} – произведение теплового значения калориметра *W* на подъем температуры ΔT в опыте; $q_{всп}$ – энергия сгорания вспомогательных веществ (териленовой пленки и бензойной кислоты); $q_{\rm C}$ – поправка на энергию сгорания сажи до CO₂; $q_{\rm CF4}$ – поправка на энергию гидролиза CF₄; q_{3ax} – поправка на энергию зажигания (1.7 Дж); $q_{\rm HNO3}$ – поправка на энергию образования HNO₃, принята равной среднему значению в калибровочных опытах (1.0 Дж); $q_{\rm cr}$ – поправка на приведение к стандартному состоянию, вычислена по схеме Гуда и Скотта, рекомендованной для фторорганических соединений; *m* – масса образца *S*₆-C₆₀(CF₃)₁₂.

На теплоту сгорания бензойной кислоты приходится около 95% от всего количества тепла, измеряемого в опыте. В этих условиях образец сгорает полностью. Все остальные поправки в формуле (1) малы и составляют лишь доли процента от $Q_{\text{общ}}$. Среднее значение удельной энергии сгорания S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ составило $\Delta_c u^o = -18548 \pm 94 \text{ Дж} \cdot \Gamma^{-1}$.

3. Измерение низкотемпературной теплоемкости S₆-C₆₀(CF₃)₁₂ методом адиабатической калориметрии

Теплоемкость S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ была определена методом вакуумной адиабатической калориметрии в интервале температур (80 – 373) К и рассчитана сравнительным методом Келли в области (5 – 80) К.

Автоматизированная установка состоит из криостата с адиабатическим калориметром и компьютерно-измерительной системы «Аксамит-6.25». При подготовке образца контейнер взвешивали с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ г, наполняли S_6 -C₆₀(CF₃)₁₂ и герметично закрывали крышкой. Воздух из контейнера откачали и заполнили гелием ($p \approx 24$ кПа). Погрешность измерения теплоемкости составляет: в интервале температур (5–30 K) 1.5–2%; (30–80 K) 0.4–1.0%; выше 80 К ~0.2%. Для определения теплоемкости контейнера предварительно проводили несколько холостых опытов. Продление значений теплоемкости в интервале температур (5–80 K) были проведены на основе соответствующих значений теплоемкости $C_{60}H_{36}$, использованного в качестве соединения стандарта.

4. Реакция переалкилирования S₆-C₆₀(CF₃)₁₂

Для синтеза низших трифторметилпроизводных были проведены реакции взаимодействия *S*₆-C₆₀(CF₃)₁₂ с C₆₀ при высоких температурах (>500°C). Эксперименты

проводили в коротких кварцевых ампулах (L = 3-4 см) при температурах 500–530°C в течение 10–20 мин в атмосфере аргона. Спрессованную смесь C₆₀ и S₆-C₆₀(CF₃)₁₂ (в мольных соотношениях варьировали от 1:2 до 2:1) помещали в кварцевую ампулу. Продукт реакции (520°C) представляет собой застывший блестящий расплав. Примечательно, что образование расплава приводит к увеличению скорости реакции в сотни раз: если при t = 420°C время завершения реакции несколько суток, то при t = 520°C реакция проходит за 10–20 мин.

Согласно МС МАЛДИ продукт реакции содержит смесь $C_{60}(CF_3)_{2m}$, 2m = 2-10 с преобладанием соединений с 2m = 6-8 (рис.3А). Многостадийное разделение методом ВЭЖХ смеси привело к выделению более 30 фракций, подвергнутых впоследствии кристаллизации.

В ряде случаев были получены кристаллы подходящего качества для РСА. В частности, удалось впервые структурно охарактеризовать соединение $C_{\rm s}$ - $C_{60}({\rm CF}_3)_6$; кристаллы, выращенные из других фракций, были образованы рядом ранее структурно охарактеризованных изомеров $C_{60}({\rm CF}_3)_{2m}$, 2m = 2-10.



Рисунок 3. Масс-спектр МАЛДИ (A) и хроматограмма (Б) (Cosmosil Buckyprep, 4.6 мм в.д. × 250 мм, толуол, 1мл/мин) продуктов реакции переалкилирования между C_{60} и S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$.

При проведении трифторметилирования фуллерена С₇₀ при температурах выше 500°C также наблюдали образование расплава. Согласно МС МАЛДИ состав продуктов $C_{70}(CF_3)_{2m}$, 2m = 2-10 с преобладанием соединений с 2m = 4-6. Однако, кристаллы, полученные путем многостадийного разделения с последующей кристаллизацией, соответствовали ранее известным структурам ТФМФ.

Так как при этом состав продуктов смещен в сторону низших трифторметилпроизводных перспективным является проведение реакций в аналогичных условиях с высшими фуллеренами. Для высших фуллеренов (например, для наиболее распространенного C_{84}) весьма ограничены экспериментальные данные по строению производных состава $C_{84}(CF_3)_{2m}$, 2m = 12-20 и отсутствуют для $C_{84}(CF_3)_{2m}$, 2m = 2-10.

5. Трифторметилирование смеси высших фуллеренов

В связи с тем, что среди трифторметилпроизводных высших фуллеренов нет соединения подобного S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$, синтезируемого с высоким выходом, реакцию проводили не путем спекания прессованных в таблетку соответствующих ТФМФ и фуллерена, а взаимодействием газообразного CF₃I со смесью высших фуллеренов в трехсекционных кварцевых ампулах (строение аналогично приведенному на рис. 2). Для синтеза трифторметилпроизводных высших фуллеренов были использованы две фуллереновые смеси: смесь различных изомеров фуллерена C₈₄ с примесью C₈₂ (№1) и смесь высших фуллеренов C₇₆–C₉₆, обогащенная C₈₄ (№2).

Трифторметилирование смесей проводили при $t = 550-560^{\circ}$ С в течение 50–60 мин. Продукты, представляющие собой подплавленный остаток (зона *A*) и сублимат (зона *BC*), анализировали методами МС МАЛДИ и ВЭЖХ (рис. 4, 5).



Рисунок 4. Хроматограммы (Cosmosil Buckyprep, 4.6 мм в.д. × 250 мм, толуол, 1 мл·мин⁻¹) продуктов трифторметилирования смеси №1: А) остаток в горячей зоне, Б) сублимат в холодной зоне. Положения пиков изолированных соединений C₈₄(N)(CF₃)_{2m} указаны, N - номер каркасного изомера.



Рисунок 5. Масс-спектры МАЛДИ продуктов трифторметилирования смеси №1: А) остаток в горячей зоне, Б) сублимат в холодной зоне.

Хроматограммы и масс-спектры продуктов трифторметилирования смеси №2 имеют более сложный состав, что связано со сложностью исходного состава смеси. Наличие сдвига состава продуктов в сторону меньшего числа присоединенных групп CF_3 в реакциях при $t>500^{\circ}C$ позволило впервые выделить и охарактеризовать ряд соединений состава $C_{84}(CF_3)_{2m}$, 2m = 4-10.

Многостадийное ВЭЖХ разделение продуктов трифторметилирования смесей 1 и 2, привело к выделению и структурной характеризации 11 новых соединений фуллеренов С₈₄ (каркасы №16, 22, 23). В результате первой стадии ВЭЖХ разделения с использованием толуола в качестве элюента, каждая смесь продуктов была разделена на 35 и более фракций.



Рисунок 6. Вторая стадия ВЭЖХ разделения C₈₄(23)(CF₃)₈-I. На вставках приведены хроматограмма очищенной фракции C₈₄(23)(CF₃)₈-I и масс-спектр МАЛДИ (метастабильный пик фрагментарного иона отмечен звездочкой).

Согласно MC МАЛДИ, каждая фракция содержала от 2 и более различных по составу Поэтому фракции соелинений. были последующему разделению с подвергнуты использованием в качестве элюента с меньшей элюирующей силой смеси толуол/гексан.

Пример многостадийного разделения методом ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyprep*, 10 мм в.д. \times 250 мм) показан на рис. 6 для C₈₄(23)(CF₃)₈ (толуол/гексан 5/5 (4/6 на вставке) об. соотношение). Времена удерживания структурно охарактеризованных методом РСА соединений C₈₄(CF₃)_{2m} приведены в табл. 2.

Manuunanua								*	
маркировка	Соединение	Элюент: объемное соотношение толуол/тексан							
		10/0	9/1	8/2	7/3	6/4	5/5	3/7	1/9
84(16)/18-I	C_1 - $C_{84}(16)(CF_3)_{18}$ -I	2.7							9.4
84(22)/6-I	C_2 - $C_{84}(22)(CF_3)_6$ -I	13.5				39.1			
84(23)/4-I	C_{s} -C ₈₄ (23)(CF ₃) ₄ -I	17.2	22.5	30.3					
84(23)/8-I	C_2 - $C_{84}(23)(CF_3)_8$ -I	5.0					24.9		
84(23)/10-I	C_1 - $C_{84}(23)(CF_3)_{10}$ -I	8.8				23.2			
84(23)/12-I	C_1 - $C_{84}(23)(CF_3)_{12}$ -I	3.2-3.8						7.3	
84(23)/14-I	C_{s} - $C_{84}(23)(CF_{3})_{14}$ -I	4.7	5.9		7.7		12.9		
84(23)/14-II	C_1 - $C_{84}(23)(CF_3)_{14}$ -II	4.7	5.9		7.7		11.9		
84(23)/16-I	C_1 - $C_{84}(23)(CF_3)_{16}$ -I	3.2-3.8						7.7	27.3
84(23)/16-II	C_1 - $C_{84}(23)(CF_3)_{16}$ -II	8.1					25.5		
84(23)/18-I	$C_{\rm s}$ - $C_{84}(23)({\rm CF}_3)_{18}$ -I	2.8					4.4	7.6	25.0

Таблица 2. Времена удерживания выделенных и структурно охарактеризованных соединений С₈₄(CF₃)_{2m}

^{*} *Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. \times 250 мм, 1 мл[•]мин⁻¹, 25°С, мертвое время 2.69 мин.

Среди охарактеризованных соединений доминировали производные фуллерена $C_{84}(23)$, кроме того удалось выделить производные других каркасных изомеров: C_1 - $C_{84}(16)(CF_3)_{18}$, C_2 - $C_{84}(22)(CF_3)_6$.

Обсуждение результатов

1. Свойства S₆-C₆₀(CF₃)₁₂

Как известно, кристаллический S_6 -C₆₀(CF₃)₁₂ обладает очень низкой растворимостью в органических растворителях, что, по-видимому, связано с особенностями его кристаллической структуры. Взаимодействие в кристалле объясняется ориентированием трифениленовых фрагментов друг относительно друга в упаковке. Весьма умеренная растворимость наблюдается в *о*-ДХБ при нагревании. В данной работе была определена растворимость S_6 -C₆₀(CF₃)₁₂ в *о*-ДХБ (180°C), значение которой составило 1.1 ± 0.1 г/л.

В то же время при синтезе S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ также образуется аморфная форма S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$. Это связано с конденсацией S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ на холодной поверхности. Аморфная форма растворяется с образованием пересыщенных растворов, причем полученная из раствора кристаллическая форма S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ не отличается от выращенной в газовой фазе и демонстрирует такую же низкую растворимость.

В продуктах, образовавшихся при плавлении S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$, было обнаружено небольшое количество растворимых ТФМФ, что свидетельствует о частичном разложении реперного соединения. Анализ методом МС МАЛДИ показал наличие ТФМФ состава $C_{60}(CF_3)_{2m}$, 2m = 6-14. Учитывая, что за счет образования примесей происходит депрессия точки плавления следует считать, что определенная температура плавления может быть несколько занижена.

2. Определение энергии сгорания S₆-C₆₀(CF₃)₁₂

По результатам калориметрических опытов значения удельной ($\Delta_c u^{\circ}$) и мольной ($\Delta_c U_m^{\circ}$) энергий сгорания реперного соединения (S_6 -C₆₀(CF₃)₁₂) для реакции (2) составили –18548 ± 94 Дж·г⁻¹ и –28726 ± 150 кДж·моль⁻¹, соответственно.

$$C_{60}(CF_3)_{12}(\kappa p) + 63O_2(r) + 18H_2O(\kappa) + aq = 72CO_2(r) + 36HF(HF \cdot 20H_2O)(aq)$$
(2)

Стандартную энтальпию сгорания вычисляли по формуле:

$$\Delta_{\rm c} H_{\rm m}^{\rm o}({\rm kp})/({\rm kДж\cdot моль}^{-1}) = (\Delta_{\rm c} U_{m}^{\rm o}({\rm kp}) + \Delta n \cdot RT)/({\rm kДж\cdot моль}^{-1}) = (-28704 \pm 150)$$
 (3)
где $\Delta n = 9$ изменение числа молей газа в реакции (2).

Стандартная энтальпия образования вычислена для реакции образования S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ из простых веществ в стандартном состоянии: $\Delta_f H_m^{o}(\kappa p) = -6072 \pm 150 \ \kappa \exists m m m m m^{-1}$.

3. Измерение низкотемпературной теплоемкости S₆-C₆₀(CF₃)₁₂ методом адиабатической калориметрии

В интервале температур (80–373) К теплоемкость S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ определяли методом вакуумной адиабатической калориметрии, а в области (5–80) К рассчитывали сравнительным методом Келли (реперное соединение - $C_{60}H_{36}$) по формуле (4).

$$C_{p,m}(C_{60}(CF_3)_{12}) = (A' + B' \cdot T) \cdot C_{p,m} (C_{60}H_{36}),$$
(4)

где коэффициенты A' = 0.1781 и B' = 0.0013 рассчитаны методом наименьших квадратов (МНК) с использованием $C_{p,m}(C_{60}(CF_3)_{12})$ и $C_{p,m}(C_{60}H_{36})$ в диапазоне температур (80–105) К.



температуры Т, К

Значения молярной теплоемкости $C_{p,m}$ (S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$) в области 80–373 К были аппроксимированы степенными полиномами. Экстраполяцию значений $C_{p,m}$ (S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$) к $T \rightarrow 0$ К проводили по формуле:

$$C_{\rm p,m} = n' D(\Theta_{\rm D}' / T) , \qquad (5)$$

где функция Дебая D и параметры

n'= 33.6 и ($\Theta'_{\rm D}/T$) = 65.12 рассчитаны методом МНК. Кривая теплоемкости не имеет тепловых аномалий (рис. 7).

Для сопоставления экспериментальных и теоретических данных значения термодинамических функций были пересчитаны для состояния идеального газа (табл. 3). *Таблица 3. Термодинамические функции* S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ *при* T = 298.15 *К*.

	Δ _с H _m % кДж моль ⁻¹	∆ _f Hm⁰/ кДж∙моль ⁻¹	S _m ⁰/ Дж∙К ⁻¹ ∙моль ⁻¹	∆ _f S _m % Дж∙К ⁻¹ ∙моль ⁻¹	∆ _f G _m °/ кДж моль ⁻¹
Крист.	-28704 ± 150	-6072 ± 150	1397 ± 14	-2665 ± 14	-5278 ± 150
Ид. газ	-28853 ± 150	-5923 ± 150	1582 ± 14	-2480 ± 14	-5184 ± 150

4. Расчет стандартных термодинамических функций трифторметилфуллеренов

Для рассматриваемого класса соединений стандартными состояниями являются графит и молекулярный фтор. При квантово-химических расчетах стандартными состояниями являются ядра и электроны. Переход от результатов квантово-химических расчетов к стандартным энтальпиям образования осуществляется с помощью изомолекулярных реакций обмена группами CF₃ между фуллереновыми сферами с участием реперного соединения. В общем виде эту реакцию можно записать следующим образом: $2mS_6$ -C₆₀(CF₃)₁₂ + $12C_{2N} = 12C_{2N}$ (CF₃)_{2m} + $2mC_{60}$, (6)

где C_{2N} - любой фуллереновый каркас (2N = 60, 70, 84 и т.д.), 2m - количество присоединенных групп CF₃.

Для этой реакции дважды записываем выражения энтальпий реакции, используя стандартные энтальпии образования из простых веществ (графит, молекулярный фтор) $\Delta_{\rm r} H^{\rm o} = \frac{2m}{12} \Delta_{\rm f} H^{\rm o}({\rm C}_{60}) + \Delta_{\rm f} H^{\rm o}({\rm C}_{2N}({\rm CF}_3)_8) - \frac{2m}{12} \Delta_{\rm f} H^{\rm o}(S_6 - {\rm C}_{60}({\rm CF}_3)_{12}) - \Delta_{\rm f} H^{\rm o}({\rm C}_{2N}), \quad (7)$

и энергии образования из ядер и электронов, рассчитанные методом ТФП (*PBE/TZ2P*) $\Delta_{\rm r} H^{{\it a.s.}} = {}^{2m}/_{12} \Delta_{\rm f} H^{{\it a.s.}}({\rm C}_{60}) + \Delta_{\rm f} H^{{\it a.s.}}({\rm C}_{2N}({\rm CF}_3)_8) - {}^{2m}/_{12} \Delta_{\rm f} H^{{\it a.s.}}(S_6 - {\rm C}_{60}({\rm CF}_3)_{12}) - \Delta_{\rm f} H^{{\it a.s.}}({\rm C}_{2N}),$ (8)

Принимая во внимание, что $\Delta_r H$ не зависит от выбора единого стандартного состояния для всех участников реакции, вычитаем уравнение (8) из уравнения (7) и получаем выражение для расчета стандартного значения $\Delta_f H^o$ искомого соединения:

$$\Delta_{\rm f} H^{\rm o}({\rm C}_{2N}({\rm CF}_3)_{2m}) = {}^{2m}/_{12} \Delta_{\rm f} H^{\rm o}(S_6 - {\rm C}_{60}({\rm CF}_3)_{12}) + \Delta_{\rm f} H^{\rm o}({\rm C}_{2N}) - {}^{2m}/_{12} \Delta_{\rm f} H^{\rm o}({\rm C}_{60}) - \Delta_{\rm r} H^{\mathfrak{g}.\mathfrak{g}.\mathfrak{g}}, \tag{9}$$

где использованы стандартные энтальпии образования S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$, C_{2N} и C_{60} из простых веществ (графит, молекулярный фтор) и рассчитанная методом ТФП энтальпия изомолекулярной реакции. Для изомолекулярных реакций принято, что $\Delta C_p^{0} = 0$ и, соответственно, $\Delta_r H^0_0 = \Delta_r H^0_{298}$. Таким путем осуществляется переход от квантовохимических расчетов энергий образования из ядер и электронов к стандартным энтальпиям образования из простых веществ.

Следует отметить, что погрешности оцененных значений термодинамических функций определяются, в основном, погрешностями экспериментального определения энтальпий образования S_6 -C₆₀(CF₃)₁₂, C_{2N} и C₆₀. Например, для реперного соединения погрешность равна ±150 кДж/моль, для C₆₀ равна ±15 кДж/моль, а значение погрешности расчетов реакций обмена группами CF₃ между фуллереновыми сферами лежит в пределах 10–20 кДж/моль. В табл. 4 приведены результаты расчета энтальпий образования для ранее структурно охарактеризованных трифторметилпроизводных C₆₀.

Соединение	Δ _f H ⁰ (г)/кДж·моль ⁻¹	Соединение	Δ _f H ⁰ (г)/кДж·моль ⁻¹		
$C_{60}(CF_3)_2$	1111±63	$S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$	-5923 ± 150		
$C_{60}(CF_3)_4$	-303 ± 87	C_{3v} - $C_{60}(CF_3)_{12}$	-5905 ± 150		
$C_{60}(CF_3)_6$	-1720 ± 106	$C_{60}(CF_3)_{14}$	-7266 ± 162		
$C_{60}(CF_3)_8$	-3126 ± 123	C ₆₀ (CF ₃) ₁₆	-8624 ± 173		
$C_{60}(CF_3)_{10}$	-4520 ± 137	$C_{60}(CF_3)_{18}$	-9999 ± 183		

Таблица 4. Оценка значений энтальпий образования $\Delta_f H^o$ для ряда ранее структурно охарактеризованных соединений $C_{60}(CF_3)_{2m}$

Для того, чтобы рассчитать энтальпии образования трифторметилпроизводных высших фуллеренов необходимо оценить значения стандартных энтальпий образования каркасных изомеров С₈₄, ввиду отсутствия для них экспериментальных данных. Это можно

сделать на основе экспериментальных данных для С₆₀ (или С₇₀) и энергий соответствующих превращений, полученных в результате квантово-химических расчетов энтальпий реакций. Расчет $\Delta_{f} H^{0}(C_{84})$ проводили относительно C_{60} и C_{70} по уравнениям:



расчетах принято среднее значение $\Delta_{\rm f} H^{\rm o}({\rm C}_{84}(23)) = 3000 \pm 100$ кДж/моль. Окончательные значения энтальпий образования $\Delta_f H^o(\Gamma)$ 24 *IPR*-изомеров C₈₄ приведены на рис. 8. Видно, значения что рассчитанные энтальпии образования находятся В согласии с экспериментальными данными. Так, самые устойчивые изомеры С₈₄(22) и С₈₄(23) в смеси преимущественное содержание. Другие экспериментально зафиксированные имеют каркасные изомеры (обозначены ▲ на рис. 8) также находятся среди наиболее устойчивых.

Расчет энтальпий образования C₈₄(CF₃)_{2m} проводили по уравнению $\Delta_{\rm f} H^{\rm o}({\rm C}_{84}({\rm CF}_3)_{2m}) = [2m/12 \cdot \Delta_{\rm f} H^{\rm o}({\rm C}_{60}({\rm CF}_3)_{12}) + (1-2m/12) \cdot \Delta_{\rm f} H^{\rm o}({\rm C}_{60})] - \Delta_{\rm r1} H^{\rm s.5},$ где $\Delta_{r1} H^{\text{я.э.}}$ рассчитано для изомолекулярной реакции

(2m/12)·S₆- $(C_{60})(CF_3)_{12} + C_{84} = C_{84}(CF_3)_{2m} + (2m/12)$ ·C₆₀, (10)

Результаты оценки энтальпии образования $\Delta_{\rm f} H^{\rm o}(\Gamma)$ структурно охарактеризованных в данной работе трифторметилпроизводных C₈₄ приведены в табл. 5.

 $\Delta_{\rm f} H^{\rm o}(\Gamma) / \kappa Дж моль^{-1}$ $\Delta_{\rm f} H^0(\Gamma) / \kappa \ {\rm Д} {\rm ж}$ ·моль Соединение Соединение 128±87 -6980 ± 162 $C_{84}(23)(CF_3)_4$ C₈₄(23)(CF₃)₁₄-I $C_{84}(22)(CF_3)_6$ -1522 ± 106 -6975 ± 162 $C_{84}(23)(CF_3)_{14}$ -II $C_{84}(23)(CF_3)_8$ -2754 ± 123 $C_{84}(23)(CF_3)_{16}-I$ -8374 ± 173 -8375 ± 173 C₈₄(23)(CF₃)₁₀ -4156 ± 137 C₈₄(23)(CF₃)₁₆-II -9785 ± 183 $C_{84}(23)(CF_3)_{12}$ -5575 ± 150 $C_{84}(23)(CF_3)_{18}$ -I

Таблица 5. Оценка значений энтальпий образования $\varDelta_t H^o$ для ряда структурно охарактеризованных соединений C₈₄(CF₃)_{2m}

Энергия диссоциации С-СF₃ связи. Полученное значение энтальпии образования $\Delta_{\rm f} H^{\rm o} (S_6 - C_{60} ({\rm CF}_3)_{12}, \Gamma)$ было использовано для расчета энтальпии реакции: (11)

$$C_{60}(CF_3)_{12}(\Gamma) = C_{60}(\Gamma) + 12CF_3(\Gamma).$$

Значения $\Delta_{f}H^{0}(CF_{3}^{\bullet}, \Gamma) = -470.28 \ \kappa Дж \cdot моль^{-1}, \Delta_{f}H^{0}(C_{60}, \kappa p) = (2355 \pm 15) \ \kappa Дж \cdot моль^{-1}, а$ $<math>\Delta_{sub}H^{0}(C_{60}) = (167 \pm 9) \ \kappa Дж \cdot моль^{-1}$ были взяты из справочной литературы. Энтальпия реакции (11) оказалась равной (2802 ± 166) $\kappa Дж \cdot моль^{-1}$ или (233 ± 14) $\kappa Дж \cdot моль^{-1}$ на одну C-CF₃ связь.

Если сравнить энергии диссоциации связи (С–*X*), полученные для S_6 -С₆₀(СF₃)₁₂ и других ранее термохимически охарактеризованных полифункционализированных фуллеренов, то обнаруживается закономерность: средние значения энергий диссоциации связи (С–*X*) снижаются в ряду *X*: F ((288–295) кДж·моль⁻¹) > H (255 кДж·моль⁻¹) > CF₃ (233 кДж·моль⁻¹) > Cl (195 кДж·моль⁻¹) > Br (110 кДж·моль⁻¹). При этом значения, предсказанные методом ТФП оказываются ниже экспериментальных примерно на (4 – 40) кДж·моль⁻¹.

Общая тенденция изменения средней энергии разрыва связи (C–X) в зависимости от числа аддендов: значения максимальны для производных с промежуточным числом присоединенных групп. Тенденция менее выражена для более объемных аддендов (хлор и бром) и исчезает в случае ТФМФ, для которых значения энергий разрыва связи C–CF₃ плавно уменьшаются от 237 до 225 кДж·моль⁻¹. Это можно объяснить тем, что объемные адденды не могут быть компактно расположены на углеродном каркасе, что приводит к повышенным стерическим напряжениям.

5. Молекулярные структуры трифторметилфуллеренов, охарактеризованных в работе

Молекулярные структуры установлены на основании определения кристаллических структур методом рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения. В упаковке большей части соединений присутствуют сольватные молекулы растворителя. Точность определения координат атомов различается в зависимости от размеров и качества использованных кристаллов и наличия разупорядочения групп CF₃ и/или молекул растворителя, что отражается в величинах факторов недостоверности структур R_1/wR_2 (5.0 < $R_1 < 15.5$). Тем не менее, для всех структур позиции присоединения групп CF₃ на фуллереновом каркасе определены однозначно. Основными типами разупорядочения в структуре являются либрация групп CF₃ вокруг связи C–CF₃ и разупорядоченность молекул растворителя в пустотах упаковки молекул фуллерена.

Исходный каркас $C_{84}(23)$ обладает D_{2d} симметрией с тремя взаимно перпендикулярными осями C_2 , проходящими через середины противоположных связей С–С, и двумя взаимно перпендикулярными зеркальными плоскостями, проходящими через основную ось C_2 . Это ограничивает молекулярную симметрию производных до случаев C_1 , C_2 , C_s , C_{2v} , D_2 симметрии. Анализ мотивов присоединения (МП) структур требует введения диаграмм Шлегеля, проекции молекулярных структур приведены только для некоторых

случаев. Все диаграммы Шлегеля $C_{84}(23)$ (рис. 9) приведены в одной ориентации, параллельной одной из плоскостей симметрии, на некоторых связях показаны выходы осей C_2 . Далее будут рассмотрены только МП девяти трифторметилпроизводных $C_{84}(CF_3)_{4-18}$ и двух ТФМФ состава C_1 - $C_{84}(16)(CF_3)_{18}$ и C_2 - $C_{84}(22)(CF_3)_6$.

 $C_{84}(23)(CF_3)_4$ -I. Данный трифторметилфуллерен имеет минимальное количество присоединенных групп CF₃, среди структурно подтвержденных (рис. 9A, 10A). Четыре группы CF₃ присоединены к атомам углерода каркаса, находящимся в *пара*-положениях трех смежных шестичленных циклов. МП изомера C_s - $C_{84}(23)(CF_3)_4$ -I присутствует в качестве подструктуры в некоторых других трифторметилпроизводных $C_{84}(23)$ с большим числом присоединенных групп.



Рисунок 9. Диаграммы Шлегеля экспериментально выделенных и структурно охарактеризованных трифторметилпроизводных фуллерена C₈₄(23). В скобках приведены оценочные значения энтальпий образования $\Delta_{f}H^{o}_{298}$, кДж моль⁻¹.

С₈₄(23)(СF₃)₈-I. МП изомера C₂-C₈₄(23)(СF₃)₈-I (рис. 9Б, 10Б) содержит две



(рис. 9В, 10В) содержит две идентичные подструктуры C_{s} - $C_{84}(23)(CF_{3})_{4}$ -I, связанные осью второго порядка.

Рисунок 10. Молекулярные структуры изомеров C_s-C₈₄(23)(CF₃)₄-I (A), C₂-C₈₄(23)(CF₃)₈-I (Б), C₁-C₈₄(23)(CF₃)₁₂-I (В).

 $C_{84}(23)(CF_3)_{10}$ -I.МПизомера C_1 - $C_{84}(23)(CF_3)_{10}$ -Iсодержит в качестве подструктур $C_{84}(23)(CF_3)_4$ и подструктуру изшести соседствующих в *пара*-

положениях групп CF₃ (рис. 9В). Изомер не обладает нетривиальной симметрией.

С₈₄(23)(CF₃)₁₂-I. МП С₈₄(23)(CF₃)₁₂-I включает С₈₄(23)(CF₃)₁₀-I в качестве подструктуры (рис. 9Г, 10В). Наиболее интересной особенностью мотива присоединения в

 $C_{84}(23)(CF_3)_{12}$ -І является наличие изолированной группы CF₃ (левая на диаграмме Шлегеля, рис. 9Г, верхняя на рис. 10В). Наличие изолированной группы – редкая особенность, зафиксированная лишь в нескольких производных $C_{70}(CF_3)_8$, $C_{84}(C_2F_5)_{12}$. Для изомера $C_{84}(23)(CF_3)_{12}$ -І стоит отметить образование ароматического фрагмента, "бензолоподобного кольца" (отмечено пунктирным кольцом на рис. 9Г).

 $C_{84}(23)(CF_3)_{14}$ -I и -II. Молекулярные структуры изомеров демонстрируют сходство в МП, каждый из которых содержит одну протяженную цепь из 10 групп CF₃, присоединенных к атомам углерода смежных шестичленных циклов в *пара*-положения, и две пары групп CF₃ в *мета*-положениях пятичленных циклов, с разницей лишь в положении одной пары групп CF₃ (рис. 9Д, Е). В связи с присоединением 13 и 14-й групп в *мета*-положения пятичленных циклов в изомерах с $C_{84}(23)(CF_3)_{14}$ появляется изолированная двойная связь, положение которой отличается в изомерах 14-I и 14-II. В то время как МП изомера $C_{84}(23)(CF_3)_{14}$ -II зеркально симметричен (C_8), изомер $C_{84}(23)(CF_3)_{14}$ -II не обладает нетривиальной симметрией. Обе структуры содержат два изолированных бензолоподобных кольца и одну изолированную двойную связь на фуллереновом каркасе (в более точной структуре 14-II средние длины C–C связей 1.403Å и 1.305(7)Å).

 $C_{84}(23)(CF_3)_{16}$ -I и -II. Мотивы присоединения обоих изомеров характеризуются наличием двух изолированных бензолоподобных колец и двух изолированных связей C=C на фуллереновом каркасе (в более точной структуре 16-II средние длины C-C связей 1.404Å, 1.321(4)Å). 14 из 16 групп CF₃ присоединены в одинаковой позиции, 12 из них образуют замкнутый контур (рис. 9Ж, 3). МП изомера $C_{84}(23)(CF_3)_{16}$ -II включает $C_{84}(23)(CF_3)_{4}$ -I в качестве подструктуры (рис. 9З).

 $C_{84}(23)(CF_3)_{18}$ -I. Этот изомер имеет наибольшее число присоединенных групп CF₃ среди экспериментально полученных для $C_{84}(23)$. Структура $C_{84}(23)(CF_3)_{18}$ -I симметрии C_8 содержит пять изолированных или частично изолированных бензолоподобных колец (средняя длина C–C связи 1.403Å) и три изолированных двойных связи C=C (средняя длина связи 1.310 Å) на фуллереновом каркасе (рис. 9И).

Помимо трифторметилпроизводных каркасного изомера $C_{84}(23)$ также были выделены и структурно охарактеризованы производные $C_{84}(16)$ и $C_{84}(22)$, дополняющие ряд ранее изученных ТФМФ.

 $C_{84}(16)(CF_3)_{18}$. Нефункционализированный фуллерен $C_{84}(16)$ обладает C_s симметрией. МП изомера C_1 - $C_{84}(16)(CF_3)_{18}$ содержит протяженную цепь из 18 групп CF₃, присоединенных к атомам углерода смежных шестичленных циклов в *мета-* и *пара-*положения (рис. 11А). В структуре есть четыре бензолоподобных кольца и три изолированных двойных связи.



Рисунок 11. Диаграммы Шлегеля и молекулярные структуры структурно охарактеризованных изомеров C_1 - $C_{84}(16)(CF_3)_{18}(A)$ и C_2 - $C_{84}(22)(CF_3)_6(B)$.

 $C_{84}(22)(CF_3)_6$. Нефункционализированный фуллерен $C_{84}(22)$ обладает D_2 симметрией с двумя C_2 осями, проходящими через центры противоположных шестиугольников и третьей осью C_2 , проходящей через середину противоположных С–С связей. Интересно, что клетки изомеров $C_{84}(23)$ и $C_{84}(22)$ связаны друг с другом одной формальной перегруппировкой Стоуна-Вэйлза, но направления осей C_2 отличаются. МП изомера C_2 - $C_{84}(22)(CF_3)_6$ на диаграмме Шлегеля представляется в виде буквы *S* (рис. 11Б). Этот изомер имеет минимальное количество присоединенных групп CF₃ среди структурно подтвержденных трифторметилпроизводных фуллерена $C_{84}(22)$. Данный изомер является подструктурой в известных изомерах $C_{84}(22)$ с 12 группами C_2 и D_2 -симметрии.

 $C_{\rm s}$ -C₆₀(CF₃)₆. Молекулярная структура $C_{\rm s}$ - $C_{60}({\rm CF}_3)_6$ диаграмма Шлегеля И с нумерацией аддендов показаны на рис. 12. Такой же МΠ был ранее найден y гексааддуктов $C_{60}X_6$ с X = Cl, Br, Me. Особенностью данного мотива присоединения



является орто-контакт двух групп CF₃ и *Рисунок 12.* Молекулярная структура и *диаграмма Шлегеля* C_s - $C_{60}(CF_3)_6$. наличие *цис*-бутадиеноподобного фрагмента C²=C³-C⁴=C⁵. Экспериментальная длина sp^3 - sp^3 (C¹-C⁹) связи 1.602 (4) Å, длины двойных и одинарных C-C связей в бутадиеноподобном фрагменте: 1.333, 1.478, 1.344 Å, соответственно.

6. Закономерности трифторметилирования фуллерена С₈₄(23)

Как следует из предыдущего раздела экспериментальные данные носят ограниченный характер, что связано со сложностью хроматографического разделения. Молекулярные структуры были определены только для девяти трифторметилпроизводных фуллерена $C_{84}(23)$. Чтобы дополнить полученные данные о строении, были проведены квантовохимические расчеты абсолютных энергий образования возможных изомеров состава $C_{84}(23)(CF_3)_{2m}$, m = 2-18. Для каждого состава проведено ранжирование изомеров по энергии и сравнение с экспериментальными данными. Оказалось, все экспериментальные изомеры находятся среди наиболее энергетически предпочтительных для данного состава. Это свидетельствует о том, что теоретические расчеты для изомеров во всем интервале возможных составов позволяют предложить путь последовательного присоединения групп CF₃ и тем самым выявить основные закономерности трифторметилирования.

Генерацию списков изомеров проводили согласно генетическому алгоритму:



фуллеренового каркаса $C_{84}(23).$

последовательное присоединение групп CF₃ к фуллерену Окончательную геометрию $C_{84}(23)$. изомера и энергию ТΦП образования уточняли (обменнометодом корреляционный функционал *PBE* / базис *TZ2P*).

На фуллереновом каркасе D_{2d} -C₈₄(23) можно выделить три типа сочленения 5 и 6-угольных граней. Место сочленения на фуллереновом каркасе двух шестичленных циклов и одного пятичленного цикла. принято сокращенно обозначать английской аббревиатурой "DHJ" (англ. double hexagon *junction*) (рис. 13). Место сочленения на фуллереновом каркасе

трех шестичленных циклов принято обозначать"THJ" (англ. triple hexagon junction) (рис. 13). Связь С-С ([6,6]), связывающую 2 пятичленных цикла, называют межпентагональной С-С

связью и сокращенно обозначают "ICCB" (англ. *interpentagonal C–C bond*) (рис.13).

Фуллерен D_{2d} -C₈₄(23) характеризуется высокосимметричным распределением 60 позиций DHJ и 24 позиций *THJ*. Важной особенностью каркаса С₈₄(23) является то, что все 20 позиций DHJ типа ICCB, в napaположениях к углеродам шестичленного цикла имеют THJ. Каркас D_{2d} -C₈₄(23) содержит 11 позиции неэквивалентных атомов углерода, восемь из которых относятся к типу DHJ (3 из них ICCB), тогда как остальные три относятся к типу *THJ* (рис. 14).

Теоретический расчет относительных энергий образования радикалов C₈₄(23)CF₃• и C₈₄(23)(CF₃)₂ с изомеров C₈₄(23)(CF₃)•.



Рисунок 14. Положение трех групп атомов углерода на каркасе D_{2d} - $C_{84}(23)$ согласно значениям относительных энергий образования для

применением полуэмпирического метода АМ1 показал, что наименее энергетически предпочтительной позицией для присоединения аддендов является позиция THJ (более 50 кДж·моль⁻¹) (отмечены белыми кружками на рис. 14). Несколько более предпочтительно присоединение в позиции *DHJ* типа *ICCB* (15–30 кДж·моль⁻¹) (отмечены серыми кружками на рис. 14), тогда как остальные позиции DHJ являются наиболее предпочтительными для присоединения групп CF_3 (0–10 кДж·моль⁻¹) (отмечены черными кружками на рис. 14). Дальнейшее присоединение должно происходить в *пара*-положения по отношению к уже присоединенным группам CF_3 , а не в *мета*- или *орто*-положения, что связано с довольно



большим объемом группы CF₃. На рис. 15 представлены наиболее энергетически предпочтительные изомеры. Видно, что экспериментально обнаруженные изомеры наиболее (подчеркнуты) находятся среди энергетически предпочтительных в своем являются таковыми. Стрелки ряду или указывают возможные пути присоединения путем простого добавления двух групп CF₃. $C_{84}(23)(CF_3)_2$ Изомеры показаны на диаграммах Шлегеля изомеров C₈₄(23)(CF₃)₄.

Среди соединений с четырьмя группами CF₃ доминирующими являются два изомера, которые далее присутствуют в качестве подструктуры во всех изомерах с числом присоединенных групп. бо́льшим Мотив присоединения наиболее энергетически предпочтительного изомера с восемью группами (8-1 на рис. 15) включает две устойчивые подструктуры 4-2, а экспериментальный изомер 8-І лежит на 5 В кДж/моль выше. экспериментально полученном изомере $C_{84}(23)(CF_3)_{12}$ -I, который наиболее является энергетически предпочтительным, двенадцать групп CF₃ расположены по одной на каждый пятичленный цикл, в результате чего МП содержит изолированную группу CF₃.

Рисунок 15. Диаграммы Шлегеля наиболее энергетически предпочтительных изомеров $C_{84}(23)(CF_3)_{2m}$ (2m = 2-18), обозначенных как 2m-N, где N является порядковым номером изомеров в порядке возрастания их относительной энергии образования ([кДж[·]моль⁻¹], даны в скобках).

Продолжение цепи 10-I добавлением одиннадцатой и двенадцатой групп CF₃ в *пара*положения к терминальным группам стерически затруднено (из-за необходимости присоединения двух групп CF₃ к одному пятичленному циклу) или ограничено низкой реакционной способностью каркасных атомов углерода, находящихся в позициях *THJ*. Поэтому двенадцатая группа CF₃ изолирована, что зафиксировано для нескольких наиболее энергетически предпочтительных изомеров $C_{84}(23)(CF_3)_{12}$. Экспериментальные изомеры с 14, 16, 18 группами также находятся среди наиболее энергетически предпочтительных в пределах 10 кДж/моль.

Таким образом, можно сформулировать основные закономерности присоединения групп CF₃ к фуллереновому каркасу C₈₄(23):

1) отсутствует присоединение к атомам углерода каркаса, находящихся в позициях ТНЈ,

2) для изомеров с двенадцатью группами, определяющим фактором является распределение присоединяемых групп по всем пятичленным циклам,

3) для полиприсоединения характерно: продолжение цепочки *пара*-контактов (включая *мета*-контакты для производных с числом групп больше двенадцати) и образование изолированных ароматических систем и изолированных двойных связей.

III. Основные результаты и выводы

Основные результаты:

1) Впервые для 12 трифторметилфуллеренов: 9 производных $C_{84}(23)(CF_3)_{4-18}$, C_1 - $C_{84}(16)(CF_3)_{18}$, C_2 - $C_{84}(22)(CF_3)_6$ и C_s - $C_{60}(CF_3)_6$ установлено молекулярное строение методом рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения.

2) На основании полученных структурных данных и квантово-химических расчетов предложен путь последовательного присоединения групп CF₃ к каркасу C₈₄(23), установлено, что экспериментально выделенные соединения находятся среди энергетически наиболее предпочтительных.

3) Впервые для изомера S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ экспериментально определены термодинамические функции ($\Delta_f H_{298}^{\circ}, \Delta_f G_{298}^{\circ}, \Delta_f S_{298}^{\circ}$).

4) На основании экспериментального значения энтальпии образования $\Delta_{\rm f} H^{\rm o}(S_6$ -C₆₀(CF₃)₁₂) и квантово-химических расчетов определены энтальпии образования для структурно охарактеризованных трифторметилфуллеренов C₆₀(CF₃)_{2m}, 2m = 2-18, C₈₄(23)(CF₃)_{2m}, 2m = 4-18 и C₈₄(22)(CF₃)₆.

Выводы:

Особенности топологии каркасного изомера $C_{84}(23)$ приводят к тому, что на ранних стадиях трифторметилирования $C_{84}(CF_3)_{2m}$, 2m = 2-10, его функционализация идет преимущественным образом в *пара*-положения смежных шестичленных циклов с образованием непрерывных "цепей" групп CF₃. Для изомеров с двенадцатью группами определяющим фактором является не продолжение "цепи" *пара*-контактов, а распределение CF₃ групп по всем пятичленным циклам. На поздних стадиях $C_{84}(CF_3)_{2m}$, 2m = 14-18, характерно продолжение "цепи" *пара*- и *мета*-контактов и образование изолированных ароматических систем и изолированных двойных связей. При этом на всех стадиях трифторметилирования $C_{84}(23)(CF_3)_{4\cdot18}$ наблюдается преемственность мотивов присоединения и отсутствие присоединения групп CF₃ в позиции сочленения трех шестичленных циклов.

Экспериментальные значения стандартных термодинамических функций S_{6-} $C_{60}(CF_3)_{12}$, представляющего класс трифторметилфуллеренов, в сочетании с квантовохимическими расчетами позволяют оценить стандартные термодинамические функции любого структурно охарактеризованного представителя данного класса.

Ш.1. Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

[1] N.A. Romanova, T.S. Papina, V.A. Luk'yanova, A.G. Buyanovskaya, R.M. Varuschenko, A.I. Druzhinina, A.A. Goryunkov, V.Yu. Markov, R.A. Panin, L.N. Sidorov. S_6 *Isomer of* $C_{60}(CF_3)_{12}$: *Synthesis, properties and thermodynamic functions* // J. Chem. Thermodyn. – 2013. – Nº66. – P. 59–64.

[2] N.A. Romanova, M.A. Fritz, K. Chang, N.B. Tamm, A.A. Goryunkov, L.N. Sidorov, C. Chen, Sh. Yang, E. Kemnitz, S.I. Troyanov. Synthesis, structure, and theoretical study of trifluoromethyl derivatives of $C_{84}(23)$ fullerene // Chem. Eur. J. – 2013. – Nº19 (35). – P. 11707–11716.

[3] N.A. Romanova, N.B. Tamm, V.Yu. Markov, A.A. Goryunkov, L.N. Sidorov, S.I. Troyanov. Synthesis, X-ray structure and mass spectrum of C_s - $C_{60}(CF_3)_6$ // Mendeleev Commun. – 2012. – No22. – P. 297-298.

[4] Р.В. Хатымов, Р.Ф. Туктаров, В.Ю. Марков, Н.А. Романова, М.В. Муфтахов. Об энергетической зависимости выхода двухзарядных отрицательных ионов при захвате свободных электронов молекулами трифторметилфуллерена C₆₀(CF₃)₁₂ // Письма в ЖЭТФ. – 2012. – Т. 96 – №10. – С.732–737.

[5] Ю.М. Шульга, С.А. Баскаков, Д.П. Кирюхин, Г.А. Кичигина, П.П. Кущ, Н.Ю. Шульга, Н.А. Романова, К.И. Маслаков, П.А. Хаврель, А.А. Горюнков, Е.В. Скокан. Исследование методом РФЭС полимерных композиций, образующихся при низкотемпературной радиационной полимеризации C_2F_4 в присутствии восстановленного оксида графита // **Химия высоких энергий.** – **2013**. – Т. 47. – № 4. – С. 261–267.

Тезисы докладов на конференциях:

[6] N.A. Romanova Synthesis and thermodynamic functions of the trifluoromethyl derivatives $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$ // Nanomaterials: applications and properties. NAP-2012, September 17th -22th – Crimea, Ukrain. – 2012. – C. 32.

[7] M. Fritz, K. Chang, N. Romanova, S. Troyanov, N. Tamm. *New trifluoromethyl derivatives* of 5 *IPR isomers the fullerene* C_{84} // 15th Jung Chemiker Forum (JCF) Gesellschaft Deutscher Chemiker - Frühjahrssymposium, March 6th–9th. – Berlin, Germany. – **2013**. – C. 56.

[8] N.A. Romanova, M.A. Fritz, K. Chang, N.B. Tamm, A.A. Goryunkov, L.N. Sidorov, E. Kemnitz, S.I. Troyanov. *Synthesis, structure and theoretical study of trifluoromethylated derivatives of* $C_{84}(23)$ *fullerene* // Advanced Carbon Nanostructures (ACNS-2013), July 1–5. – St.Petersburg, Russia. – 2013. – C. 158.

[9] P.A. Khavrel, N.A. Samoylova, N.A. Romanova, V.A. Brotsman, A.A. Goryunkov, Yu.M. Shulga, E.V. Skokan, L.N. Sidorov. *XPS studies of several trifluoromethyl and dihalomethylene derivatives of fullerene* C_{60} and C_{70} // Advanced Carbon Nanostructures (ACNS-2013), July 1–5. – St.Petersburg, Russia. – **2013**. – P. 162.

Для заметок