

СТРОЕНИЕ И ХИМИЯ ВЫСШИХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Троянов С.И., Тамм Н.Б.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, кафедра физической химии

При электродуговом синтезе фуллеренов помимо C_{60} и C_{70} образуются небольшие количества высших фуллеренов (ВФ), содержащих в своем каркасе более 70 атомов С. Изучение их строения и свойств тормозится трудностями выделения достаточных для исследования количеств индивидуальных фуллеренов. Дополнительные осложнения возникают ввиду возможности существования различных изомеров ВФ, число которых быстро возрастает по мере увеличения числа атомов углерода. Основным методом разделения смесей ВФ является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Определение строения изомеров ВФ проводится, как правило, методом ЯМР на ядрах ^{13}C , что не всегда позволяет однозначно определить молекулярное строение ВФ.

В представленной работе строение ВФ устанавливали путем рентгеноструктурного исследования их производных. Функционализацию смесей ВФ (C_{76} – C_{96}) осуществляли, проводя их взаимодействие в ампулах при повышенных температурах с перфторалкилидидами R_fI , ($R_f = CF_3, C_2F_5$) или неорганическими хлоридами MCl_n ($M = Sb, Ti$). Установлено молекулярное строение $C_{76}Cl_{24}$, $C_{78}Cl_{18}$ и $C_{90}Cl_{32}$. В кристаллах $C_{78}Cl_{18}$ присутствуют два изомера $C_{2v}-C_{78}$, а кристаллы $C_{90}Cl_{32}$ содержат хлориды изомеров $C_{2v}-C_{90}$ и C_s-C_{90} . Молекула $C_{76}Cl_{24}$ – первый пример производного высшего фуллерена с нарушением Правила Изолированных Пентагонов (IPR) – принципа построения фуллереновых клеток, ограничивающего число возможных изомеров.

Полученные смеси перфторалкильных производных ВФ – $C_{2n}(R_f)_m$ – разделяли методом ВЭЖХ на фракции, содержащие преимущественно индивидуальные соединения. Рентгеноструктурный анализ кристаллов позволил определить строение производных C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} (6 изомеров), C_{86} , C_{88} , C_{92} , C_{94} и C_{96} с 10 – 20 присоединенными перфторалкильными группами CF_3 или C_2F_5 . Тем самым, удалось установить строение углеродных каркасов исходных изомеров ВФ.

Таким образом, проведенное исследование производных ВФ привело к однозначному установлению строения 15-ти изомеров исходных ВФ и их химического поведения при хлорировании и перфторалкилировании, а также к обнаружению уникального случая нарушения принципа IPR у высших фуллеренов.