

УДК 544.341.1

МОДЕЛЬ РЕАКЦИЙ ПЕРЕАЛКИЛИРОВАНИЯ ТРИФТОРМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} И C_{70}

П.С. Самохвалов, Д.В. Игнатьева, И.Н. Иоффе, А.В. Рыбальченко, М.Г. Апенюва,
Л.Н. Сидоров

(кафедра физической химии; e-mail: p.samokhvalov@gmail.com)

Предложена расчетная модель для определения состава продуктов реакций переалкилирования в смесях трифторметильных производных $C_{60/70}(CF_3)_n$ ($n = 0-20$). Проверка работоспособности и качества модели произведена на серии экспериментов по высокотемпературному отжигу смесей трифторметильных производных и чистых фуллеренов.

Ключевые слова: фуллерены, трифторметильные производные, изомерный состав.

Введение

При функционализации фуллеренов теоретически возможно получение широкого спектра соединений, отличающихся как по молекулярному, так и по изомерному составу. Экспериментально показано, что в некоторых случаях за счет достижения термодинамического равновесия происходит значительное упрощение изомерного состава. Так, например, при определенных условиях возможно селективное получение полифторпроизводных фуллерена C_{60} состава $C_{60}F_{18}$ [1], $C_{60}F_{36}$ [2] и $C_{60}F_{48}$ [3]. Следует отметить, что в рамках гипотезы о термодинамическом контроле реакции была разработана модель твердофазного фторирования и сформулированы условия селективного образования вышеперечисленных соединений [4]. По количеству и изомерному разнообразию конечных продуктов процессы присоединения к углеродному каркасу перфторалкильных групп резко отличаются от реакций фторирования. На сегодняшний день известен единственный пример селективного синтеза CF_3 -производного фуллерена C_{60} – S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ [5]; в остальных случаях экспериментально фиксируется образование сложных смесей состава $C_{60/70}(CF_3)_n$ ($n = 0-20$) [6, 7]. Трифторметильные производные обладают сильными электроноакцепторными свойствами, а также высокой химической и термической устойчивостью, что позволяет рассматривать их в качестве прекурсоров в реакциях дальнейшей функционализации [8, 9]. Одна из основных трудностей в работе по модификации трифторметилфуллеренов (ТФМФ) – синтез и накопление соответствующего прекурсора, поскольку до этого момента подбор условий синтеза трифторметильных производных осуществлялся эмпирическим путем. В данной работе предпринята попытка

создать теоретическую основу для подбора условий получения ТФМФ, выбрав в качестве критерия термодинамический предел. Для этого мы разработали модель, работоспособность которой проверяли на серии экспериментов по высокотемпературному отжигу смесей производных $C_{60/70}(CF_3)_n$ и чистых фуллеренов.

Экспериментальная часть

Все эксперименты проводили в вакуумированных стеклянных ампулах. Навески трифторметильных производных фуллеренов C_{60} и C_{70} смешивали в агатовой ступке с чистыми фуллеренами в соотношениях, указанных в табл. 1. Готовые смеси помещали в ампулы, вакуумировали, прогревали до $100^\circ C$ для удаления летучих загрязнений, а затем отпаивали. Ампулы помещали в печь при разных значениях температуры (табл. 1). По окончании отжига их вскрывали и проводили анализ продуктов методами масс-спектрометрии МАЛДИ (*"Bruker Autoflex II"*, N_2 -лазер, матрица – *транс-2-(3-(4-метил-бутилфенил)-2-метил-проп-2-енилиден)малононитрил* (ДЦТБ, 99%, *"Fluka"*) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ, *"Waters 2487"* с двухволновым детектором поглощения УФ-видимого диапазона, полупрепаративная колонка *"Cosmosil Buckyprep"* 10×250 мм, элюент – толуол, скорость потока 4,6 мл/мин).

Теоретический анализ

Для экспериментов по получению трифторметилфуллеренов наиболее важными и поддающимися контролю свойствами являются температура и соотношение количества вступивших в реакцию радика-

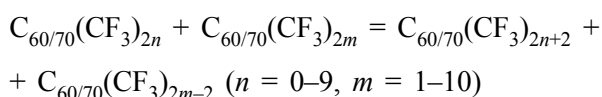
Т а б л и ц а 1

Состав смеси и условия проведения эксперимента

Название эксперимента	Смесь фуллеренов	$n(\text{CF}_3)/n(\text{C}_{60/70})^*$	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ч}$
	$m(\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_n, n = 12-20)/m(\text{C}_{70}),$ мг			
1-C70	73,1/17,8	9,2	440	40
2-C70	38/10,9	7,8	460	40
	$m(\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_n, n = 12-16)/m(\text{C}_{60}),$ мг			
3-C60	32,6/7,8	6,4	420	80
4-C60	27,5/11,4	8,4	350	180

* Соотношения определялись для продуктов (см. в обсуждении результатов).

лов CF_3 и фуллерена. Эти величины использовались в качестве основных параметров расчетной модели. В рамках модели мы рассматривали систему, представляющую собой набор изомеров производных $\text{C}_{60/70}(\text{CF}_3)_n$ ($n = 2-20$) с переменным числом присоединенных групп. В системе молекулы ТФМФ могут свободно обмениваться аддендами, изменяя при этом как изомерное распределение, так и общее количество изомеров одного состава. При этом задаваемое соотношение $n(\text{CF}_3)/n(\text{C}_{60/70})$ для всей системы остается неизменным. Предполагается, что рассматриваемые обменные реакции



происходят в несжимаемой конденсированной фазе, поэтому для нахождения мольной доли каждого соединения в равновесной смеси продуктов минимизируется не энергия Гиббса, а энергия Гельмгольца. Минимизация производится за счет перераспределения CF_3 -групп между соединениями и их изомерами, т.е. за счет изменения изомерного состава при сохранении общего для системы соотношения $n(\text{CF}_3)/n(\text{C}_{60/70})$. Энергия Гельмгольца для рассматриваемой системы имеет следующий вид:

$$F = - \sum_i \left(kT \ln Z_i + n_i U_i^0 \right),$$

$$F = - kT \sum_i \ln \frac{Q_i^{N_i}}{N_i!} + \sum_i n_i U_i^0, \quad (1)$$

где Z_i , n_i и U_i – соответственно статистическая сумма, количество (моль) и энергия образования каждого рассматриваемого изомера. В результате перехода к мольным долям (x_i) и применения к (1) преобразования Стирлинга получается уравнение (2):

$$F = -RT \sum_i x_i \cdot \ln Q_i + RT \sum_i x_i \cdot \ln x_i + x_i \cdot U_i^0. \quad (2)$$

Минимизация энергии Гельмгольца проводится по методу Лагранжа. Для построения функции Лагранжа вводятся следующие ограничения:

$$\sum_i x_i = 1;$$

$$\sum_i k_i \cdot x_i = \gamma,$$

где γ – соотношение общего количества CF_3 -групп к количеству углеродных каркасов фуллерена, k_i – количество групп для каждого изомера. Таким образом, функция Лагранжа принимает следующий вид:

$$L = -RT \sum_i x_i \cdot \ln Q_i + RT \sum_i x_i \cdot \ln x_i + x_i \cdot U_i^0 + \lambda_1 \cdot \left(\sum_i x_i - 1 \right) + \lambda_2 \cdot \left(\sum_i x_i \cdot k_i - \gamma \right). \quad (3)$$

Приравнявая частные производные $\partial L / \partial x_i$ к нулю и проведя математические преобразования, мы получили выражение для мольных долей (4) и уравнение

(5), решение которого численными методами позволяет определить множитель λ_2 :

$$x_i = \frac{Q_i \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_2 \cdot k_i}{RT} - \frac{U_i^0}{RT}\right)}{\sum_i Q_i \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_2 \cdot k_i}{RT} - \frac{U_i^0}{RT}\right)}, \quad (4)$$

$$\sum_i Q_i \cdot (k_i - \gamma) \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_2 \cdot k_i}{RT} - \frac{U_i^0}{RT}\right) = 0. \quad (5)$$

В общем случае статистическая сумма определяется произведением

$$Q_i = Q_i^{\text{пост.}} \cdot Q_i^{\text{вр.}} \cdot Q_i^{\text{кол.}} \cdot Q_i^{\text{эл.}} \cdot Q_i^{\text{яд.}}$$

В модель внесены упрощения, связанные с расчетом значений статистической суммы по состояниям. В колебательную сумму основной вклад вносят наиболее низкие частоты, в нашем случае это внутренние вращения CF_3 -групп, общее число которых в системе постоянно. Электронную и ядерную суммы можно опустить ввиду того, что электронные возбуждения в системе отсутствуют, а спиновый состав ядер неизменен. Пренебречь можно и вкладом поступательной суммы, так как речь идет о взаимодействии в твердой фазе. При повышенной температуре можно ожидать, что вращение молекул ТФМФ будет практически свободным, и поэтому вращательные статистические суммы будут вносить вклад в энтропию системы. Однако из-за естественного присутствия во всех молекулах большой доли изотопа ^{13}C все молекулы ТФМФ можно считать асимметрическими волчками, притом одинакового радиуса и с равномерным одинаковым распределением массы по радиусу. Вследствие этого можно принять близость значений вращательных сумм изомеров и не учитывать их вклад на текущем этапе развития модели.

Отметим, что имеющиеся данные позволяют провести строгий расчет как колебательных, так и вращательных сумм по состояниям, однако в рамках приближения о равенстве значений активности рассматриваемых изомеров их мольным долям эти уточнения излишни и не внесут большой поправки в конечное распределение. По указанным выше причинам в расчетной модели учитываются только разности значений энергии образования. В качестве масси-

ва возможных продуктов реакций используются данные квантово-химических расчетов, полученные для трифторметилпроизводных (ТФМП) фуллеренов C_{60} и C_{70} методом теории функционала плотности. В настоящей работе рассматриваются 330 изомеров производных $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{2n}$, $n = 1-10$ и 146 изомеров производных $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{2m}$, $m = 1-10$.

Обсуждение результатов

В соответствии с предложенной моделью был разработан расчетный алгоритм, позволяющий численным решением уравнения (5) определить коэффициент λ_2 и рассчитать мольные доли всех изомеров трифторметилпроизводных фуллеренов C_{60} и C_{70} в смесях. В качестве исходных данных для алгоритма задаются массивы изомеров и их энергий образования, а также температура и соотношение (γ) общего количества CF_3 -групп к количеству углеродных каркасов фуллерена. Выходные данные представляют список изомеров ТФМФ и соответствующие каждому изомеру мольные доли в конденсированной фазе при заданных условиях.

Процесс отжига смесей ТФМФ и чистых фуллеренов должен приводить к образованию продуктов, изомерное распределение которых будет наиболее близко к равновесному. Для проверки этого предположения мы провели ряд экспериментов, заключающихся в длительном выдерживании смеси трифторметилных производных фуллеренов C_{60} и C_{70} с добавкой чистого фуллерена в запаянной ампуле при разных значениях температуры. Ампулы по длине не превышали 5 см, что обеспечило отсутствие температурного градиента и конденсации летучих соединений в более холодной части ампулы – таким образом удалось предотвратить вывод реагентов из реагирующей системы.

Условия проведения четырех экспериментов приведены в табл. 1. Все эксперименты сопровождались незначительной потерей массы, откуда следует вывод о протекании побочных реакций с образованием газообразных продуктов. Если учесть, что реакции переалкилирования осуществляются в конденсированной фазе, то в некоторых случаях можно ожидать неполного протекания реакции за ограниченное время эксперимента. Исходя из этих соображений, в качестве входных данных расчетов мы использовали мольные соотношения $\text{CF}_3/\text{фуллерен}$ не для исходной смеси $\text{C}_{60/70}(\text{CF}_3)_n$ с фуллереном, а для конечного продукта (см. табл. 1). В каждом эксперименте для определения теоретического распределения продуктов

в качестве входных данных использовали температуру отжига, исправленное мольное соотношение CF_3 /фуллерен, а также список изомеров соответствующего фуллерена с относительными значениями энергии их образования. Экспериментальное распределение находили по данным ВЭЖХ, поскольку этот метод позволяет идентифицировать пики по характерным значениям времени удерживания. Отметим, что среди продуктов реакции присутствуют соединения, строение которых на сегодняшний день не определено структурными методами, а это не позволяет однозначно сопоставить вводимые в расчет изомеры с хроматографическими пиками. Не охарактеризованные ранее пики, а также пики сложной формы дополнительно исследовались методом масс-спектрометрии МАЛДИ. По указанным причинам в табл. 2 приведены теоретическое и экспериментальное распределения не для каждого конкретного изомера, а для соединений одного молекулярного состава.

Относительные погрешности в некоторых случаях весьма велики, что объясняется сложностью опре-

деления малого количества вещества по хроматограммам. Большая доля рассматриваемых изомеров, согласно расчетным данным, должна присутствовать в смесях в количестве, не превышающем 1%. Зачастую такое содержание не фиксируется на хроматограммах, поэтому большие относительные погрешности по слабо представленным компонентам в значительной степени связаны с экспериментальными затруднениями. Трудности вызывает также интерпретация сложных хроматографических пиков. Так, для ТФМП фуллерена C_{60} в эксперименте 3- C_{60} при значении $g = 6,4$, согласно расчетам, в продукте присутствуют в заметных количествах 10 изомеров состава $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_6$, 4 изомера состава $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_8$ и 1 изомер состава $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_4$. Все они обладают близкими значениями времени удерживания, в результате чего происходит перекрытие пиков, сильно затрудняющее количественную обработку данных. Возникает большой разброс относительных погрешностей в данном эксперименте, а также во всех случаях, когда в продуктах присутствует сложный

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные и расчетные данные

1- C_{70} , 440°C, 40 ч, $n(\text{CF}_3)/n(\text{C}_{70}) = 9,2$				2- C_{70} , 460°C, 40 ч, $n(\text{CF}_3)/n(\text{C}_{70}) = 7,8$			
число CF_3 -групп	экспериментальное количество, мольн. %	расчетное количество, мольн. %	ошибка*, %	число CF_3 -групп	экспериментальное количество, мольн. %	расчетное количество, мольн. %	ошибка, %
0	0,00	0,00	0,0	0	2,30	0,00	100,0
2	0,00	0,00	0,0	2	0,96	4,04	320,6
4	0,08	0,00	100	4	6,15	4,93	19,9
6	0,54	0,35	35,5	6	5,40	8,05	49,0
8	41,54	40,88	1,5	8	67,62	64,88	4,1
10	54,79	57,03	4,1	10	17,36	18,11	4,3
12	2,95	1,74	41,0	12	0,19	0,00	100,0
14	0,03	0,00	100,0	14	0,00	0,00	0,00
3- C_{60} , 420°C, 80 ч, $n(\text{CF}_3)/n(\text{C}_{60}) = 6,4$				4- C_{60} , 350°C, 180 ч, $n(\text{CF}_3)/n(\text{C}_{60}) = 8,4$			
число CF_3 -групп	экспериментальное количество, мольн. %	расчетное количество, мольн. %	ошибка, %	число CF_3 -групп	экспериментальное количество, мольн. %	расчетное количество, мольн. %	ошибка, %
0	0,00	0,00	0,0	0	0,00	0,00	0,0
2	0,00	0,00	0,0	2	0,00	0,00	0,0
4	8,92	13,01	45,9	4	0,00	0,62	0,0
6	42,27	50,48	19,4	6	20,28	14,79	27,1
8	34,21	33,69	1,5	8	52,31	59,46	13,7
10	4,02	1,66	58,7	10	23,33	16,69	28,5
12	6,67	0,00	100,0	12	4,07	0,00	100,0

* $|n_{\text{эксп.}} - n_{\text{расч.}}|/n_{\text{эксп.}}$

Выводы

набор изомеров (см. табл. 2, эксперименты 2- C_{70} и 4- C_{60}). В то же время в продуктах эксперимента 1- C_{70} в заметных количествах присутствуют всего 4 изомера (согласно расчетам и экспериментальной хроматограмме), что приводит к относительным погрешностям менее 5%. В целом по основным компонентам абсолютные погрешности во всех экспериментах не превышают 10%, что дает основание считать предложенную расчетную модель работоспособной и пригодной для анализа поведения смесей трифторметилфуллеренов при варьировании экспериментальных параметров.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку (проекты № 08-03-00880 и № 09-03-00353).

Предложенная модель позволяет с хорошей точностью предсказать результаты экспериментов по перелалкированию в системах ТФМП/фуллерен. С помощью разработанного алгоритма можно исследовать поведение системы при варьировании температуры и соотношения CF_3 /фуллерен, что дает возможность поиска наиболее выгодных условий для получения определенного изомера. В дальнейших публикациях будут представлены результаты опробования алгоритма для описания продуктов прямых реакций получения CF_3 -производных фуллеренов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boltalina O.V., Markov V.Y., Taylor R., Waugh M.P. // Chem. Commun. 1996. **22**. P. 2549.
2. Boltalina O.V., Borschevskiy A.Y., Sidorov L.N., Street J.M., Taylor R. // Chem. Commun. 1996. **4**. P. 529.
3. Gakh A.A., Tuinman A.A., Adcock J.L., Sachleben R.A., Compton R.N. // J. Am. Chem. Soc. 1994. **116**. P. 819.
4. Борщевский А.Я., Сидоров Л.Н., Чилингаров Н.С., Алешина В.Э. // Изв. РАН. Сер. Хим. 2005. **1**. С. 32.
5. Troyanov S.I., Dimitrov A., Kemnitz E. // Angew Chem. Int. Ed. 2006. **45**. P. 1971.
6. Samokhvalova N.A., Khavrel P.A., Markov V.Y., Samokhvalov P.S., Goruykov A.A., Kemnitz E., Sidorov L.N., Troyanov S.I. // Eur. J. Org. Chem. 2009. P. 2935.
7. Игнатьева Д.В., Мутиг Т., Горюнков А.А., Тамм Н.Б., Кемниц Э., Троянов С.И., Сидоров Л.Н. // Изв. РАН. Сер. Хим. 2009. **6**. С. 1117.
8. Ovchinnikova N.S., Ignateva D.V., Tamm N.B., Avdoshenko S.M., Goryunkov A.A., Ioffe I.N., Markov V.Y., Troyanov S.I., Sidorov L.N., Yurovskaya M.A., Kemnitz E. // New J. Chem. 2008. **32**. P. 89.
9. Takano Y., Herranz M.A., Kareev I.E., Strauss S.H., Boltalina O.V., Akasaka T., Mart N. // J. Org. Chem. 2009. **74**. P. 6902.

Поступила в редакцию 28.04.2010

A MODEL OF PEREALKYLATION REACTIONS OF TRIFLUORMETHYL DERIVATIVES OF FULLERENES C_{60} AND C_{70}

P.S. Samokhvalov, D.V. Ignatyeva, I.N. Ioffe, A.V. Rybalchenko, M.G. Apenova, L.N. Sidorov

(Division of Physical Chemistry)

Computational model for determination of product composition of perealkylation reactions in the mixtures of trifluormethyl derivatives $C_{60/70}(CF_3)_n$ ($n=0-20$) is proposed. Qualification of the model is done over a series of experiments on high-temperature annealing of mixtures of trifluormethyl derivatives of fullerenes and pure fullerenes.

Keywords: fullerenes, trifluormethyl derivatives, isomeric constitution.

Сведения об авторах: Самохвалов Павел Сергеевич – аспирант кафедры физической химии химического факультета МГУ (p.samokhvalov@gmail.com); Игнатьева Дарья Владимировна – аспирантка кафедры физической химии химического факультета МГУ; Иоффе Илья Нафтольевич – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; Рыбальченко Алексей Владимирович – студент 5-го курса химического факультета МГУ; Апенова Марина Георгиевна – студентка 5-го курса химического факультета МГУ; Сидоров Лев Николаевич – зав. лабораторией термохимии кафедры физической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук, профессор.