

Кинетически и термодинамически стабильные изомеры $C_{60}(CF_3)_n$ ($n=8-16$)

Омелянюк Надежда Алексеевна

студент

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

omelyanyuk@mail.ru

Трифторметильные производные фуллеренов C_{60} и C_{70} обладают высокой электроноакцепторной способностью и являются перспективными материалами для создания фотоэлектронных устройств. С этим связан повышенный интерес исследователей к получению новых и более детальному изучению известных CF_3 -производных.

Из литературных данных известно, что в результате реакции фуллерена C_{60} с парами CF_3I в запаянной стеклянной ампуле в интервале температур 350-450 °C образуется смесь $C_{60}(CF_3)_n$, где $n=8-18$. Селективно же трифторметилирование идет только в узком интервале температур (440-450 °C) и приводит к образованию соединения $C_{60}(CF_3)_{12}$, которое обладает уникальной молекулярной и кристаллической структурой [1].

Обычно в ходе синтеза с хорошим выходом образуется изомер $C_{60}(CF_3)_{10}$ представленный на рисунке 1а. В тоже время, при определенных условиях, селективно получается изомер $C_{60}(CF_3)_{12}$ (точечная группа симметрии S_6 – рисунок 1b). Очевидно, что при последовательном трифторметилировании C_{60} предшественником $C_{60}(CF_3)_{12}$ является $C_{60}(CF_3)_{10}$. Однако сравнение этих двух структур, имеющих последовательность гексагонов $C_6(CF_3)_2$ соответственно $p^3(mp)^3$ и $(mp)^6$ (цикл) показывает, что путем последовательного присоединения CF_3 -групп по двойным связям $C_{60}(CF_3)_{10}$ нужный изомер S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ получен быть не может (Рис.1). Таким образом, одной из гипотез пути образования этого изомера, является разложение более высокотрифторметилированных производных, сопровождающееся изомеризацией кинетически стабильных изомеров в наиболее термодинамически стабильные.

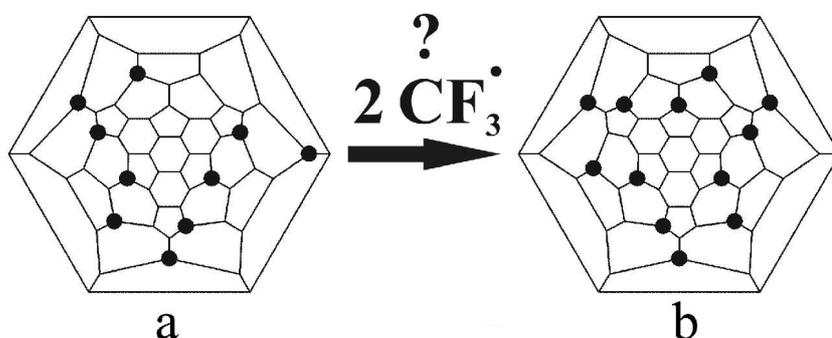


Рис.1 Схема образования изомера S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ из $C_{60}(CF_3)_{10}$

Для подтверждения данного предположения был проведен эксперимент по нагреванию смеси трифторметилпроизводных $C_{60}(CF_3)_n$ ($n=10-14$) при температуре 440 °C, что привело к количественному образованию S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ (86% масс.). Для идентификации продуктов реакций использовался метод МАЛДИ масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии.

Проведенные эксперименты позволяют предположить, что при повышенной температуре трифторметилпроизводные фуллеренов претерпевают различные внутримолекулярные перегруппировки, связанные с миграцией CF_3 -групп по углеродному каркасу. Данные перегруппировки приводят к образованию наиболее термодинамически стабильных продуктов.

[1]. S.I. Troyanov, A. Dimitrov, E. Kemnitz. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 1971–1974.