



004614555

На правах рукописи

Самохвалова Надежда Алексеевна

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ТРИФТОРМЕТИЛЬНЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀**

02.00.04 – физическая химия

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

- 2 ДЕК 2010

Москва – 2010

Работа выполнена в лаборатории термохимии кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор
Троянов Сергей Игоревич
доктор химических наук, профессор
Сидоров Лев Николаевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Пржевальский Николай Михайлович
Российский государственный аграрный университет –
МСХА имени К.А. Тимирязева, факультет почвоведения,
агрохимии и экологии.

кандидат химических наук

Гольдт Илья Валерьевич

Департамент научно-технической экспертизы, Российская
Корпорация Нанотехнологий

Ведущая организация:

**Учреждение Российской академии наук
Институт энергетических проблем химической физики**

Защита диссертации состоится «17» декабря 2010 года в 15 часов 00 минут на заседании Диссертационного Совета Д.501.001.90 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ, Химический факультет, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

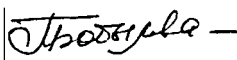
Автореферат размещен на сайте Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова www.chem.msu.ru.

Автореферат разослан «16» ноября 2010 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 501.001.90

кандидат химических наук



М.С. Бобылева

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Фуллерены и их производные являются перспективными материалами во многих областях прикладной науки поскольку обладают ярко выраженными электрооакцепторными свойствами и являются полупроводниками *n*-типа. Особенно многообещающим представляется использование данных соединений для создания устройств преобразования солнечной энергии, светоизлучающих диодов, транзисторов. В настоящее время производные фуллеренов являются лидерами среди органических полупроводников *n*-типа, на их основе сконструированы солнечные батареи с КПД, достигающим 7.4%¹. Кроме того, недавно было показано, что электрооакцепторные фторсодержащие производные фуллеренов являются эффективными легирующими добавками полупроводниковых органических полимеров, что приводит к существенному улучшению характеристик транзисторов и светоизлучающих диодов, построенных на их основе². В связи с этим поиск новых электрооакцепторных производных фуллеренов может послужить дальнейшему развитию этих областей техники.

Широкие синтетические возможности модифицирования фуллеренового каркаса, получение производных с различным числом присоединенных групп и мотивом их расположения обеспечивают возможность тонкой настройки электрооакцепторных свойств получаемых соединений. Присоединение к фуллереновому каркасу фторсодержащих аддендов в большинстве случаев приводит к увеличению сродства к электрону по сравнению с исходными фуллеренами. Наиболее перспективными для возможного применения являются трифторметильные производные фуллеренов, поскольку, обладая высоким значением сродства к электрону, данные соединения являются термически стабильными, химически инертными в реакциях нуклеофильного замещения, обратимо восстанавливаются, способны образовывать долгоживущие анион-радикальные частицы. Сродство к электрону трифторметильных производных фуллерена C_{60} зависит не только от числа присоединенных групп CF_3 , но и, в большей степени, от мотива их расположения на фуллереновом каркасе³. Наличие большого числа эквивалентных реакционных центров в молекуле C_{60} приводит при трифторметилировании к сложной изомерной смеси продуктов $C_{60}(CF_3)_n$, $n = 2-18$. Поэтому важной задачей является выделение индивидуальных изомеров и определение их молекулярного строения.

¹ Liang Yon., Xu Zh., Xia J. et al. *Adv. Mater.*, 2010, **22**, E135-E138.

² Solomeshch O., Yu Young-J., Goryunkov A.A. et al. *Adv. Mater.* 2009, **21**, 4456-4460; Solomeshch O., Chechnik H., Goryunkov A.A. et al. *J. Appl. Phys.* 2008, **104**, 124505.

³ Popov A.A., Kareev I.E., Shustova N.B. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, **129**, 11551-11568.

Цель работы

Синтез и исследование «высших» трифторметильных производных фуллерена C_{60} с числом присоединенных групп более 10. Разработка новых синтетических подходов и изучение влияния условий синтеза на продукты трифторметилирования. Выделение новых трифторметилфуллеренов в индивидуальном состоянии и установление их молекулярного строения.

Научная новизна

1. Впервые реакции трифторметилирования фуллерена C_{60} в трехсекционных ампулах проведены в широком интервале температур и давлений. Осуществлены синтезы трифторметильных производных фуллерена C_{60} в присутствии металлической меди, с добавками других фуллеренов, а также при УФ облучении.
2. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с контролем состава с помощью масс-спектрометрии (МАЛДИ) выделено более 40 соединений состава $C_{60}(CF_3)_n$, $n=2-18$ и $C_{70/74/78/82}(CF_3)_{12}$.
3. Методом рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения определено молекулярное строение одиннадцати новых соединений: $C_{60}(CF_3)_{12}$ (три изомера), $C_{60}(CF_3)_{14}$ (четыре изомера), $C_{60}(CF_3)_{16}$ (три изомера) и $C_{60}(CF_3)_{18}$ (один изомер). Исследована новая кристаллическая модификация изомера $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$.
4. На основании полученных структурных данных предложены возможные пути присоединения групп CF_3 к фуллерену C_{60} при высокотемпературном синтезе, приводящие к образованию экспериментально наблюдаемых изомеров $C_{60}(CF_3)_{12-18}$.

Практическая значимость

Разработанные методики синтеза позволяют получать термически и химически стабильные трифторметильные производные фуллеренов в количествах, достаточных для физико-химических исследований. Обладая высоким сродством к электрону, трифторметильные производные могут найти применение в микроэлектронике.

Полученные в диссертационной работе результаты могут быть использованы в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курпакова РАН, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте проблем химической физики РАН, Институте нефтехимии и катализа РАН (г. Уфа), Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН и других организациях, занимающихся проблемами функционализации фуллеренов и исследованием их свойств.

Апробация работы

Основные результаты работы представлены на Всероссийских и международных конференциях: международной конференции студентов и аспирантов МГУ по фундаментальным наукам «Ломоносов» (2007, Москва, Россия), 8-ом и 9-ом международных симпозиумах «Фуллерены и атомные кластеры» (2007, 2009, Санкт-Петербург, Россия), 3-ей школе-семинаре «Масс-спектрометрия – химической физике, биофизике и экологии» (2007, Звенигород, Россия).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, основной части, изложенной в трех главах, содержащих обзор литературы, экспериментальные результаты и их обсуждение, выводов, приложения и списка литературы из 103 наименований. Материалы диссертации изложены на 165 страницах, включая приложения, содержат 76 рисунков и 18 таблиц.

Основное содержание работы

Введение

Во введении обоснована актуальность работы, представлены общие сведения об объектах исследований, сформулированы основные цели, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

Глава 1. Литературный обзор

Рассмотрены известные пути синтеза трифторметильных производных (ТФМП) фуллеренов C_{60} , C_{70} и C_{2n} , $2n = 74-96$, в основе которых лежит радикальное присоединение групп CF_3 к молекуле фуллерена. В известных методах синтеза ТФМП трифторметильные радикалы генерируются термически или фотохимически из соответствующих перфторалкилиодидов, перфтордиацилпероксидов или трифторацетатов переходных металлов. Обсуждены общие закономерности в расположении аддендов на фуллереновой сфере для структурно охарактеризованных трифторметильных производных фуллеренов C_{60} и C_{70} . Приведена обзорная информация по методам синтеза и строению других перфторалкильных и перфторциклоалкильных производных фуллеренов.

Глава 2. Экспериментальная часть

В главе описаны экспериментальные методики и техника выполнения синтезов трифторметильных производных фуллерена C_{60} . Рассмотрены физико-химические методы, использованные для анализа, выделения и определения строения синтезированных

соединений: масс-спектрометрия матрично-активированной лазерной десорбции-ионизации (МАЛДИ)⁴; ИК спектроскопия; высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) с УФ детектором, с использованием аналитической (4.6 × 250 мм) и полупрепаративной (10 × 250 мм) колонок *Cosmosil Buckyprep*; спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах ¹⁹F (ЯМР)⁵; спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)⁶, рентгеноструктурный анализ (РСА)⁷. В части, посвященной определению кристаллического строения ТФМП, показана необходимость использования синхротронного излучения. Более подробно описаны случаи структурных определений, характеризовавшиеся разупорядочением основных или сольватных молекул в кристалле. Квантово-химические расчеты равновесной геометрии молекул и их относительной энергии образования проведены в рамках метода функционала плотности (DFT), реализованного в пакете "PRIRODA"⁸ с использованием обменно-корреляционного функционала PBE и базиса TZ2P.

Глава 3. Обсуждение полученных результатов

Влияние условий реакции на продукты трифторметилирования фуллерена C₆₀

Раздел посвящен исследованию влияния различных условий на процесс трифторметилирования фуллерена C₆₀, а также выделению индивидуальных изомеров трифторметилфуллеренов. Для получения ТФМП использовали методику синтеза в трехсекционной ампуле. В данном методе образование ТФМП происходит при взаимодействии фуллерена C₆₀ и газообразного трифторметилйодида CF₃I в части ампулы, нагреваемой в печи (340–500 °С). Одна из секций ампулы, содержащая жидкий CF₃I, находится при комнатной температуре, что обеспечивает постоянное давление реагента во время реакции в 5–6 атм. Продукты такой реакции – трифторметильные производные фуллерена – конденсируются в более холодной, средней секции ампулы. В работе исследовано влияние температуры и продолжительности синтеза на выход продуктов и их состав. Молекулярный и изомерный состав полученных продуктов определяли методами масс-спектрометрии МАЛДИ и ВЭЖХ (Рис. 1).

⁴ Регистрацию спектров осуществлял к.х.н. Марков В.Ю. (Химический факультет, МГУ).

⁵ Регистрацию спектров проводил к.х.н. Хаврель П.А. (Химический факультет, МГУ).

⁶ Расшифровку спектров ЭПР проводил д.х.н., проф. Воробьев А.Х. (Химический факультет, МГУ).

⁷ РСА осуществлял д.х.н., проф. Троянов С.И. (BL14.2, PSF, BESSY, Свободный университет, Берлин, Германия).

⁸ Laikov D.N. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **281**, 151-156. Расчеты проводили к.х.н. Иоффе И.Н. и к.х.н. Горюнков А.А. (Химический факультет, МГУ).

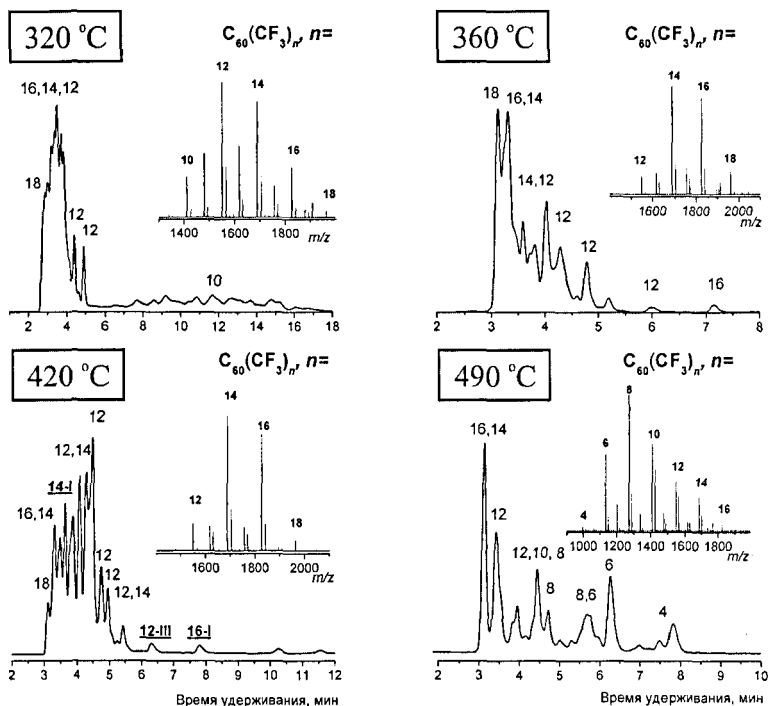


Рис. 1. Хроматограммы (гексан (320, 360, 420 °С) или толуол (490 °С), 4,6 мл/мин) и соответствующие масс-спектры МАЛДИ (на вставках) отрицательных ионов продуктов взаимодействия C_{60} и CF_3I при различных температурах.

Установлено, что при температуре синтеза 320 °С реакция протекает медленно и для накопления достаточного количества продуктов необходимо длительное время (до 3-х недель при конверсии C_{60} около 40 %). В реакции образуется смесь $C_{60}(CF_3)_n$, где $n = 10-18$. Основными составляющими продуктов являются трифторметилпроизводные состава $C_{60}(CF_3)_{12}$ и $C_{60}(CF_3)_{14}$ (Рис. 1, 320 °С). При повышении температуры до 360 °С продолжительность синтеза сокращается до 1 недели при одновременном повышении конверсии фуллерена до 70 % (Рис. 1, 360 °С), образуется смесь $C_{60}(CF_3)_n$, где $n = 12-18$, причем доминируют $C_{60}(CF_3)_{14}$ и $C_{60}(CF_3)_{16}$. Оптимальная скорость взаимодействия (2-5 дней) и высокий выход ТФМП (около 90 %) достигаются при температурах 410-440 °С. При этом сохраняется брутто состав продуктов (масс-спектр на Рис. 1, 420 °С) по сравнению с продуктами синтеза при 360 °С, однако упрощается их изомерный состав, о чем свидетельствуют данные ВЭЖХ. В продуктах также появляется (в виде нерастворимого

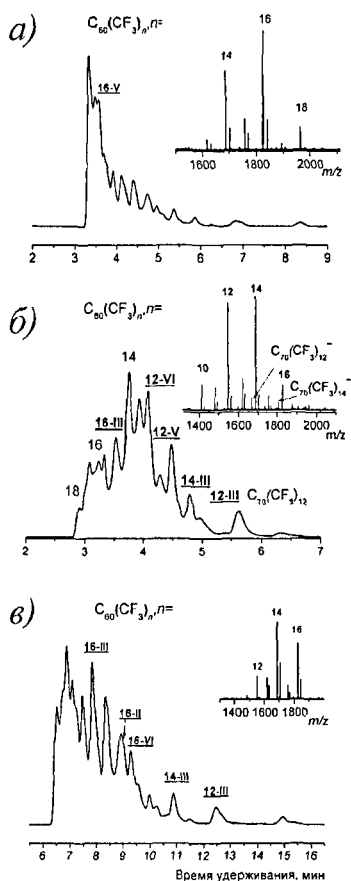


Рис. 2. Хроматограммы (гексан, 4,6 мл/мин (а, б) и 2,3 мл/мин (в)) и соответствующие масс-спектры МАЛДИ (на вставках) отрицательных ионов для продуктов трифторметилирования C_{60} с добавкой меди при 380 °С (а), «фуллеренового сублимата» при 440 °С (б) и при повышенном давлении CF_3I при 410 °С (в).

компонента) изомер $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$. При повышении температуры до 500 °С наряду с реакцией трифторметилирования протекают процессы термической деструкции ТФМП, что сопровождается понижением выхода до 75 % и образованием более широкого спектра соединений $C_{60}(CF_3)_n$ где $n = 4-16$ (Рис. 1, 490 °С).

В работе также исследовано влияние добавок к исходным реагентам на состав образующихся ТФМП. Установлено, что в присутствии меди реакционная способность реагента CF_3I повышается, по-видимому, из-за увеличения степени его диссоциации за счет связывания иода. Так, при добавлении порошка меди к фуллерену (в соотношении 1:1 по массе) выход продуктов трифторметилирования увеличивается по сравнению с обычными экспериментами и составляет почти 100 %. В результате были получены $C_{60}(CF_3)_n$ где $n = 14-18$, с повышенным содержанием ТФМП с 14 и 16 группами CF_3 (Рис. 2 а).

Проведены эксперименты по трифторметилированию смеси фуллеренов (C_{60} с примесью C_{70} и следами высших фуллеренов), полученной при сублимации летучих компонентов из фуллереновой сажи (т.н. «фуллереновый сублимат»). В результате реакции происходит трифторметилирование всех компонентов смеси. В продукте обнаружены производные $C_{60}(CF_3)_n$ ($n = 10-18$), $C_{70}(CF_3)_m$ ($m = 12-18$) и минорные количества ТФМП высших фуллеренов $C_{74/78/82}(CF_3)_{12}$ (Рис. 2 б, масс-спектр приведен на вставке). Несмотря на присутствие большого числа изомеров производных C_{60} , C_{70} и высших фуллеренов, из смеси продуктов удалось выделить и структурно охарактеризовать новые производные $C_{60}(CF_3)_{12/14}$. В работе проанализировано возможное влияние на композиционный состав ТФМП при трифторметилировании «фуллеренового сублимата» отсутствия органических примесей

(коммерческие препараты C_{60} и C_{70} содержат следовые количества растворителей), присутствия фуллерена C_{70} .

Предложен новый подход к трифторметилированию C_{60} в запаянной ампуле, заключающийся в проведении реакции при повышенном давлении трифторметилирующего агента CF_3I 30–50 атм (Рис. 3). Для этого короткую ампулу с реагентами помещали в автоклав, который заполняли аргоном для компенсации высокого внутреннего давления при повышении температуры до 550 °С. Проведена серия экспериментов с варьированием температуры (350–550 °С), давления (30–50 атм) и времени реакции (24–48 ч). Предполагалось, что в ходе такого эксперимента условия проведения реакции приближаются к равновесным (небольшой градиент температур, равномерное распределение реагента CF_3I под высоким давлением), что должно приводить к образованию наиболее энергетически предпочтительных изомеров. По сравнению с опытами, проведенными в трехсекционных ампулах, брутто состав образующихся смесей не изменяется, в то время как изомерный состав упрощается.



Рис. 3. Схематическое изображение ампулы и автоклава для проведения синтеза при повышенном давлении CF_3I

проведения реакции приближаются к равновесным (небольшой градиент температур, равномерное распределение реагента CF_3I под высоким давлением), что должно приводить к образованию наиболее энергетически предпочтительных изомеров. По сравнению с опытами, проведенными в трехсекционных ампулах, брутто состав образующихся смесей не изменяется, в то время как изомерный состав упрощается.

Хроматографическое разделение смесей $C_{60}(CF_3)_n$

Продукты трифторметилирования фуллерена C_{60} – сложные смеси различных изомеров ТФМП – были исследованы методом ВЭЖХ и подвергнуты разделению с использованием полупрепаративной колонки *Cosmosil Buckyprep*, содержащей в качестве стационарной фазы силикагель, модифицированный пиренилпропильными группами. Удерживание фуллеренов и их производных в хроматографической колонке происходит в результате диполь-дипольного и π - π взаимодействия с сорбентом. Времена удерживания ТФМП уменьшаются с ростом числа присоединенных групп вследствие более полного экранирования π -системы фуллеренового каркаса.

Выделение индивидуальных соединений с большим числом групп CF_3 из смесей $C_{60}(CF_3)_n$, $n = 8-18$, является трудной задачей в связи с присутствием большого числа компонентов и близостью их времен удерживания. Выделение индивидуальных изомеров ТФМП потребовало многостадийного разделения с использованием элюентов различной полярности (толуол, n -гексан и их смеси) и разных скоростей потока элюента, благодаря чему удалось повысить эффективность фракционирования.

После разделения состав каждой фракции анализировали с помощью масс-спектрометрии МАЛДИ. Некоторые фракции содержали помимо основного компонента примеси соединений другого состава. В нескольких случаях присутствие в выделенных фракциях примеси других изомеров проявлялось только в спектрах ЯМР ^{19}F . После разделения и анализа образцов проводили медленное удаление растворителя для получения монокристаллов. В ряде случаев удалось вырастить кристаллы, пригодные для проведения РСА, и определить молекулярную структуру новых изомеров $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_n$, где $n = 12-18$. Для всех изомеров с установленным молекулярным строением приведены обозначения в соответствии с правилами номенклатуры ИЮПАК⁹. Для сокращения и упрощения обозначений изомерам присвоены порядковые номера (римская цифра после формулы, как правило, в соответствии с последовательностью обнаружения того или иного изомера).

Из смесей ТФМП C_{60} , полученных трифторметилированием C_{60} при 420 °С (Рис. 1), выделены изомеры $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{14}$ -I и $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ -III (3.86 и 6.31 мин, гексан, 4.6 мл/мин, соответственно). Из продукта трифторметилирования при 380 °С фуллерена C_{60} с добавкой меди выделен новый изомер $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{16}$ -V (3.63 мин, гексан, 4.6 мл/мин, Рис. 2 а). Из смеси, полученной в ходе трифторметилирования «фуллеренового сублимата» (Рис. 2 б), выделены (гексан, 4.6 мл/мин) новые изомеры $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ -VI (4.07 мин), $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ -V (4.28 мин) и $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{14}$ -III (4.80 мин), а также известные ранее изомеры $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{12}$ -II, $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{10}$ -II, -V и $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{16}$ -III. Из продуктов реакции в ампулах при 400 °С при повышенном давлении CF_3I выделен новый изомер $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{16}$ -VI (9.20 мин, гексан, 2.3 мл/мин) наряду с ранее известными изомерами $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{16}$ -II, -III и $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{14}$ -III (Рис. 2 в). Строение новых изомеров ТФМП определено методом РСА.

Трифторметилирование изомера $\text{S}_6\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ и смесей $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_n$

Для изучения реакционной способности изомера $\text{S}_6\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ были проведены опыты по его трифторметилированию в ампулах в присутствии CF_3I при температурах 320–360 °С, а также при 490 °С. Установлено, что при 320 °С в основном происходит сублимация $\text{S}_6\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ лишь с частичным его трифторметилированием (конверсия 10-15 %). При 490 °С протекает разложение продуктов и остается около 50 % $\text{S}_6\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$. После хроматографического разделения продуктов взаимодействия при 360 °С из фракций с временами удерживания 3.08 и 3.57 мин образовались кристаллы, рентгеноструктурный анализ которых позволил установить молекулярное строение новых изомеров $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{16}$ -IV и

⁹ Powell W., Cozzi F., Moss G.P. *Pure Appl. Chem.* 2002, **74**, 629-695.

$C_{60}(CF_3)_{14}$ -II, соответственно (Рис. 4). На основании полученных данных предложена схема последовательного присоединения аддендов к $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$.

Целью серии опытов по трифторметилированию смесей высших ТФМП $C_{60}(CF_3)_n$, $n = 10-18$, было получение производных C_{60} с максимально возможным числом групп CF_3 на каркасе фуллерена. При 380–420 °С образовались смеси ТФМП с более высокой степенью трифторметилирования (14–18 групп CF_3). Однако предполагаемого доминирования соединений с максимально возможным числом групп $CF_3 - C_{60}(CF_3)_{18}$ не наблюдалось, что, по-видимому, связано с быстрым выведением продуктов из высокотемпературной зоны реакции.

Проведено трифторметилирование растворов высших $C_{60}(CF_3)_n$ ($n = 10-18$) в жидком CF_3I при УФ облучении. В масс-спектрах продуктов реакции интенсивность сигналов с нечетным числом групп CF_3 (13–19) существенно возросла по сравнению с масс-спектрами ТФМП, полученных без УФ облучения. Методом спектроскопии ЭПР было подтверждено присутствие в смеси стабильных радикалов трифторметильных производных. Было проведено разделение смесей на фракции, часть которых содержала радикальные частицы. Из фракции со временем удерживания 4.02 мин (гексан, 4.6 мл/мин) получены кристаллы, РСА которых позволил установить строение нового изомера $C_{60}(CF_3)_{14}$ -IV.

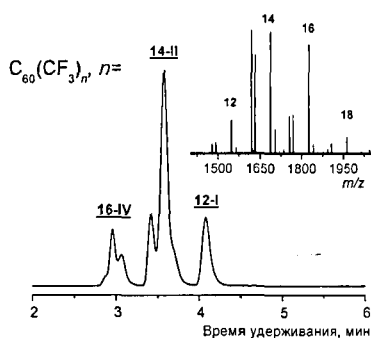


Рис. 4. Хроматограмма (4.6 мл/мин, гексан) и масс-спектр МАЛДИ (на вставке) отрицательных ионов для продуктов трифторметилирования $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$ при 360 °С.

Термолиз, переалкилирование и хлорирование трифторметильных производных C_{60}

В разделе обсуждается поведение смесей $C_{60}(CF_3)_n$ в реакциях хлорирования и переалкилирования (высокотемпературный отжиг смесей ТФМП с C_{60}), а также при их термолизе.

Получение изомера $C_{3y}-C_{60}(CF_3)_{18}$

В одном из опытов по термолизу с градиентом температур (440–25 °С) смеси $C_{60}(CF_3)_n$ ($n = 12-18$) в вакуумированной стеклянной ампуле получена смесь ТФМП, с числом групп CF_3 от 10 до 18. Из смеси при перекристаллизации из толуола образовались пластинчатые кристаллы. С помощью рентгеноструктурного анализа установлено строение

изомера $C_{3v}\text{-}C_{60}(\text{CF}_3)_{18}$, который по данным квантово-химических расчетов¹⁰ является наиболее энергетически предпочтительным.

Кристаллы аналогичного строения были обнаружены в продуктах хлорирования смеси $C_{60}(\text{CF}_3)_n$ ($n = 12\text{--}18$) пентахлоридом сурьмы SbCl_5 в течение 70 ч при 320 °С.

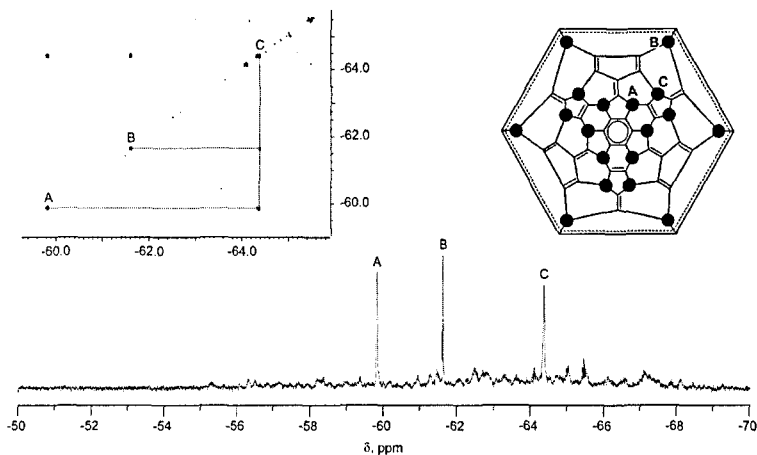


Рис. 5. Спектры (на вставке –2D COSY) ЯМР ^{19}F и диаграмма Шлегеля для изомера $C_{3v}\text{-}C_{60}(\text{CF}_3)_{18}$ (раствор в CDCl_3 , буквами показано отнесение сигналов групп CF_3).

Раствор изомера $C_{3v}\text{-}C_{60}(\text{CF}_3)_{18}$ в дейтерохлороформе был исследован методом спектроскопии ЯМР ^{19}F . В спектре присутствуют три сигнала (уширенные синглеты) при -59.84 , -61.62 и -64.38 м.д. одинаковой интегральной интенсивности в области, типичной для групп CF_3 (Рис. 5). Соотнесение сигналов спектра трем неэквивалентным орбитам групп CF_3 выполнено на основании данных двумерной спектроскопии ЯМР (COSY) и расчетов тензоров магнитного экранирования.

С использованием данных о положении линий в спектре ЯМР удалось установить присутствие изомера $C_{3v}\text{-}C_{60}(\text{CF}_3)_{18}$ и в других образцах, в частности, в первой (неудерживаемой) фракции (2.7–3.1 мин) при хроматографировании в гексане. Низкая эффективность удерживания этого изомера является следствием высокой степени экранирования π -системы фуллерена благодаря равномерному распределению 18 групп CF_3 на каркасе C_{60} . Выделение $C_{3v}\text{-}C_{60}(\text{CF}_3)_{18}$ в чистом виде с помощью ВЭЖХ оказалось малоэффективным, вследствие присутствия в выделенной фракции также и других изомеров $C_{60}(\text{CF}_3)_{16\text{--}18}$ с малыми временами удерживания. Получение соединения $C_{3v}\text{-}C_{60}(\text{CF}_3)_{18}$,

¹⁰ Troyanov S.I., Goryunkov A.A., Dorozhkin E.I. et al. *J. Fluorine Chem.*, 2007, **128**, 545-551.

наиболее устойчивого среди других изомеров, было достигнуто при термическом, либо химическом воздействии на смесь $C_{60}(CF_3)_n$ ($n = 12-18$).

Переалкилирование

Были проведены опыты по переалкилированию отжигом смесей $C_{60}(CF_3)_n$, $n = 12-18$, и фуллерена C_{60} (в массовых соотношениях 1:1, 1:2 и 3:1, соответственно) при $430\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24–48 ч. Согласно данным масс-спектрометрии МАЛДИ образовались низшие трифторметильные производные $C_{60}(CF_3)_n$, $n = 2-10$. Сопоставление времен удерживания в интервале 3.0–8.0 мин с данными в литературе¹¹ позволило сделать вывод о получении известных соединений $C_{60}(CF_3)_2$ -I, $C_{60}(CF_3)_4$ -II, $C_{60}(CF_3)_6$ -I, $C_{60}(CF_3)_8$ -I и $C_{60}(CF_3)_{10}$ -I. Таким образом, был предложен новый метод получения низших трифторметильных производных фуллерена C_{60} из высших ТФМП путем переалкилирования.

Молекулярное строение высших трифторметильных производных фуллерена C_{60}

Раздел посвящен определению строения выделенных соединений методом РСА, анализу структур и относительных энергий образования. Проанализированы длины связей С–С каркасов трифторметильных производных фуллерена, а также структурные взаимосвязи между различными изомерами. Предложены схемы последовательного присоединения аддендов.

Молекулярное строение новых изомеров определяли методом РСА. Кристаллы трифторметильных производных фуллерена C_{60} получали медленным удалением растворителей из фракций, выделенных хроматографически. Использовали также и перекристаллизацию из *n*-гексана, толуола, бензола или *o*-ксилола. В большинстве случаев были получены мелкие кристаллы с размерами 0.01–0.10 мм, так что для их исследования было необходимо использовать синхротронное излучение. Для сравнительного анализа и выявления энергетической предпочтительности изомеров высших трифторметильных производных фуллерена C_{60} состава $C_{60}(CF_3)_{10,12,14,16,18}$ были проведены квантово-химические расчеты их энергий образования.

Изомеры $C_{60}(CF_3)_{12}$

В настоящей работе выделены изомеры $C_{60}(CF_3)_{12}$ -I, -III, -V и -VI, проекции молекул и диаграммы Шлегеля которых представлены на Рис. 6. В молекулах $C_{60}(CF_3)_{12}$ -V, -VI присутствуют фрагменты, не имеющие присоединенных групп CF_3 , например, т.н. трифениленовый фрагмент, состоящий из четырех конденсированных шестичленных циклов,

¹¹ Dorozhkin E.I., Goryunkov A.A., Ioffe I.N. et al. *Eur. J. Org. Chem.*, 2007, 5082-5094.

а также три изолированных бензoidных цикла (Рис. 6 б, в). Отличие изомера $C_{60}(CF_3)_{12}$ -VI от $C_{60}(CF_3)_{12}$ -V состоит в положении двух групп CF_3 , что приводит к потере тригональной симметрии.

В одном из полученных кристаллов выявили сокристаллизацию трех структурно близких изомеров: $C_{60}(CF_3)_{12}$ -IIIa, $C_{60}(CF_3)_{12}$ -IIIb, $C_{60}(CF_3)_{12}$ -IIIc. Молекулярная структура изомера $C_{60}(CF_3)_{12}$ -IIIa характеризуется наличием двух идентичных фрагментов из шести трифторметильных групп на противоположных полюсах молекулы (Рис. 6 г). В каждом фрагменте пять групп располагаются в *para*-положении, образуя замкнутую петлю из пяти гексагонов *para*- $C_6(CF_3)_2$, тогда как шестая трифторметильная группа занимает положение на внутреннем пентагоне. Такой мотив присоединения шести аддендов напоминает пирамиду с пятиугольником в основании и со смещенной вершиной, и поэтому его называют в литературе «скошенной пентагональной пирамидой» (*skew pentagonal pyramid*, SPP)¹². В изомере $C_{60}(CF_3)_{12}$ -IIIa второй фрагмент из шести групп располагается на противоположной стороне молекулы и повернут относительно первого на 180° . Таким образом, молекула $C_{60}(CF_3)_{12}$ -IIIa обладает C_{2h} симметрией. Изомеры $C_{60}(CF_3)_{12}$ -IIIb, и -IIIc отличаются от $C_{60}(CF_3)_{12}$ -IIIa лишь поворотом второго фрагмента на 72° или 144° за счет различного расположения группы CF_3 на вершине пентагона.

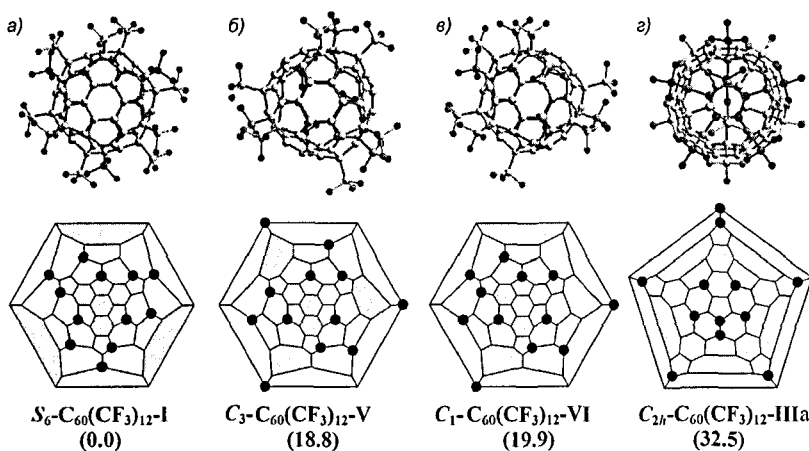


Рис. 6. Проекция молекул и диаграммы Шлегеля для $C_{60}(CF_3)_{12}$ -I (а), -V (б), -VI (в), -IIIa (г). В скобках указаны относительные энергии образования в кДж/моль. Серой заливкой выделены шестичленные циклы, не имеющие присоединенных групп CF_3 .

Изомеры $C_{60}(CF_3)_{12}$ -I, -IIIa, б, с -V, и -VI получены трифторметилированием в запаянных ампулах при повышенных температурах в течение длительного времени.

¹² Kareev I.E., Shustova N.B., Kuvychko I.V. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 12268-12280.

Согласно квантово-химическим расчетам относительная энергия образования изомеров $C_{60}(CF_3)_{12}$ -I, -IIIa, b, c, -V, и -VI составляет 0.0, 2.5, 32.7, 34.1, 18.8 и 19.9 кДж/моль, соответственно. Другие известные изомеры $C_{60}(CF_3)_{12}$ -II¹³ и $C_{60}(CF_3)_{12}$ -IV¹⁴, полученные при высокотемпературном взаимодействии фуллера с потоком газообразного CF_3I , обладают относительной энергией образования 39.8 и 45.8 кДж/моль.

В опыте по трифторметилированию фуллера C_{60} в четырехсекционной ампуле с перегревом смеси ТФМП (до 460 °С) в одной из зон получены кристаллы изомера S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ -I с другим типом кристаллической упаковки (модификация 2). Упаковку молекул в кристалле можно условно рассматривать как трехслойную ПШУ, так как каждая молекула имеет 12 ближайших соседей. Однако ввиду увеличенных расстояний между молекулами упаковка молекул S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ в модификации 2 оказалась более рыхлой (объем элементарной ячейки равен 3839.1 Å³), чем в известной ранее модификации I ($V = 3687.6$ Å³).

Помимо двух кристаллических модификаций $C_{60}(CF_3)_{12}$ -I, исследован кристаллосольват с толуолом, содержащий молекулы $C_{60}(CF_3)_{12}$ -I, не обладающие кристаллографической симметрией S_6 .

Изомеры $C_{60}(CF_3)_{14}$

В работе впервые определено молекулярное строение четырех изомеров $C_{60}(CF_3)_{14}$ (I–IV). Проекция молекул $C_{60}(CF_3)_{14}$, а также их диаграммы Шлегеля представлены на Рис. 7. Общей чертой строения выделенных изомеров $C_{60}(CF_3)_{14}$ -I–IV является присутствие одного трифениленового и двух бензoidных фрагментов (Рис. 7). В молекулярных структурах изомеров $C_{60}(CF_3)_{14}$ -I и -II все группы CF_3 располагаются в *para*- и *meta*-положениях в гексагонах. В молекулах $C_{60}(CF_3)_{14}$ -III и $C_{60}(CF_3)_{14}$ -IV присутствует мотив «скошенной пентагональной пирамиды» с *ortho*-контактом двух групп CF_3 .

На основании результатов квантово-химических расчетов было установлено, что изомеры $C_{60}(CF_3)_{14}$ -I, -II, -III являются низкоэнергетическими с относительными энергиями образования 0.0, 2.2 и 0.4 кДж/моль, соответственно, тогда как энергия образования изомера $C_{60}(CF_3)_{14}$ -IV составляет 13.0 кДж/моль. В молекуле $C_{60}(CF_3)_{14}$ -IV присутствует нефункционализированный пентагон, что, вероятно, является дестабилизирующим фактором.

¹³ Kareev I.E., Shustova N.B., Peryshkov D.V. et al. *Chem. Commun.*, 2007, 1650-1652.

¹⁴ Shustova N.B., Anderson O.P., Boltalina O.V. et al. *Acta Cryst.*, 2008, E64, o159.

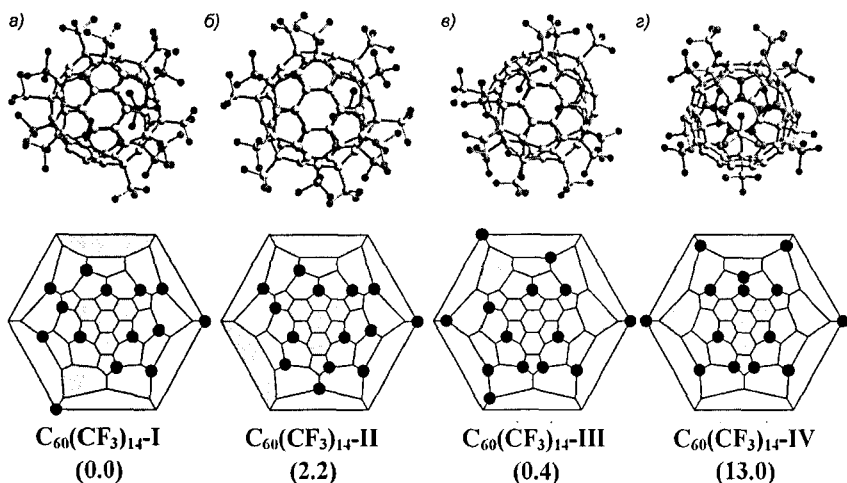


Рис. 7. Проекция молекул $C_{60}(CF_3)_{14}$ -I (а), -II (б), -III (в), -IV (г) и соответствующие им диаграммы Шлегеля (нижний ряд). В скобках указаны относительные энергии образования в кДж/моль. Серой заливкой выделены шестичленные циклы, не имеющие присоединенных групп CF_3 .

Изомеры $C_{60}(CF_3)_{16}$

С методом PCA установлено молекулярное строение трех изомеров $C_{60}(CF_3)_{16}$ -IV-VI (Рис. 8). Трифениленовый фрагмент присутствует только в молекуле $C_{60}(CF_3)_{16}$ -VI, однако, в ней также имеется две пары групп CF_3 , расположенных в *орто*-положении. В молекулах $C_{60}(CF_3)_{16}$ -IV и -V присутствуют четыре и три бензидных цикла, соответственно, а *орто*-контакты аддендов отсутствуют.

В структуре высокоэнергетического изомера $C_{60}(CF_3)_{16}$ -IV (28.5 кДж/моль) два адденда присоединены к трифениленовому фрагменту изомера $C_{60}(CF_3)_{14}$ -II (2.2 кДж/моль), что, по-видимому, дестабилизирует молекулу (Рис. 8 а) и приводит к высокой энергии образования. Аналогичная ситуация реализуется в молекуле $C_{60}(CF_3)_{16}$ -I (16.0 кДж/моль). Все известные изомеры ТФМП C_{60} с 16 группами, имеющие трифениленовый фрагмент, обладают низкой относительной энергией образования: $C_{60}(CF_3)_{16}$ -II (10.3 кДж/моль)¹⁰, $C_{60}(CF_3)_{16}$ -III (4.1 кДж/моль)¹⁰ и $C_{60}(CF_3)_{16}$ -VI (2.2 кДж/моль). В изомере $C_{60}(CF_3)_{16}$ -V (3.1 кДж/моль) присутствуют два псевдоароматических кольца на противоположных полюсах молекулы, что, вероятно, повышает его стабильность (Рис. 8 б).

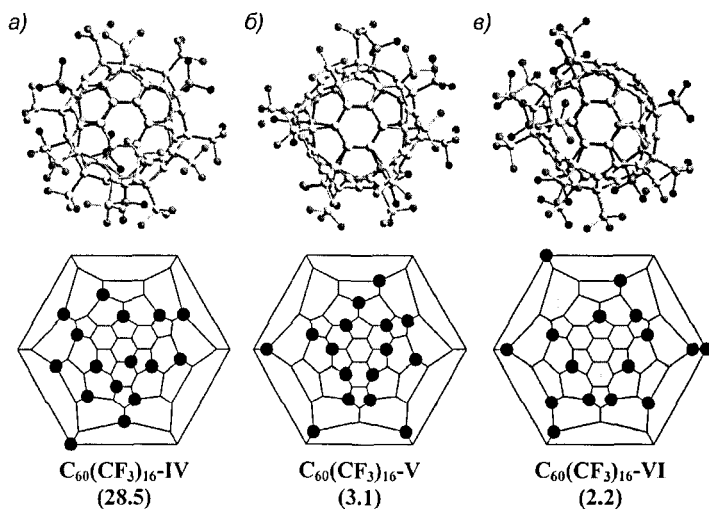


Рис. 8. Проекция молекул $C_{60}(CF_3)_{16}$ -IV (а), -V (б), -VI (в) и соответствующие им диаграммы Шлегеля (нижний ряд). В скобках указаны относительные энергии образования в кДж/моль. Серой заливкой выделены шестичленные циклы, не имеющие присоединенных групп CF_3 .

В молекулярной структуре изомера $C_{60}(CF_3)_{16}$ -VI есть отличительная особенность, состоящая в том, что большинство трифторметильных групп расположены преимущественно на одной половине фуллереновой сферы, тогда как противоположная часть остается почти нефункционализированной (Рис. 8 в). Такое расположение аддендов приводит к увеличению времени удерживания (5.60 мин) при элюировании в гексане по сравнению с другими изомерами $C_{60}(CF_3)_{16}$ (изомеры $C_{60}(CF_3)_{16}$ -II-V элюируют в интервале 3.04–4.02 мин).

Изомер $C_{60}(CF_3)_{18}$

Особенностью молекулярного строения изомера C_{3v} - $C_{60}(CF_3)_{18}$ -II является высокая симметрия и равномерное распределение аддендов на фуллереновом каркасе. Молекула C_{3v} - $C_{60}(CF_3)_{18}$ обладает тригональной симметрией (Рис. 9 а), а группы CF_3 располагаются по трем поясам: по шесть групп – в двух полярных областях, и шесть в экваториальной области (Рис. 9 б). Как видно из диаграммы Шлегеля (Рис. 9 в), в строении изомера отсутствуют *орто*- контакты групп CF_3 . Структура C_{3v} - $C_{60}(CF_3)_{18}$ (0.0 кДж/моль) стабилизирована присутствием двух бензoidных колец на противоположных полосах молекулы, трех фульвеновых фрагментов, а также шести изолированных двойных связей $C=C$. Выделенный ранее изомер $C_{60}(CF_3)_{18}$ -I¹⁰ содержит три группы CF_3 на одном шестиугольнике, что является дестабилизирующим фактором (32.6 кДж/моль).

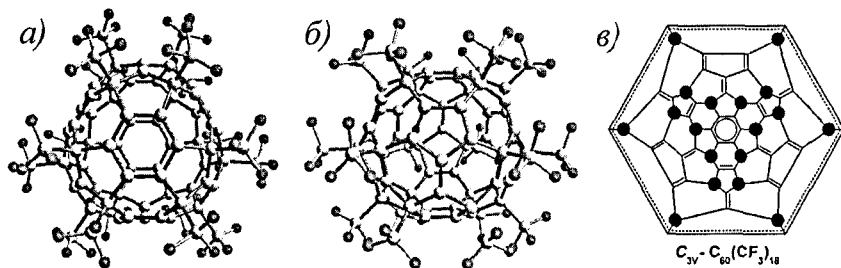


Рис. 9. Молекула C_{3V}-C₆₀(CF₃)₁₈ в двух проекциях (а, б) и диаграмма Шлегеля (в).

Особенности строения и энергетической устойчивости C₆₀(CF₃)₁₂₋₁₈

В работе проведен анализ длин связей C–C фуллеренового каркаса для структур C₆₀(CF₃)₁₂₋₁₈ в тех случаях, когда удалось достичь удовлетворительной точности расшифровки данных РСА. К основным относятся следующие типы связей: изолированные двойные C=C связи sp²-sp² (Рис. 10 а, б), близкие к двойным sp²-sp² (Рис. 10 в, г, д, е), связи C–C, sp²-sp³ (Рис. 10 ж, з), sp³-sp³ (Рис. 10 и), а также связи sp²-sp² в бензоидных циклах (Рис.10 к). Установлено, что для всех исследованных в работе структур усредненные длины связей каждого типа находятся в характерных интервалах, приведенных в литературе для других трифторметильных производных фуллерена C₆₀. Функционализация каркаса приводит к существенному изменению длин связей C–C по сравнению со связями в нефункционализованном C₆₀: 1.391 и 1.455 Å для связей sp²-sp² (6:6) и sp²-sp² (5:6) соответственно.

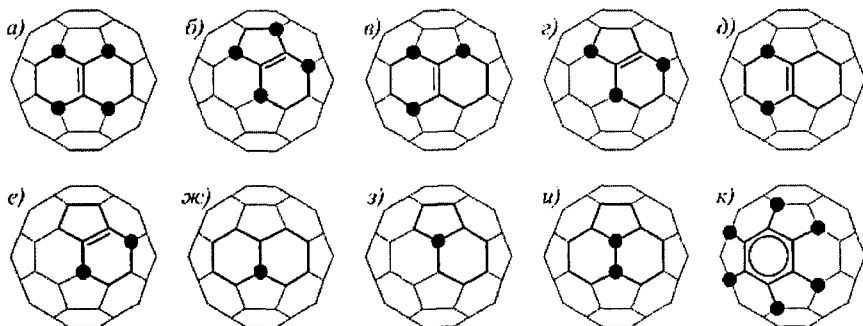


Рис. 10. Основные типы связей C–C на каркасе трифторметильных производных фуллерена C₆₀ sp²-sp² (6:6) [4] (а), sp²-sp² (5:6) [4] (б), sp²-sp² (6:6) [3] (в), sp²-sp² (5:6) [3] (г), sp²-sp² (6:6) [2] (д), sp²-sp² (5:6) [2] (е), sp²-sp³ (6:6) (ж), sp²-sp³ (5:6) (з), sp³-sp³ (6:6) (и), бензоидный цикл (к). Цифры в квадратных указывают на число sp³-«соседей».

Для исследованных изомеров C₆₀(CF₃)₁₂₋₁₈ длины связей в изолированных и в близких к двойным связям типа sp²-sp² (5:6) принимают значения 1.34–1.36 Å, а связей типа

sp^2-sp^2 (6:6) – 1.33-1.34 Å, что близко к величине стандартной двойной связи (1.34 Å). Во всех исследованных молекулах длины связей типа sp^2-sp^3 (5:6) оказывается немного длиннее 1.53–1.54 Å связей типа sp^2-sp^3 (6:6) – 1.50–1.53 Å. В молекулах $C_{60}(CF_3)_{14}$ -III, $C_{60}(CF_3)_{14}$ -IV и $C_{60}(CF_3)_{16}$ -VI трифторметильные группы присоединены в *орто*- положениях по связям (6:6) и (5:6), длины этих связей удлиняются 1.55 Å–1.58 Å по сравнению с типичными значениями (1.54 Å). В молекулах $C_{60}(CF_3)_{16}$ -V и $C_{60}(CF_3)_{18}$ -II имеются бензольные циклы с усредненными длинами связей C–C 1.39–1.40 Å, характерными для ароматических бензольных циклов.

Сведения о молекулярном строении трифторметильных производных фуллерена C_{60} позволяют провести анализ факторов, влияющих на их устойчивость. Показано, что присутствие в молекуле ароматических и псевдоароматических фрагментов приводит к понижению энергии образования (см. Табл. 1). Важную роль играет и симметрия молекулы. Примерами высокосимметричных молекул, одновременно характеризующихся наименьшей относительной энергией образования (0.0 кДж/моль) являются S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ и C_{3v} - $C_{60}(CF_3)_{18}$. К дестабилизирующим молекулу фрагментам можно отнести расположение пары аддендов в *орто*- положении друг относительно друга ($C_{60}(CF_3)_{12}$ -IIIa (Рис. 6 г)), три адденда, занимающих один гексагон ($C_{60}(CF_3)_{12}$ -V (Рис. 6 б), $C_{60}(CF_3)_{12}$ -VI (Рис. 6 в)), а также нефункционализированный пентагон ($C_{60}(CF_3)_{12}$ -II, ^{13}C - IV^{14} и $C_{60}(CF_3)_{14}$ -IV (Рис. 7 г)).

Таблица 1. Зависимость относительной энергии образования изомеров от числа трифениленовых фрагментов

Число трифениленовых фрагментов в молекуле	Молекулы $C_{60}(CF_3)_{12-16}$ и их относительная энергия образования, кДж/моль		
2	S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ -I (0.0)	–	–
1	$C_{60}(CF_3)_{12}$ -V (18.8) $C_{60}(CF_3)_{12}$ -VI (19.9)	$C_{60}(CF_3)_{14}$ -I (0.0) $C_{60}(CF_3)_{14}$ -II (2.2) $C_{60}(CF_3)_{14}$ -III (0.4) $C_{60}(CF_3)_{14}$ -IV (13.0)	$C_{60}(CF_3)_{16}$ -II (10.3) $C_{60}(CF_3)_{16}$ -III (4.1) $C_{60}(CF_3)_{16}$ -VI (2.2)
0	$C_{60}(CF_3)_{12}$ -II (39.8) $C_{60}(CF_3)_{12}$ -III (32.6) $C_{60}(CF_3)_{12}$ -IV (45.8)	–	$C_{60}(CF_3)_{16}$ -I (16.0) $C_{60}(CF_3)_{16}$ -IV (28.5)

Среди структурно исследованных к настоящему времени соединений состава $C_{60}(CF_3)_{12}$, $C_{60}(CF_3)_{14}$, $C_{60}(CF_3)_{16}$ и $C_{60}(CF_3)_{18}$, полученных высокотемпературным синтезом в запаянных ампулах, выявляются генетические связи. Так, изомер $C_{60}(CF_3)_{14}$ -III является структурным предшественником экспериментально обнаруженных изомеров $C_{60}(CF_3)_{16}$ -II и $C_{60}(CF_3)_{16}$ -VI. При прямом (т.е. не сопровождающемся перегруппировками) присоединении

двух групп CF_3 к изомеру $S_6\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{-I}$ образуется изомер $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{14}\text{-II}$, а из него присоединением еще двух групп – изомер $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{16}\text{-IV}$. Три представленных на Рис. 11 изомера являются продуктами взаимодействия при 360°C , из чего можно заключить, что при сравнительно низких температурах осуществляются процессы прямого присоединения.

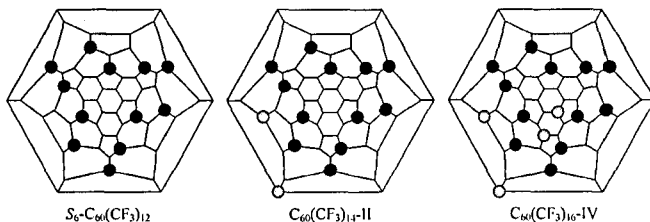


Рис. 11. Схема последовательного присоединения трифторметильных групп к изомеру $S_6\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$. Места присоединения аддендов показаны серыми кружками.

Следует отметить, что в ходе реакции трифторметилирования наряду с непосредственным присоединением к фуллереновому каркасу могут происходить и перегруппировки присоединенных аддендов. Путем перегруппировок трех и присоединения двух групп CF_3 из изомера $S_6\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ может быть получен изомер $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{14}\text{-I}$. Путем присоединения двух и перемещения одной CF_3 группы из $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{-V}$, вероятно образуется $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{14}\text{-III}$. Сходство в расположении большинства групп CF_3 и наличие трифениленовых и бензoidных фрагментов в молекулах $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{14}\text{-I}$, -II и -VI позволяет рассматривать их в качестве возможных предшественников изомеров $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{16}\text{-II}$ и -III. Анализ показал, что у изомера $\text{C}_{3v}\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)_{18}\text{-II}$ нет «прямых» предшественников с низкой энергией образования, но с учетом возможности перегруппировок наиболее вероятным кандидатом можно считать выделенный изомер $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{16}\text{-V}$.

Выводы

1. Исследовано взаимодействие фуллерена C_{60} с трифторметилиодидом, CF_3I , в запаянных ампулах в широком интервале температур (50–420 °С) и давлений (6–40 атм). Проведены синтезы в присутствии металлической меди, с добавками других фуллеренов, а также при воздействии УФ излучения.
2. Выделено в чистом виде более 40 соединений, в том числе, $C_{60}(CF_3)_n$, $n = 2-18$, $C_{70/74/78/82}(CF_3)_{12}$. Разделение смесей и выделение индивидуальных изомеров проведено методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с контролем состава с помощью масс-спектрометрии (МАЛДИ).
3. Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов с использованием синхротронного излучения установлено молекулярное строение одиннадцати новых соединений: $C_{60}(CF_3)_{12}$ (три изомера), $C_{60}(CF_3)_{14}$ (четыре изомера), $C_{60}(CF_3)_{16}$ (три изомера) и $C_{60}(CF_3)_{18}$ (один изомер). Обнаружена новая кристаллическая модификация изомера $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$, получаемого с высокой селективностью.
4. На основании полученных структурных данных для изомеров высших трифторметильных производных $C_{60}(CF_3)_{12-18}$ предложены возможные пути последовательного присоединения групп CF_3 в процессе высокотемпературного синтеза.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях¹⁵

1. Самохвалова Н.А., Хаврель П.А., Горюнков А.А., Иоффе И.Н., Карнацевич В.Л., Сидоров Л.Н., Кемниц Э., Троянов С.И. Новые изомеры трифторметилированного фуллерена: $C_{60}(CF_3)_{12}$ и $C_{60}(CF_3)_{14}$ // Изв. АН. сер. хим. – 2008. – № 12. – С. 2475-2483.
2. Марков В.Ю., Самохвалова Н.А., Самохвалов П.С., Иоутси В.А., Хаврель П.А., Овчинникова Н.С., Сидоров Л.Н. Масс-спектрометрия МАЛДИ и многосферные фуллереновые циклоаддукты // Масс-спектрометрия. – 2010. – № 7. – С. 21-28.
3. Omelyanyuk N.A., Goryunkov A.A., Tamm N.B., Avdoshenko S.M., Ioffe I.N., Sidorov L.N., Kemnitz E., Troyanov S.I. New trifluoromethylated derivatives of [60] fullerene, $C_{60}(CF_3)_n$, $n = 12$ and 14 . // Chem. Commun. – 2007. – P. 4794-4796.
4. Samokhvalova N.A. Khavrel P.A., Markov V. Yu., Samokhvalov P.S., Gogyunkov A.A., Kemnitz E., Sidorov L.N., Troyanov S.I. Isolation and structural characterization of the most stable, highly symmetric isomer of $C_{60}(CF_3)_{18}$ // Eur. J. Org. Chem. – 2009. – P. 2935-2938.
5. Vorobiev A.Kh., Markov V.Yu., Samokhvalova N.A., Samokhvalov P.S., Troyanov S.I., Sidorov L.N. Stable trifluoromethylated fullerene radicals $C_{60}(CF_3)_{15}$ and $C_{60}(CF_3)_{17}$ // Mendeleev Comm. – 2010. – V. 20. – P. 7-9.
6. Омелянюк Н.А. Кинетически и термодинамически стабильные изомеры $C_{60}(CF_3)_n$, $n = 8-16$ // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов 2007»–ХИМИЯ, Москва, 2007. 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). Web-стр. в сети Интернет
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2007/23/Chemistry/omelyanyuk_na.doc.pdf
7. Омелянюк Н.А., Дорожкин Е.И., Троянов С.И. Применение масс-спектрометрии МАЛДИ для анализа смесей CF_3 -производных фуллерена C_{60} // 3-я Международная конференция-школа «Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии», Звенигород, 2007. С. 198-199.
8. Omelyanyuk N.A., Dorozhkin E.I., Sidorov L.N., Troyanov S.I. Molecular transformations in higher trifluoromethylated [60]fullerenes // 8th Biennial International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters», St. Petersburg 2007, P. 126.
9. Samokhvalova N.A., Khavrel P.A., Troyanov S.I. New CF_3 derivatives of [60]fullerene // 9th Biennial International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters», St. Petersburg 2009. P. 150.

¹⁵ Омелянюк – девичья фамилия Н.А. Самохваловой.

Заказ № 165-и/11/2010 Подписано в печать 15.11.2010 Тираж 100 экз. Усл. п.л. 1



ООО "Цифровичок", тел. (495) 649-83-30
www.cfr.ru ; e-mail: info@cfr.ru