

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.26 + 548.736

Посвящается памяти Н.В. Белова

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ И МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ
ТРИФТОРМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{76} И C_{82}

© 2011 г. М. А. Ланских, Ю. М. Белова, Н. Б. Тамм, К. Чанг*, Э. Кемниц*, С. И. Троянов

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Россия

*Берлинский университет им. Гумбольдта, Германия

E-mail: stroyano@thermo.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 12.04.2011 г.

Трифторметильные производные C_{76} и C_{82} получены взаимодействием смеси высших фуллеренов с трифторметилюдиодом с последующим разделением методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Кристаллические и молекулярные структуры $C_{76}(CF_3)_{16}$ (два изомера) и кристалло-сольватов $C_{76}(CF_3)_{18}$, $C_{82}(CF_3)_{16}$ и $C_{82}(CF_3)_{18}$ определены с помощью рентгеноструктурного анализа монокристаллов с использованием синхротронного излучения. Обсуждены мотивы присоединения групп CF_3 в молекулах $C_{76}(CF_3)_{14-18}$ и $C_{82}(CF_3)_{16-18}$.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, фуллерены, образующиеся при электродуговом испарении графита, подчиняются правилу изолированных пентагонов (Isolated Pentagon Rule, IPR) [1]. В отличие от наиболее известных C_{60} и C_{70} для высших фуллеренов с числом атомов более 74 могут существовать несколько IPR изомеров с различным строением углеродного каркаса. Например, для фуллеренов C_{76} , C_{82} , C_{84} и C_{86} возможно существование соответственно 2, 9, 24 и 19 IPR-изомеров. Исследование высших фуллеренов затруднено из-за небольших доступных количеств высших фуллеренов, а также в связи с трудностями выделения индивидуальных фуллеренов из смесей. Для разделения фуллеренов часто используется высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) [2]. Во многих случаях, особенно для тяжелых фуллеренов с большим числом присутствующих изомеров, этот метод не является достаточно эффективным.

Сведения о строении фуллеренов можно также получить путем их функционализации с последующим разделением и установлением строения производных прямым методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов [3]. Например, строение нескольких изомеров фуллерена C_{84} определено для их металлизированных или перфторалкильных производных [4–6]. При этом помимо строения углеродного каркаса получают информацию о реакционной способности высших фуллеренов и мотивах присоединения тех или иных аддендов. Особенностью высших фуллеренов C_{76} и C_{82} является то, что при экстрагировании из фуллереновой сажи каждый из них присутствует

в виде только одного IPR-изомера: D_2-C_{76} (1) [7] и C_2-C_{82} (3) [8], где в скобках указан номер изомера по классификации, принятой в [1]. Дополнительное подтверждение связности углеродного каркаса C_{76} (1) получено в результате рентгеноструктурного исследования его производных. Определено молекулярное строение хлоридов – $C_{76}Cl_{18}$ [9] и $C_{76}Cl_{32}$ [10] – и трифторметильных производных состава $C_{76}(CF_3)_{14-18}$ [11]. Связность углеродного каркаса для фуллерена C_{82} (3) подтверждена при кристаллографическом исследовании его трифторметильных производных – $C_{82}(CF_3)_{12}$ и $C_{82}(CF_3)_{18}$ [12].

В настоящей работе представлены данные о кристаллическом и молекулярном строении $C_{76}(CF_3)_{16}$, $C_{76}(CF_3)_{18}$, $C_{82}(CF_3)_{16}$ и $C_{82}(CF_3)_{18}$, являющихся соответственно трифторметильными производными фуллеренов D_2-C_{76} (изомер 1) и C_2-C_{82} (изомер 3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Трифторметильные производные фуллеренов синтезировали взаимодействием в ампулах при 400–420°C смеси высших фуллеренов $C_{76}-C_{90}$ (MER Corp.) с трифторметилюдиодом CF_3I . Методика синтеза трифторметильных производных фуллеренов более подробно описана в [13]. Реакционный продукт, содержащий трифторметильные производные высших фуллеренов, растворяли в гексане и проводили хроматографическое разделение методом ВЭЖХ (Cosmosil Buckyprep 10 × 250 мм, элюент – гексан, 4.6 мл мин⁻¹). Анализ полученных фракций осуществляли масс-

Кристаллографические данные, параметры съемки и уточнения структур

| Параметр | Соединение | | | | | | |
|--|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--|
| | $C_{76}(CF_3)_{16}-II$ | $C_{76}(CF_3)_{16}-III$ | $C_{76}(CF_3)_{18}-I^a$ | $C_{82}(CF_3)_{16}-I$ и $-II^b$ | $C_{82}(CF_3)_{16}-I$ и $-II^c$ | $C_{82}(CF_3)_{18}-I$ и $-II^d$ | |
| <i>M</i> | 2016.92 | 2016.92 | 2222.85 | 2160.29 | 2440.07 | 2280.08 | |
| <i>T</i> , К | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| Пр. гр.; <i>Z</i> | $P\bar{1}; 2$ | $P\bar{1}; 2$ | $P\bar{1}; 2$ | $P2_1/c; 4$ | $P2_1/m; 2$ | $P\bar{1}; 2$ | |
| <i>a</i> , Å | 13.9166(3) | 12.031(1) | 14.585(1) | 13.100(1) | 14.520(1) | 13.997(1) | |
| <i>b</i> , Å | 14.8358(3) | 12.920(1) | 14.805(1) | 19.235(1) | 22.494(2) | 14.687(1) | |
| <i>c</i> , Å | 17.9953(3) | 23.167(2) | 17.661(1) | 29.087(1) | 14.734(1) | 19.647(1) | |
| α , град | 97.528(1) | 83.005(1) | 84.592(5) | 90 | 90 | 95.602(5) | |
| β , град | 92.443(1) | 76.086(1) | 76.371(6) | 91.921(5) | 101.608(5) | 91.603(5) | |
| γ , град | 116.534(1) | 67.971(1) | 79.923(8) | 90 | 90 | 112.059(5) | |
| <i>V</i> , Å ³ | 3273.9(1) | 3238.2(5) | 3643.4(4) | 7325.2(7) | 4712.6(6) | 3716.2(4) | |
| <i>D_x</i> , г/см ³ | 2.046 | 2.069 | 2.026 | 1.959 | 1.713 | 2.038 | |
| Размеры крист., мм | $0.04 \times 0.03 \times 0.01$ | $0.02 \times 0.01 \times 0.01$ | $0.04 \times 0.03 \times 0.01$ | $0.03 \times 0.01 \times 0.01$ | $0.03 \times 0.03 \times 0.03$ | $0.03 \times 0.02 \times 0.01$ | |
| θ_{max} , град | 36.8 | 36.9 | 36.8 | 37.0 | 36.8 | 36.9 | |
| Число рефлексов изм./независим. с $I > 2\sigma(I)$ | 44233/10549 | 30579/6121 | 47649/8203 | 102415/13002 | 41645/7270 | 50968/6543 | |
| Число рефлексов/параметров в МНК | 11860/1287 | 11729/1289 | 13439/1467 | 14767/1431 | 9640/1036 | 13457/1545 | |
| R_1/wR_2 | 0.053/0.138 | 0.075/0.192 | 0.067/0.155 | 0.058/0.136 | 0.109/0.282 | 0.078/0.226 | |
| $\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, э/Å ³ | 0.73/−0.52 | 0.51/−0.47 | 0.71/−0.59 | 0.71/−0.87 | 0.74/−0.56 | 0.43/−0.40 | |

Примечание. *a* – кристаллосольват с $0.74 C_6H_5(SH_3)$; *b* – кристаллосольват с $0.83 C_6H_4$; *c* – кристаллосольват с $3.8 C_7H_8$; *d* – кристаллосольват с $0.5 p-C_6H_4(SH_3)_2$

спектрометрически (МАЛДИ, матрица DСТВ). Несколько фракций с временами элюирования от 4 до 15 мин, выделенные при скорости 4.6 мл мин⁻¹, содержали производные фуллерена C₇₆ и C₈₂ с 12-18 присоединенными трифторметильными группами. При медленном испарении гексановых фракций со временем элюирования 5.1 и 12.1 мин образовались мелкие монокристаллы C₇₆(CF₃)₁₆-II и -III, а из фракции, элюированной при 4.2 мин, кристаллы C₇₆(CF₃)₁₈ · 0.74 C₆H₅(CH₃) получены после перекристаллизации из толуола. Из фракции со временем элюирования 5.4 мин образовались кристаллы C₈₂(CF₃)₁₆ · 0.83C₆H₁₄, а кристаллосольват C₈₂(CF₃)₁₆ · 3.8C₇H₈ был получен путем перекристаллизации из толуола. Для фракции, элюированной при 4.4 мин, кристаллы C₈₂(CF₃)₁₈ · 0.5C₆H₄(CH₃)₂ удалось получить перекристаллизацией из *para*-ксилола.

Сбор дифракционных данных для полученных кристаллов осуществляли при 100 К с использованием синхротронного излучения на пучке BL 14.2 (PSF, Free University Berlin, BESSY, Германия) с CCD-детектором (MAR225, Bruker). Поправки на поглощение в кристаллах не вводили. Структуры решены с помощью программ SHELXS или SHELXD и уточнены с использованием программы SHELXL в анизотропном приближении для неводородных атомов [14]. Атомы водорода упорядоченных сольватных молекул включены в уточнение в геометрически рассчитанных позициях. Кристаллографические данные наряду с деталями сбора данных и уточнения структур C₇₆(CF₃)₁₆₋₁₈ и C₈₂(CF₃)₁₆₋₁₈ приведены в таблице. Полные кристаллографические данные для шести структур депонированы в Кембриджском структурном банке (CCDC № 821346-821351).

В кристаллических структурах C₇₆(CF₃)₁₆ присутствуют асимметричные молекулы с упорядоченными углеродным каркасом и большинством групп CF₃. В молекулах изомеров C₇₆(CF₃)₁₆-II (обозначение 76-16-II) и C₇₆(CF₃)₁₆-III (обозначение 76-16-III) соответственно две и одна группы CF₃ разупорядочены за счет поворота вокруг осей C-CF₃ с заселенностями основной конформации в интервале 0.83-0.91.

Особенностью кристаллической структуры C₈₂(CF₃)₁₆ · 0.83C₆H₁₄ (обозначение 82-16-I и 82-16-II) является присутствие формального разупорядочения каркаса в виде двух пар пересекающихся связей C-C в виде крестов. Анализ этого типа разупорядочения дан в разделе обсуждения результатов. Кроме того, одна из групп CF₃ ориентационно разупорядочена по двум положениям вокруг оси C-CF₃.

В кристаллической структуре C₈₂(CF₃)₁₆ · 3.8C₇H₈ наблюдается более сложный характер

разупорядочения. Кристаллографически независимой является половина молекулы C₈₂(CF₃)₁₆-I, в которой два атома углеродного каркаса разупорядочены по четырем позициям с половинной заселенностью, попарно образуя крест из двух взаимно перпендикулярных связей C-C. Зеркальная симметрия полной молекулы обуславливает наличие двух крестов, т.е. формальное разупорядочение двух пар связей C-C. Кроме того, половинную заселенность имеют две из девяти независимых групп CF₃, присоединенных к фуллереновому каркасу C₈₂. В области этих двух групп локализованы молекулы растворителя — толуола, также имеющие частичную заселенность. Обнаружено также ориентационное разупорядочение нескольких групп CF₃ относительно осей C-CF₃. Дополнительные (упорядоченные и разупорядоченные) молекулы толуола присутствуют также в пустотах упаковки фуллереновых молекул. Анализ связности углеродного каркаса C₈₂ и мотивов присоединения аддендов в молекулах C₈₂(CF₃)₁₆ и C₈₂(CF₃)₁₈ представлены в следующем разделе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Масс-спектрометрический анализ МАЛДИ продуктов трифторметилирования смеси высших фуллеренов установил присутствие нескольких соединений состава C₇₆(CF₃)_n и C₈₂(CF₃)_n с числом групп CF₃ от 12 до 18. Следует иметь в виду, что при данном числе присоединенных групп возможно присутствие многочисленных изомеров за счет различия мотивов присоединения. В данной работе рентгеноструктурное исследование удалось выполнить для двух изомеров C₇₆(CF₃)₁₆ (76-16-II и 76-16-III) и одного изомера C₇₆(CF₃)₁₈ в виде кристаллосольвата с толуолом, являющихся производными фуллерена D₂-C₇₆ (изомер I). Строение молекул 76-16-II и 76-16-III показано на рис. 1. Молекулярное строение изомера 76-16-I, а также C₇₆(CF₃)₁₄ (76-14-I) и двух изомеров C₇₆(CF₃)₁₈ (76-18-I и 76-18-II) было установлено в [12]. Изомер C₇₆(CF₃)₁₈, изученный в настоящей работе, оказался идентичным изомеру 76-18-I [12], но кристаллическая упаковка несколько отличается из-за присутствия различных сольватных молекул — толуола и гексана [12].

На основании сходства и различия в мотивах присоединения групп CF₃ четыре исследованные ранее изомера C₇₆(CF₃)₁₄₋₁₈ отнесены к двум группам. Принадлежность двух новых изомеров C₇₆(CF₃)₁₆ к одной из двух групп можно обосновать путем рассмотрения мотивов присоединения групп CF₃ к каркасу C₇₆. Сравнение мотивов удобно проводить с использованием диаграмм Шлегеля — двумерных схематических проекций фуллеренового каркаса (графов) с обозначенными

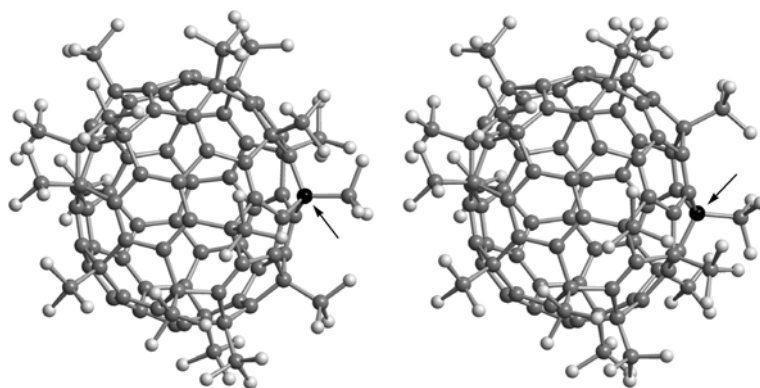


Рис. 1. Молекулярное строение $C_{76}(CF_3)_{16}$ -II (слева) и $C_{76}(CF_3)_{16}$ -III. В каждом случае проекция дана вдоль короткой оси каркаса C_{76} . sp^3 -ТНЖ атомы углерода выделены черным цветом и указаны стрелками.

ми на них места присоединения аддендов. На рис. 2 показаны диаграммы Шлегеля для шести молекул $C_{76}(CF_3)_{14-18}$, молекулярное строение которых установлено с помощью РСА. Помимо диаграмм Шлегеля однозначное обозначение мотивов присоединения дается цифровыми кодами на основании правил IUPAC [15]; для изомеров $C_{76}(CF_3)_{14-18}$ такие обозначения приведены в [16].

На основании сходства мотивов присоединения групп CF_3 к каркасу C_{76} можно заключить, что изомеры 76-14-I, 76-16-II, 76-16-III и 76-18-II относятся к одной группе, а изомеры 76-16-I и 76-18-I – к другой. Действительно, изомер 76-14-I имеет по 10 общих позиций присоединения с изомерами 76-16-III и 76-18-II и 13 общих позиций с изомером 76-16-II. В то же время изомер 76-16-II имеет 12 и 11 общих позиций соответственно с изомерами 76-16-III и 76-18-II, тогда как наибольшее сходство обнаруживается между изомерами 76-16-III и 76-18-II (15 общих позиций). По-видимому, сходство мотивов присоединения отражает “генетические” связи между изомерами, т.е. образование одних изомеров из других при последовательном присоединении групп к каркасу C_{76} в процессе синтеза. Число необходимых при этом перемещений групп на каркасе является минимальным.

Интересной особенностью строения изомеров этой группы является наличие присоединений к атомам углерода, общим для трех гексагонов (ТНЖ, triple hexagon junction), которые в целом являются энергетически менее выгодными из-за возникновения дополнительных стерических напряжений (sp^3 -ТНЖ). В то время как в молекулах 76-14-I, 76-16-II и -III имеется по одному такому присоединению, в молекуле 76-18-II их два (рис. 2). По-видимому, присутствие sp^3 -ТНЖ становится возможным в стерически перегруженных молекулах с большим (более 12) числом присоединенных групп CF_3 , где, кроме того, осуществляется частичная энергетическая компенсация за

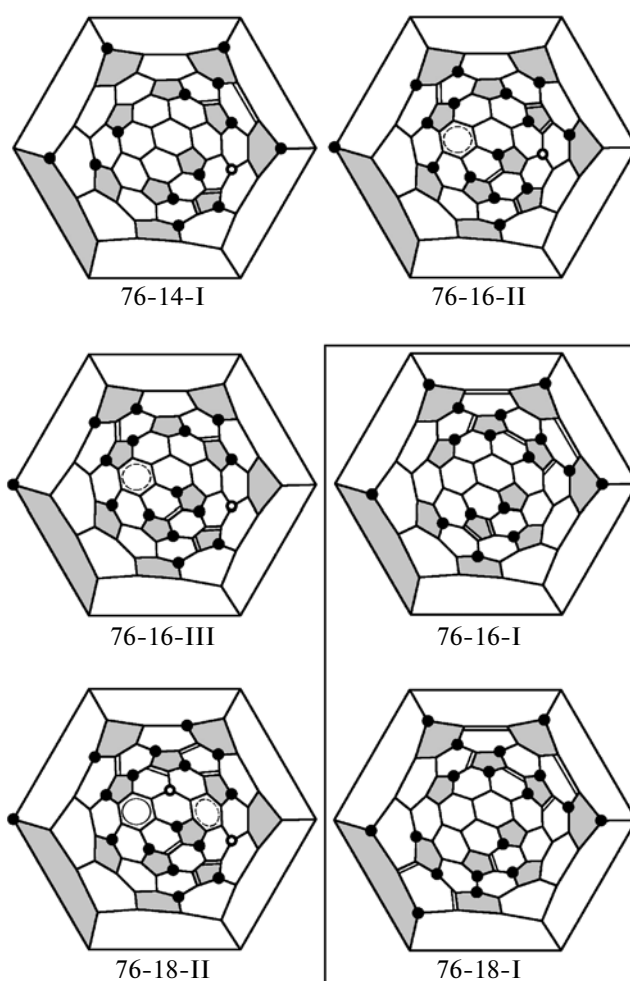


Рис. 2. Диаграммы Шлегеля молекул $C_{76}(CF_3)_{14-18}$. Места присоединения групп CF_3 в позициях пентагон-гексагон-гексагон обозначены сплошными черными кружками, а в позиции гексагон-гексагон-гексагон (ТНЖ) – полыми. Пентагоны углеродного каркаса выделены серым цветом. Показано также положение изолированных двойных связей и ароматических бензоидных циклов. Диаграммы, относящиеся к двум семействам трифторметильных производных, показаны в различных полях.

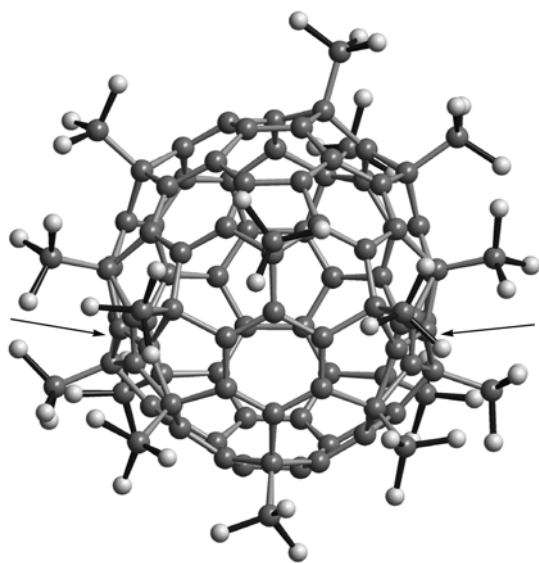


Рис. 3. Суперпозиция молекул $C_{82}(CF_3)_{16}$ -I и $C_{82}(CF_3)_{16}$ -II в кристаллической структуре $C_{82}(CF_3)_{16} \cdot 0.83C_6H_{14}$. Стрелками показаны места неполного соответствия перекрывающихся молекул, приводящее к появлению «крестов» из двух пересекающихся связей. Направление проекции соответствует диаграммам Шлегеля на рис. 4.

счет образования изолированных ароматических систем (бензоидный цикл в 76-18-II) или изолированных двойных связей на фуллереновом каркасе.

Гораздо меньше сходство с рассмотренными выше изомерами имеют структуры изомеров другой группы – 76-16-I и 76-18-I. Например, изомеры 76-18-I и 76-18-II имеют лишь пять общих позиций присоединения. Изомеры 76-16-I и 76-18-I обладают большим сходством друг с другом из-за наличия 14-ти общих позиций групп CF_3 , что указывает на возможную “генетическую” связь между ними при синтезе (рис. 2). В структурах этих двух молекул отсутствуют присоединения в позиции ТНЖ, а в 76-18-I имеется пара групп CF_3 , присоединенных в *орто*-положение, что является энергетически невыгодным. Расчет относительных энергий образования для трех изомеров $C_{76}(CF_3)_{16}$ методом функционала плотности показал, что несколько более устойчивым является изомер I (0.0 кДж mol^{-1}), тогда как изомеры II и III энергетически менее выгодны (соответственно 10.2 и 13.7 кДж mol^{-1}). Возможно, это небольшое различие в устойчивости связано с наличием в изомерах II и III групп CF_3 , присоединенных в ТНЖ позиции углеродного каркаса.

Для системы $C_{82}-CF_3$, где ранее имелись данные о строении производных изомера C_{82} -3 – $C_{82}(3)(CF_3)_{12}$ и $C_{82}(3)(CF_3)_{18}$ [12], в настоящей работе получены сведения о строении новых соеди-

нений – $C_{82}(3)(CF_3)_{16}$ в виде сольватов с гексаном и толуолом. Поскольку, как оказалось, в обеих структурах присутствует одинаковая комбинация двух изомеров $C_{82}(3)(CF_3)_{16}$, интерпретацию присутствующего формального разупорядочения более удобно провести на более простом примере сольвата с гексаном.

Наличие двух пар пересекающихся связей С–С на каркасе указывает на суперпозицию двух молекул $C_{82}(CF_3)_{16}$, имеющих сходное строение (рис. 3). Сначала необходимо определить, каркас какого изомера фуллерена C_{82} присутствует в структуре. Для этого в каждой паре пересекающихся связей удаляли одну из связей (всего четыре варианта), получая при этом каркас C_{82} того или иного строения. Оказалось, что “симметричное” удаление пары связей (относительно вертикальной линии на рис. 3) приводит к каркасам изомеров C_{82} -2 и C_{82} -4, тогда как оба “асимметричных” удаления дают каркас изомера C_{82} -3. Анализ данных [8, 17, 18], а также проведенное ранее структурное исследование производных $C_{82}(CF_3)_{12}$ и $C_{82}(CF_3)_{18}$ [12] показывают, что для фуллерена C_{82} из девяти возможных IPR-изомеров экспериментально пока обнаружен только изомер 3. Теоретический расчет энергий образования IPR-изомеров однозначно выявляет большую устойчивость изомера C_{82} -3 по сравнению с остальными [19–22]. С учетом этих данных следует считать наиболее вероятным, что исследуемая структура $C_{82}(CF_3)_{16}$ содержит трифторметильные производные изомера C_{82} -3.

Несмотря на то что оба асимметричных варианта удаления связей из “крестов” приводят к производным одного и того же изомера C_{82} -3, мотивы присоединения в них оказываются различными. Таким образом, в данной структуре осуществляется статистическая суперпозиция двух молекул $C_{82}(CF_3)_{16}$ близкого строения, различающихся положением лишь двух групп. Сама возможность суперпозиции обусловлена тем обстоятельством, что среди четырех вариантов – двух энантиомеров двух различных изомеров $C_{82}(CF_3)_{16}$ -I и -II, находятся пары с полностью идентичным взаимным расположением присоединенных групп CF_3 . Такое сходство внешней формы молекул и приводит к “ошибкам” при упаковке, т.е. статистическому замещению одной молекулы другой, несмотря на неполное совпадение расположения связей С–С на каркасе C_{82} -3. Эта ситуация иллюстрируется на рис. 4 сопоставлением диаграмм Шлегеля для молекул 82-16-I и 82-16-II. При идентичном расположении групп CF_3 (черные кружки) две изолированные двойные связи на каркасе оказываются ориентированными по-разному, т.е. соответствуют различной ориентации углеродных каркасов. Анализ

структурных соотношений в кристаллической структуре толуольного сольвата $C_{82}(CF_3)_{16}$ позволяет сделать вывод о суперпозиции тех же двух изомерных молекул, сопровождающейся дополнительной суперпозицией их энантиомеров.

Ранее сходная ситуация с суперпозицией двух молекул была обнаружена в кристаллической структуре толуольного сольвата $C_{82}(3)(CF_3)_{18}$, причем различие в мотивах присоединения касалось положения трех групп CF_3 [12]. В настоящей работе определено строение сольвата $C_{82}(CF_3)_{18}$ с пара-ксилолом, но характер суперпозиции двух изомерных молекул остался прежним. Анализ возможных вариантов для двух пар пересекающихся связей С–С на каркасе также приводит к выводу о присутствии производного фуллерена C_{82} -3. В структуре сольвата с ксилолом осуществляется суперпозиция двух изомерных молекул – $C_{82}(CF_3)_{18}$ -I и -II, как и в случае сольвата с толуолом [12]. Мотивы присоединения молекул 82-18-I и 82-18-II отличаются друг от друга положением присоединения трех групп CF_3 . Суперпозиция обусловлена существованием ориентаций молекул, характеризующихся аналогичным расположением всех групп, в то время как углеродные каркасы совпадают по положению 78 атомов из 82. Различие в положении четырех атомов С выражается в различной ориентации двух пар связей С–С (рис. 4).

Цифровые коды IUPAC для изомеров 82-16-I, 82-16-II, 82-18-I и 82-18-II приведены в [23]. Сравнительный анализ мотивов присоединения в молекулах выявляет их близкое структурное сходство. Помимо сходства в пределах пар изомеров 82-16-I и 82-16-II (14 общих позиций присоединения), а также 82-18-I и 82-18-II (15 общих позиций), приводящего к образованию в каждом случае смешанных кристаллов, имеется существенное сходство в парах 82-16-I – 82-18-I и 82-16-II – 82-18-II, выражающееся в наличии 15 общих позиций присоединения. Поэтому можно считать, что изомеры с 16 присоединенными группами CF_3 являются структурными предшественниками при синтезе соответствующих изомеров с 18 группами. Расчет относительных энергий образования изомеров методом функционала плотности показал, что изомер 82-16-II устойчивее изомера 82-16-I на 11.6 кДж мол⁻¹, тогда как изомеры 82-18-I и -II имеют практически одинаковую устойчивость (в пределах 1.0 кДж мол⁻¹). По-видимому, близостью энергий образования изомеров можно объяснить их одновременное присутствие в смеси производных C_{82} , образующихся при высокотемпературном трифторметилировании.

Остается рассмотреть вопрос о том, почему для кристаллов трифторметильных производных $C_{82}(CF_3)_{16}$ и $C_{82}(CF_3)_{18}$ сокристаллизация двух

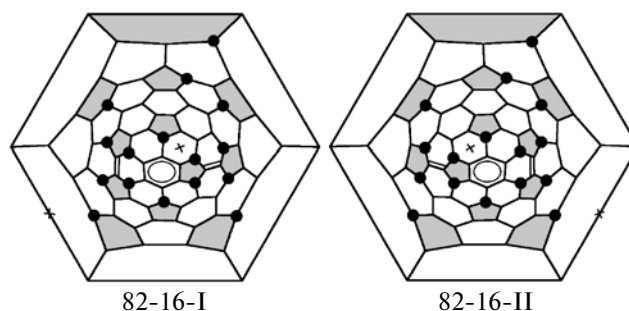


Рис. 4. Диаграммы Шлегеля молекул $C_{82}(CF_3)_{16}$ -I (82-16-I) и $C_{82}(CF_3)_{16}$ -II (82-16-II), иллюстрирующие одинаковое взаимное расположение присоединенных групп CF_3 (черные кружки), но различную ориентацию изолированных двойных связей. Пентагоны выделены серым цветом. Знаками “x” отмечены выходы осей симметрии C_2 углеродных каркасов.

изомеров является характерной, тогда как для производных C_{76} это явление не наблюдается. По-видимому, близкое соответствие внешней формы двух изомерных молекул $C_{82}(CF_3)_{16}$ (или $C_{82}(CF_3)_{18}$) с почти сферическим каркасом, каким является изомер C_{82} -3, и есть основное условие сокристаллизации. При этом выполняется и дополнительная предпосылка, состоящая в том, что из-за близости строения пар изомеров они оказываются в смеси в одной и той же хроматографической фракции в процессе разделения трифторметильных производных методом ВЭЖХ. В противоположность этому каркас фуллерена D_2 - C_{76} имеет форму сильно сплюснутого эллипсоида [7]. Поэтому изменения ориентации различных изомеров $C_{76}(CF_3)_n$ не могут привести к близкому совпадению их внешней формы, так что основное условие для сокристаллизации различных изомеров не выполняется.

Таким образом, настоящее исследование вносит существенный вклад в развитие химии высших фуллеренов. Проведенные синтез, разделение и определение кристаллического и молекулярного строения нескольких трифторметильных новых производных C_{76} -1 и C_{82} -3 позволили установить богатство их изомерии и интересные особенности кристаллохимии. Сложный случай суперпозиции молекул двух изомеров $C_{82}(CF_3)_{16}$ в кристалле объяснен сходством в расположении присоединенных групп CF_3 , определяющим внешнюю форму молекул.

Авторы выражают благодарность А.А. Горюнову и И.Н. Иоффе за проведение теоретических расчетов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке немецкого научно-исследовательского общества (ННИО, Ке 489/26-2) и российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 09-03-00433 и 09-03-91337).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fowler P.W., Manolopoulos D.E. // An Atlas of Fullerenes, Dover, Mineola, New York, 2006.
2. Wakabayashi T., Kikuchi K., Suzuki S. et al. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 3090.
3. Тамм Н.Б., Сидоров Л.Н., Троянов С.И. // Вестн. МГУ. Сер. хим. 2009. Т. 50. С. 411.
4. Balch A.L., Ginwalla A.S., Lee J.W. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 2227.
5. Kareev I.E., Kuvyuchko I.V., Shustova N.B. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 6204.
6. Tamm N.B., Sidorov L.N., Kemnitz E., Troyanov S.I. // Chem.-Eur. J. 2009. V. 15. P. 10486.
7. Ettl R., Chao I., Diederich F., Whetten R.L. // Nature. 1991. V. 353. P. 149.
8. Zalibera M., Popov A.A., Kalbac M. et al. // Chem. Eur. J. 2008. V. 14. P. 9960.
9. Simeonov K.S., Amsharov K.Yu., Jansen M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 8419.
10. Liang H., Tan Y.-Z., Zhou T. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 3089.
11. Tamm N.B., Troyanov S.I. // Mendeleev Commun. 2010. V. 20. P. 229.
12. Троянов С.И., Тамм Н.Б. // Кристаллография. 2010. Т. 55. С. 468.
13. Ignat'eva D.V., Goryunkov A.A., Tamm N.B. et al. // Chem. Commun. 2006. P. 1778.
14. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
15. Cozzi F., Powell W.H., Thilgen C. // Pure Appl. Chem. 2005. V. 77. P. 843.
16. Обозначения изомеров $C_{76}(CF_3)_{14-18}$ по правилам ИЮПАК:
76.-14-I: 5,20,28,34,37,44,47,51,53,56,58,60,68,71—
 $C_{76}(CF_3)_{14}$
76.-16-I:
6,9,23,25,30,33,38,41,47,50,52,59,61,63,68,70—
 $C_{76}(CF_3)_{16}$
76.-16-II:
5,20,28,34,37,41,44,47,51,53,56,58,60,63,68,71—
 $C_{76}(CF_3)_{16}$
76.-16-III:
5,20,28,30,32,35,37,41,44,47,51,54,60,63,68,71—
 $C_{76}(CF_3)_{16}$
76.-18-I:
6,9,14,23,25,30,33,36,38,39,41,47,50,52,57,63,68,70—
 $C_{76}(CF_3)_{18}$
76.-18-II:
3,6,9,14,17,23,26,30,33,37,40,42,45,47,49,57,60,72—
 $C_{76}(CF_3)_{18}$
17. Kikuchi K., Nakahara N., Wakabayashi T. et al. // Nature 1992. V. 357. P. 142.
18. Fujitsuka M., Watanabe A., Ito O. et al. // J. Phys. Chem. B 1999. V. 103. P. 9519.
19. Sun G., Kertesz M. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 5468.
20. Nagase S., Kobayashi K., Kato T., Achiba Y. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 201. P. 475.
21. Wang X.Q., Wang C.Z., Zhang B.L., Ho K.M. // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 217. P. 199.
22. Orlandi G., Zerbetto F., Fowler P.W. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 13575.
23. Обозначения изомеров $C_{82}(CF_3)_{16-18}$ по правилам ИЮПАК:
82.-16-I:
2,5,11,14,19,26,28,32,36,39,42,45,50,55,63,78—
 $C_{82}(CF_3)_{16}$
82.-16-II:
2,5,11,14,19,28,32,36,39,42,45,47,55,63,69,78—
 $C_{82}(CF_3)_{16}$
82.-18-I:
2,5,11,14,19,24,28,32,36,39,42,45,48,50,55,63,68,78—
 $C_{82}(CF_3)_{18}$
82.-18-II:
2,5,11,14,19,25,28,32,36,39,42,45,48,51,55,63,69,78—
 $C_{82}(CF_3)_{18}$