

УДК 546.26+548.736

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ВЫСШИХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Н.Б. Тамм, Л.Н. Сидоров, С.И. Троянов

(кафедра физической химии; e-mail: stroyano@thermo.chem.msu.ru)

Галогенирование смесей высших фуллеренов или их перфторалкилирование с $R^F I$ с последующим разделением R^F производных методом ВЭЖХ и определением кристаллической структуры методом рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения позволили определить строение углеродных клеток фуллеренов от C_{76} до C_{96} , а также получить сведения об их химической активности в реакциях радикального присоединения. Полученные данные сопоставлены с теоретическими предсказаниями для высших фуллеренов. Рассмотрены мотивы присоединения аддендов к каркасам высших фуллеренов. Обнаружено скелетное превращение каркаса D_2-C_{76} при его хлорировании.

Ключевые слова: высшие фуллерены, перфторалкилирование, галогениды, рентгеноструктурный анализ.

1. Введение

В отличие от графита и алмаза фуллерены представляют собой молекулярную форму углерода. Как известно, при получении фуллеренов путем электродугового синтеза кроме C_{60} и C_{70} образуются небольшие количества высших фуллеренов с числом атомов более 70 [1]. Их изучение началось сразу же после того, как были освоены способы получения и разделения фуллеренов в лабораторном масштабе. Однако при этом возникли значительные экспериментальные трудности: доступность лишь небольшого количества высших фуллеренов в смесях и сложность выделения индивидуальных фуллеренов. В каркасах фуллеренов все атомы углерода имеют связность 3, а все циклы из атомов С являются пяти- и шестиугольниками (пентагоны и гексагоны) [2]. Дополнительное ограничение, обусловленное минимизацией стерических напряжений, известно как правило изолированных пятиугольников (*Isolated Pentagon Rule*, IPR) [2, 3]. Фуллерены, обнаруженные в продуктах обычного электродугового синтеза, всегда подчиняются правилу IPR. Если же синтез фуллеренов ведется с добавлением аддитивов (металлов, их оксидов и т.д.), то образуются также эндоэдральные фуллерены, т.е. содержащие один или несколько атомов внутри фуллеренового каркаса [4]. Вследствие дополнительной координации атомов С каркаса эндоэдральные фуллерены не всегда подчиняются правилу IPR.

В то время как фуллерены C_{60} и C_{70} , а также C_{72} и C_{74} имеют лишь по одному IPR-изомеру (с симметрией соответственно I_h , D_{5h} , D_{6d} и D_{3h}), каркасы всех остальных высших фуллеренов могут реализо-

ваться двумя (C_{76}) или более способами (начиная с C_{78}) [2]. Число изомеров высших фуллеренов быстро возрастает при увеличении размера фуллереновой клетки. Например, фуллерены C_{76} , C_{78} , C_{84} , C_{90} и C_{96} имеют соответственно по 2, 5, 24, 46 и 187 IPR-изомеров [2]. Состав обычно получающихся смесей в целом соответствует правилу “магических чисел” $6n$, для фуллеренов C_{6n} с их более высоким относительным содержанием [5]. Изомеры высших фуллеренов выделяют из смесей с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). В большинстве случаев разделение не является полным, так что в результате опять получают смеси, содержащие два или несколько изомеров данного фуллерена. Растворы высших фуллеренов или их смесей обычно исследуют с помощью ЯМР на ядрах ^{13}C . По числу и расположению линий в спектрах ЯМР удается определить число компонентов и симметрию изомеров, присутствующих в смеси [6–8]. Однако этим путем не всегда удается установить индивидуальность высших фуллеренов, поскольку, как правило, имеется несколько изомеров с одной и той же симметрией углеродного каркаса [9–11].

Существенную помощь в идентификации высших фуллеренов оказывают квантово-химические расчеты их относительной устойчивости. При наличии реалистической шкалы устойчивости для данного высшего фуллерена и в предположении, что при высокотемпературном синтезе могут быть получены наиболее устойчивые изомеры, удается сделать обоснованный выбор предпочтительных изомеров, образующихся в смеси [12, 13]. В тех случаях, когда на основе данных

^{13}C ЯМР установлена симметрия присутствующих в смеси изомеров, теоретические оценки относительной устойчивости дают дополнительные основания для выбора из нескольких вариантов для изомеров с одинаковой симметрией [14, 15].

Прямой метод определения строения методом рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллов имеет весьма ограниченное применение для исследования строения нефункционализированных высших фуллеренов. Это обусловлено, с одной стороны, трудностью выделения образцов индивидуальных высших фуллеренов, а с другой – ориентационной разупорядоченностью молекул фуллеренов в кристаллической фазе, делающей практически невозможным определение координат отдельных атомов. В некоторых пока еще редких случаях ориентационную подвижность фуллеренов в кристалле удается частично или полностью подавить за счет образования сольватов или молекулярных комплексов с другими соединениями [16–18]. В последнее время функционализация высших фуллеренов или их смесей все чаще стала применяться для их идентификации и исследования реакционной способности. Образование растворимых производных часто облегчает проведение их дальнейшего разделения. РСА-исследование выделенных производных становится возможным благодаря тому, что в значительной степени устраняется ориентационная разупорядоченность в кристалле. Ранее таким способом было определено строение изомеров C_{84} в виде иридиевого комплекса [19] и трифторметильного производного [20].

В настоящем обзоре приведены результаты исследования строения галогенидных и перфторалкильных производных фуллеренов от C_{76} до C_{96} , которые позволили существенно расширить наши сведения о строении изомеров высших фуллеренов и их реакционной способности. Полученные нами результаты сопоставлены с имеющимися в литературе экспериментальными и теоретическими данными по высшим фуллеренам.

2. Методы синтеза и исследования

2.1. Синтез галогенидных и перфторалкильных производных

Синтез галогенофуллеренов осуществляли различными методами. Для получения бромидов проводили взаимодействие в ампулах смеси фуллеренов с жидким осушенным бромом или с раствором брома в органических растворителях [21]. Получающиеся бромиды отделяли путем удаления избытка брома

декантацией и (или) испарением органического растворителя. В процессе разработки метода выяснилось, что взаимодействие фуллеренов с раствором брома в тетрахлориде титана (при комнатной температуре или при легком нагревании) приводит к получению не бромидов, а хлоридов (при низкой концентрации брома) [22] или смешанных по галогену хлоридов-бромидов (при средних и высоких концентрациях Br_2) [23]. В результате были получены галогенопроизводные фуллеренов с невысоким относительным содержанием галогена [24].

Другой способ получения хлоридов основан на взаимодействии фуллеренов при повышенных температурах (200–350°C) с хлоридами элементов, имеющих переменную степень окисления (SbCl_5 , VCl_4 и др.), в ампулах при повышенном давлении реагента (до 20 атм) [25]. Получающиеся высшие хлориды фуллеренов отделяли методом декантации от избытка жидкого реагента, а затем промывали соляной кислотой и водой. Вследствие низкой растворимости хлоридов и бромидов в органических растворителях последующее разделение смесей галогенофуллеренов не представлялось возможным.

Перфторалкильные производные получали высокотемпературным (350–400°C) взаимодействием смесей высших фуллеренов с перфторалкилиодидами $\text{R}^{\text{F}}\text{I}$ ($\text{R}^{\text{F}} = \text{CF}_3$ или $\text{R}^{\text{F}} = \text{C}_2\text{F}_5$) в ампулах при давлении реагента 5–20 атм [26, 27]. При этой температуре фуллерены, имеющие в целом полиолефиновый характер, взаимодействуют с радикалами $\text{R}^{\text{F}\cdot}$, образуя смеси за счет термической диссоциации перфторалкилиодидов. Важно отметить, что использованная в работе смесь фуллеренов (MER Corp.), полученная экстракцией из фуллереновой сажи, содержала помимо высших фуллеренов C_{76} – C_{96} также примесь C_{60} и C_{70} [28]. После охлаждения и вскрытия ампулы продукт реакции освобождали от избытка реагента и образовавшегося иода путем прогрева на воздухе при ~100°C в течение нескольких часов. Перфторалкильные производные высших фуллеренов растворимы в алифатических и ароматических углеводородах, что дает возможность проводить разделение смесей соединений методом ВЭЖХ.

2.2. Разделение и анализ

Качественный состав смесей перфторалкильных производных фуллеренов определяли методом масс-спектрометрии МАЛДИ (матрично-активированная лазерная десорбция-ионизация) в режиме отрицательных ионов на спектрометре “*Bruker AutoFlex*” с ис-

пользованием в качестве матрицы *транс*-2-(3-(4-*трет*-бутилфенил)-2-метил-проп-2-енилиден)малонитрила (DCTB, 99%, “Fluka”). Соотношение матрица/аналит составляло 1000–4000. Примеры спектров МАЛДИ для смесей трифторметильных или пентафторэтильных производных высших фуллеренов приведены на рис. 1. Следует отметить, что каждый пик, идентифицированный по массе (m/z) как отвечающий определенному составу, может соответствовать присутствию нескольких изомерных соединений, отличающихся как строением углеродного каркаса, так и мотивом присоединения аддендов (или тем и другим).

Смесь трифторметильных или пентафторэтильных производных высших фуллеренов растворяли в гексане и проводили хроматографическое (ВЭЖХ) разделение с использованием хроматографической систе-

мы “Waters 2487” (с двухволновым детектором поглощения УФ-видимого диапазона), полупрепаративной хроматографической колонки (10×250 мм, “Cosmosil Buckyprep”, “Nakalai Tesque Inc.”) и гексана в качестве элюента (2,3; 3,5 или 4,6 мл/мин) с детектированием на длине волны 290 нм. Время элюирования различных компонентов смесей при скорости элюирования 4,6 мл/мин составляло от 3 до 40 мин. Примеры хроматограмм для CF_3 и C_2F_5 производных высших фуллеренов приведены на рис. 2. Состав полученных фракций устанавливали масс-спектрометрически (МАЛДИ) и при наличии нескольких основных компонентов проводили повторное хроматографическое разделение с меньшей скоростью элюирования. Выделенные гексановые фракции концентрировали при медленном испарении, получая в ряде случаев кристаллическое вещество. В некоторых случаях про-

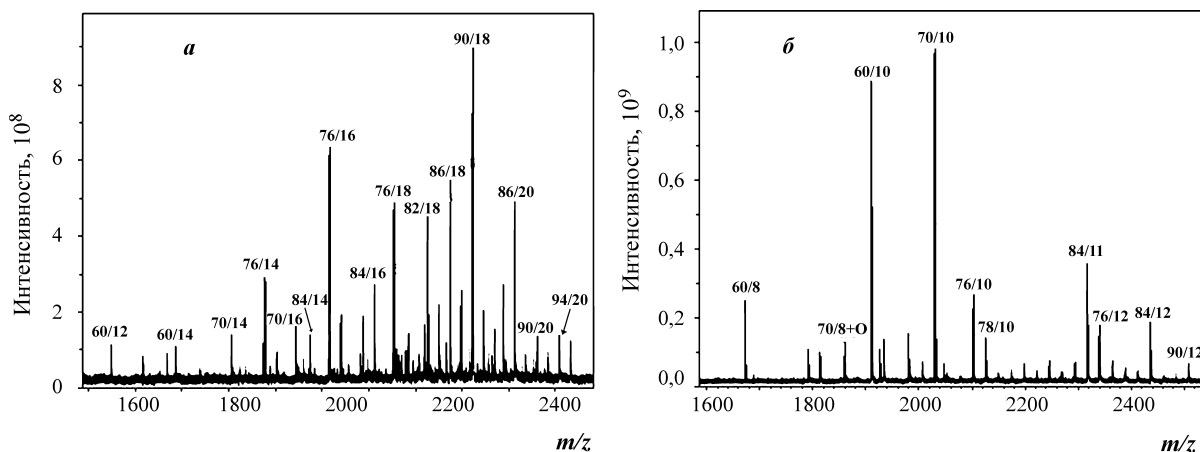


Рис. 1. Масс-спектры МАЛДИ отрицательных ионов продуктов взаимодействия смеси высших фуллеренов с CF_3I (а) и C_2F_5I (б). Указаны массовые числа ионов и соответствующие им составы $C_n(R^F)_m$ в виде n/m

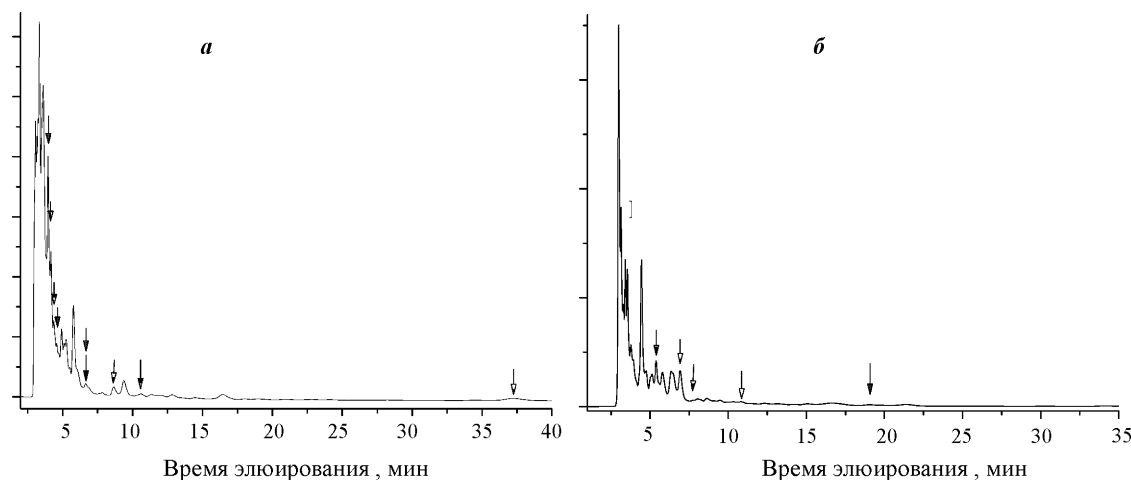


Рис. 2. Хроматограммы при элюировании в гексане продуктов: а – $C_n(CF_3)_m$, б – $C_n(C_2F_5)_m$. Стрелками показано положение выделенных фракций, для основных компонентов которых было проведено рентгеноструктурное исследование

водили перекристаллизацию из другого растворителя (толуол, ксилол, *o*-дихлорбензол).

2.3. Рентгеноструктурное исследование

Сбор дифракционных данных для кристаллов двух соединений (C_{78} (**2**) Cl_{30} и C_{84} (**11**)(CF_3) $_{12} \cdot 2C_6H_{14}$) проводили при 100 К с использованием лабораторного дифрактометра с двухкоординатным детектором (*image plate, IPDS, Stoe*) на излучении $Mo-K_{\alpha}$ (графитовый монохроматор, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Съемку кристаллов всех остальных соединений осуществляли с использованием синхротронного излучения ($\lambda = 0,9050 \text{ \AA}$) на пучке BL 14.2 (*PSF, Free University Berlin, BESSY*) 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 [29]. В ряде случаев группы CF_3 или C_2F_5 оказывались разупорядоченными по двум позициям. Во многих структурах сольватные молекулы растворителя были разупорядочены по двум или более положениям. Атомы водорода упорядоченных сольватных молекул включались в уточнение в геометрически рассчитанных позициях. Уточнение некоторых кристаллических структур приводило к сравнительно высоким (0,10–0,15) конечным значениям факторов недостоверности (R_1). В таких структурах значения межатомных расстояний характеризовались большими погрешностями (0,01–0,02 \AA), однако мотивы присоединения групп к фуллереновому каркасу и в этих случаях определены вполне надежно. Кристаллографические данные для всех структур депонированы в Кембриджском Структурном Банке (CCDC) и в большинстве случаев приведены в соответствующих публикациях.

3. Структуры производных высших фуллеренов $C_{76}-C_{96}$

Молекулярное строение галогено- и перфторалкильных производных высших фуллеренов рассмотрено для каждого фуллерена в отдельности. Это обусловлено тем обстоятельством, что каждый фуллерен и даже каждый его изомер представляет собой соединение (при другой трактовке – самостоятельную молекулярную модификацию углерода) с индивидуальным набором физических и химических свойств. Обобщение для всей изученной группы высших фуллеренов, включая их сходство и различие, будет дано в заключительном разделе. Ниже молекулярные

структуры производных представлены либо в виде шаро-стержневых проекций (с целью упрощения восприятия представление атомов в виде эллипсоидов тепловых колебаний не используется), либо в виде диаграмм Шлегеля, т.е. двумерных графов, удобных для отображения каркасной системы связей и положения аддендов. Нумерация изомеров для фуллерена данного состава соответствует системе, основанной на использовании канонического спирального кода, предложенного в [2].

Строение экспериментального изомера C_{72} еще окончательно не установлено, так как имеющиеся данные [30] носят противоречивый характер. Что касается изомера C_{74} , существует информация о строении $C_2-C_{74}(CF_3)_{12}$, подтверждающая связность углеродного каркаса в IPR-изомере с симметрией D_{3h} [31]. Этот фуллерен имеет весьма небольшое энергетическое различие уровней HOMO–LUMO и, следовательно, подвержен димеризации, т.е. является малорастворимым. По этой причине он отсутствовал в использовавшихся нами смесях фуллеренов, выделенных экстракцией из фуллереновой сажи. Изложение информации, полученной в данном исследовании, начинается с фуллерена C_{76} . Отсутствие в нашем исследовании структур производных C_{80} обусловлено слишком низкой концентрацией этого фуллерена в исходной смеси. В литературе имеются сведения о строении хлорида C_{80} (**2**) Cl_{12} , которые важны при сопоставлении с данными для других хлоридов фуллеренов [32].

3.1. $C_{76}(CF_3)_{14,16,18}$

Определено строение четырех трифторметильных производных C_{76} : $C_{76}(CF_3)_{14}-I$, $C_{76}(CF_3)_{16}-I$, $C_{76}(CF_3)_{18}-I$ и $C_{76}(CF_3)_{18}-II$ (рис. 3) [33]. Как было установлено в предыдущих работах [34, 35], в экстрагируемых фуллеренах всегда содержится только более устойчивый изомер C_{76} с симметрией D_2 (**1**). Менее устойчивый изомер T_d-C_{76} (**2**) в обычных (экстракционных) смесях обнаружен не был, но присутствие его трифторметильного производного было постулировано на основании спектров ^{19}F ЯМР в продуктах взаимодействия сублимированной смеси фуллеренов с CF_3I [36]. Поэтому не представляется неожиданным, что все структурно исследованные нами соединения оказались производными изомера D_2-C_{76} .

Анализ мотивов присоединения CF_3 -групп к каркасу D_2-C_{76} позволяет выявить две группы изомеров. В изомерах $C_{76}(CF_3)_{16}-I$ и $C_{76}(CF_3)_{18}-I$ все группы присоединены к атомам C, принадлежащим каркас-

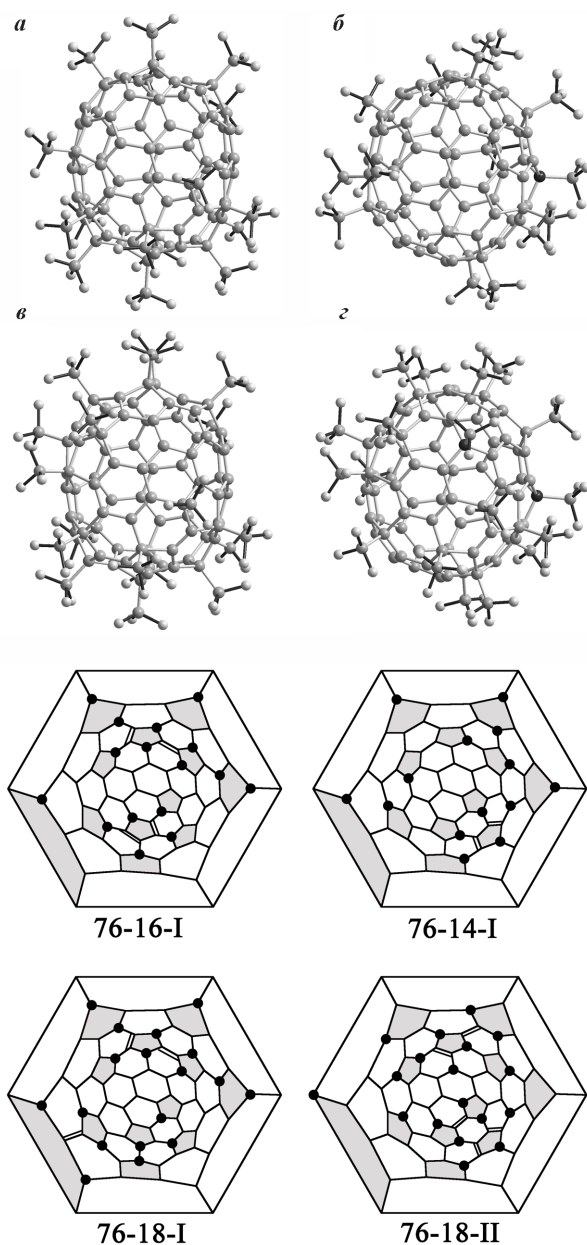


Рис. 3. Проекция молекул и диаграммы Шлегеля изомеров $C_{76}(CF_3)_{16}$ -I (а, 76-16-I), $C_{76}(CF_3)_{14}$ -I (б, 76-14-I), $C_{76}(CF_3)_{18}$ -I (в, 76-18-I) и $C_{76}(CF_3)_{18}$ -II (z, 76-18-II). Черные кружки обозначают позиции присоединения групп CF_3 ; пентагоны каркаса выделены серым цветом

ным пентагонам (рис. 3). Их мотивы присоединения имеют 14 общих позиций, что позволяет предположить существование генетической связи между ними в процессе синтеза. В структуре $C_{76}(CF_3)_{18}$ -I имеются две группы CF_3 , присоединенные в *орто*-положении друг к другу, что также наблюдалось для трифторметильных производных фуллеренов C_{60} и C_{70} при большом числе (16, 18) присоединенных CF_3 групп [37, 38].

Особенностью мотивов присоединения в изомерах $C_{76}(CF_3)_{14}$ -I и $C_{76}(CF_3)_{18}$ -II является присоединение

одной и соответственно двух групп CF_3 в позициях каркаса, принадлежащих только гексагонам (ТНЖ, *triple hexagon junction*). Общность 8-ми позиций присоединения, в том числе одной ТНЖ-позиции, указывает на возможную генетическую связь между этими изомерами в процессе последовательного присоединения групп CF_3 . Присоединение к фуллеренам в позициях ТНЖ считается трудно осуществимым ввиду стерического напряжения, возникающего при sp^3 гибридизации таких атомов. Впервые такое присоединение было обнаружено в двух изомерах $C_{70}F_{38}$ [39, 40], структуры которых являются стерически перегруженными из-за большого числа присоединенных атомов фтора. Группа CF_3 имеет по сравнению с атомом F гораздо больший объем, что, по-видимому, и обуславливает присоединение групп в изомерах $C_{76}(CF_3)_{14}$ -I и $C_{76}(CF_3)_{18}$ -II также и в эти позиции.

Ранее мотивы присоединения групп CF_3 к каркасу D_2-C_{76} в соединениях $C_{76}(CF_3)_n$ ($n = 6-12$) были предложены на основании интерпретации спектров ЯМР на ядрах ^{19}F [41]. При выборе вариантов мотивов присоединения позиции ТНЖ считались недоступными, что, по-видимому, не является вполне оправданным, по крайней мере, для $n = 10$ и $n = 12$.

Молекулярная структура хлорида $C_{76}Cl_{18}$, полученная хлорированием смесью ($TiCl_4 + Br_2$) [42], не содержит присоединения в ТНЖ-позициях, но из-за сравнительно небольшого размера атомов хлора имеет многочисленные *орто*-контакты $Cl \cdots Cl$. В настоящей работе был получен хлорид $C_{76}Cl_{24}$, в структуре которого углеродный каркас содержит смежные пентагоны, что нарушает правило IPR. Особенности этой структуры и возможные пути ее образования будут рассмотрены в разделе 4.

3.2. Галогениды C_{78} и $C_{78}(C_2F_5)_{10}$

Для фуллерена C_{78} возможны пять IPR-изомеров – D_3 (1), C_{2v} (2), C_{2v}' (3), D_{3h} (4) и D_{3h}' (5) [2]. Из них первые три присутствуют в смесях, полученных экстракцией из фуллереновой сажи, причем их относительное содержание варьирует для образцов различного происхождения [7, 8]. Бромид $C_{78}(2, 3)Br_{18}$ был первым галогенидом высших фуллеренов, исследованным рентгеноструктурным методом [43]. Он содержал бромиды обоих изомеров C_{78} в одном кристалле и был получен в опытах по бромированию C_{70} чистотой 98,5% с примесями C_{60} и высших фуллеренов. В дальнейшем при хлорировании C_{70} той же степени чистоты смесью ($TiCl_4 + Br_2$) был получен и структурно исследован хлорид $C_{78}(2, 3)Cl_{18}$ [24].

Образование смешанных кристаллов галогенидами изомеров $C_{2v}-C_{78}$ (2) и $C_{2v}'-C_{78}$ (3) обусловлено значительным сходством в строении углеродных каркасов этих изомеров, отличающихся друг от друга поворотом на 90° лишь одной связи С–С. Вследствие этого мотивы присоединения атомов галогена в молекулах $C_{78}X_{18}$ ($X = Br, Cl$) полностью идентичны, что и создает предпосылки для статистически разупорядоченной упаковки двух типов молекул. В дополнение к этому тригональная симметрия мотива присоединения атомов X приводит к разупорядочению вокруг псевдо оси третьего порядка (рис. 4). В дальнейшем хлориды $C_{78}Cl_{18}$ были получены хлорированием индивидуальных изомеров C_{78} 2, 3 и 5 смесью ($TiCl_4 + Br_2$) [44, 45]. Исследование их кристаллических структур, в которых (для 2 и 3) имелось только разупорядочение вокруг осей третьего порядка, подтвердило строение углеродных каркасов этих изомеров, а также мотивы присоединения атомов хлора, обнаруженные нами ранее. Во всех структурах $C_{78}Cl_{18}$ присоединение атомов хлора при-

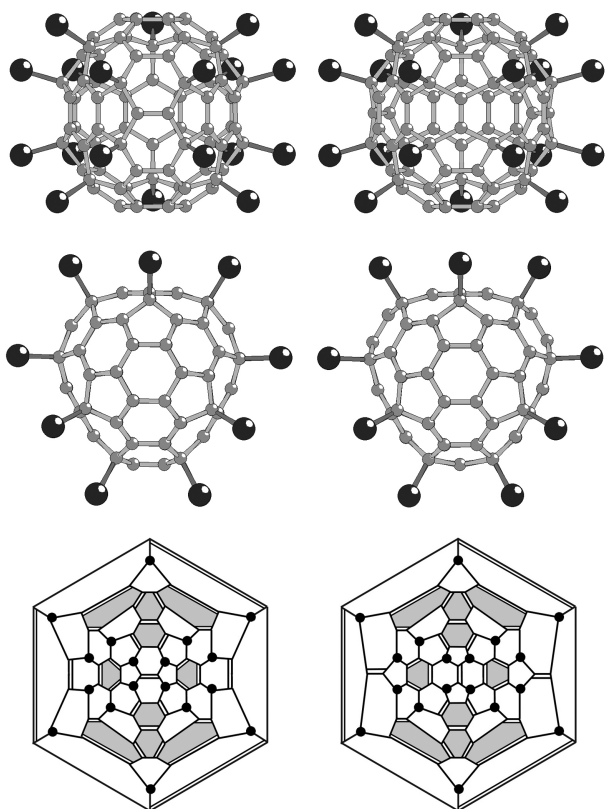


Рис. 4. Проекция молекул и диаграммы Шлегеля галогенидов $C_{78}X_{18}$ ($X = Cl, Br$) с углеродными каркасами изомеров $C_{2v}-C_{78}$ (2) (слева) и $C_{2v}'-C_{78}$ (3). Черные кружки соответствуют позициям присоединения атомов X ; ароматические фрагменты каркаса (кроме внешних гексагонов) выделены серым цветом

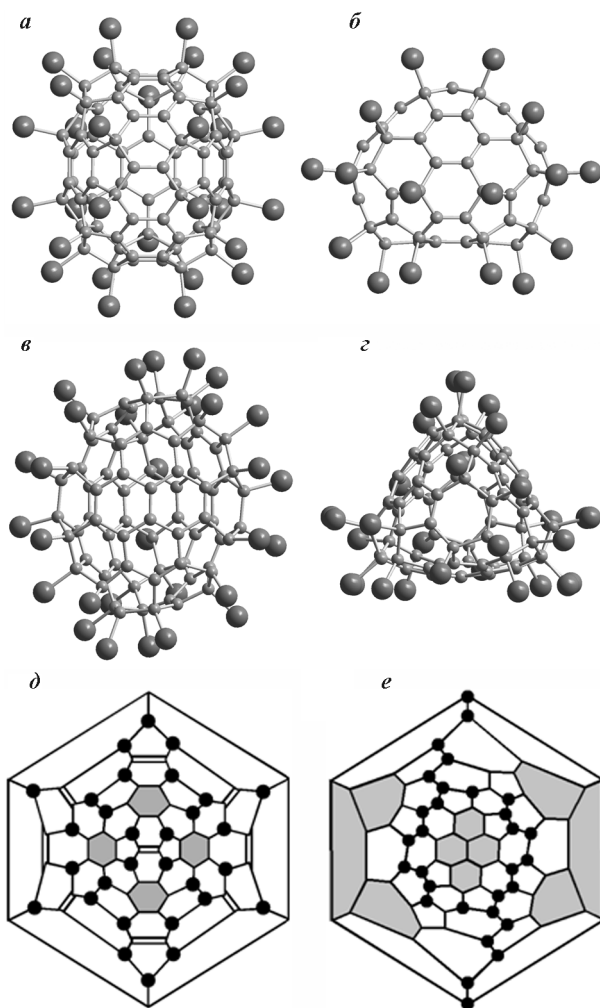


Рис. 5. Проекция молекул и диаграммы Шлегеля $C_{78}(2)Cl_{30}$ (а, б, д) и $C_{78}(1)Cl_{30}$ (в, г, е) с углеродными каркасами изомеров $C_{2v}-C_{78}$ (2) и D_3-C_{78} (1) соответственно. Черные кружки соответствуют позициям присоединения атомов Cl ; ароматические фрагменты каркаса (кроме внешнего гексагона на диаграмме д) выделены серым цветом

водит к образованию на фуллереновом каркасе трех изолированных двойных связей и трех шестичленных ароматических циклов.

В последующей работе для хлорирования фуллере-на C_{78} в ампулах мы использовали более сильные хлорирующие агенты – $SbCl_5$ и VCl_4 . При хлорировании образца C_{78} с преимущественным содержанием изомера C_{78} (2) получен кристаллический образец, состоящий в основном из кристаллов $C_{78}(2)Cl_{30}$ [46] и небольшого количества кристаллов $C_{78}(1)Cl_{30}$ [47]. Рентгеноструктурное исследование обоих видов кристаллов выявило существенные различия в строении двух изомерных молекул (рис. 5). В молекуле $C_{78}(2)Cl_{30}$ сохраняется мотив присоединения 18 атомов Cl , установленный ранее для $C_{78}(2)Cl_{18}$ [44], а присоединение еще 12-ти атомов хлора приводит к

образованию на каркасе девяти изолированных двойных связей и пяти шестичленных ароматических циклов. Один из таких плоских циклов имеет короненоподобное строение, что сообщает углеродному каркасу молекулы шлемовидную форму. Вследствие присутствия большого числа атомов Cl многие из них присоединены к каркасу в *орто*-положениях относительно друг друга, образуя цепочки контактов Cl...Cl, но тройные контакты Cl...Cl отсутствуют.

Каркас фуллера D_3-C_{78} (**1**) существенно отличается по связности от каркасов остальных изомеров C_{78} . Соответственно молекулярное строение $C_{78}(\mathbf{1})Cl_{30}$ имеет радикальные отличия от строения $C_{78}(\mathbf{2})Cl_{30}$ (см. рис. 5). В молекуле $C_2-C_{78}(\mathbf{1})Cl_{30}$ ароматические (свободные от присоединения) шестичленные циклы образуют на каркасе уплотненные пирено- и фенантроподобные фрагменты, ориентированные друг относительно друга как боковые грани треугольной призмы. Атомы Cl присоединены в *орто*-положениях, образуя две протяженные цепи, у каждой из которых имеется ответвление в виде «отростка» за счет дополнительного *орто*-контакта. Таким образом, энергетическая невыгодность тройных *орто*-контактов Cl...Cl, объяснявшая их отсутствие в известных высших хлоридах фуллеренов ($C_{60}Cl_{30}$ [48, 49], $C_{70}Cl_{28}$ [50], $C_{90}Cl_{32}$ [25] (см. раздел 3.7)), в молекуле $C_{78}(\mathbf{1})Cl_{30}$ преодолевается, возможно, за счет образования протяженных ароматических систем.

Молекулярная структура $C_{78}(\mathbf{2})(C_2F_5)_{10}$ [27] интересна при сопоставлении со структурой $C_{78}(\mathbf{2})(CF_3)_{10}$, определенной ранее в работе [41] (рис. 6). Мотив расположения трифторметильных групп в $C_{78}(\mathbf{2})(CF_3)_{10}$ следует предложенному в [20] принципу ограничения на присоединение объемистых групп по связям 6:6, соединяющим два пентагона (ICCB, *Interpentagonal C-C Bond*). Мотив расположения групп C_2F_5 в молекуле $C_{78}(\mathbf{2})(C_2F_5)_{10}$ отличается положением лишь двух групп, которые присоединены на каркасе как раз в ICCB-позициях. Эту особенность, снижающую степень общности указанного принципа, можно объяснить различными стерическими требованиями групп CF_3 и C_2F_5 . Другие нарушения этого «запрета» обнаружены авторами работы [41], в частности, в структуре $C_{78}(\mathbf{3})(CF_3)_{12}$.

3.3. $C_{82}(CF_3)_{12,18}$

Два исследованных соединения, $C_{82}(CF_3)_{12}$ и $C_{82}(CF_3)_{18}$, оказались производными одного и того же изомера C_2-C_{82} (**3**) [51]. Согласно теоретическим расчетам относительной энергии, этот изомер являет-

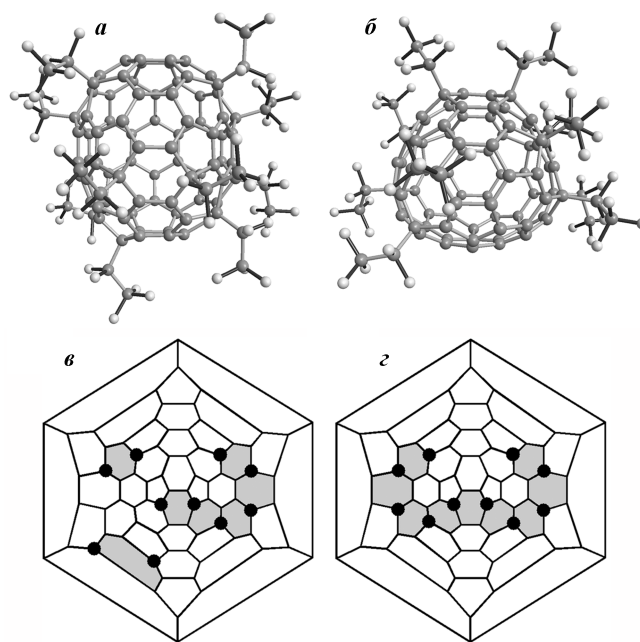


Рис. 6. Проекция молекул и диаграммы Шлегеля $C_1-C_{78}(C_2F_5)_{10}$ (а, б) и $C_2-C_{78}(CF_3)_{10}$ (б, z) [41]. Черные кружки соответствуют позициям присоединения групп R^F ; *para*-гексагоны $C_6(R^F)_2$ выделены серым цветом

ся наиболее устойчивым из девяти возможных IPR-изомеров C_{82} [52]. Кристаллографическое подтверждение строения каркаса C_{82} впервые выполнено в настоящей работе. Ранее идентификация экспериментально выделенного изомера как C_2-C_{82} (**3**) была сделана на основании спектральных и электрохимических данных [53].

Осевая C_2 -симметрия углеродного каркаса и мотива присоединения 12-ти групп CF_3 в соединении $C_{82}(CF_3)_{12}$ показана на рис. 7: 12 присоединенных групп CF_3 расположены в двух симметричных цепочках из пяти смежных гексагонов $C_6(CF_3)_2$. В то же время молекула в целом имеет небольшие отклонения от строгой симметрии за счет несколько различающихся поворотов групп CF_3 вокруг осей C-CF₃. Интерпретация строения изомера $C_{82}(CF_3)_{18}$ была осложнена статистическим наложением двух сходных молекул $C_{82}(CF_3)_{18}$ с различной ориентацией, что выражалось в присутствии на каркасе двух пар разупорядоченных, крестообразно пересекающихся связей C-C. Анализ разупорядочения показал, что, по всей вероятности, речь идет о наложении двух молекул с углеродным каркасом C_2-C_{82} (**3**). При этом в каждой из молекул мотивы присоединения 18-ти групп CF_3 существенно отклоняются от осевой симметрии C_2 .

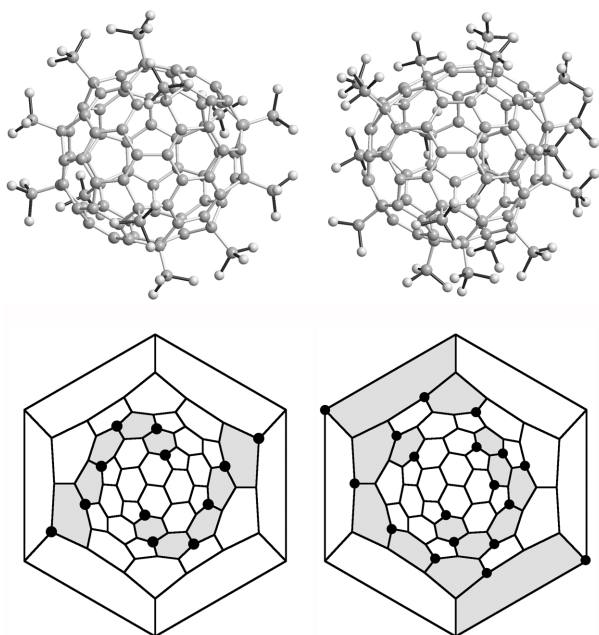


Рис. 7. Проекция молекул и диаграммы Шлегеля изомеров $C_{82}(CF_3)_{12}$ (слева) и $C_{82}(CF_3)_{18}$ с углеродным каркасом изомера C_2-C_{82} (3). Черные кружки обозначают позиции присоединения групп CF_3 ; *para*- и *meta*-гексагоны $C_6(R^F)_2$ выделены серым цветом

3.4. Перфторалкильные производные шести изомеров C_{84}

Среди высших фуллеренов при электродуговом методе синтеза в наибольших количествах образуется C_{84} , что согласуется с правилом “6n”. Экспериментальному и теоретическому изучению изомеров C_{84} посвящено большое число исследований. Известно, что возможно существование 24-х IPR-изомеров C_{84} [2]. Присутствие девяти из них в экспериментально выделенных образцах было подтверждено прямыми или косвенными методами исследования [19, 20, 54, 55]. Доказано, что преобладающими в обычных смесях являются два изомера – D_2-C_{84} (22) и $D_{2d}-C_{84}$ (23) в примерном соотношении 2:1 [54, 56]. Другие два изомера – $D_{3d}-C_{84}$ (19) и $D_{6h}-C_{84}$ (24) были выделены из продуктов синтеза в присутствии Gd [57]. Наше рентгеноструктурное исследование позволило подтвердить (в ряде случаев впервые) строение каркасов пяти изомеров C_{84} с порядковыми номерами 4, 11, 16, 22 и 23, а также обнаружить в смеси новый изомер C_{84} (18) [58].

3.4.1. C_{84} (23)

Определение строения $C_1-C_{84}(23)(C_2F_5)_{12}$ подтвердило связность углеродного каркаса, соответствующего изомеру $D_{2d}-C_{84}$ (23). Согласно расчетам,

этот IPR-изомер имеет самую низкую энергию образования среди 24-х возможных изомеров [14]. Ранее строение этого изомера удалось подтвердить путем рентгеноструктурного исследования соединения $C_{84}Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$ – фуллерена C_{84} (23), металлизированного иридием; некоторое разупорядочение каркаса было объяснено присутствием другого изомера C_{84} [19]. В нашем случае атомы каркаса и всех (кроме одной) присоединенных C_2F_5 -групп занимают полностью упорядоченные позиции. В мотиве присоединения на каждый пентагон каркаса приходится по одной группе C_2F_5 (рис. 8). Особенностью мотива

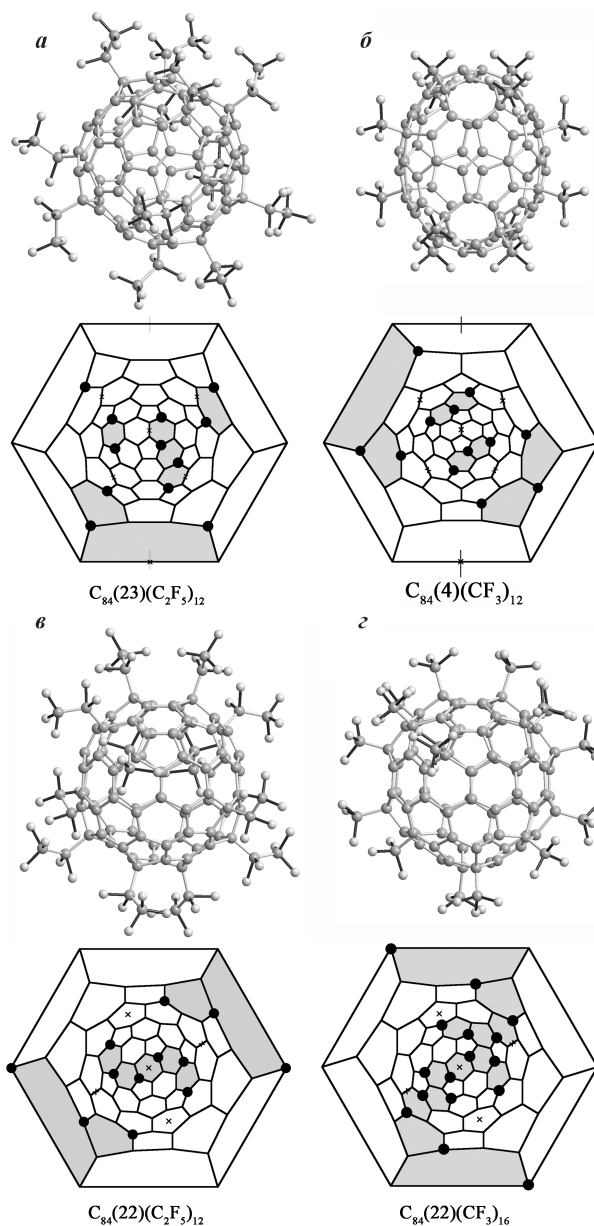


Рис. 8. Проекция молекул и диаграммы Шлегеля изомеров $C_1-C_{84}(23)(C_2F_5)_{12}$ (а), $D_2-C_{84}(4)(CF_3)_{12}$ (б), $D_2-C_{84}(22)(C_2F_5)_{12}$ (в) и $C_1-C_{84}(22)(CF_3)_{16}$ (г). Черные кружки соответствуют позициям групп R^F ; *para*-гексагоны $C_6(R^F)_2$ выделены серым цветом

присоединения является группировка C_2F_5 аддендов в пяти доменах на поверхности каркаса, содержащих четыре, три, две, две и одну группы C_2F_5 . Наличие изолированной группы на каркасе фуллеренов встречается в мотивах присоединения довольно редко и только для аддендов сравнительно большого объема [59].

3.4.2. C_{84} (22)

Изомер D_2-C_{84} (22) обычно является преобладающим компонентом смеси изомеров C_{84} ; согласно расчетам, энергия его образования одна из наиболее низких [14, 60]. Ранее наличие в смесях C_{84} двух основных изомеров 22 и 23 было доказано проведением функционализации по реакции Бингеля (циклопропанирование), хроматографическим разделением продуктов с последующим электрохимическим выделением фуллеренов из индивидуальных соединений [56]. Идентификацию разделенных изомеров C_{84} проводили с помощью спектроскопии циркулярного дихроизма и ЯМР на ядрах ^{13}C . Проведенное нами рентгеноструктурное определение строения двух производных изомера D_2-C_{84} (22) ($D_2-C_{84}(C_2F_5)_{12}$ и $C_1-C_{84}(CF_3)_{16}$) выполнено впервые [58].

Углеродный каркас D_2-C_{84} (22) характеризуется наличием трех взаимно перпендикулярных осей C_2 , две из которых проходят через центры противоположных гексагонов, а третья – через середины противоположных связей. Интересно, что в молекуле $D_2-C_{84}(C_2F_5)_{12}$ высокая симметрия каркаса сохраняется (кристаллографическая симметрия 222) (см. рис. 8). Присоединенные группы C_2F_5 (по одной на каждый пентагон) образуют две цепочки смежных гексагонов $p-C_6(C_2F_5)_2$. В молекуле $C_1-C_{84}(CF_3)_{16}$ 12 смежных гексагонов $p-C_6(CF_3)_2$, в которых расположены 14 групп CF_3 , образуют C_2 -симметричный пояс, охватывающий весь каркас. Остальные две группы CF_3 располагаются в гексагонах, образующих “отростки”, что нарушает C_2 -симметрию молекулы в целом.

3.4.3. C_{84} (4)

Ранее строение изомера $D_{2d}-C_{84}$ (4), присутствующего в смесях фуллерена C_{84} в небольших количествах, было доказано анализом ^{13}C ЯМР-спектров смесей, освобожденных от основных изомеров 22 и 23 [55]. Число и соотношение интенсивностей линий в спектрах указывало на присутствие изомера с симметрией D_{2d} . Поскольку среди 24-х IPR-изомеров C_{84} такую симметрию имеют только два изомера (4

и 23), вывод о присутствии изомера 4 был вполне однозначным. Присутствие в продуктах синтеза этого изомера фуллерена C_{84} , имеющего довольно высокую энергию образования, можно объяснить существованием локального энергетического минимума при взаимных превращениях изомеров посредством перегруппировок Стоуна–Вейлза [61]. Методом РСА строение и соответственно связность фуллеренового каркаса изомера $D_{2d}-C_{84}$ (4) были установлены нами впервые при определении кристаллической структуры одного и того же производного – $D_2-C_{84}(4)(CF_3)_{12}$ в виде двух различных сольватов с толуолом и с гексаном (см. рис. 8). Кристаллографическая симметрия молекулы $C_{84}(CF_3)_{12}$ в кристалло-сольвате с толуолом остается высокой (три взаимно перпендикулярные оси 2, проходящие через середины противоположных связей), тогда как в структуре сольвата с гексаном симметрия ниже (одна ось 2).

3.4.4. C_{84} (11)

Строение сравнительно малораспространенного изомера C_2-C_{84} (11) было определено ранее с помощью анализа спектров ^{13}C ЯМР смесей и рентгеноструктурного метода при исследовании трифторметильного производного $C_1-C_{84}(11)(CF_3)_{12}$ [20]. Наше структурное определение выполнено для пентафторэтильного производного $C_1-C_{84}(11)(C_2F_5)_{12}$ (рис. 9). Несмотря на присутствие в обеих молекулах одинакового числа аддендов (R^F), мотивы их присоединения, хотя и сходные по расположению девяти R^F -групп, отличаются тем, что в C_2F_5 -производном мотив разбит на большее число доменов (4) на фуллереновом каркасе, чем в CF_3 -производном (3). Очевидно, эти отличия вызваны различными стерическими требованиями групп C_2F_5 и CF_3 .

3.4.5. C_{84} (16)

C_s-C_{84} (16) – один из малораспространенных изомеров C_{84} . Сообщения об этом изомере, а также о C_s-C_{84} (14) с обозначениями $C_s(a)$ и $C_s(b)$ неоднократно встречались в литературе [14, 62], но однозначного соответствия между ними установлено не было. Недавно было выполнено рентгеноструктурное исследование комплексов фуллеренов C_{78} и C_{84} с порфиринами металлов, которое, наконец, позволило доказать, что обозначение $C_s(a)$ соответствует изомеру C_s-C_{84} (14) [63]. Наше рентгеноструктурное исследование пентафторэтильного производного $C_1-C_{84}(16)(C_2F_5)_{12}$ впервые подтвердило связность углеродного каркаса для изомера C_s-C_{84} (16), т.е. $C_s(b)$ [58].

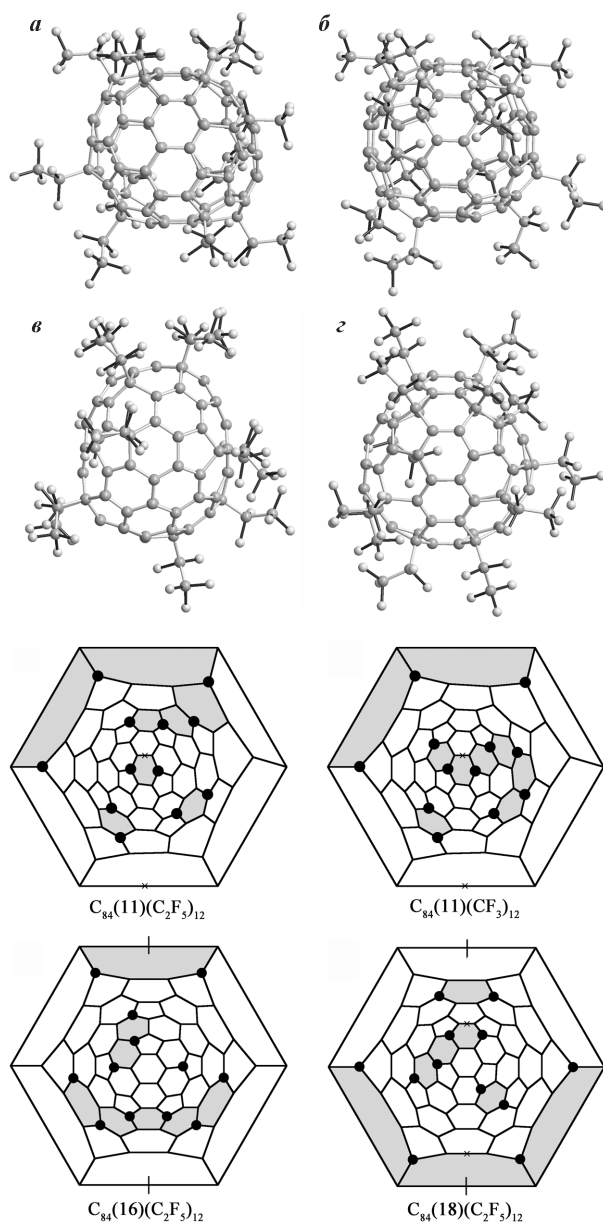


Рис. 9. Проекция молекул изомеров $C_1-C_{84}(11)(C_2F_5)_{12}$ (а), $C_1-C_{84}(16)(C_2F_5)_{12}$ (б) и $C_1-C_{84}(18)(C_2F_5)_{12}$ (б и з) и их диаграммы Шлегеля; для сравнения показана диаграмма Шлегеля для молекулы $C_{84}(11)(CF_3)_{12}$ [20]. Черные кружки соответствуют позициям групп R^F ; *para*-гексагоны $C_6(R^F)_2$ выделены серым цветом

Мотив присоединения 12-ти групп C_2F_5 не соответствует C_s -симметрии исходного фуллерена, хотя 10 групп расположены зеркально симметрично (см. рис. 9). Так же, как в молекуле $C_1-C_{84}(23)(C_2F_5)_{12}$ (см. рис. 8), одна группа C_2F_5 присоединена на каркасе в изолированном положении.

3.4.6. C_{84} (18)

Изомер $C_{2v}-C_{84}$ (18) ранее не был обнаружен экспериментально. Расчеты относительных энергий образования давали для него, как правило, довольно

высокие значения, что подразумевало низкую вероятность его нахождения в экспериментальных смесях изомеров C_{84} [14]. Действительно, производное этого изомера C_2F_5 было выделено из фракции, соответствовавшей очень слабому хроматографическому пику (см. рис. 2). Мотив присоединения в $C_1-C_{84}(18)(C_2F_5)_{12}$ не сохраняет ни одного элемента симметрии C_{2v} исходного фуллерена: лишь восемь из 12-ти групп C_2F_5 присоединены зеркально симметрично (см. рис. 9).

3.5. $C_{86}(CF_3)_{16,18}$

Экспериментальные данные по изомерному составу фуллерена C_{86} первоначально были интерпретированы в предположении присутствия в смеси двух (из 19-ти возможных) изомеров, имеющих либо одинаковую симметрию C_2 [9], либо C_2 и C_s [64]. Более поздняя интерпретация с учетом расчетных данных по положению линий в спектрах ^{13}C ЯМР показала, что с большой степенью вероятности речь идет об изомерах 17 (C_2) и 16 (C_s) [12]. Наше рентгеноструктурное исследование установило строение трех соединений – $C_{86}(CF_3)_{16}$ (два изомера) и $C_{86}(CF_3)_{18}$, являющихся производными фуллерена C_2-C_{86} (17) (рис. 10). Наличие в реакционной смеси производных изомера C_s-C_{86} (16) исключить нельзя, поскольку определение молекулярного строения выполнено не для всех хроматографических фракций, содержащих трифторметильные производные C_{86} .

Интересным фактом является выделение и рентгенографическое исследование двух изомеров $C_{86}(CF_3)_{16}$ с одним и тем же фуллереновым каркасом, но различным мотивом присоединения аддендов. В молекуле $C_{86}(CF_3)_{16}$ -I расположение 16-ти групп CF_3 является симметричным, что сохраняет C_2 -симметрию молекулы в целом. Ось симметрии проходит через середину связи C–C и центр шестиугольника на противоположной стороне каркаса (см. рис. 10). 12 *para*-гексагонов $C_6(CF_3)_2$ образуют кольцевую систему, тогда как “внешний” гексагон располагается отдельно от других. Молекула $C_{86}(CF_3)_{16}$ -II отличается от молекулы $C_{86}(CF_3)_{16}$ -I несколько менее симметричным расположением 16-ти групп CF_3 , 14 из которых присоединены в тех же положениях. При этом все смежные *para*-гексагоны $C_6(CF_3)_2$ образуют непрерывную ленту (с одним “отростком”), охватывающую всю фуллереновую клетку. В молекуле $C_{86}(CF_3)_{18}$ расположение 15-ти групп CF_3 повторяет таковое в молекуле $C_{86}(CF_3)_{16}$ -II, причем образуется непрерывная лента из 14-ти *para*-гексагонов $C_6(CF_3)_2$.

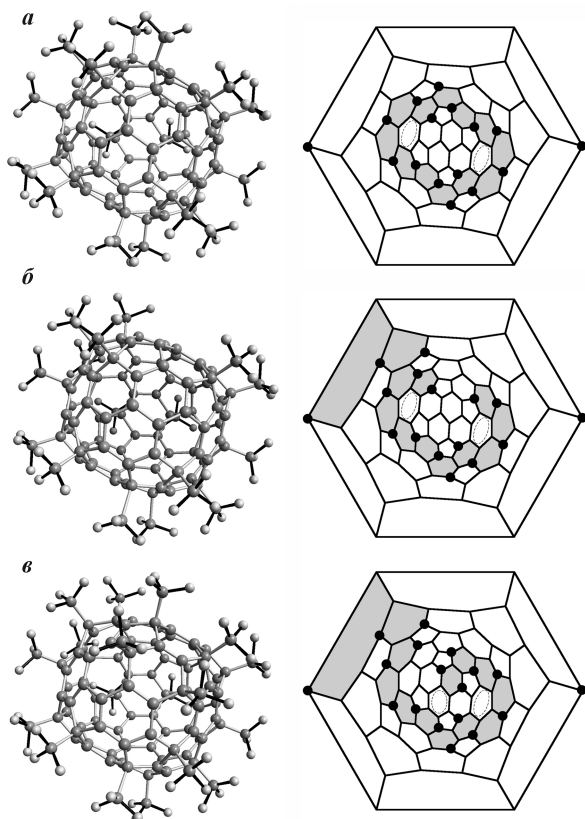


Рис. 10. Проекция молекул и диаграммы Шлегеля изомеров $C_2-C_{88}(CF_3)_{16}$ -I (а), $C_1-C_{88}(CF_3)_{16}$ -II (б) и $C_1-C_{88}(CF_3)_{18}$ -I (в). Черные кружки обозначают позиции присоединения групп CF_3 ; *пара*-гексагоны $C_6(CF_3)_2$ выделены серым цветом

3.6. $C_{88}(CF_3)_{18}$

Для фуллерена C_{88} возможно существование 35-ти IPR-изомеров [2]. Немногочисленные экспериментальные данные для C_{88} ограничены спектрами ЯМР на ядрах ^{13}C хроматографических фракций, содержащих смесь изомеров [9, 10]. Их интерпретация с привлечением результатов расчетов положения линий в спектрах и энергий образования указывала на присутствие в смесях изомеров с порядковыми номерами **7** (C_s), **17** (C_2) и **33** (C_2) [13]. Определение молекулярного строения $C_{88}(CF_3)_{18}$ [65] явилось первым подтверждением (с привлечением прямых методов) присутствия в смеси изомера C_2-C_{88} (**33**), наиболее устойчивого по результатам большинства теоретических расчетов [13, 66]. При этом не исключается наличие в смесях и других изомеров.

В молекуле $C_1-C_{88}(CF_3)_{18}$ 16 групп CF_3 присоединены C_2 -симметрично, тогда как две остальные группы нарушают симметрию молекулы (рис. 11). В углеродном каркасе молекулы имеются изолированные (или почти изолированные) двойные связи $C=C$, а также шестичленные циклы с высокой степенью ароматичности.

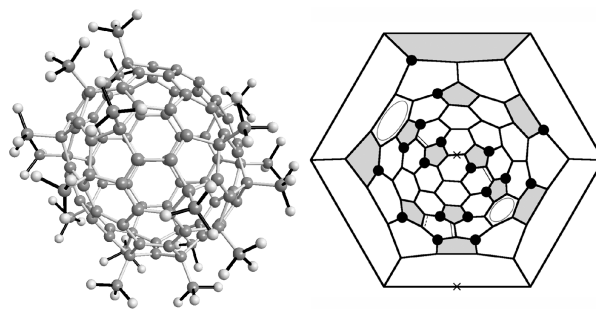


Рис. 11. Проекция молекулы и диаграмма Шлегеля изомера $C_1-C_{88}(\mathbf{33})(CF_3)_{18}$. Черные кружки обозначают позиции присоединения групп CF_3 ; пентагоны каркаса выделены серым цветом

3.7. $C_{90}Cl_{32}$

Фуллерен C_{90} (отвечающий правилу “6n”) может иметь 46 IPR-изомеров [2]. При первоначальном исследовании хроматографических фракций, выделенных с помощью ВЭЖХ, методом ^{13}C ЯМР было установлено присутствие в смесях пяти различных изомеров [9]. Последующая интерпретация этих данных с привлечением теоретических расчетов относительной энергии изомеров указывала на присутствие в основной фракции в качестве наиболее вероятных кандидатов изомеров **46** (C_{2v}) и **35** (C_s) [11, 67].

Хлорид $C_s-C_{90}Cl_{32}$ в виде двух кристаллических модификаций обнаружен в продуктах высокотемпературного хлорирования смеси фуллеренов с помощью $SbCl_5$. Обе модификации содержат один и тот же тип молекул, а различия касаются только способа их упаковки в кристаллах [25]. Рентгеноструктурное исследование выявило в молекуле $C_{90}Cl_{32}$ формальную разупорядоченность одной из связей углеродного каркаса C_{90} по типу перегруппировки Стоуна–Вейлза. Действительной причиной разупорядоченности является присутствие в кристалле двух молекул $C_s-C_{90}Cl_{32}$ близкого строения, отличающихся друг от друга лишь положением одной из $C-C$ -связей каркаса C_{90} (рис. 12). Анализ $C-C$ -связности в двух близких по строению молекулах $C_s-C_{90}Cl_{32}$ выявил присутствие углеродных каркасов изомеров $C_{2v}-C_{90}$ (**46**) и C_s-C_{90} (**34**). В то время как наличие в смеси производного изомера **46** не является неожиданным, обнаружение хлорида с углеродным каркасом изомера **34** находится в противоречии с предположениями, сделанными ранее на основе анализа спектров ЯМР. Причиной расхождения могло послужить то обстоятельство, что изомеры C_{90} **34** и **35** имеют одну и ту же молекулярную симметрию (C_s), тогда как рассчитанная энергия образования изомера **34** несколько выше, чем изомера **35** [11, 67].

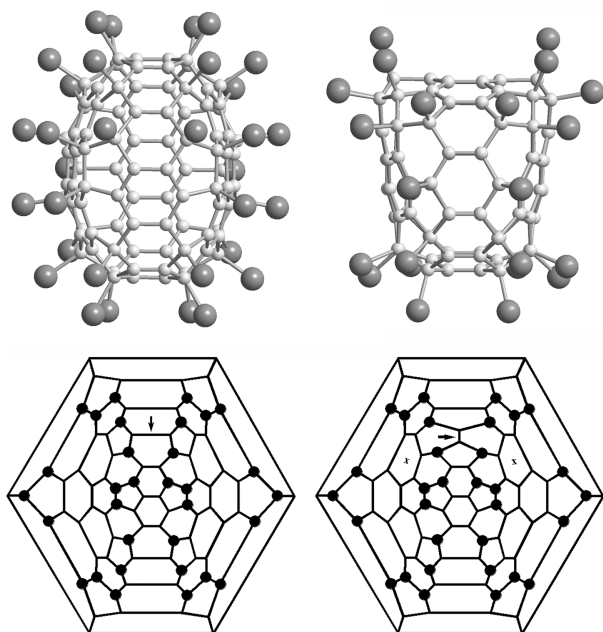


Рис. 12. Две проекции молекулы $C_5-C_{90}(46)Cl_{32}$ и диаграммы Шлегеля изомеров $C_5-C_{90}(46)Cl_{32}$ (слева) и $C_5-C_{90}(34)Cl_{32}$. Черные кружки соответствуют позициям присоединения атомов Cl; стрелками показаны C–C-связи, отличающиеся по положению в углеродных каркасах $C_{2v}-C_{90}(46)$ и $C_5-C_{90}(34)$

3.8. $C_{92}(CF_3)_{16}$

Число возможных IPR-изомеров C_{92} составляет 86 [2], и теоретические расчеты в зависимости от использованного метода указывают на различные последовательности в порядке их относительной устойчивости. Например, в различных расчетах в качестве изомеров-лидеров приведены такие последовательности изомеров C_{92} : **82**, **81**, **38**, **84** [5], **84**, **38**, **28**, **82** [5] или **28**, **26**, **84**, **82**, **38** [10]. ^{13}C ЯМР-спектры, полученные для смесей изомеров C_{92} , выделенных с помощью ВЭЖХ, указывают на присутствие (в порядке убывания их относительного содержания) четырех изомеров с симметрией D_2 , D_2 , C_2 и C_2 [68].

Исследование кристаллов $C_{92}(CF_3)_{16}$ выявило присутствие молекул с тетрагональной кристаллографической симметрией (422), причем две пары связей C–C на противоположных сторонах молекулы были разупорядочены по двум положениям по типу перегруппировки Стоуна–Вейлза [65]. Оказалось, что в зависимости от способа интерпретации разупорядочения углеродный каркас молекулы соответствует либо изомеру D_2-C_{92} (**82**), либо изомеру D_2-C_{92} (**81**), либо присутствию обоих изомеров в строго равных долях. С учетом существенно большей устойчивости изомера **82** по сравнению с изомером **81** по данным всех теоретических расчетов мы считаем, что исследованные

кристаллы содержат молекулы $C_{92}(CF_3)_{16}$ с углеродным каркасом изомера D_2-C_{92} (**82**) (рис. 13).

3.9. $C_{94}(CF_3)_{20}$

Теоретические расчеты относительной устойчивости для всех 134-х IPR-изомеров C_{94} дают в зависимости от вариаций расчетного метода последовательность наиболее предпочтительных кандидатов **133** (C_2), **42** (C_s), **37** (C_1), **44** (C_s), **34** (C_1) [69] или **133**, **3** (C_2), **15** (C_1), **92** (C_1), **42** [70]. Спектр ^{13}C ЯМР для хроматографически выделенной смеси изомеров C_{94} указывает на присутствие (в порядке убывания содержания) четырех изомеров с симметрией C_2 , C_s , C_2 и C_2 [71]. Молекулярное строение $C_2-C_{94}(CF_3)_{20}$, определенное нами рентгенографически, свидетельствует о присутствии углеродного каркаса изомера C_2-C_{94} (**61**) [72]. Это вполне согласуется с данными ЯМР-спектроскопии (молекулярная симметрия C_2), но противоречит теоретическим предсказаниям об устойчивости изомеров, основанных на величинах их энергии образования, где изомер **61** занимает место в конце второго десятка даже при учете энтропийного фактора в широком интервале температур синтеза [69, 70]. Однако наши данные не исключают присутствия в образцах трифторметильных производных других изомеров C_{94} .

В молекуле $C_2-C_{94}(CF_3)_{20}$ двадцать групп CF_3 присоединены к фуллереновому каркасу симметрично,

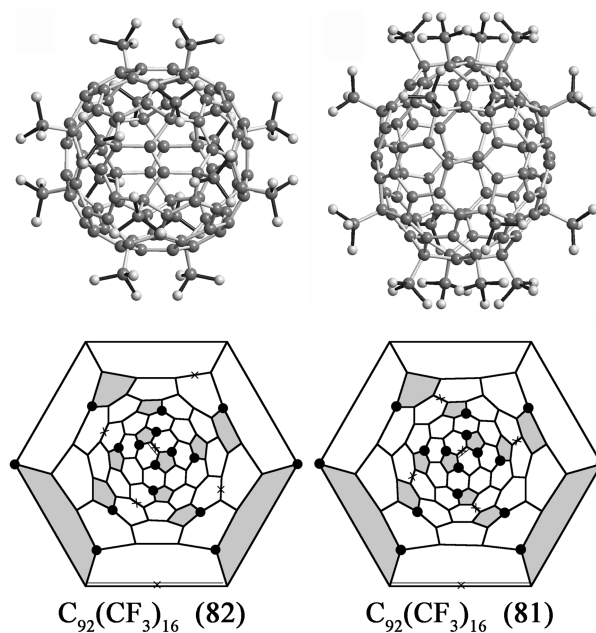


Рис. 13. Две проекции молекулы $C_{92}(\mathbf{82})(CF_3)_{16}$; диаграммы Шлегеля изомеров $D_2-C_{92}(\mathbf{82})(CF_3)_{16}$ (слева) и $D_2-C_{92}(\mathbf{81})(CF_3)_{16}$, отличающихся положением одной связи C–C углеродного каркаса; пентагоны каркаса выделены серым цветом

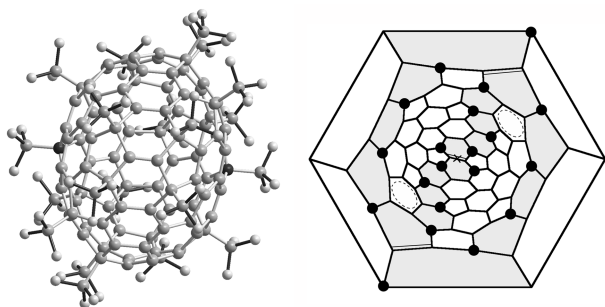


Рис. 14. Проекция молекулы и диаграмма Шлегеля изомера $C_2-C_{94}(61)(CF_3)_{20}$. На проекции два атома С в позициях ТНЖ показаны черными. На диаграмме Шлегеля черные кружки обозначают позиции присоединения групп CF_3 ; *para*-гексагоны $C_6(CF_3)_2$ выделены серым цветом

образуя несколько циклических последовательностей смежных *para*-гексагонов $C_6(CF_3)_2$ (рис. 14). Интересной особенностью мотива присоединения является наличие двух групп CF_3 , присоединенных в ТНЖ-позициях (см. раздел 3.1). По-видимому, это стало возможным ввиду стерической перегруженности молекулы, в которой имеется максимальное (для известных до сих пор случаев) число CF_3 -групп, присоединенных к фуллереновому каркасу.

3.10. $C_96(C_2F_5)_{12}$

Фуллерен C_{96} , относящийся к группе “6n”, был самым крупным из всех, содержащихся в смесях, использованных нами для синтезов [28]. Для него возможно существование уже 187 IPR-изомеров. Экспериментальные сведения об изомерном составе C_{96} весьма скудны. Спектры ^{13}C ЯМР смесей свидетельствовали о присутствии (в порядке уменьшения содержания) четырех изомеров с симметрией C_1 , трех – с симметрией C_2 , а также по одному изомеру с симметрией C_s , D_2 и D_{3d} [71]. Теоретические расчеты отдают предпочтение изомеру **183** (D_2), за которым следуют **181** (C_2), **144** (C_1) и **145** (C_1). При учете энтропийного фактора распределение изомеров в смеси при температурах выше 2200 К становится несколько другим: **181** > **144** > **145** > **183** [15, 73].

Наше рентгеноструктурное определение строения $C_1-C_{96}(C_2F_5)_{12}$ [72], впервые проведенное для производного фуллерена C_{96} , свидетельствует о присутствии в этой молекуле углеродного каркаса изомера C_1-C_{96} (**145**) (рис. 15). Таким образом, наши данные частично подтверждают результаты анализа ЯМР-спектров (четыре C_1 -изомера среди преобладающих в смеси), а также находятся в удовлетвори-

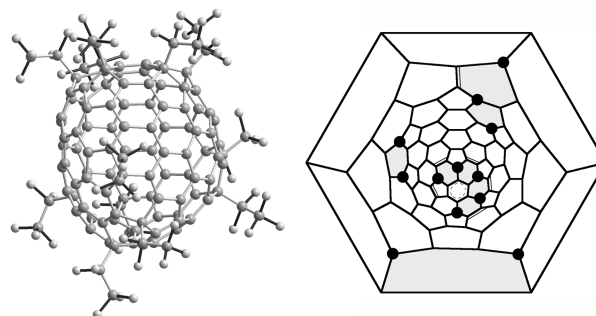


Рис. 15. Проекция молекулы и диаграмма Шлегеля изомера $C_1-C_{96}(145)(C_2F_5)_{12}$. Черные кружки обозначают позиции присоединения групп C_2F_5 ; *para*-гексагоны $C_6(C_2F_5)_2$ выделены серым цветом

тельному соответствию с теоретическими расчетами, поскольку в них изомер **145** по своему содержанию в смесях занимал “почетные” 3 и 4 места. В молекуле $C_1-C_{96}(C_2F_5)_{12}$ 12 групп C_2F_5 присоединены, как обычно, по одной в каждом пентагоне. *Para*-гексагоны $C_6(C_2F_5)_2$ образуют четыре домена на фуллереновом каркасе.

4. Перегруппировка углеродного каркаса C_{76} при хлорировании

В продуктах хлорирования смеси высших фуллеренов пентахлоридом сурьмы при 340°C кроме $C_{90}Cl_{32}$ были обнаружены кристаллы другого хлорида – $C_{76}Cl_{24}$ [74]. Рентгеноструктурное исследование установило, что углеродный каркас молекулы $C_{76}Cl_{24}$ содержит пять пар смежных пентагонов, т.е. серьезно нарушает правило изолированных пентагонов (IPR) (рис. 16). До сих пор считалось, что перегруппировки фуллеренового каркаса при химическом воздействии осуществляться не могут. Формальный путь перестройки фуллеренового каркаса – перегруппировка Стоуна–Вейлза [75] – иногда обсуждается в литера-

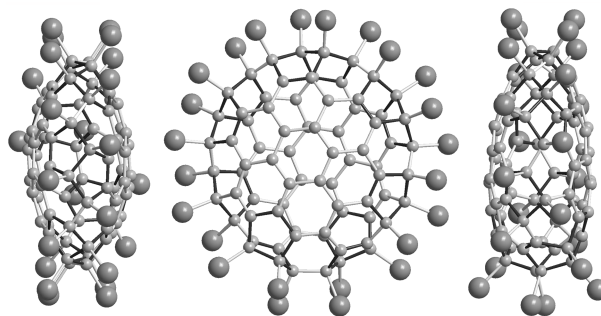


Рис. 16. Три проекции молекулы $^{18917}C_{76}Cl_{24}$. С–С-связи в пентагонах углеродного каркаса показаны черным цветом

туре как один из возможных механизмов, ответственных за образование фуллеренов в процессах их высокотемпературного синтеза [76, 77], а также как способ взаимного превращения IPR-изомеров высших фуллеренов [61]. Теоретические расчеты показывают, что энергия активации перегруппировки Стоуна–Вейлза, приводящей в конечном результате к повороту на 90° центральной связи С–С в пирацикленовом фрагменте, составляет около 6 эВ [78], т.е. очень высока по сравнению с энергией присоединения хлора или тепловой энергией при $300\text{--}350^\circ\text{C}$.

Первоначально мы полагали, что $\text{C}_{76}\text{Cl}_{24}$ мог бы образоваться при хлорировании фуллерена C_{76} , имевшего в своем каркасе смежные пентагоны и присутствовавшего в исходной смеси в качестве примеси. В этом случае проблема смещалась в область технологии синтеза фуллеренов и способа извлечения смеси высших фуллеренов. Однако многолетний опыт по получению и выделению фуллеренов (накопленный в том числе и компанией MER) указывал на невозможность (или весьма малую вероятность) получения фуллеренов, нарушающих правило изолированных пентагонов.

Правильный вывод о происхождении необычного фуллеренового каркаса в структуре $\text{C}_{76}\text{Cl}_{24}$ был сделан после проведения хлорирования в тех же условиях “обычного” фуллерена $D_2\text{--C}_{76}$ и исследования образующихся кристаллов. Оказалось, что хлорирование IPR-изомера $D_2\text{--C}_{76}$ приводит к получению $\text{C}_{76}\text{Cl}_{24}$ с необычным строением; соответствующий изомер C_{76} имеет номер 18917 при генерации с помощью спирального кода для всех возможных изомеров, тогда как исходный изомер $D_2\text{--C}_{76}$ имеет номер 19150.

Таким образом, следовало признать возможность преобразования фуллеренового каркаса в ходе химического взаимодействия. По-видимому, этот процесс является ступенчатым. Преобразование каркаса $^{19150}\text{C}_{76}$ в каркас $^{18917}\text{C}_{76}$, включающий семь последовательных перегруппировок Стоуна–Вейлза, можно представить схемой, приведенной на рис. 17.

Теоретический расчет показал [74], что в то время как преобразование изомера $D_2\text{--C}_{76}$ в изомер с пятью парами смежных пентагонов (как в структуре $\text{C}_{76}\text{Cl}_{24}$) является сильно эндотермичным ($\Delta H = -800$ кДж/моль), превращение хлорида состава $\text{C}_{76}\text{Cl}_{24}$ с каркасом $D_2\text{--C}_{76}$ в “экспериментальный” хлорид с углеродным каркасом $^{18917}\text{C}_{76}$ сопровождается выигрышем энергии (по оценке $\Delta H = +350$ кДж/моль). При этом движущей силой процесса перестройки структуры является, с одной стороны,

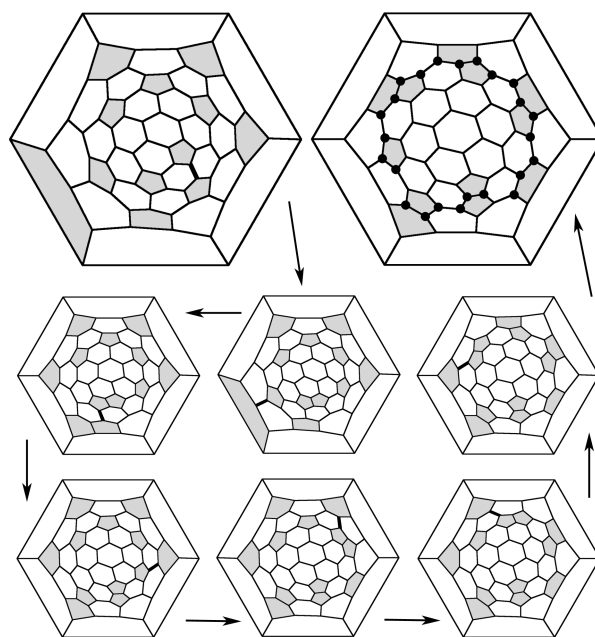


Рис. 17. Схема семи последовательных перегруппировок Стоуна–Вейлза, приводящих к преобразованию каркаса $^{19150}\text{C}_{76}$ ($D_2\text{--C}_{76}$) в каркас $^{18917}\text{C}_{76}$ ($\text{C}_2\text{--C}_{76}\text{Cl}_{24}$). Связи С–С, изменяющие свое положение (поворот на 90°) в последующих перегруппировках, показаны толстыми (жирными) линиями. Пентагоны каркаса выделены серым цветом

устранение напряжения каркаса в местах присоединения атомов хлора (локальное увеличение кривизны), а с другой – уплощение двух протяженных участков каркаса, содержащих короненоподобные фрагменты (уменьшение кривизны). В результате этих искажений каркас молекулы $\text{C}_{76}\text{Cl}_{24}$ приобретает уплощенную, линзоподобную форму.

В поисках ответа на вопрос о возможных конкретных путях “скелетной” перестройки фуллерена $D_2\text{--C}_{76}$ было сделано предположение, что первой стадией процесса является образование высшего хлорида фуллерена, не сопровождающееся какими-либо перестройками каркаса. Такое предположение вполне обосновано, поскольку получение многих высших хлоридов фуллеренов, например, $\text{C}_{60}\text{Cl}_{30}$ [48], $\text{C}_{70}\text{Cl}_{28}$ [50], $\text{C}_{78}\text{Cl}_{30}$ [46, 47] (см. раздел 3.2) и $\text{C}_{90}\text{Cl}_{32}$ [25] (раздел 3.7) основано на взаимодействии фуллеренов с SbCl_5 в качестве хлорирующего агента.

Для рассмотрения второй (решающей) стадии – “скелетной” перегруппировки каркаса – было необходимо провести теоретическое рассмотрение перегруппировки Стоуна–Вейлза при условии, что к атомам С центральной связи пирацикленового фрагмента присоединены атомы Cl. Оказалось, что в этом случае перегруппировка может осуществляться через два пе-

редных состояния с довольно низкими энергиями активации (2,1 и 1,3 эВ) [74]. Поэтому осуществление перегруппировок Стоуна–Вейлза, показанных на рис. 17, в процессе образования $^{18917}\text{C}_{76}\text{Cl}_{24}$ при хлорировании $D_2\text{-C}_{76}$ представляется достаточно обоснованным. Сходные механизмы, протекающие при участии в процессе перегруппировки дополнительных атомов С или радикалов, также понижающих энергию активации, были ранее рассмотрены в [77, 79].

В ряде работ хлориды фуллеренов C_{50} , C_{56} , C_{60} и C_{64} , не имеющие IPR-каркасов, были получены при проведении электродугового синтеза в присутствии хлорсодержащих добавок (CCl_4 , Cl_2) [80–82]. Считается, что эти хлориды образуются за счет стабилизации атомами хлора наиболее пирамидальных атомов каркасов, т.е. позиций, общих для двух или трех пентагонов. Принципы стабилизации этих хлоридов и $^{18917}\text{C}_{76}\text{Cl}_{24}$ сходны, однако существенное отличие состоит в происхождении исходных фуллеренов. В нашем случае исходный фуллерен полностью сформирован и охарактеризован ($D_2\text{-C}_{76}$), тогда как в остальных случаях о природе частиц, присоединяющих атомы хлора, приходится высказывать предположения и строить догадки.

5. Итоги и перспективы исследования высших фуллеренов

В результате проведения данного исследования удалось значительно расширить сведения о высших фуллеренах. Прежде всего достижения касаются определения изомерного состава фуллереновых смесей, образующихся при электродуговом синтезе. В то время как для первых, т.е. наиболее простых представителей ряда высших фуллеренов C_{76} и C_{78} , распределение изомеров экспериментально исследовано довольно подробно, данные об изомерном составе следующих высших фуллеренов (C_{82} и C_{84}) не были достаточно полными. Еще хуже обстояло дело с определением состава изомерных смесей для фуллеренов $\text{C}_{86}\text{-C}_{96}$, имеющих гораздо больше (вплоть до сотен) IPR-изомеров. Благодаря использованию прямого метода определения молекулярного строения производных, выполненное исследование позволило однозначно охарактеризовать (зачастую впервые) изомеры, присутствующие в исходных смесях. Однако эти данные не являются полными, поскольку кристаллические

образцы производных высших фуллеренов удалось получить далеко не для всех изомеров.

Полученные нами данные дали также богатый материал по стереохимии радикального присоединения к высшим фуллеренам некоторых аддендов – перфторалкильных групп и атомов галогенов. Установлено, что при перфторалкилировании наиболее обычным является *para*-присоединение в гексагонах, часто сопровождающееся образованием цепей смежных гексагонов $\text{C}_6(\text{R}^{\text{F}})_2$ на фуллереновом каркасе. Группы C_2F_5 , более крупные, чем CF_3 , могут занимать даже изолированные позиции. При большом числе групп может осуществляться присоединение в *ortho*-положениях и даже в ТНЖ-позициях.

Галогениды составляют особую группу соединений с присущей только ей стереохимией. Строение хлоридов высших фуллеренов с большим числом присоединенных атомов хлора (30–32) характеризуется образованием протяженных цепей 1,2 контактов $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$, а также ароматических фрагментов на фуллереновом каркасе. Особенно важный и принципиально новый результат, полученный при исследовании хлорида фуллерена C_{76} , состоит в обнаружении возможности “скелетной” перестройки фуллеренового каркаса в ходе химического взаимодействия, что ранее считалось невозможным. Как указывалось во введении, каждый изомер любого фуллерена имеет помимо свойств, присущих всей группе фуллеренов, свои индивидуальные особенности. На наш взгляд, наиболее ярким проявлением индивидуальности среди фуллеренов может считаться перегруппировка каркаса $D_2\text{-C}_{76}$ при хлорировании.

В заключение необходимо отметить, что химия высших фуллеренов пока находится лишь в самом начале своего развития. Основные проблемы исследования высших фуллеренов обусловлены их малой доступностью, трудностями разделения и огромным числом изомеров. Повышение выходов высших фуллеренов при синтезе, совершенствование методов их разделения и исследования должны создать в будущем предпосылки для широкого развития их химии, как это уже сейчас имеет место для фуллеренов C_{60} и C_{70} .

Авторы выражают благодарность А.А. Горюнкову за предоставление компьютерных программ для построения диаграмм Шлегеля и определения спирального кода и В.Ю. Маркову за съемку масс-спектров МАЛДИ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 09-03-00433 и № 09-03-91337).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Billups W.E., Ciufolini M.A. // Buckminsterfullerene. N.Y., 1993. P. 59.
2. Fowler P.W., Manolopoulos D.E. // An Atlas of Fullerenes. Clarendon, Oxford, 1995. P. 392.
3. Smaltz T.G., Seitz W.A., Klein D.G., Hite G.E. // J. Am. Chem. Soc. 1988. **110**. P. 1113.
4. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. // Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. 1996. P. 131.
5. Kikuchi K., Nakahara N., Wakabayashi T., Honda M., Matsumiya H., Moriwaki T., Suzuki S., Shiromaru H., Saito K., Yamauchi K., Ikemoto I., Achiba Y. // Chem. Phys. Lett. 1992. **188**. P. 177.
6. Wakabayashi T., Kikuchi K., Suzuki S., Shiromaru H., Achiba Y. // J. Phys. Chem. 1994. **98**. P. 3090.
7. Diederich F., Whetten R.L., Thilgen C., Ettl R., Chao L., Alvarez M.M. // Science. 1991. **254**. P. 1768.
8. Taylor R., Langley G.J., Dennis T.J.S., Kroto H.W., Walton D.R.M. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992. P. 1043.
9. Achiba Y., Kikuchi K., Aihara Y., Wakabayashi T., Miyake Y., Kainosho M. // Science and Technology of Fullerene Materials, MRS Symposia Proceedings. 1995. **359**. P. 3.
10. Achiba Y., Kikuchi K., Aihara Y., Wakabayashi T., Miyake Y., Kainosho M. // The Chemical Physics of Fullerenes 10 (and 5) Years Later, Kluwer, Dordrecht, 1996. P. 139.
11. Sun G. // Chem. Phys. 2003. **289**. P. 371.
12. Sun G., Kertesz M. // Chem. Phys. 2002. **276**. P. 107.
13. Sun G. // Chem. Phys. Lett. 2003. **367**. P. 26.
14. Sun G., Kertesz M. // J. Phys. Chem. A. 2001. **105**. P. 5212.
15. Zhao X., Slanina Z., Goto H. // J. Phys. Chem. A. 2004. **108**. P. 4479.
16. Fudrco M., Olmstead M.M., Fawcett W.R. // Inorg. Chem. 1995. **34**. P. 390.
17. Buerger H.B., Venugopalan P., Schwarzenbach D., Diederich F., Thilgen C. // Helv. Chim. Acta. 1993. **76**. P. 2155.
18. Epple L., Amsharov K.Yu., Jansen M. // Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct. 2009. **17**. P. 67.
19. Balch A.L., Ginwalla A.S., Lee J.W., Noll B.C., Olmstead M.M. // J. Am. Chem. Soc. 1994. **116**. P. 2227.
20. Kareev I.E., Kuvychko I.V., Shustova N.B., Lebedkin S.F., Bubnov V.P., Anderson O.P., Popov A.A., Boltalina O.V., Strauss S.H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. **47**. P. 6204.
21. Troyanov S.I., Troshin P.A., Boltalina O.V., Kemnitz E. // Fullerenes Nanotubes, Carbon Nanostruct. 2003. **11**. P. 61.
22. Troyanov S.I., Popov A.A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. **44**. P. 4215.
23. Троянов С.И., Бурцев А.В., Кемниц Э. // Кристаллография 2009. **54**. С. 268. [Troyanov S.I., Burtzev A.V., Kemnitz E. // Crystallogr. Rep. 2009. **54**. P. 242]
24. Бурцев А.В., Кемниц Э., Троянов С.И. // Кристаллография 2008. **53**. С. 676. [Burtzev A.V., Kemnitz E., Troyanov S.I. // Crystallogr. Rep. 2008. **53**. P. 639]
25. Kemnitz E., Troyanov S.I. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. **48**. P. 2584.
26. Троянов С.И., Тамм Н.Б. // Кристаллография 2009. **54**. С. 637. [Troyanov S.I., Tamm N.B. // Crystallogr. Rep. 2009. **54**. P. 598]
27. Tamm N.B., Troyanov S.I. // Mendeleev Commun. 2009. **19**. P. 198.
28. www.mercorp.com.
29. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. 2008. **A64**. P. 112.
30. Kobayashi K., Nagase S., Yoshida M., Osawa E. // J. Am. Chem. Soc. 1997. **119**. P. 12693.
31. Shustova N.B., Newell B.S., Miller S.M., Anderson O.P., Bolskar R.D., Seppelt K., Popov A.A., Boltalina O.V., Strauss S.H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. **46**. P. 4111.
32. Simeonov K.S., Amsharov K.Yu., Jansen M. // Chem.–Eur. J. 2009. **15**. P. 1812.
33. Tamm N.B., Troyanov S.I., Karnatsevich V.L. // ICHMS'2009, XI International Conference, Yalta, Crimea, Ukraine. 2009. Book of Abstracts, P. 534.
34. Ettl R., Chao I., Diederich F., Whetten R.L. // Nature. 1991. **353**. P. 149.
35. Diederich F., Ettl R., Rubin Y., Whetten R.L., Beck R., Alvarez M., Anz S., Sensharma D., Wudl F., Khemani K.C., Koch A. // Science. 1991. **252**. P. 548.
36. Shustova N.B., Kuvychko I.V., Bolskar R.D., Seppelt K., Strauss S.H., Popov A.A., Boltalina O.V. // J. Am. Chem. Soc. 2006. **128**. P. 15793.
37. Troyanov S.I., Goryunkov A.A., Dorozhkin E.I., Ignat'eva D.V., Tamm N.B., Avdoshenko S.M., Ioffe I.N., Markov V.Yu., Sidorov L.N., Scheurel K., Kemnitz E. // J. Fluorine Chem. 2007. **128**. P. 545.
38. Avdoshenko S.M., Goryunkov A.A., Ioffe I.N., Ignat'eva D.V., Sidorov L.N., Pattison P., Kemnitz E., Troyanov S.I. // Chem. Commun. 2006. P. 2463.
39. Hitchcock P.B., Avent A.G., Martsinovich N., Troshin P.A., Taylor R. // Chem. Commun. 2005. P. 75.
40. Hitchcock P.B., Avent A.G., Martsinovich N., Troshin P.A., Taylor R. // Org. Lett. 2005. **7**. P. 1975.
41. Kareev I.E., Popov A.A., Kuvychko I.V., Shustova N.B., Lebedkin S.F., Bubnov V.P., Anderson O.P., Seppelt K., Strauss S.H., Boltalina O.V. // J. Am. Chem. Soc. 2008. **130**. P. 13471.
42. Simeonov K.S., Amsharov K.Yu., Jansen M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. **46**. P. 8419.
43. Troyanov S.I., Kemnitz E. // Eur. J. Org. Chem. 2003. **20**. P. 3916.
44. Simeonov K.S., Amsharov K.Yu., Jansen M. // Chem. Eur. J. 2008. **14**. P. 9585.
45. Simeonov K.S., Amsharov K.Yu., Krokos E., Jansen M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. **47**. P. 6283.
46. Troyanov S.I., Tamm N.B., Chen C., Yang S., Kemnitz E. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2009. **46**. P. 635.
47. Troyanov S.I., Kemnitz E. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010 (in preparation).
48. Troshin P.A., Lyubovskaya R.N., Ioffe I.N., Shustova N.B., Kemnitz E., Troyanov S.I. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. **44**. P. 234.
49. Troyanov S.I., Shustova N.B., Popov A.A., Sidorov L.N., Kemnitz E. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. **44**. P. 432.
50. Troyanov S.I., Shustova N.B., Ioffe I.N., Turnbull A.P., Kemnitz E. // Chem. Commun. 2005. P. 72.
51. Троянов С.И., Тамм Н.Б. // Кристаллография 2010 (в печати).
52. Sun G., Kertesz M. // J. Phys. Chem. A. 2001. **105**. P. 5468.
53. Zalibera M., Popov A.A., Kalbac M., Rapta P., Dunsch L. // Chem.–Eur. J. 2008. **14**. P. 9960.
54. Dennis T.J.S., Kai T., Tomiyama T., Shinohara H. // Chem. Commun. 1998. P. 619.

55. Dennis T.J.S., Kai T., Asato K., Tomiyama T., Shinohara H., Yoshida T., Kobayashi Y., Ishiwatari H., Miyake Y., Kikuchi K., Achiba Y. // *J. Phys. Chem. A*. 1999. **103**. P. 8747.
56. Crassous J., Rivera J., Fender N.S., Shu L., Echegoyen L., Thilgen C., Herrmann A., Diederich F. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999. **38**. P. 1613.
57. Tagmatarchis N., Avent A.G., Prassides K., Dennis T.J.S., Shinohara, H // *Chem. Commun.* 1999. P. 1023.
58. Tamm N.B., Sidorov L.N., Kemnitz E., Troyanov S.I. // *Chem. Eur. J.* 2009. **15**. P. 10486.
59. Tamm N.B., Ioffe I.N., Kemnitz E., Troyanov S.I. // *Dalton Trans.* 2009. P. 2740.
60. Cioslowski J., Rao N., Moncrieff D. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. **122**. P. 8265.
61. Osawa E., Ueno H., Slanina Z., Zhao X., Nishiyama M., Saito H. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. 1998. P. 943.
62. Azamar-Barrios J.A., Dennis T.J.S., Sadhukan S., Shinohara H., Scuseria G.E., Punicaud A. // *J. Phys. Chem. A*. 2001. **105**. P. 4627.
63. Epple L., Simeonov K.S., Amsharov K.Yu., Jansen M. // *Chem. Commun.* 2008. P. 5610.
64. Miyake Y., Minami T., Kikuchi K., Kainosho M., Achiba Y. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2000. **340**. P. 553.
65. Troyanov S.I., Tamm N.B. // *Chem. Commun.* 2009. P. 6035.
66. Slanina Z., Uhlik F., Yoshida M., Osawa E. // *Full. Sci. Techn.* 2000. **8**. P. 417.
67. Slanina Z., Zhao X., Lee S., Osawa E. // *Scripta mater.* 2000. **43**. P. 733.
68. Tagmatarchis N., Arcon D., Prato M., Shinohara H. // *Chem. Commun.* 2002. P. 2992.
69. Zhao X., Slanina Z., Goto H., Osawa E. // *J. Chem. Phys.* 2003. **118**. P. 10534.
70. Slanina Z., Zhao X., Uhlik F., Lee S. // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 2003. **630**. P. 205.
71. Minami T., Miyake Y., Kikuchi K., Achiba Y. // *The 18th Fullerene General Symposium, The Fullerene Research Association of Japan*. Okazaki, 2001. P. 42
72. Tamm N.B., Sidorov L.N., Kemnitz E., Troyanov S.I. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. **48**. P. 9102.
73. Slanina Z., Zhao X., Uhlik F., Lee S., Adamowicz L. // *Int. J. Quant. Chem.* 2004. **99**. P. 640.
74. Ioffe I.N., Goryunkov A.A., Tamm N.B., Sidorov L.N., Kemnitz E., Troyanov S.I. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. **48**. P. 5904.
75. Stone A.J., Wales D.J. // *Chem. Phys. Lett.* 1986. **128**. P. 501.
76. Fowler P.W., Manolopoulos D.E., Orlandi G., Zerbetto F. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1995. **91**. P. 1421.
77. Eggen B.R., Heggie M.I., Jungnickel G., Latham C.D., Jones R., Bridson P.R. // *Science*. 1996. **272**. P. 87.
78. Bettinger H.F., Yakobson B.I., Scuseria G.E. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. **125**. P. 5572.
79. Alder R.W., Harvey J.N. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. **126**. P. 2490.
80. Han X., Zhou S., Tan Y., Wu X., Gao F., Liao Z., Huang R., Feng Y., Lu X., Xie S., Zheng L. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. **47**. P. 5340.
81. Tan Y., Han X., Wu X., Meng Y., Zhu F., Qian Z., Liao Z., Chen M., Lu X., Xie S., Huang R., Zheng L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. **130**. P. 15240.
82. Tan Y., Liao Z., Qian Z., Chen R., Wu X., Liang H., Han X., Zhu F., Zhou S., Zheng Z., Lu X., Xie S., Huang R.A.L.Z. // *Nature Mater.* 2008. **7**. P. 790.

Поступила в редакцию 22.04.09

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF HIGHER FULLERENES

N.B. Tamm, L.N. Sidorov, S.I. Troyanov

(Division of Physical Chemistry)

Halogenation of higher fullerene mixtures or their perfluoroalkylation with R^FI followed by HPLC separation of R^F derivatives and subsequent synchrotron X-ray crystallographic study allowed one to confirm cage connectivities of higher fullerenes and, in addition, to receive information concerning their reactivity in radical addition reactions. The data obtained are compared with theoretical predictions for higher fullerenes. Addition patterns of higher fullerene derivatives are discussed. Skeletal rearrangement of D₂-C₇₆ cage during chlorination has been observed for the first time.

Key words: higher fullerenes; perfluoroalkylation; halogenation; X-ray structure elucidation.

Сведения об авторах: Тамм Надежда Борисовна – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (939-13-23); Сидоров Лев Николаевич – профессор кафедры физической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (939-12-40); Троянов Сергей Игоревич – вед. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (939-13-23).