

ТРИФТОРМЕТИЛИРОВАНИЕ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ $M@C_{82}$ ($M = Y, Ce$): СИНТЕЗ, ВЫДЕЛЕНИЕ И СТРОЕНИЕ

Кареев И.Е.,^{a,b} Бубнов В.П.,^a Лаухина Е.Э.,^c Федутин Д.Н.,^a Ягубский Э.Б.,^a Лебедин С.Ф.,^b Кувичко И.В.,^d Страус С.Г.,^d Болталини О.В.^{d,e}

^aИнститут проблем химической физики, Российская академия наук, Черноголовка, 142432, Московская область, Россия

^bForschungszentrum Karlsruhe, Institute for Nanotechnology, 76021 Karlsruhe, Germany

^cInstitut de Ciència de Materials de Barcelona CSIC, Campus UAB, E-08193 Bellaterra, Spain

^dDepartment of Chemistry, Colorado State University, Fort Collins, CO 80523 USA

^eХимический факультет, Московский государственный университет, Москва 119899, Россия
Fax: +7 (09651) 5 5420, E-mail: kareev@hotmail.ru

Введение

В отличие от хорошо развитой экзофункционализации пустых фуллеренов, химия региоселективных реакций для эндоэдральных металлофуллеренов (ЭМФ) находится на начальной стадии развития. Это связано с ограниченной доступностью ЭМФ для широкого круга химиков-синтетиков, сложностью процессов их выделения из фуллереновых саж, трудностью характеристики парамагнитных ЭМФ с использованием стандартных методов ЯМР и отсутствием данных по теоретическому моделированию реакций присоединения к ЭМФ, позволяющим разработать новые, нестандартные методики синтеза.

Первые производные ЭМФ были получены в 1995 году в реакции циклоприсоединения дисилациклопропана к $La@C_{82}$ [1]. Впоследствии был синтезирован ряд других циклоаддуктов ЭМФ [2,3], но только в одной работе [4] была проведена точная структурная характеристика. В последнее время были синтезированы водорастворимые производные ЭМФ, Больскар с сотрудниками [5] получил циклоаддукт $Gd@C_{60}(C(COOH)_2)_{10}$. Это соединение может быть использовано в качестве контрастного агента для компьютерной томографии [5,6]. Шиохара с сотрудниками с успехом применили фторирование на границе раздела фаз для синтеза $La@C_{82}(C_8F_{17})_2$ [7]. Тем не менее, за исключением $La@C_{82}(C_8F_{17})_2$, до сих пор не удалось синтезировать продукты экзоэдрального полиприсоединения к ЭМФ атомов H, F, Cl, Br или функциональных групп с одной R- $C_{ЭМФ}$ связью, приходящейся на один заместитель.

В работе, мы применили ранее разработанный нами подход к функционализации мало стабильных фуллеренов и ЭМФ. Реакция трифторметилирования ЭМФ, интересна тем, что была выполнена на экстрактах ЭМФ (без предварительного использования

ВЭЖХ). Хроматографический метод выделения чистых продуктов реакции применялся лишь на конечной стадии. Этот подход дает возможность использовать в реакциях не миллиграммовые количества чистых дорогостоящих ЭМФ, а обогащенные ЭМФ экстракты, выделенные в граммовых количествах. Кроме того, многие не функционализированные ЭМФ обладают низкой растворимостью и имеют тенденцию к окислению и/или полимеризации на воздухе в процессе их разделения и очистки. Поэтому, функционализация ЭМФ позволяет не только повысить их растворимость, но и получить более устойчивые соединения и упрощает процедуру хроматографического выделения чистых соединений.

Обсуждение результатов

Мы применили методику по трифторметилированию фуллеренов на функционализацию более интересных и менее доступных соединений – ЭМФ. Получение ЭМФ-содержащей сажи и выделение ЭМФ методом экстракции подробно описано в работе [8]. Реакция трифторметилирования была проведена с разными ЭМФ. В результате реакции получается набор продуктов с различным количеством присоединенных CF_3 групп, но со значительным доминированием среди них одного соединения. Продукты реакции разделяли с использованием метода ВЭЖХ. Спектроскопическая характеристика в комбинации с вычислительными методами позволила установить строение нескольких новых производных ЭМФ. Обсуждается влияние внедренного атома металла на состав продуктов реакции трифторметильных производных ЭМФ.

На **Рисунке 1** показаны масс спектры MALDI основных продуктов реакции $Y@C_{82}(CF_3)_5$ (a) и $Ce@C_{82}(CF_3)_5$ (b). Присоединение нечетного числа CF_3 групп к парамаг-

нитным молекулам $M@C_{82}$ ($M = Y, Ce$) приводит к образованию диамагнитных соединений $Y@C_{82}(CF_3)_5$ и $Ce@C_{82}(CF_3)_5$ и позволяет использовать 1D и 2D ^{19}F ЯМР спектроскопию для определения структуры этих соединений. В предыдущих работах по цикло присоединению к ЭМФ продукты реакции имели парамагнитную природу, как и исходный ЭМФ и соответственно не могли быть исследованы методом ЯМР в отличие от наших соединений. ^{19}F ЯМР спектр двух полученных нами изомеров $Y@C_{82}(CF_3)_5$ имеет пять резонансных линий с соотношением интенсивностей 1:1:1:1:1 (Рис. 2).

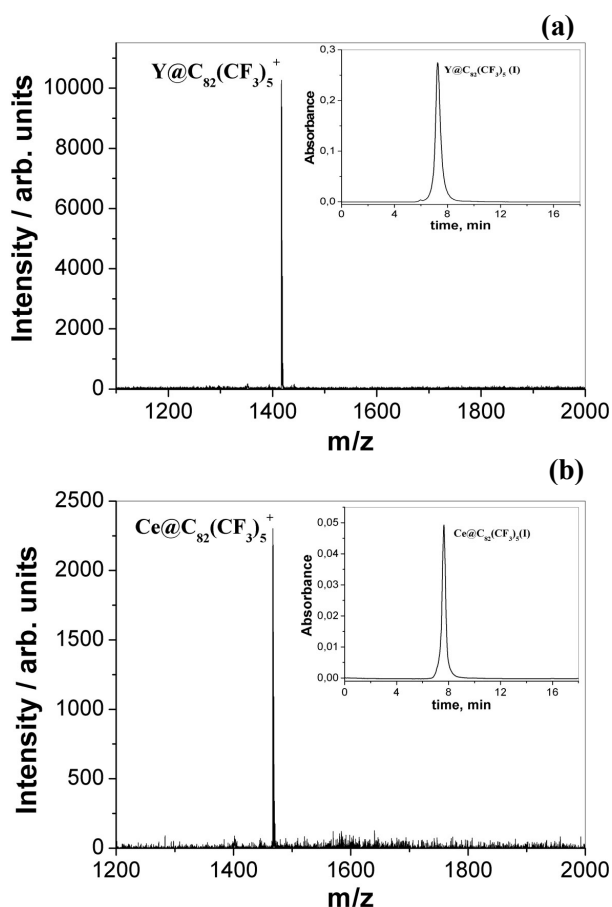


Рис. 1. MALDI масс спектры основных продуктов реакции $Y@C_{82}(CF_3)_5$ (a) и $Ce@C_{82}(CF_3)_5$ (b). На вставках показаны ВЭЖХ хроматограммы чистых образцов $Y@C_{82}(CF_3)_5$ изомер I (a) и $Ce@C_{82}(CF_3)_5$ изомер I (b).

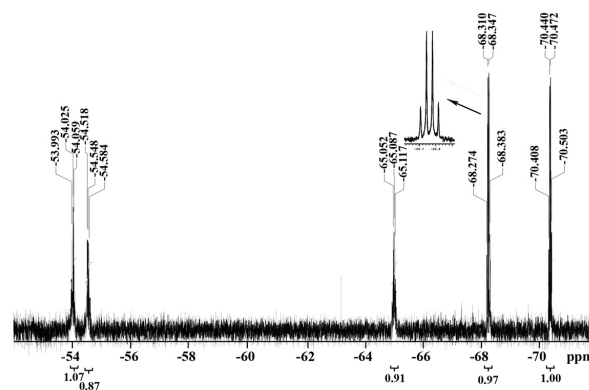


Рис. 2. ^{19}F ЯМР спектр $Y@C_{82}(CF_3)_5$ изомер I в бензоле- d_6 .

Выводы

В работе показан, эффективный метод получения экзо производных ЭМФ $Y@C_{82}$ и $Ce@C_{82}$. Выделены и охарактеризованы два диамагнитных, стабильных соединения $Y@C_{82}(CF_3)_5$ и $Ce@C_{82}(CF_3)_5$. На основании данных 2D ^{19}F ЯМР спектроскопии и теоретических расчетов методом ТФП была предложена их структура.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (Проект No. 05-03-33051-a).

Литература

1. T. Akasaka, S. Nagase, K. Kobayashi, T. Kato, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *Chem. Commun.* **1995**, 1343.
2. T. Akasaka, T. Kato, S. Nagase, K. Kobayashi, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *Tetrahedron* **1996**, 52, 5015.
3. L. Feng, X. Zhang, Z. Yu, J. Wang, Z. Gu, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4021.
4. E.B. Lezzi, J.C. Duchamp, K. Harich, T.E. Glass, H.M. Lee, M.M. Olmstead, A.L. Balch, H.C. Dorn, *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, 124, 524.
5. R.D. Bolskar, A.F. Benedetto, L.O. Husebo, R.E. Price, E.F. Jackson, S. Wallase, L. Wilson, J.M. Alford, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5471.
6. H. Kato, Y. Kanazawa, M. Okumura, A. Taninaka, T. Yokawa, H. Shinohara, *J. Amer. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4391.
7. N. Tagmatarchis, A. Taninaka, H. Shinohara, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 355, 226.
8. V.P. Bubnov, E.E. Laukhina, I.E. Kareev, V.K. Koltov, T.G. Prokhorova, E.B. Yagubskii, Y.P. Kozmin, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1004.