

¹⁹F ЯМР и теоретические исследования некоторых трифторметильных производных фуллерена C₇₀

Хаврель П.А., Авдошенко С.М.

МГУ им. М.В.Ломоносова

В последнее время наблюдается активное развитие химии трифторметильных производных фуллеренов. Во-первых, это связано с их выдающимися электроноакцепторными свойствами, которые сочетаются со стабильностью по отношению к нагреванию и воздействию воды, что выгодно отличает их в частности от фторидов фуллеренов. Во-вторых, ввиду большого числа в фуллеренах реакционных центров доступных для радикального присоединения, в результате трифторметилирования образуются смеси со сложным как брутто-составом, так и изомерным составом продуктов, что предоставляет обширное поле для исследований. Метод ЯМР позволяет дифференцированно характеризовать во многом схожие по физико-химическим свойствам изомеры трифторметилфуллеренов, так как параметры спектров ЯМР проявляют сильную зависимость от локальных значений электронной плотности на наблюдаемом ядре. При этом наиболее осмысленный подход состоит в использовании сочетания метода ЯМР с квантово-химическими расчетами, так как последние помогают произвести некоторую наглядную интерпретацию данных ЯМР.

В данной работе впервые методом ¹⁹F ЯМР (1D и 2D COSY) охарактеризовано по два изомера C₇₀(CF₃)₈ и C₇₀(CF₃)₁₂ и по одному изомеру C₇₀(CF₃)₁₀ и C₇₀(CF₃)₁₆ [1,2,3]. Путем моделирования мультиплетов [4] для некоторых из названных молекул определены КССВ ^{6,7}J_{F-F} и сопоставлены их ¹⁹F ЯМР спектры между собой и их «предшественниками». Выполнен расчет равновесных геометрий всех изомеров без нетривиальной симметрии, в которых присутствуют только 1,4- или 1,3-контакты между CF₃-группами (программа PRIRODA [5], использующая метод функционала плотности, обменно-корреляционный функционал PBE, трехэкспонентный базис (11s6p2d)/[6s3p2d]). Обнаружено, что изучавшиеся изомеры являются самыми термодинамически стабильными из списков упомянутого типа.

- [1] E.I. Dorozhkin, D.V. Ignat'eva et al., *Chem. Eur. J.*, 12, 3876, (2006)
- [2] D.V. Ignat'eva, A.A. Goryunkov et al., *Chem. Commun.*, 1778 (2006).
- [3] S.M. Avdoshenko, A.A. Goryunkov et al., *Chem. Commun.*, 2463 (2006).
- [4] H.J. Reich. WINDNMR. Version 7.1.12, Aug 15, 2005, reich@chem.wisc.edu
- [5] D.N. Laikov, *Chem. Phys. Lett.*, 281, 151 (1997)