

Взаимодействие натриевых производных фуллерена с триметилхлорсиланом

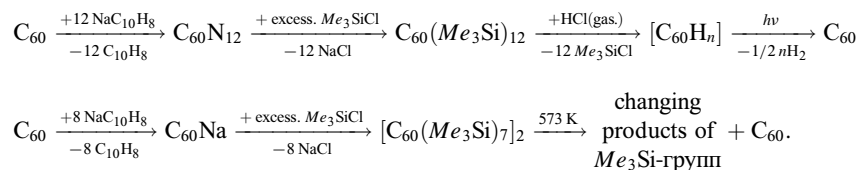
© С.Н. Титова, Г.А. Домрачев, Е.А. Горина, Л.В. Калакутская, А.М. Обьедков, Б.С. Каверин, С.Ю. Кетков, М.А. Лопатин, А.В. Маркин, Н.Н. Смирнова, К.Б. Жогова

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, 603950 Нижний Новгород, Россия

E-mail: amo@iomc.ras.ru

(Поступила в Редакцию 4 июля 2005 г.)

При взаимодействии $C_{60}Na_n(THF)_x$ ($n = 4, 6, 8, 10, 12$; THF = тетрагидрофуран) с триметилхлорсиланом (Me_3SiCl , где $Me = CH_3$) получены растворимые димерные $[C_{60}(Me_3Si)_n]_2$ ($n = 3, 5, 7, 9$) и мономерный $C_{60}(Me_3Si)_{12}$ продукты реакций, идентифицированные ИК, ЯМР и масс-спектральными методами. Методом адиабатической динамической калориметрии для $[C_{60}(Me_3Si)_7]_2$ обнаружен необратимый эндотермический эффект в области 448–570 К. На основании проведенных экспериментов впервые продемонстрирована пластичность структуры фуллерена, проявившаяся в последовательностях реакций



Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ НШ-1652.2003.3, гранта МНТЦ № 2511, гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-32363), Федерального агентства по науке и инновациям РФ, Федеральной целевой научно-технической программы „Управляемый синтез фуллеренов и других атомных кластеров“ и программ Президиума РАН.

PACS: 61.48.+c, 81.05.Tr, 78.40.Ri

Соединения фуллерена, C_{60} , с щелочными металлами, $C_{60}M_n(THF)_x$ ($M = Li, Na$; $n = 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12$; THF — тетрагидрофуран), представляют большой теоретический и практический интерес. Он связан, во-первых, с разнообразными электрофизическими свойствами таких производных, которые могут быть полупроводниками, диэлектриками, сверхпроводниками или иметь металлическую проводимость. Во-вторых, эти соединения являются перспективными реагентами для получения новых соединений фуллерена с органическими и элементоорганическими группами.

Преимущество использования $C_{60}M_n$ в качестве предшественников заключается в том, что реакции нейтрального фуллерена с большинством реагентов приводят к образованию смеси трудноразделимых изомеров, при этом общий выход продуктов реакции, как правило, не превышает 50%, а окислительно-восстановительные реакции с участием металлических производных фуллерена проходят значительно глубже и с преимущественным образованием монопродукта [1].

Ранее [2] мы сообщали о стехиометрическом синтезе в растворе соединений фуллерена с щелочными металлами, $C_{60}M_n(THF)_x$, где $M = Li, Na$; $n = 1-4, 6, 8, 12$. Продолжная исследование свойств этих соединений с целью получения новых производных фуллерена, мы осуществили взаимодействие натриевых производных, $C_{60}Na_n(THF)_x$ ($n = 4, 6, 8, 10, 12$), с Me_3SiCl ($Me = CH_3$).

1. Экспериментальная часть

Синтез и выделение $[C_{60}(Me_3Si)_n]_2$ и $C_{60}(Me_3Si)_{12}$ проводились в вакуумированных ампулах и цельнопаянных приборах. Растворители тетрагидрофуран (THF), толуол и гексан сушили над бензофенонкетилем натрия и перегоняли в реакционную ампулу непосредственно перед использованием.

ИК спектры регистрировались на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201. ЯМР спектры регистрировались на спектрометре Bruker DPX-200. Масс-спектры методом прямой химической ионизации в отрицательном режиме (direct chemical ionization, DCI-negative) снимались на приборе Finnigan MAT 8200. $[C_{60}(Me_3Si)_7]_2$ был получен и выделен следующим образом.

К раствору C_{60} (0.163 г; 0.23 ммоль) в 120 мл толуола добавляли при интенсивном перемешивании и охлаждении ($-20^\circ C$) раствор предварительно синтезированного нафталинида натрия из 0.044 г (1.91 ммоль) Na и 0.255 г (1.99 ммоль) нафталина в 6 мл THF. Реакция быстро протекала при смешении реагентов и продолжалась примерно ≈ 1.5 часа. Затем в эту же охлажденную ампулу вводили раствор Me_3SiCl (1.152 г; 10.62 ммоль) в 10 мл толуола также при непрерывном перемешивании и постепенно температуру реакционной смеси доводили до комнатной, затем примерно 1.5 часа нагревали при $70^\circ C$ и оставляли на 90 часов. Далее реакционную

смесь фильтровали в вакуумированной системе, толуол удаляли в вакууме, оставшийся твердый продукт 4–5 раз промывали гексаном. Выход $[C_{60}(Me_3Si)_7]_2$ составлял $\approx 62\%$.

Синтез остальных соединений фуллерена с Me_3Si -группами проводили аналогичным образом. Были получены следующие соединения: $[C_{60}(Me_3Si)_3]_2$ (I), $[C_{60}(Me_3Si)_5]_2$ (II), $[C_{60}(Me_3Si)_7]_2$ (III), $[C_{60}(Me_3Si)_9]_2$ (IV) и $C_{60}(Me_3Si)_{12}$ (V), идентифицированные с помощью ИК, ЯМР и масс-спектроскопии. Далее проведены полосы поглощения (ν , cm^{-1}), химические сдвиги (δ , ppm) и массы однозарядных ионов (m/z).

$[C_{60}(Me_3Si)_3]_2$ (I), ИК спектров (KBr) ν , cm^{-1} : 475, 527, 552, 564, 578, 604, 633, 742, 782, 839, 857, 887, 1183, 1249.

$[C_{60}(Me_3Si)_5]_2$ (II), ИК спектр (KBr) ν , cm^{-1} : 475, 528, 553, 564, 578, 604, 634, 701, 745, 782, 840, 858, 887, 1181, 1250. Масс-спектр (DCI-negative) m/z : 944, 870, 796, 722.

$[C_{60}(Me_3Si)_7]_2$ (III), ИК спектр (KBr) ν , cm^{-1} : 476, 527, 555, 600, 632, 697, 747, 782, 840, 888, 1182, 1250. Масс-спектр (DCI-negative) m/z : 1160, 1088, 1016, 942, 870, 794, 720.

$[C_{60}(Me_3Si)_9]_2$ (IV), ИК спектр (KBr) ν , cm^{-1} : 476, 527, 555, 593, 600, 632, 697, 747, 782, 840, 888, 1181, 1250. Спектр 1H ЯМР (200 МГц, C_6D_6), δ , ppm: 1.40, 1.36, 1.31, 1.24, 1.15, 0.98, 0.94, 0.92, 0.90, 0.88, 0.85, 0.81, 0.71, 0.61, 0.60, 0.57, 0.54, 0.53, 0.51, 0.47, 0.44, 0.43, 0.41, 0.39, 0.37, 0.34, 0.32, 0.31, 0.28, 0.27, 0.26, 0.24, 0.23, 0.21, 0.19, 0.17, 0.15, 0.12, 0.06, 0.03, 0.01, -0.01 , -0.06 , -0.10 , -0.12 , -0.13 . Спектр ^{13}C ЯМР (200 МГц, C_6D_6), δ , ppm: 155–138 с δ_{max} 147.2 (C_{60} , sp^2), 2.1, -0.3 , -3.8 ($-CH_3$, sp^3), 86–68 (4C, sp^3). Хроматографический анализ реакционной смеси ($C_{60}Na_{10}$ с избытком Me_3SiCl) осуществлялся методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе „KNAUER“ с УФ детектором типа К-250 ($\lambda = 324$ nm) на колонке (Диасфер 110 С18) 4.0×250 mm. В качестве элюента использовалась толуол-метанольная (1:1) смесь.

$C_{60}(Me_3Si)_{12}$ (V), ИК спектр (KBr) ν , cm^{-1} : 632, 694, 748, 840, 860, 1181, 1250. Масс-спектр (DCI-negative) m/z : 1598, 1455, 1310, 1240, 1162, 1090, 1016, 944, 870, 794, 720. Спектр 1H ЯМР (200 МГц, C_6D_6), δ , ppm: 1.40, 1.36, 1.32, 1.24, 0.95, 0.93, 0.92, 0.90, 0.88, 0.87, 0.85, 0.83, 0.81, 0.72, 0.70, 0.68, 0.60, 0.56, 0.55, 0.53, 0.51, 0.48, 0.44, 0.43, 0.41, 0.38, 0.34, 0.32, 0.28, 0.26, 0.21, 0.19, 0.15, 0.14, 0.12, 0.07, 0.06, 0.05, 0.03, -0.06 . Спектр ^{13}C ЯМР (200 МГц, C_6D_6), δ , ppm: 155–139, с δ_{max} 146.8 (C_{60} , sp^2), 2.1, -0.2 , -3.3 ($-CH_3$, sp^3).

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

В отличие от нейтрального C_{60} , проявляющего электроно-акцепторные свойства, в $C_{60}Na_n(THF)_x$ на фуллереновом фрагменте имеется отрицательный заряд,

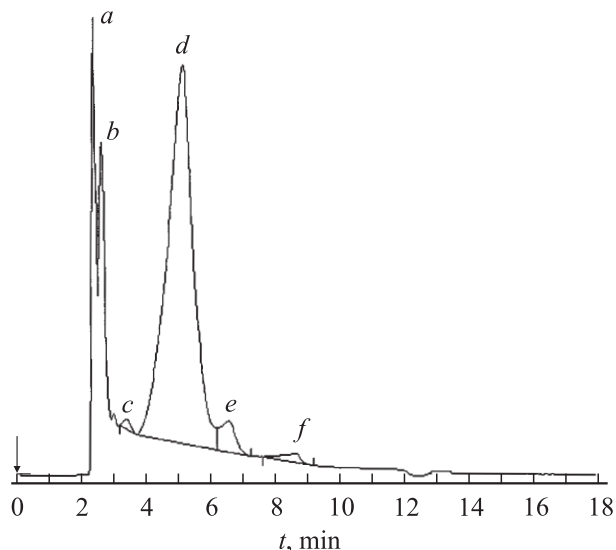
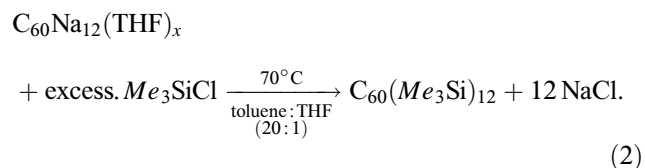
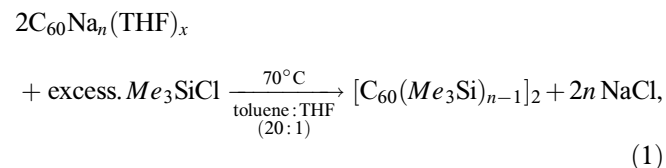


Рис. 1. ВЭЖХ реакционной смеси из реакции $C_{60}Na_{10} + excess. Me_3SiCl$: a, b — толуол, нафталин; d — основной продукт, $[C_{60}(Me_3Si)_9]_2$, c, e, f — неидентифицированные продукты реакции.

и его можно рассматривать в качестве донора электронов или потенциального нуклеофила, для которого характерны реакции с электрофильными реагентами. Me_3SiCl является сильным электрофильным реагентом.

Эти реакции, включающие в себя стадию переноса электрона с аниона C_{60}^{n-} на Me_3SiCl , приводят к образованию мономерного или димерных соединений фуллерена, содержащих Me_3Si -группы.



Для реакции $C_{60}Na_{10}(THF)_x$ с избытком Me_3SiCl была проанализирована реакционная смесь с помощью ВЭЖХ. Рис. 1 показывает преимущественное образование одного продукта реакции $[C_{60}(Me_3Si)_9]_2$.

Необходимо еще раз отметить, что вследствие чрезвычайно высокой реакционной способности соединений $C_{60}Na_n(THF)_x$ их взаимодействие с Me_3SiCl проводили в момент образования $C_{60}Na_n(THF)_x$ при $-20^\circ C$, постепенно повышая температуру до комнатной, и с дальнейшим нагреванием реакционной смеси до $70^\circ C$, что способствовало более полному замещению натрия на Me_3Si -группы. На примере реакции $C_{60}Na_8(THF)_x$ с избытком Me_3SiCl , проведенной в аналогичных услови-

ях, но при 30°C, с помощью ИК спектроскопии было доказано образование $[C_{60}(Me_3Si)_5]_2$, а не $[C_{60}(Me_3Si)_7]_2$.

Таким образом, впервые были получены $[C_{60}(Me_3Si)_3]_2$ (I), $[C_{60}(Me_3Si)_5]_2$ (II), $[C_{60}(Me_3Si)_7]_2$ (III), $[C_{60}(Me_3Si)_9]_2$ (IV) и $C_{60}(Me_3Si)_{12}$ (V). Это твердые вещества черного цвета, легко гидролизующиеся на воздухе по связям Si-C₆₀; димерные соединения хорошо растворимы в толуоле, что указывает на отсутствие ионных связей, причем растворимость возрастает по мере увеличения количества Me_3Si -групп. Димерные соединения, за исключением $[C_{60}(Me_3Si)_9]_2$, плохо растворимы в гексане. $C_{60}(Me_3Si)_{12}$ легко растворим как в ароматических, так и в алифатических, кислород- и галоидсодержащих растворителях.

Эти соединения были охарактеризованы с помощью ИК и ЯМР спектроскопии, а также масс-спектрометрически: методом DCI-negative и методом отрицательной электроспрей-ионизации (ESI — electrospray ionization). С помощью адиабатической динамической калориметрии для $[C_{60}(Me_3Si)_7]_2$ обнаружен необратимый эндотермический эффект в области 448–570 К, обусловленный одновременными процессами дедимеризации и разложения соединений до фуллерена и продуктов превращения триметилсилильных групп.

Ранее многими исследователями была обнаружена и доказана замечательная особенность фуллерена в разной степени окисления образовывать ковалентные связи между фуллереновыми фрагментами. Также для твердофазных состояний фуллерена, C₆₀, было показано, что димерные и полимерные фазы являются энергетически более устойчивыми, чем мономерный C₆₀ [3].

Было обнаружено, что одинарная ковалентная связь между фуллереновыми фрагментами существует в следующих случаях: 1) с метастабильных низкотемпературных фазах комплексов $L_2Cr \cdot C_{60}$ ($L = C_6H_6$ [4], $C_6H_5-CH_3$ [5], $C_6H_5-C_6H_5$ [6], Cp^* [$Cp^* = \eta^5-C_5(CH_3)_5$] [7]), в которых димер фуллерена является дианионом, обратимо превращающимся при комнатной температуре в мономерное ионное соединение $L_2Cr^+ \cdot C_{60}^-$, и 2) в полимерных фазах, образованных C_{60}^{n-} при $n \geq 3$, т.е. в $C_{60}Na_4$ и $C_{60}Na_2Rb$ [8,9].

В подавляющем большинстве твердофазных реакций образование димерной и полимерных фаз фуллерена проходит по механизму (2+2)-циклоприсоединения. Димеры с одинарной ковалентной связью имеют более низкие значения температуры диссоциации димерной связи (C_{60}^-)₂. Например, в $[(Cp^*)_2Cr \cdot C_{60}]_2$ [7] она составляет 200–220 К. Температура дедимеризации нейтрального димера (C₆₀)₂ находится в интервале 380–490 К [10].

В нашем случае температура диссоциации димерной связи в $[C_{60}(Me_3Si)_7]_2$ находится в интервале 448–570 К, т.е. ближе к значению для (C₆₀)₂, что позволяет предположить аналогичный тип связывания.

Важно отметить, что с помощью теоретических расчетов оптимальной геометрии и полной энергии для нейтрального и заряженного димеров фуллерена было

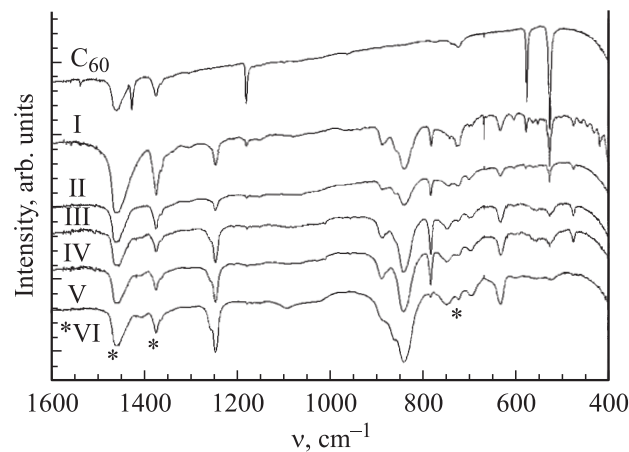


Рис. 2. ИК спектры C₆₀ и соединений I–V. I — $[C_{60}(Me_3Si)_3]_2$, II — $[C_{60}(Me_3Si)_5]_2$, III — $[C_{60}(Me_3Si)_7]_2$, IV — $[C_{60}(Me_3Si)_9]_2$, V — $C_{60}(Me_3Si)_{12}$, VI — суспензия в вазелиновом масле.

показано, что для нейтрального димера более устойчивая система отвечает (2+2)-циклоприсоединению, а для заряженного димера — одинарной ковалентной связи между фуллереновыми фрагментами [11],

Согласно квантово-химическим расчетам, нейтральные димеры фуллерена с одинарной связью неустойчивы [12].

Анализируя ИК спектры полученных соединений I–V (рис. 2), можно сделать вывод, что по мере увеличения n четко прослеживается тенденция увеличения интенсивности основных полос поглощения, соответствующих Me_3Si -группам (840, 887 дублет, 1250 cm^{-1}). Менее интенсивны полосы поглощения при 635 и 695 cm^{-1} , соответствующие симметричным и асимметричным валентным колебаниям Si-C-связей. Для фуллеренового фрагмента димерных соединений (I–IV) наблюдается расщепление полосы 576 cm^{-1} , соответствующей нейтральному фуллерену C₆₀, на несколько полос (рис. 2). Кроме того, интенсивности полос 1183 и 1429 cm^{-1} меньше по сравнению с соответствующими полосами нейтрального C₆₀, и смещение полосы 1429 cm^{-1} в низкочастотную область практически отсутствует, что свидетельствует об отсутствии заряда на фуллереновом фрагменте. На нейтральный характер соединений указывает также отсутствие обращения интенсивностей полос поглощения 527 и 578 cm^{-1} .

В ИК спектрах соединений (I–IV) имеется четко выраженная характерная полоса при 782 cm^{-1} , которая отсутствует в мономерном соединении. Для нейтрального (C₆₀)₂ полоса поглощения, соответствующая димерной связи, находится при 796 cm^{-1} [13]. В нашем случае, вследствие присутствия Me_3Si -групп у фуллеренового фрагмента, эта полоса сдвинута в низкочастотную область. Кроме того, наличие димерной связи доказано на основании полученных масс-спектров, литературных данных [12,14] и подтверждено калориметрическими измерениями.

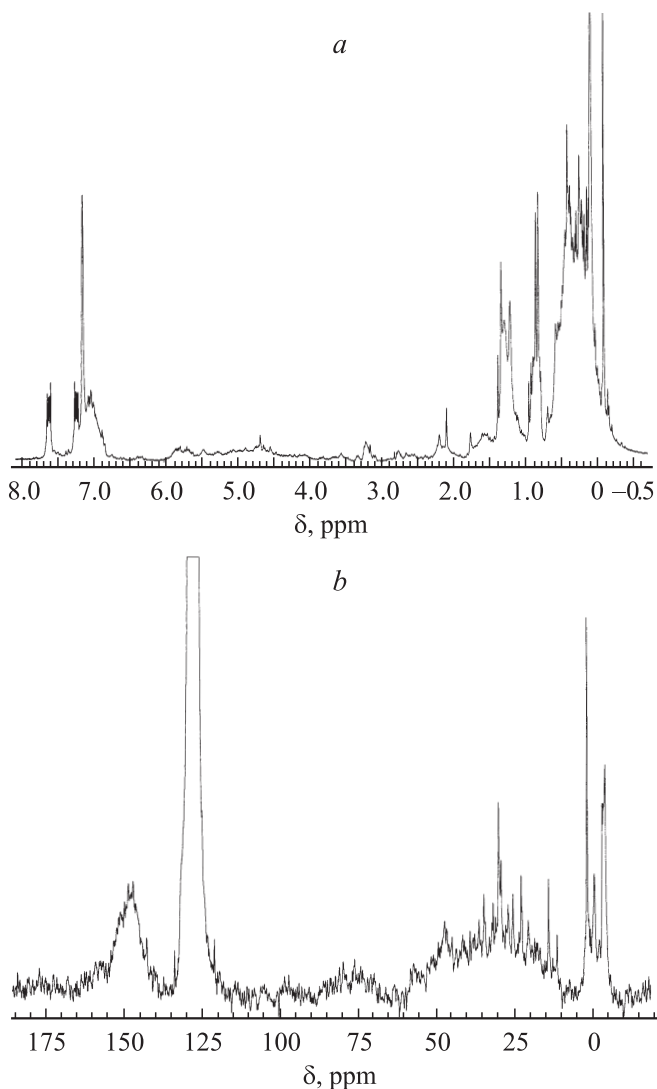


Рис. 3. *a* — ^1H ЯМР-спектр для $[\text{C}_{60}(\text{Me}_3\text{Si})_9]_2$, *b* — ^{13}C ЯМР-спектр для $[\text{C}_{60}(\text{Me}_3\text{Si})_9]_2$.

Полосу 475 cm^{-1} , присутствующую только в димерных соединениях I–IV, в соответствии с литературными данными [15,16], также можно отнести к димерной связи.

В ИК спектрах (рис. 2) четко прослеживается закономерность уменьшения интенсивности полосы 527 cm^{-1} по мере увеличения n в соединениях I–IV.

При сравнении интенсивностей полосы 527 cm^{-1} и димерной полосы 782 cm^{-1} видно, что для I при $n = 3$ интенсивность полосы 527 cm^{-1} много больше интенсивности полосы 782 cm^{-1} . Затем это различие уменьшается, и для IV при $n = 9$ уже интенсивность полосы 782 cm^{-1} гораздо больше интенсивности полосы 527 cm^{-1} , и полоса 527 cm^{-1} практически исчезает у $\text{C}_{60}(\text{Me}_3\text{Si})_{12}$. По-видимому, с увеличением числа Me_3Si -групп собственные колебания фуллеренового фрагмента становятся затрудненными.

Ранее при исследовании $\text{C}_{60}\text{M}_n(\text{THF})_x$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$) [1] мы наблюдали образование димерных соединений для

$n = 3, 4, 6, 8$, о чем свидетельствовала полоса поглощения 785 cm^{-1} .

Как уже упоминалось выше, в данном случае синтез $\text{C}_{60}\text{Na}_n(\text{THF})_x$ проводился при -20°C без предварительного выделения $\text{C}_{60}\text{Na}_n(\text{THF})_x$, и образование димерного соединения $[\text{C}_{60}\text{Na}_n(\text{THF})_x]_2$ маловероятно. Процесс димеризации фуллереновых фрагментов с Me_3Si -группами происходит позднее. Доказательством этому также служит тот факт, что реакции предварительного выделенных $\text{C}_{60}\text{M}_n(\text{THF})_x$ с Me_3SiCl осуществлялись с крайне низким выходом триметилсилильных производных фуллерена.

Полагаем, что взаимодействие $\text{C}_{60}\text{Na}_n(\text{THF})_x$ с избытком Me_3SiCl , согласно уравнениям (1) и (2), происходит с присоединением Me_3Si -групп к фуллереновому фрагменту до момента образования моноанион-радикала $(\text{Me}_3\text{Si})_{n-1}\text{C}_{60}^-$, который имеет низкую нуклеофильную

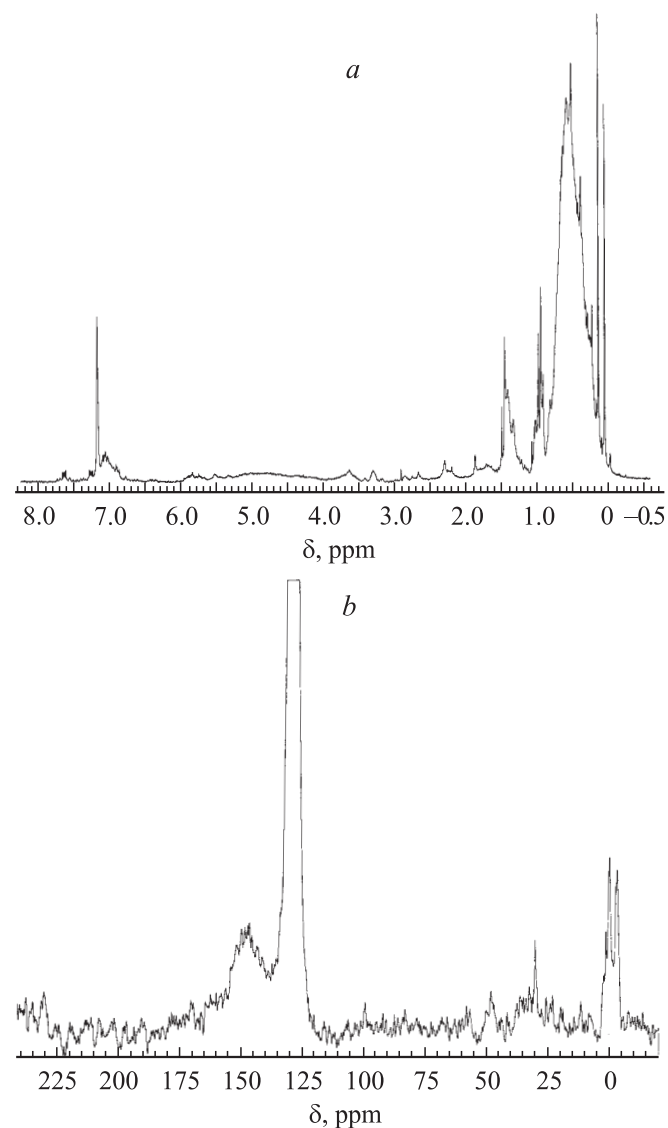


Рис. 4. *a* — ^1H ЯМР-спектр для $\text{C}_{60}(\text{Me}_3\text{Si})_{12}$, *b* — ^{13}C ЯМР-спектр для $\text{C}_{60}(\text{Me}_3\text{Si})_{12}$.

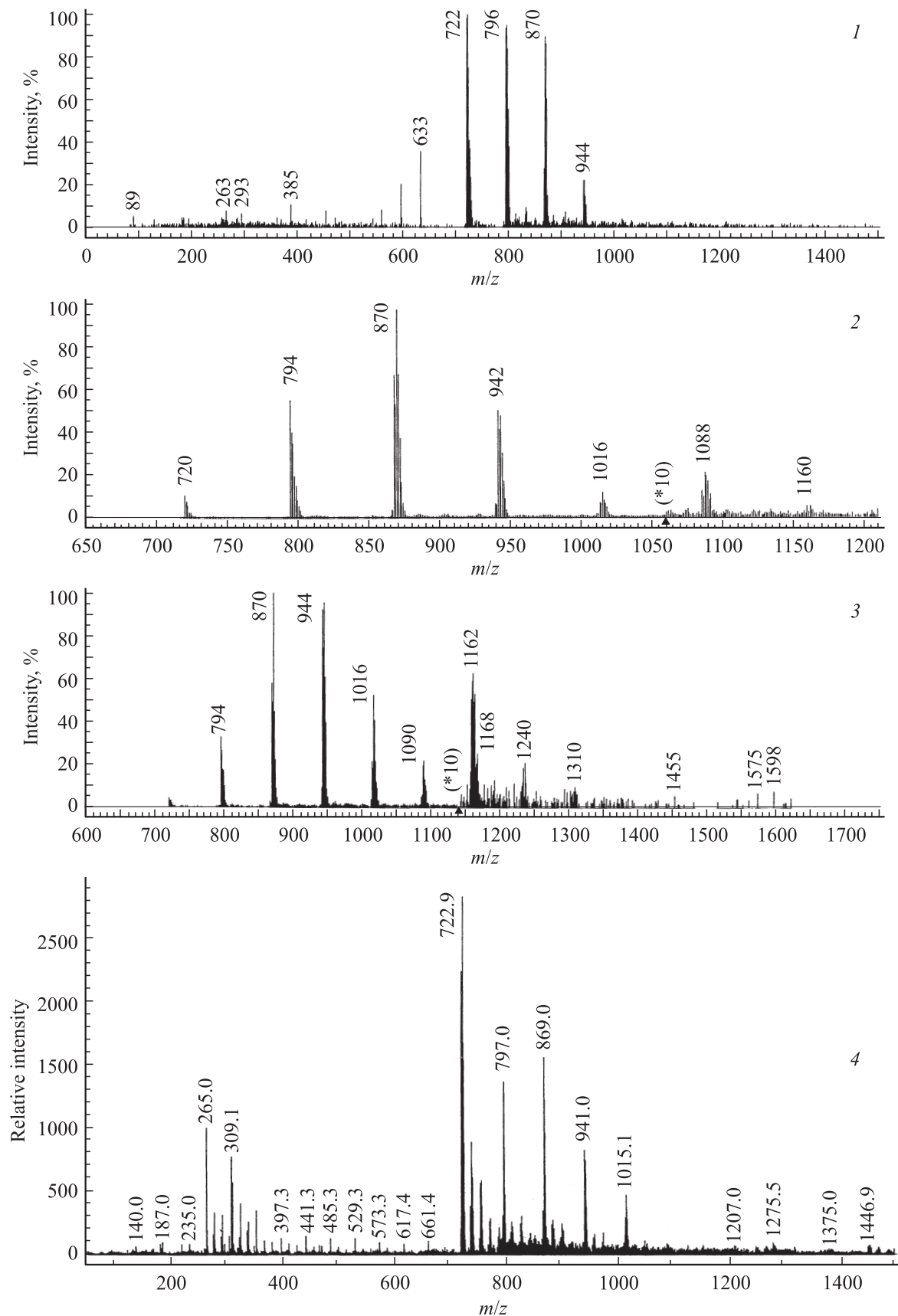


Рис. 5. DCI-negative масс-спектры для: 1 — $[C_{60}(Me_3Si)_5]_2$, 2 — $[C_{60}(Me_3Si)_7]_2$, 3 — $C_{60}(Me_3Si)_{12}$; 4 — ESI-negative масс-спектр для $[C_{60}(Me_3Si)_7]_2$.

способность вследствие высокой степени делокализации электрона на поверхности C_{60} .

Как было показано ранее для замещенных фуллеренов [17], наличие неспаренного электрона является движущей силой процесса димеризации. Иными словами, с помощью двух электронов образуется одинарная ковалентная связь в дианионном димере с двумя противокатионами натрия.

Поскольку в реакционной смеси присутствуют избыток Me_3SiCl , THF и нафталин, возможно дальнейшее превращение этого димерного дианиона в нейтральный димер. Одним из возможных вариантов может быть реакция ионов натрия с Me_3SiCl с образованием $(Me_3Si)_2$ и $NaCl$ и, видимо, одновременным присоединением протона к фуллереновому фрагменту. В качестве донора протонов могут служить метильная группа Me_3SiCl , THF или толуол. К сожалению, вследствие малой концентрации этих побочных продуктов нам не удалось их идентифицировать.

Термораспад $[C_{60}(Me_3Si)_7]_2$, проведенный при 573 К в течение 8 часов, привел к образованию фуллерена, идентифицированного с помощью ИК спектроскопии и рентгенофазного анализа. Спектр 1H ЯМР в $CDCl_3$ продуктов превращения Me_3Si -фрагмента обнаружил присутствие $-CH_2-$ и $-CH_3$ -групп.

Интересно отметить, что при 573 К произошло поное расщепление связей $C_{60}-SiMe_3$ с дальнейшим превращением Me_3Si -группы. Известно, что термическая устойчивость $Si-C$ -связи определяется типом и величиной органической группы, связанной с атомом кремния. Тетраалкил(арил)силаны обладают исключительно высокой термической стабильностью [18]. Был изучен пиролиз Me_6Si_2 при 873 К, протекающий по радикальному механизму с преимущественным образованием $Me_3SiCH_2SiMe_2H$ и меньшим количеством Me_3SiH [19].

В нашем случае очевидно влияние фуллерена, понижающего температуру распада Me_3Si -фрагмента с $[C_{60}(Me_3Si)_7]_2$, протекающего, вероятно, также по радикальному механизму с возможным образованием Me_6Si_2 , Me_3SiH и $Me_3SiCH_2SiMe_2H$.

Образование мономерного продукта $C_{60}(Me_3Si)_{12}$ мы объясняем тем, что $(Me_3Si)_{11}C_{60}^-$ в силу стерических факторов не может димеризоваться, и происходит полное замещение ионов натрия до $C_{60}(Me_3Si)_{12}$.

Строение $C_{60}(Me_3Si)_{12}$ доказано ИКС и масс-спектрометрией. Прекрасная растворимость в разных растворителях также свидетельствует о мономерном строении данного соединения. Для ИК спектра $C_{60}(Me_3Si)_{12}$ характерны высокая интенсивность полос, соответствующих Me_3Si -группам, отсутствие полосы поглощения 782 cm^{-1} , соответствующей димерной связи, и практически полное исчезновение полос, соответствующих C_{60} . Для доказательства сохранения фуллеренового фрагмента $C_{60}(Me_3Si)_{12}$ был обработан газообразным HCl (в аргоне). В результате, с помощью ИК спектроскопии и ВЭЖХ был идентифицирован C_{60} . На рис. 3

и 4 представлены 1H ЯМР- и ^{13}C ЯМР-спектры для $[C_{60}(Me_3Si)_9]_2$ и $C_{60}(Me_3Si)_{12}$.

Как видно из 1H ЯМР-спектров этих соединений, протоны Me_3Si -групп представлены в виде широкого сигнала с δ от 1.40 до -0.13 ppm. Сливающееся в широкую группу сигналов большое количество пиков Me_3Si -групп свидетельствует о том, что указанные соединения содержат изомеры, различающиеся положением Me_3Si -групп на фуллереновом фрагменте. В спектрах ^{13}C ЯМР также хорошо видны сигналы атомов $C(sp^3)$ Me_3Si -группы (δ от 2.1 до (-3.8) ppm). Атомы $C(sp^2)$ в C_{60} представлены широким сигналом с δ от 155 до 138 ppm.

Наблюдается слабый сигнал циклобутанового фрагмента в $[C_{60}(Me_3Si)_9]_2$, $C(sp^3)$ (4C) с δ от 86 до 68 ppm.

Соединения $[C_{60}(Me_3Si)_5]_2$, $[C_{60}(Me_3Si)_7]_2$ и $C_{60}(Me_3Si)_{12}$ исследовались масс-спектрометрически (методами DCI-negative и ESI-negative) (рис. 5). Как видно из рис. 5, в начале возгонки наблюдается набор ионов, отличающихся количеством триметилсилильных групп у фуллеренового фрагмента с разницей масс, кратной 73–75 а.е.м. На более поздних сканах остается один фуллерен, очевидно, как продукт тремического разложения исходного вещества и молекулярных ионов $C_{60}(Me_3Si)_n$.

В масс-спектре $C_{60}(Me_3Si)_{12}$ (рис. 5) имеется большой набор пиков с соответствующими массами включая небольшое количество $C_{60}(Me_3Si)_{12}$. О димерном характере соединений II и III свидетельствует тот факт, что наблюдаемые массы ионов содержат меньшее число Me_3Si -групп относительно соответствующих им гипотетических мономерных соединений $C_{60}(Me_3Si)_6$ и $C_{60}(Me_3Si)_8$ соответственно.

Кроме того, наблюдаемые массы ионов свидетельствуют о том, что помимо Me_3Si -групп в них присутствует водород. Для доказательства отсутствия фрагментации соединения III сняли методом ESI-negative (рис. 5), для которого не характерна фрагментация. Оказалось, что для соединения III масс-спектры ESI-negative (m/z : 1015, 941, 869, 797 и 722) и DCI-negative (m/z : 1016, 942, 870, 794 и 720) похожи. Это свидетельствует об отсутствии процессов фрагментации. Наличие атомов водорода, присутствующих в молекулярных ионах, может быть обусловлено результатом побочных процессов, проходящих во время синтеза, или спецификой ионизации в процессе регистрации масс-спектров.

Итак, впервые получены димерные $[C_{60}(Me_3Si)_3]_2$, $[C_{60}(Me_3Si)_5]_2$, $[C_{60}(Me_3Si)_7]_2$, $[C_{60}(Me_3Si)_9]_2$ и мономерное $C_{60}(Me_3Si)_{12}$ соединения, идентифицированные с помощью ИК, ЯМР, масс-спектроскопии и исследованные методом адиабатической динамической калориметрии.

Авторы выражают благодарность Dr. Thomas Dulks (Университет, г. Бремен) за масс-спектрометрическое исследование и Ю.А. Курскому (ИМХ РАН им. Г.А. Разуваева) за ЯМР-спектральное исследование.

Список литературы

- [1] C.A. Reed, R.D. Bolskar. *Chem. Rev.* **100**, 3, 1075 (2000).
- [2] С.Н. Титова, Г.А. Домрачев, С.Я. Хоршев, А.М. Обьедков, Л.В. Калакутская, С.Ю. Кетков, В.К. Черкасов, Б.С. Каверин, К.Б. Жогова, М.А. Лопатин, В.Л. Карнацевич, Е.А. Горина. *ФТТ* **46**, 7, 1323 (2004).
- [3] Y. Iwasa, K. Tanone, T. Mitani, T. Yagi. *Phys. Rev. B* **58**, 24, 16374 (1998).
- [4] W.E. Broderick, K.W. Choi, W.C. Wan. *Electrochem. Soc. Proc.* **14**, 6, 1102 (1997).
- [5] A. Hönnerscheid, L. Wüllen, M. Jansen, J. Rahmer, M. Mehring. *J. Chem. Phys.* **115**, 15, 7161 (2001).
- [6] Г.А. Домрачев, Ю.А. Шевелев, В.К. Черкасов, Г.В. Маркин, Г.К. Фукин, С.Я. Хоршев, Б.С. Каверин, В.Л. Карнацевич. *Изв. АН. Сер. хим.* **9**, 1973 (2004).
- [7] D.V. Konarev, S.S. Khasanov, A. Otsuka, G. Saito. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 29, 8520 (2002).
- [8] G. Oszlanyi, G. Bortel, G. Faigel, L. Granasy, G. Bendele, P.W. Stephens, L. Forro. *Phys. Rev. B* **54**, 15, 11849 (1996).
- [9] G. Oszlanyi, G. Baungartner, G. Faigel, L. Forro. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 23, 4438 (1997).
- [10] A.V. Markin, B.V. Lebedev, N.N. Smirnova, V.A. Davydov, A.V. Rakhmanina. *Thermochim. Acta* **421**, 73 (2004).
- [11] J. Kurti, K. Nemeth. *Chem. Phys. Lett.* **256**, 1–2, 119 (1996).
- [12] G.E. Scuseria. *Chem. Lett. Phys.* **257**, 5–6, 583 (1996).
- [13] В.А. Давыдов, Л.С. Кашеварова, А.В. Рахманина, В.М. Сенявин, Н.Н. Олейников, В.Н. Агафонов. *ФТТ* **44**, 3, 532 (2002).
- [14] T. Pichler, M. Knupfer, M.S. Golden, S. Haffner, R. Friedlein, J. Fink, W. Andreoni, A. Curioni, M. Keshavarz-K, C. Bellavia-Lund, A. Sastre, J.-C. Hummelen, F. Wudl. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 22, 4249 (1997).
- [15] В.А. Давыдов, Л.С. Кашеварова, А.В. Рахманина, А.В. Дзябченко, В.М. Сенявин, В.Н. Агафонов. *ЖВХО* **45**, 4, 25 (2001).
- [16] В.А. Давыдов, Л.С. Кашеварова, А.В. Рахманина, В.М. Сенявин, В.Н. Агафонов, Р. Сеоля, А. Шварк. *Письма в ЖЭТФ* **68**, 12, 881 (1998).
- [17] S. Pekker, G. Oszlangi. *Synth. Met.* **103**, 2411 (1999).
- [18] D.F. Helm, E. Hack. *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1, 60 (1937).
- [19] H. Sakurai, R. Kok, A. Hosomi, M. Kumada. *Bull. Chem. Soc. Japan.* **39**, 9, 2050 (1966).