Лаборатория термохимии
кафедра физической химии

thermolab.chem.msu.ru

Горюнков
Алексей Анатольевич
заведующий
aag@thermo.chem.msu.ru

Сидоров
Лев Николаевич

Борщевский
Андрей Яковлевич

Троянов
Сергей Игоревич

Скокан
Евгений Вячеславович

Чилингаров
Норберт Суренович

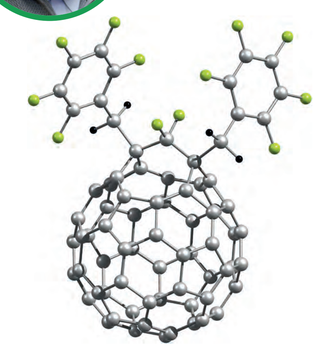
Иоффе
Илья Нафтольевич

Марков
Виталий Юрьевич

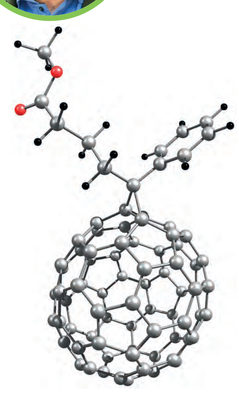
Тамм
Надежда Борисовна

Дружинина
Анна Ивановна

Тифлова
Людмила Александровна

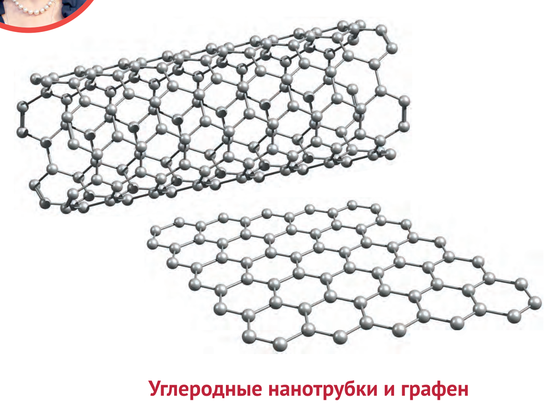


Фуллерены и их производные



Неклассические углеродные структуры

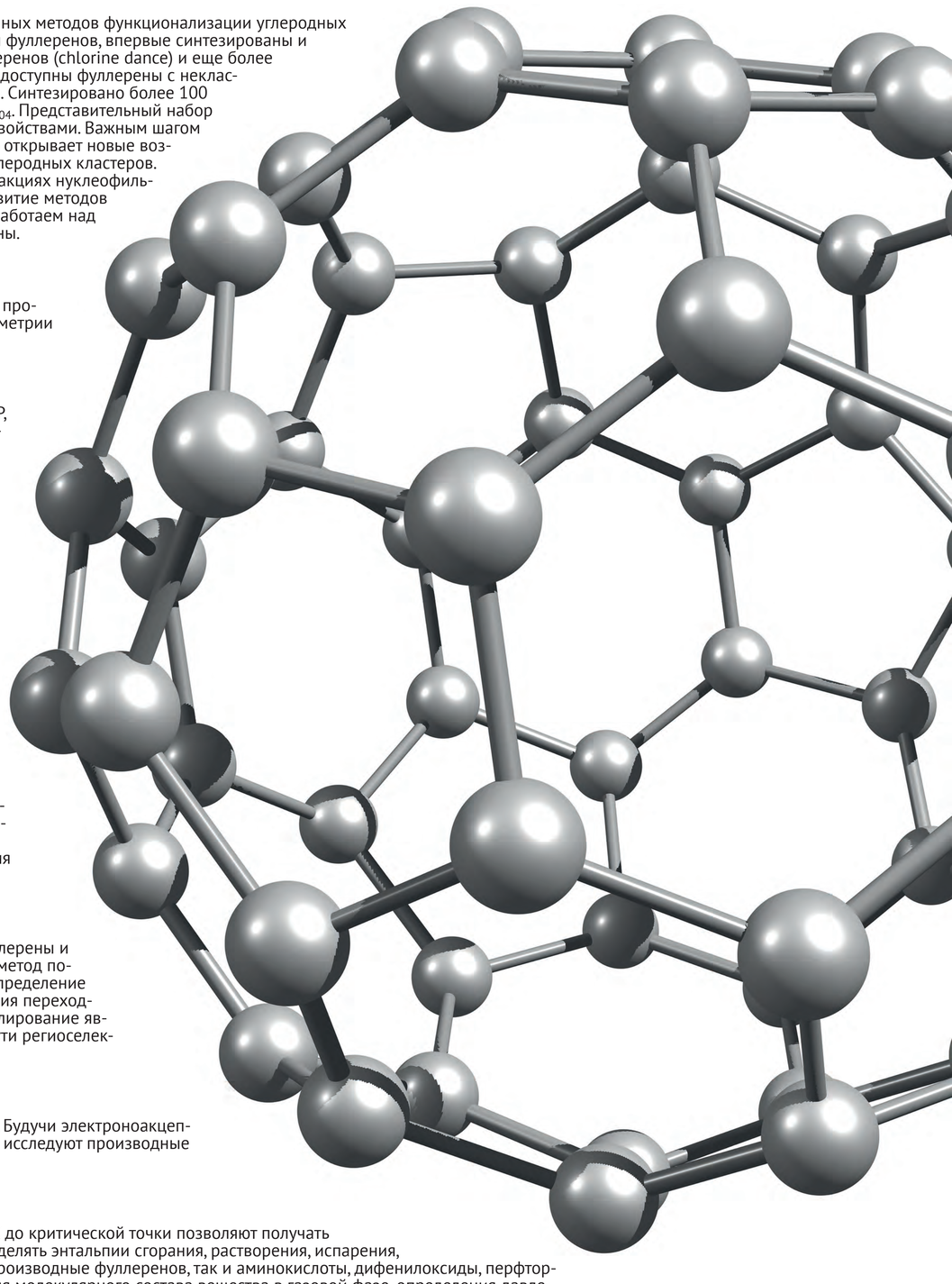
Пирамидализованные полиены и их производные



Углеродные нанотрубки и графен

ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ КЛАСТЕРОВ

Химия фуллеренов и углеродных кластеров является одним из наиболее динамично развивающихся в лаборатории направлений. Мы работаем над развитием направленных методов функционализации углеродных каркасов с использованием различных подходов неорганической и органической химии. В стенах лаборатории были разработаны методы фторирования и хлорирования фуллеренов, впервые синтезированы и установлено строение большого числа ранее неизвестных галогенпроизводных фуллеренов. Обнаружено неожиданное явление миграции атомов хлора на каркасе фуллеренов (chlorine dance) и еще более удивительные трансформации самого углеродного каркаса, протекающие при высокотемпературном галогенировании фуллеренов. Благодаря этой работе впервые стали доступны фуллерены с неклассическим каркасом, содержащим семичленные и смежные пятичленные циклы. Большая исследовательская работа выполнена в области химии перфторалкилфуллеренов. Синтезировано более 100 индивидуальных соединений перфторалкильных производных как наиболее распространенных фуллеренов C_{60} и C_{70}, так и высших и даже гигантских фуллеренов C_{76}–C_{104}. Представительный набор полученных соединений позволил выявить корреляции структура–свойства, открывающих возможность направленного дизайна производных фуллеренов с заданными свойствами. Важным шагом в химии фуллеренов стало открытие структурно-нежестких мостиковых дифторметиленовых производных, демонстрирующих зарядово-контролируемую таутомерию, что открывает новые возможности для создания молекулярных переключателей на их основе. Одной из тематик лаборатории является создание новых функциональных материалов на основе углеродных кластеров. Нами были разработаны новые методы региоселективного присоединения сложных органических фрагментов к углеродному каркасу полипроизводных фуллеренов в реакциях нуклеофильного и электрофильного присоединения, а также различных вариантов аннелирования карбо- и гетероциклов. Новым и активно развивающимся направлением стало развитие методов создания напряженных пирамидализированных полиенов, углеродных нанопоясов и чашеобразных молекул, с заданной топологией сопряженной π-системы. Мы также работаем над расширением разработанных методики функционализации фуллеренов на другие углеродные кластеры: пирамидализованные полиены, углеродные нанотрубки и графены.



АНАЛИЗ И ВЫДЕЛЕНИЕ

Наличие в молекулах углеродных кластерах большого числа близких по реакционной способности реакционных центров часто приводят к образованию сложных смесей продуктов. Поэтому для идентификации, определения строения и свойств требуется хроматографическое разделение методом ВЭЖХ. Экспресс-анализ методом масс-спектрометрии МАЛДИ позволяет быстро идентифицировать получающиеся продукты.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ

Особенностью производных фуллеренов и других углеродных кластеров является близость свойств и значительное изомерное разнообразие. Поэтому спектроскопия ЯМР, широко применяемая в органической химии, часто оказывается недостаточной для надежного определения строения получающихся соединений. Выращивание монокристаллов новых соединений позволяет однозначно установить их строение методом РСА, зачастую проводимого с использованием синхротронного излучения.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Знания об особенностях электронного строения соединений и их поведении в реакциях переноса электрона крайне важны для отбора наиболее перспективных материалов для приложений органической электроники. Удобным и весьма информативным инструментом для изучения этих характеристик является метод циклической вольтамперометрии. С его помощью можно определить значения потенциалов окисления и восстановления, установить наличие сопутствующих переносу электрона химических превращений и определить их кинетические параметры. Препаративный потенциостатический электролиз фуллеренов и их производных является незаслуженно малоизученным методом прицельного получения новых соединений, а также генерации стабильных карбанионов и долгоживущих свободных радикалов на основе фуллеренов.

ДОЛГОЖИВУЩИЕ РАДИКАЛЫ: СПЕКТРОСКОПИЯ ЭПР

Присоединение нечетного числа аддендов, восстановление до анион-радикального состояния, а также наличие эндоэдрального кластера внутри углеродного каркаса позволяет получать стабильные или долгоживущие радикальные производные фуллеренов. Такие свободные радикалы интересны в качестве спиновых меток, магнитных материалов на органической основе и молекулярных магнитов. Крайне информативным методом исследования особенностей их электронного строения и эволюции является спектроскопия ЭПР и in situ ЭПР спектроэлектрохимия.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Получение производных фуллеренов с разным числом и мотивом присоединенных групп позволяет формировать на фуллереновом каркасе сопряженные π-системы, различающихся по размеру и топологии, геометрия которых может быть уплощенной или изогнутой. Направленный дизайн таких π-систем в производных фуллеренов открывает возможность управлять строением граничных молекулярных орбиталей и электронными переходами в молекуле, происходящими при переводе ее в возбужденное состояние, что важно для создания новых флуоресцентных материалов для оптоэлектронных устройств на органической основе. Такие особенности электронного строения проявляются в спектрах поглощения и флуоресценции, а также значении стоксовых сдвигов и квантовых выходах.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

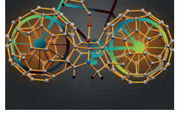
Незаменимым инструментом для анализа и интерпретации экспериментальных данных являются квантово-химические расчеты. В случае таких больших молекул как фуллерены и их производные наиболее оптимальным с точки зрения соотношения ресурсоемкости расчета и качества результата является метод теории функционала плотности. Этот метод позволяет достаточно надежно предсказывать геометрические параметры молекулы, относительные энергии образования, уровни граничных молекулярных орбиталей, распределение зарядовой и спиновой плотности, колебательные частоты и вероятности перехода, химические сдвиги ЯМР, константы сверхтонкой структуры ЭПР. Возможность нахождения переходных состояний и качественное предсказание энергий активаций позволяют проводить кинетический анализ реакции. Использование данных квантово-химического моделирование является крайне важным для планирования синтетических работ, позволяя предсказать наиболее вероятный изомерный состав продуктов реакции и найти эффективные пути региоселективного синтеза требуемых производных.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

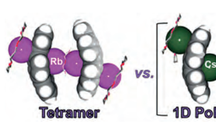
Благодаря наличию протяженных сопряженных π-систем фуллерены и их производные являются органическими полупроводниками с электронным типом проводимости. Будучи электроноакцепторными материалами, производные фуллеренов нашли широкое применение в конструировании различных устройств органической электроники. В нашей лаборатории исследуют производные фуллеренов для создания органических полимерных солнечных батарей и тонкопленочных полевых транзисторов.

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

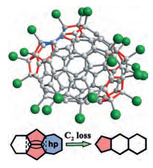
Исследование экспериментальными и расчетными методами совокупности термодинамических свойств перспективных соединений в широкой области температур от 5 K до критической точки позволяют получать важнейшие термодинамические характеристики. Лаборатория располагает прецизионными калориметрическими установками, позволяющими с высокой точностью определять энтальпии сгорания, растворения, испарения, температурные зависимости давления пара, низкотемпературную теплоемкость и характеристики фазовых переходов. Калориметрическими методами исследуются как производные фуллеренов, так и аминокислоты, дифенилоксиды, перфторпроизводные, сложные оксиды и галогениды переходных и щелочноземельных металлов. Метод высокотемпературной масс-спектрометрии используется для определения молекулярного состава вещества в газовой фазе, определения давления насыщенного пара таких труднолетучих соединений как бинарные и комплексные фториды металлов, а также ионных жидкостей.



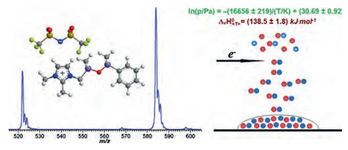
Tightly bound double-caged [60]fullerene derivatives with enhanced solubility: structural features and application in solar cells. V.A. Brotsman et al, *Chem Asian J*, **12**, 2017, 1075–1086.



From Corannulene to Indacenopicene: Effect of Carbon Framework Topology on Aromaticity and Reduction Limits. A.V. Rybalchenko et al, *Organometallics*, **35**, 2016, 3105–3111.

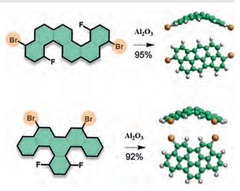


C_{100} is Converted into $C_{94}Cl_{22}$ by Three Chlorination-Promoted C_2 Losses under Formation and Elimination of Cage Heptagons. I.N. Ioffe et al, *Chem Eur J*, **21**, 2015, 4904–4907.

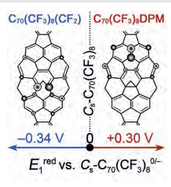


The evaporation study of silicon-containing ionic liquid. N.S. Chilingarov et al, *Chem Phys Lett*, **657**, 2016, 8–10.

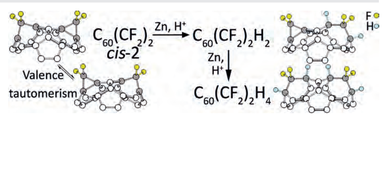
Synthesis of Rationally Halogenated Buckybowls via Chemoselective Aromatic C-F Bond Activation. A.A. Goryunkov et al, *Angew Chem Int Ed*, **56**, 2017, 4834–4838.



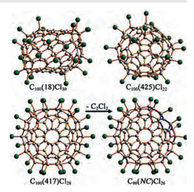
Electron affinities of [5,6]-open and [5,6]-closed adducts of trifluoromethylfullerene C_s-$C_{70}(CF_3)_8$: even one bond matters! A.V. Rybalchenko et al, *Electrochim Acta*, **191**, 2016, 980–986.

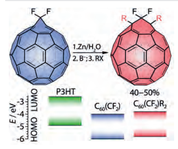


Stepwise Regioselective Hydrogenation of *cis*-2-$C_{60}(CF_2)_2$ Homofullerene with [6,6]-Open/Closed Valence Tautomerism. V.P. Bogdanov et al, *Chem Eur J*, **22**, 2016, 15485–15490.

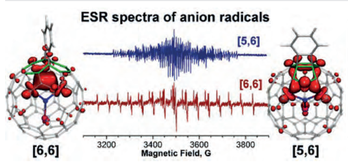


New Isolated-Pentagon-Rule and Skeletally Transformed Isomers of C_{100} Fullerene Identified by Structure Elucidation of their Chloro Derivatives. S.I. Troyanov et al, *Angew Chem Int Ed*, **55**, 2016, 3451–3454.

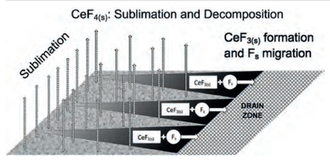




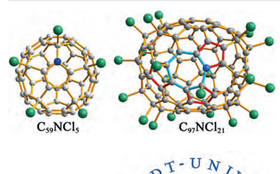
Alkylated [6,6]-open difluoromethanofullerenes $C_{60}(CF_2)R_2$: Facile synthesis, electrochemical behavior and photovoltaic applications. V.A. Brotsman et al, *Electrochim Acta*, **219**, 2016, 130–142.



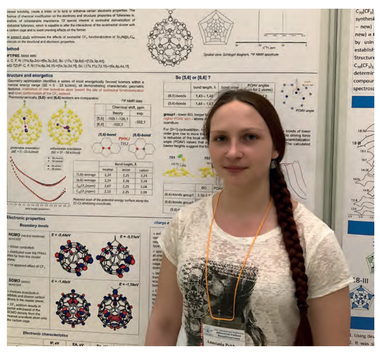
Anion Radicals of Isomeric [5,6] and [6,6] Benzoadducts of $Sc_3N@C_{80}$: Remarkable Differences in Endohedral Cluster Spin Density and Dynamics. A.D. Pykhova et al, *JACS*, **136**, 2014, 13436–13441.



Cerium Tetrafluoride: Sublimation, Thermolysis, and Atomic Fluorine Migration. N.S. Chilingarov et al, *J Phys Chem A*, **119**, 2015, 8452–8460.



Chloro Derivatives of Azafullerenes $C_{59}NCl_5$ and Non-Classical $C_{97}NCl_{21}$. V.Y. Markov, *Chem Asian J*, **12**, 2017, 298–301.



HUMBOLDT-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

ИПХФ РАН ИПХФ РАН

EBERHARD KARLS UNIVERSITÄT TÜBINGEN

FRIEDRICH-ALEXANDER UNIVERSITÄT ERLANGEN-NÜRNBERG

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN

中国科大 化学与材料科学学院 USTC School of Chemistry and Materials Science

Лаборатория располагается в комн. 101–107 Химического факультета. По всем вопросам обращаться к А.А. Горюнкову (к. 107), aag@thermo.chem.msu.ru