

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

Химический факультет

на правах рукописи



Семивражская Олеся Олеговна

МОСТИКОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУЛЛЕРЕНОВ: ТРАНСФОРМАЦИЯ
УГЛЕРОДНОГО КАРКАСА И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химической наук

Научный руководитель
д.х.н., в.н.с. Горюнков А.А.

Москва – 2017 г.

Оглавление

1. Введение.....	6
2. Обзор литературы.....	11
2.1. Основные понятия и номенклатура.....	11
2.2. Функционализация фуллеренов.....	14
2.2.1. Методы синтеза некоторых циклоаддуктов фуллеренов C_{60} и C_{70}	14
2.2.2. Случаи региоселективной функционализации фуллеренов.....	19
2.2.3. Процессы структурной трансформации фуллеренового каркаса.....	25
2.2.4. Исследование фуллеренов в анионном состоянии.....	28
2.2.5. Особенности спектральных и электронных свойств производных фуллеренов.....	30
3. Экспериментальная часть.....	33
3.1. Используемые реагенты и оборудование.....	33
3.1.1. Реагенты.....	33
3.1.2. Высокоэффективная жидкостная хроматография.....	33
3.1.3. Масс-спектрометрия.....	34
3.1.4. ИК-спектроскопия.....	34
3.1.5. Спектроскопия поглощения в УФ и видимом диапазонах.....	34
3.1.6. Спектроскопия ЯМР.....	35
3.1.7. Рентгеноструктурный анализ.....	35
3.1.8. Электрохимические исследования.....	38
3.1.9. Спектроскопия ЭПР.....	38
3.1.10. Квантово-химические расчеты.....	39
3.2. Методики синтезов.....	42
3.2.1. Синтез дифторметанопроизводных фуллерена C_{70}	42
3.2.2. Синтез дифторметанопроизводных фуллерена $Sc_3N@C_{80}-I_h$ и $Sc_3N@C_{78}-D_{3h}$	44
3.2.3. Синтез трифторметилфуллеренов C_{70}	45
3.2.4. Синтез дифторметанопроизводных фуллерена $C_s-C_{70}(CF_3)_8$	47
3.2.5. Реакция Бингеля с $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$	48
3.2.6. Реакция гидрирования $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$	48
3.2.7. Синтез метанопроизводных $C_s-C_{70}(CF_3)_8$	49
3.2.8. Реакция $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ с бензилазидокарбонатом.....	51
3.2.9. Реакция $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ с бензилазидом.....	52
3.2.10. Эпоксидирование $C_s-C_{70}(CF_3)_8$	52
3.2.11. Синтез дифторметанопроизводных C_{60}	53
3.2.12. Гидрирование фуллерена <i>cis</i> -2- $C_{60}(CF_2)_2$	53
4. Обсуждение результатов.....	55
4.1. Дифторметанопроизводные фуллерена C_{70}	55
4.1.1. Синтез и выделение индивидуальных изомеров дифторметанопроизводных C_{70}	55
4.1.2. Теоретическое рассмотрение и экспериментальное определение строения изомеров $C_{70}(CF_2)$	57
4.1.3. Электрохимические свойства изомеров $C_{70}(CF_2)$	65
4.1.4. Исследование моноанион-радикалов $C_{70}(CF_2)$ методом ЭПР.....	67
4.2. Дифторметанопроизводные некоторых эндоэдральных металлофуллеренов.....	69
4.2.1. Синтез CF_2 -производных $Sc_3N@C_{78}-D_{3h}$ и $Sc_nEr_{3-n}N@C_{80}-I_h$, $n=1-3$	69
4.2.2. Идентификация $Sc_3N@C_{80}(CF_2)$	71
4.2.3. Идентификация $Sc_3N@C_{78}(CF_2)$	74
4.3. Мостиковые производные $C_{70}(CF_3)_8[X]$, $X=CF_2$, CH_2 , NBn , O	76
4.3.1. Трифторметилфуллерены $C_{70}(CF_3)_n$, $n=2-10$: синтез и строение.....	78
4.3.2. Дифторметанопроизводные фуллерена $C_s-C_{70}(CF_3)_8$	83
4.3.2.1. Синтез и выделение дифторметанопроизводных $C_s-C_{70}(CF_3)_8$	83

4.3.2.2. Экспериментальное определение строения дифторметанопроизводных $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$	85
4.3.2.3. Теоретические аспекты образования дифторметанопроизводных $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$	89
4.3.3. Метанофуллерены $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$	91
4.3.3.1. Синтез, идентификация и строение изомеров $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$	91
4.3.3.2. Теоретическое моделирование реакции фуллерена $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ с диазометаном.....	96
4.3.4. Азиридино- и дибензилпроизводные фуллерена $C_s-C_{70}(CF_3)_8$	99
4.3.4.1. Реакция $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ с бензилазидокарбонатом.....	99
4.3.4.2. Реакция $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ с бензилазидом.....	102
4.3.5. Реакция эпоксидирования фуллерена $C_s-C_{70}(CF_3)_8$	107
4.3.6. Особенности молекулярного и электронного строения соединений ряда $C_{70}(CF_3)_8[X]$, $X=CF_2, CH_2, NBn, O$ в нейтральном и анионном состоянии.....	110
4.3.6.1. Электрохимические свойства.....	111
4.3.6.2. Особенности строения $C_{70}(CF_3)_8[X]$, $X=CF_2, CH_2, NBn, O$, в зависимости от зарядового состояния.....	115
4.3.7. Нуклеофильное циклопропанирование и гидрирование $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (I).....	120
4.3.7.1. Реакция Бингеля с $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$	120
4.3.7.2. Гидрирование $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$	123
4.3.7.3. Закономерности региоселективной функционализации $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$	127
4.4. Строение и гидрирование фуллерена <i>цис</i> -2- $C_{60}(CF_2)_2$	128
4.4.1. Строение <i>цис</i> -2- $C_{60}(CF_2)_2$	128
4.4.2. Реакция гидрирования <i>цис</i> -2- $C_{60}(CF_2)_2$ и строение гидридов $C_{60}(CF_2)_2H_2$ и $C_{60}(CF_2)_2H_4$	129
5. Основные результаты	133
6. Выводы.....	134
7. Библиография.....	135
8. Приложения.....	146

Принятые в работе обозначения и сокращения

ББА – бомбардировка быстрыми атомами

ВЗМО – верхняя занятая молекулярная орбиталь

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ДБУ – 1,8-дiazобикакло[5.4.0]ундец-7-ен

ДМФА – N,N-диметилформамид

ДЦТЬ – 2-*транс*-[3-(4-*трет*-бутилфенил)-2-метил-2пропенилиден]малононитрил

КССВ – константа спин-спинового взаимодействия

МАЛДИ – матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация

МО – молекулярная орбиталь

МС – масс-спектрометрия

НВМО – нижняя вакантная молекулярная орбиталь

o-ДХБ – *орто*-дихлорбензол

ППЭ – поверхность потенциальной энергии

РСА – рентгено-структурный анализ

СТС – сверхтонкая структура

ТФП – теория функционала плотности

1,2,4-ТХБ – 1,2,4-трихлорбензол

ФИАД – фотоионизация при атмосферном давлении

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

ЭМФ – эндодральные металлофуллерены

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

Bn – бензил, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

CbzN₃ – бензилазидокарбонат, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{N}_3$

DPM – $\text{C}(p\text{-MeOPh})_2$

HMBC – Heteronuclear Multiple-Bond Coherence, гетероядерная когерентность через несколько связей

Ts – тозил, $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$

От автора

Автор глубоко благодарен своему научному руководителю д.х.н. Алексею Анатольевичу Горюнкову за постоянный интерес к работе, плодотворное обсуждение научных результатов и помощь в процессе выполнения диссертационной работы. Автор выражает признательность проф., д.х.н. Льву Николаевичу Сидорову за всестороннюю поддержку.

Автор признателен проф., д.х.н. Сергею Игоревичу Троянову, благодаря помощи которого было установлено строение ряда новых соединений методом РСА. Автор признателен д.х.н. Виталию Юрьевичу Маркову за кропотливый масс-спектральный анализ, Никите Михайловичу Белову за анализ методом спектроскопии ЯМР, Алексею Владимировичу Рыбальченко за помощь в проведении электрохимических и ЭПР исследований, а также к.х.н. Виталию Алексеевичу Иоутси за регистрацию масс-спектров высокого разрешения для исследуемых соединений. Автор считает своим долгом поблагодарить д.х.н. Илью Нафтольевича Иоффе за помощь в проведении квантово-химических расчетов и к.х.н. Наталью Сергеевну Луконину за всестороннюю помощь и поддержку. Автор благодарит проф. Эдгарда Кемница и проф. д.х.н. Сергея Игоревича Троянова за возможность проведения исследований в лаборатории Университета имени Гумбольдта в Берлине (Германия).

Автор выражает свою признательность всем сотрудникам, аспирантам и студентам лаборатории термохимии за полезные консультации и создание благоприятной рабочей атмосферы, а также своим близким за понимание и заботу.

Автор благодарит к.х.н. Виталия Леонидовича Сушкевича за неоценимую поддержку и помощь при выполнении и оформлении диссертации.

1. Введение

Актуальность работы

Задачи совершенствования оптоэлектронных устройств на органической основе с планарным и объемным гетеропереходами порождают необходимость создания новых материалов с заданными физико-химическими и электрическими характеристиками. Среди множества полиненасыщенных органических производных с электронным типом проводимости перспективными субстратами для этой цели являются фуллерены направленная функционализация которых позволяет оптимизировать электронное строение и наноморфологию объемного гетероперехода. Варьируя природу и расположение аддендов, формируя на фуллереновом каркасе полисопряженные системы различного размера и степени связанности, оказывается возможным управлять строением и энергией граничных молекулярных орбиталей и таким образом «настраивать» электронные свойства производных фуллеренов.

Малоисследованной возможностью подобной настройки является структурная модификация фуллеренового каркаса путем введения метиленовых фрагментов CR_2 . Обычно присоединение группы CR_2 по двойной связи в фуллеренах и их производных приводит к образованию аннелированного циклопропана, однако в ряде исключительных случаев аннелирование сопровождается диссоциацией $C-C$ связи углеродного каркаса с образованием т. н. гомофуллеренов, проявляющих необычные электронное строение и химические свойства, что открывает пути более глубокой структурной модификации фуллеренового каркаса. Примером такого соединения является дифторметанофуллерен $C_{60}(CF_2)$, ставший первым идентифицированным [6,6]-открытым гомофуллереном. Это послужило стимулом для выполнения настоящей работы, которая направлена на поиск аналогичных неклассических продуктов аннелирования малых циклов, изучение влияния особенностей их молекулярного строения на электронные свойства, а также исследование закономерностей каркасных трансформаций, инициируемых электронным переносом, в производных фуллеренов.

Цели и задачи работы

Целью настоящей работы стало установление закономерностей трансформации углеродного каркаса пустых фуллеренов и их эндо- и экзодральных производных при внедрении мостиковых фрагментов различной природы, а также выявление взаимосвязи между особенностями строения структурно модифицированных каркасов, их электронным строением, физико-химическими и химическими свойствами.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие задачи:

1. Установить особенности молекулярного и электронного строения дифторметанопроизводных фуллерена C_{70} и эндоэдральных металлофуллеренов $Sc_3N@C_{78}-D_{3h}$, $Sc_{3-n}Er_nN@C_{80}-I_h$, $n=0-2$.
2. Выявить влияние природы мостиковой группы на особенности молекулярного и электронного строения в ряду родственных соединений $C_{70}(CF_3)_8[X]$, где мостиковая группа $X=CF_2$, CH_2 , $NCH_2C_6H_5$ (NBn) и O.
3. На примере мостиковых производных фуллеренов определить закономерности трансформации углеродных каркасов, индуцируемой электронным переносом.
4. Выявить влияние структурной трансформации углеродного каркаса на химические свойства мостиковых производных фуллеренов в реакциях нуклеофильного циклоприсоединения и гидрирования.

Научная новизна

В работе впервые получены следующие результаты:

1. Синтезированы, спектрально и структурно охарактеризованы [6,6]-закрытый, [6,6]-открытый и [5,6]-открытый изомеры $C_{70}(CF_2)$. Осуществлено дифторметилирование эндоэдральных металлофуллеренов $Sc_3N@C_{80}-I_h$ и $Sc_3N@C_{78}-D_{3h}$; на основании спектральных данных установлено строение [6,6]-открытого изомера $Sc_3N@C_{80}(CF_2)$ и [6,6]-закрытого изомера $Sc_3N@C_{78}(CF_2)$.
2. Методом РСА установлено строение трифторметилфуллеренов $C_{70}(CF_3)_4$ и $C_{70}(CF_3)_8$, а также уточнены структурные данные для $C_{70}(CF_3)_2$.
3. Синтезированы, спектрально и структурно охарактеризованы шесть новых мостиковых производных $C_{70}(CF_3)_8[X]$, $X=CF_2$ (2 изомера), CH_2 (2 изомера), NBn и O. Установлена возможность фотоиндуцированной изомеризации [6,6]-открытого изомера в [5,6]-закрытый изомер $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$. Показано, что присоединение мостиковых фрагментов по околоэкваториальной [5,6]-связи происходит с сохранением одинарной C–C связи (r_{C-C} 1.57–1.68 Å); исключением является $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$, где эта связь разорвана (r_{C-C} 2.09 Å).
4. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) показано, что различие в размере и связности сопряженных π -систем в изомерах $C_{70}(CF_2)$ и производных $C_{70}(CF_3)_8[X]$ приводит к значительной вариации электроноакцепторных свойств. Максимальная разница в первых потенциалах восстановления наблюдается между родственными производными $C_{70}(CF_3)_8[X]$ с $X=CH_2$ и CF_2 и достигает 0.4 В.
5. Методом *in situ* спектроскопии ЭПР исследованы особенности молекулярного строения анион-радикалов изомеров $C_{70}(CF_2)$, $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ и $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$. Доказано протекание обратимой зарядово-контролируемой трансформации между закрытой и открытой

конфигурациями соединений [6,6]-C₇₀(CF₂) и [5,6]-C₇₀(CF₃)₈(CH₂).

6. На примере производных *цис*-2-C₆₀(CF₂)₂ и C₇₀(CF₃)₈(CF₂) показано, что наличие мостиковых фрагментов обеспечивает региоселективное присоединение стерически незатрудненных групп Н и ОН по атомам углерода, несущим мостиковую группу. Однако присоединение более объемной группы по реакции Бингеля протекает с высокой региоселективностью по стерически более доступной приполярной двойной связи.

Положения, выносимые на защиту

1. Особенности молекулярного и электронного строения диформетанопроизводных фуллерена C₇₀ и эндодральных металлофуллеренов Sc₃N@C₈₀-I_h и Sc₃N@C₇₈-D_{3h}.
2. Строение мостиковых производных C₇₀(CF₃)₈[X], X=CF₂, CH₂, NBn, O, и его влияние на оптические и электронные свойства соединений.
3. Закономерности трансформации углеродного каркаса, индуцируемой электронным переносом, на примере [6,6]-закрытого C₇₀(CF₂) и [5,6]-закрытого C₇₀(CF₃)₈(CH₂).
4. Особенности влияния мостиковых групп на химическую активность производных фуллеренов на примере C_s-C₇₀(CF₃)₈(CF₂).

Практическая значимость

Разработанные методики региоселективного синтеза новых мостиковых производных фуллеренов позволили расширить класс синтетически доступных производных эндо- и экзодральных производных фуллеренов, перспективных для фотофизических и электрохимических исследований. На примере фуллеренов [6,6]-C₇₀(CF₂) и [5,6]-C₇₀(CF₃)₈(CH₂) была показана возможность обратимой зарядово-контролируемой трансформации углеродного каркаса между закрытой и открытой конфигурациями. Такой процесс перестройки углеродного скелета фуллерена сопровождается изменением размера и связности сопряженной π-системы фуллеренового каркаса. Обнаруженное поведение может быть использовано для конструирования полевых транзисторов и молекулярных переключателей на органической основе.

Использование результатов настоящей работы рекомендовано для исследований в области химии производных фуллеренов в научных коллективах: Институт проблем химической физики РАН (Черноголовка), Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН (Москва), Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург), Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН (Казань), Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН (Новосибирск), АО «Государственный оптический институт имени С.И. Вавилова» (Санкт-Петербург).

Личный вклад автора

В диссертационной работе представлены результаты исследований, выполненных автором в лаборатории термохимии на кафедре физической химии химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова. Личный вклад автора заключается в сборе, анализе и систематизации литературных данных по исследуемой научной тематике, подготовке и проведении экспериментов, включающих разработку синтетических подходов и выполнение синтетических работ, выделении индивидуальных соединений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, получении монокристаллических образцов для анализа методом РСА, проведении масс-спектрального анализа методом матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ, под руководством д.х.н. В. Ю. Маркова), проведении исследований методом ЦВА соединений $C_{70}(CF_3)_8[X]$, $X=CH_2$, NBn, O (выполнены под руководством н.с. А.В. Рыбальченко), проведении квантово-химических расчетов, а также в обработке полученных спектральных и расчетных данных.

Регистрация масс-спектров высокого разрешения выполнена к.х.н. В. А. Йоутси. Регистрация спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) проведена Н. М. Беловым. Исследования методом *in situ* спектроскопии ЭПР соединений $C_{70}(CF_2)$, $C_{70}(CF_3)_8$ и $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ проведены А. А. Рыбальченко, к.х.н. А. В. Богдановым, к.х.н. Т. С. Янковой и исследования этих соединений методом ЦВА выполнены н.с. А. В. Рыбальченко. Гидрирование *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$ выполнено совместно с В. П. Богдановым. Исследование дифторметанопроизводных $C_{70}(CF_2)$ и $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ выполнено совместно с Н. А. Самойловой и к.х.н. М. Г. Апенковой, соответственно. Рентгеноструктурный анализ проведен проф., д.х.н. С. И. Трояновым.

Апробация работы

Основные результаты данной работы представлены в виде устных и стендовых докладов на всероссийских и международных конференциях: XI Всероссийская конференция с международным участием «Химия фтора» (2016, Москва, Россия), 11-я, 12-я международная конференция «Углеродные наноструктуры» (2013, 2015 г.г., Санкт-Петербург, Россия), «21-й Международный симпозиум по фторной химии и 6-й международный симпозиум по фторным технологиям» (2015, Комо, Италия), «8-я Международная конференция по технологиям и моделированию материалов» (2014, Ариэль, Израиль).

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 4 статьи и 5 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов, приложений и списка цитируемой литературы из 129 наименований. Материалы диссертации изложены на 146 страницах, содержат 21 таблицу и 85 рисунков.

2. Обзор литературы

2.1. Основные понятия и номенклатура

Согласно классическому определению, фуллерены – соединения, состоящие из четного числа атомов углерода (N), которые образуют выпуклый замкнутый многогранник из конденсированных 12 пятиугольных и $(N/2-10)$ шестиугольных циклов. Однако в настоящее время это определение расширено и включает любую структуру, представляющую собой замкнутый многогранник и имеющую в своем составе 20 и более 3-координированных атомов углерода [1].

Наиболее полно изученным представителем семейства [5,6]фуллеренов, т. е. Состоящих из пятиугольных и шестиугольных циклов, является фуллерен C_{60} , в котором атомы углерода образуют усеченный икосаэдр (группа симметрии I_h). В молекуле фуллерена C_{60} все атомы углерода эквивалентны, и присутствует два типа С–С связей, лежащих на сочленении пятичленного и шестичленного циклов, т. н. [5,6]-связь, и сочленении двух шестичленных циклов, т. н. [6,6]-связь, длины которых составляют 1.391(3) и 1.455(8) Å, соответственно [2]. Так как [6,6]-связи в фуллерене C_{60} близки по длине к двойным С=С связям и склонны к реакциям присоединения, то их рассматривают как двойные. [5,6]-Связи, напротив, принято считать одинарными, т. к. они удлинены по сравнению с [6,6]-связями, и реакции [2+1]-циклоприсоединения по [5,6]-связям идут с их разрывом.

Второй по распространенности [5,6]фуллерен C_{70} отличается от фуллерена C_{60} наличием дополнительных 10 атомов углерода в экваториальной области, что приводит к вытянутой вдоль поворотной оси C_5 форме молекулы C_{70} . В результате этого в молекуле C_{70} выделяют две эквивалентных полюсных и одну экваториальную область (Рис. 1, а).

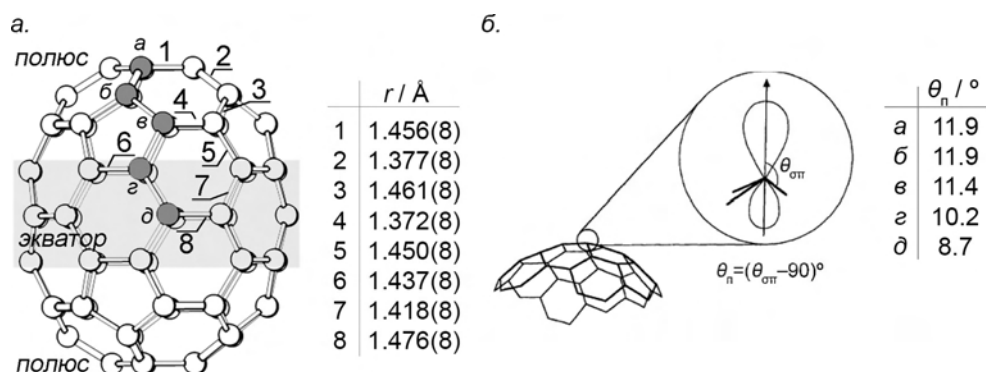


Рис. 1. Структура фуллерена C_{70} и его длины связей (а) (цифрами **1–8** и буквами **а–д** обозначены 8 типов связей и 5 типов атомов углерода). Углы пирамидализации в C_{70} ($\theta_{\pi\sigma}$ – угол между направлениями π - и σ -связей (б)).

В молекуле фуллерена C_{70} присутствует 5 неэквивалентных атомов углерода и 8 неэквивалентных типов связей С–С, среди которых все [5,6]-связи (**1, 3, 5 и 6**) и экваториальные

[6,6]-связи (8) удлинены, а оставшиеся [6,6]-связи (2, 4 и 7) – укорочены (Рис. 1, а) [3].

Экваториальная область фуллерена C_{70} состоит из уплощенного пояса сочлененных гексагонов, причем наименьшую химическую активность проявляют атомы углерода, лежащие на сочленении трех шестичленных циклов (т. н. *Triple Hexagon Junction, THJ*). Реакционная способность углеродных атомов фуллеренового каркаса может быть оценена и сравнена между собой, исходя из значений угла их пирамидализации θ_n , который определяется разницей в направлении π - и σ -связей (Рис. 1, б). Известно, что наиболее реакционноспособными являются наиболее пирамидализованные атомы углерода [4]. В фуллерене C_{60} угол пирамидализации составляет 11.6° , что имеет промежуточный между sp^2 и sp^3 характер. В фуллерене C_{70} угол пирамидализации меняется от 11.9° в полюсной области до 8.7° в экваториальной области на сочленение трех гексагонов. Таким образом, атомы углерода, образующие пятичленные циклы в приполярной области, являются наиболее пирамидализованными и проявляют наибольшую химическую активность в реакциях присоединения. Так, было показано, что присоединение к фуллерену C_{70} малых одновалентных аддендов и аннелирование циклов идет по приполюсным связям 2 и 4 [5–10].

Представление производных фуллеренов

Для удобства представления строения фуллеренов и их производных помимо шаростержневых и пространственных моделей принято использовать т. н. диаграммы Шлегеля (Рис. 2), представляющие собой проекцию фуллеренового каркаса на плоскость. Линии отображают С–С связи, а их пересечения обозначают атомы углерода. Диаграмму Шлегеля возможно построить, располагая в центре диаграммы любую грань фуллеренового каркаса, однако, для наглядности и восприятия обычно используют наиболее симметричные представления.

Обозначение двойных связей зачастую опускается, ввиду неоднозначности их расположения из-за существования нескольких резонансных форм. Позиции присоединения дополнительных атомов или групп на фуллереновый каркас отмечаются фигурами, оговоренными авторами, например закрашенными или пустыми кружками, гантелями.

Фуллероиды или структурно-модифицированные фуллерены

К фуллероидам (т. е. фуллереноподобным структурам) относят молекулы, напоминающие фуллерены, но не соответствующие данному выше определению. Например, для наименования фуллеренов, модифицированных путем замещения углеродной связи метиленовым фрагментом,

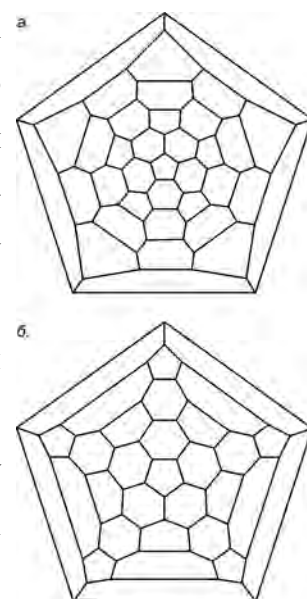


Рис. 2. Диаграмма Шлегеля в проекции вдоль оси C_5 для фуллеренов C_{70} . (а) и C_{60} (б).

используют префиксы “гомо”.

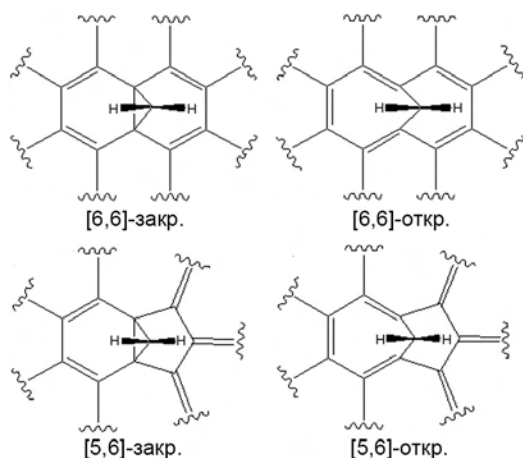


Рис. 3. Фрагменты структур 4 изомеров продуктов присоединения группы CH_2 .

«закрытый» продукт). В ранних статьях [11,12] встречаются обозначения «фуллероид», относящиеся к открытым фуллереновым производным, а «метанофуллерен» – к закрытым соединениям. Для единообразия в данной работе в зависимости от строения мостикового фрагмента $\text{C}_{\text{карк}}\text{-X-C}_{\text{карк}}$ обозначение производных фуллеренов будет начинаться с указания типа связи, по которой происходит присоединение группы, и реализуемой конфигурации фрагмента $\text{C}_{\text{карк}}\text{-X-C}_{\text{карк}}$ (открытая или закрытая). Например, [6,6]-закрытый $\text{C}_{60}(\text{CH}_2)$ и [5,6]-открытый $\text{C}_{60}(\text{CH}_2)$.

Многие экзоэдральные производные фуллеренов образованы присоединением нескольких одновалентных аддендов к углеродному каркасу. Для анализа региохимии подобных реакций и указаний мотивов присоединений этих аддендов весьма удобным является использование простой системы обозначений с помощью префиксов *орто*-, *мета*- и *пара*-, как например, в химии бензола. Особенно актуально такое обозначение в ряде поли(трифторметил)фуллеренов, где существует большое количество изомеров, различающихся не только количеством присоединенных групп, но и их взаимным расположением на углеродном каркасе.

Многие экзоэдральные производные фуллеренов образованы аннелированием двух циклов по [6,6]-связям фуллерена C_{60} . В таких случаях для описания пространственного расположения аддендов по [6,6]-связям каркаса C_{60} используют обозначения *цис*- n ($n=1-3$), e' , e'' и *транс*- n ($n=1-4$) [13]

Отметим также, что из-за отсутствия атомов водорода в фуллеренах для присоединенных к каркасу атомов или групп более правильно использовать термин адденд, а не заместитель.

При наличии в фуллеренах двух типов связи, образованных сочленением двух шестичленных циклов (т. н. [6,6]-связи) и пятичленного и шестичленного циклов (т. н. [5,6]-связи), можно ожидать образования как минимум двух продуктов присоединения группы CH_2 : [5,6]- и [6,6]-производных фуллерена (Рис. 3). Кроме того, образование подобных соединений может сопровождаться внедрением метиленового мостика с разрывом C-C связи между атомами углерода, по которым идет присоединение (т.н. «открытый» продукт), или с сохранением соответствующей связи (т.н.

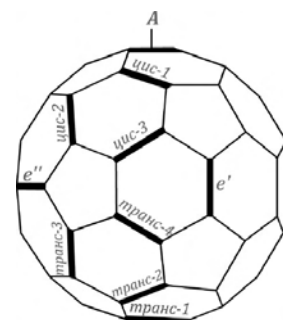


Рис. 4. Обозначение [6,6]-связей в бисаддукте C_{60} . Символом **A** отмечено расположение первого адденда.

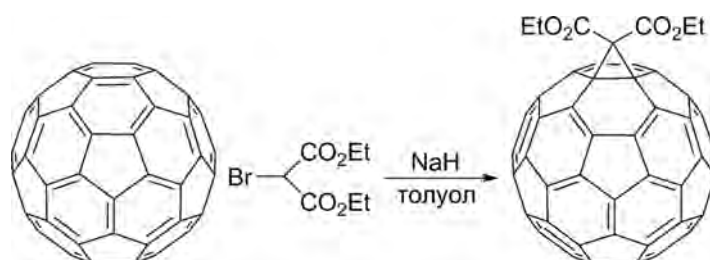
2.2. Функционализация фуллеренов

2.2.1. Методы синтеза некоторых циклоаддуктов фуллеренов C_{60} и C_{70}

Реакция нуклеофильного циклоприсоединения

Одним из способов синтеза производных фуллеренов, принадлежащих к классу метанофуллеренов, является реакция Бингеля, относящаяся к реакциям нуклеофильного циклопропанирования [9]. Реакция Бингеля позволяет получать метанофуллерены с различными заместителями, варьируя исходные СН-кислоты. Классический вариант циклопропанирования заключается в обработке фуллерена C_{60}

диэтиловым эфиром 2-броммалоновой кислоты в присутствии основания NaH (Рис. 5). Позднее А. Хиршем была предложена модифицированная методика



проведения реакции, усовершенствованием **Рис. 5. Реакция Бингеля.**

которой является генерация 2-броммалонового эфира *in situ* в реакционной смеси в результате действия на диалкилмалонат тетрабромметана в присутствии основания (ДБУ) [14]. Реакция протекает как первоначальное нуклеофильная атака фуллеренового каркаса стабилизированным галогенкарбанионом с последующим внутримолекулярным замещением атома галогена анионным центром, генерируемым на фуллереновой сфере. Благодаря коммерческой доступности малонатов самого различного строения реакции Бингеля и Бингеля-Хирша широко используются для функционализации фуллеренового каркаса в направленных синтезах новых соединений.

Другим примером нуклеофильного циклоприсоединения является синтез [6,6]-закрытых дигалогенметановых производных фуллеренов $C_{60}(CX_2)$, $X=Cl, Br, I$, при депротонировании соответствующих галоформ CHX_3 под действием основания [15]. Данная реакция может протекать как нуклеофильное присоединение CX_3^- к фуллерену с последующим циклопропанованием в результате внутримолекулярного замещения галогена.

К подобным продуктам приводит реакция фуллеренов с трихлорацетатами щелочных металлов. При кипячении раствора фуллерена и CCl_3COONa в смеси бензола и диметилглиоксима образуется единственный моноаддукт – [6,6]-закрытый изомер $C_{60}(CCl_2)$, строение которого было доказано методом спектроскопии ЯМР ^{13}C (Рис. 6) [16]. Для фуллерена C_{60} была показана возможность присоединения до трех дихлорметиленовых групп на фуллереновую сферу. Полагают, что в результате декарбоксилирования трихлорацетата натрия CCl_3COONa происходит образование неустойчивого интермедиата $[Na^+CCl_3^-]$, который вступает в реакцию нуклеофильного присоединения с фуллереном с последующим

циклопропанированием или, теряя NaCl, дает карбен $:CCl_2$, который вступает в реакцию [2+1]-циклоприсоединения с фуллереном (Рис. 6).

В работе [17] была теоретически обоснована возможность протекания реакции трихлорацетатов щелочных металлов с фуллеренами по механизму нуклеофильного циклопропанирования. Недавно этот факт получил экспериментальное подтверждение: для C_{60} и C_{70} были выделены и охарактеризованы интермедиаты в протонированной форме, $C_{60}(CCl_3)H$ и $C_{70}(CCl_3)H$ [18].

Реакция фуллерена C_{60} с CCl_3CO_2Na была проведена в среде *o*-ДХБ при

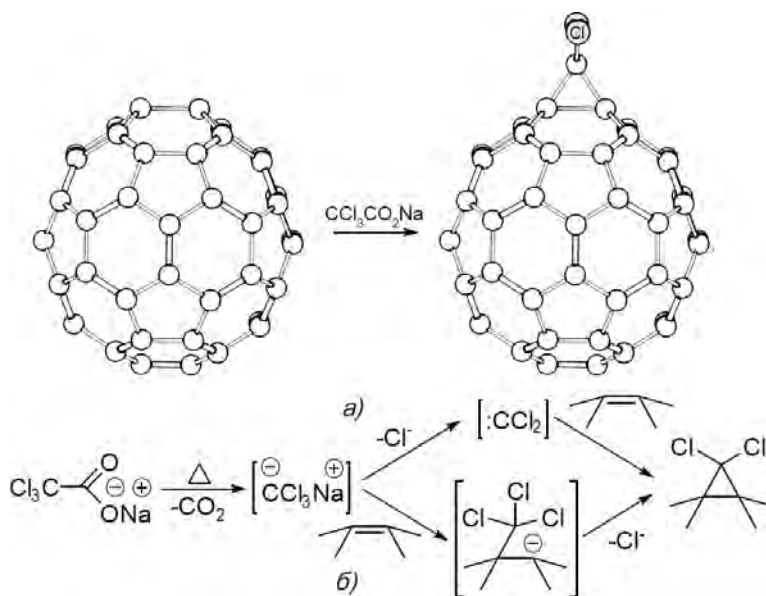


Рис. 6. Общая схема реакции и карбенового механизма (а) и механизма нуклеофильного циклоприсоединения (б) реакции фуллеренов с CCl_3COONa .

небольшом нагревании ($30\text{ }^\circ\text{C}$). Уже через две минуты после начала реакции было зафиксировано резкое изменение окраски реакционной смеси с ярко-фиолетовой до болотно-зеленой, что свидетельствует об образовании в реакционной смеси анионных интермедиатов $C_{60}(CCl_3)^-$. Обработка реакционной смеси избытком кислоты CF_3COOH позволяет зафиксировать анионный интермедиат $C_{60}CCl_3^-$ в его протонированном виде $C_{60}(CCl_3)H$. На основании данных спектроскопии ЯМР 1H , ^{13}C и 2D 1H - ^{13}C НМВС было показано, что присоединение групп H и CCl_3 происходит в *орто*-положении по [6,6]-связи. Кроме того было показано, что при нагревании ($80\text{ }^\circ\text{C}$) раствора анионов $C_{60}(CCl_3)^-$, полученных в результате депротонирования $C_{60}(CCl_3)H$ с помощью *t*-BuOK, происходит замыкание циклопропанового фрагмента и образуется [6,6]- $C_{60}(CCl_2)$, а также происходит частичное разложение исходного $C_{60}(CCl_3)H$ до фуллерена C_{60} . Таким образом, реакция C_{60} с трихлорацетатом натрия приводит к образованию анионного интермедиата $C_{60}(CCl_3)^-$, который далее превращается в $C_{60}(CCl_2)$. Протонирование анионного интермедиата $C_{60}(CCl_3)^-$ приводит к региоселективному образованию *орто*- $C_{60}(CCl_3)H$. Было показано, что региоселективность процесса регулируется как кинетическими эффектами (максимальным отрицательным зарядом в $C_{60}(CCl_3)^-$, локализованным на углеродном атоме в *орто*-позиции по [6,6]-связи), так и термодинамическими факторами (изомер $C_{60}(CCl_3)H$, в котором атом водорода располагается в *пара*-положении, отстоит от наиболее энергетически предпочтительного *орто*-изомера на 24 кДж моль^{-1}). Аналогично, в случае фуллерена C_{70} были выделены 4 изомера $C_{70}(CCl_3)H$ и

установлено их строение. Таким образом, протекание реакции фуллерена с тригалогенацетатами щелочных металлов возможно по двум конкурирующим механизмам (карбеновому и нуклеофильного циклоприсоединения) (Рис. 6).

В отличие от реакции с фуллереном C_{60} , где образуется единственный [6,6]-закрытый изомер $C_{60}CCl_2$, реакция с C_{70} дает большее число изомеров $C_{70}(CCl_2)$. Это обусловлено тем, что молекула C_{70} имеет пять неэквивалентных атомов углерода и, соответственно, восемь различных типов связей, по которым возможно присоединение. Обработка C_{70} реагентом Сейферта ($PhHgCCl_2Br$) в бензоле при

кипячении приводит к образованию сложной смеси дихлоркарбеновых аддуктов $C_{70}(CCl_2)_n$, $n=1-4$ [19]. Строение трех выделенных в данном эксперименте изомеров моноаддукта $C_{70}(CCl_2)$ было

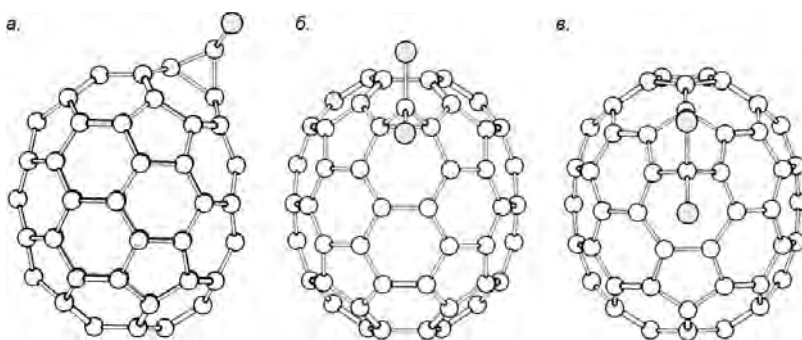


Рис. 7. Строение [6,6]-закрытых (а) и [5,6]-открытого (б) изомеров $C_{70}(CCl_2)$.

установлено на основании данных спектроскопии ЯМР ^{13}C и РСА. Было показано, что в двух изомерах $C_{70}(CCl_2)$, образующихся в наибольшем количестве, присоединение группы CCl_2 происходит по двум наиболее реакционноспособным приполюсным [6,6]-связям 4 и 2 с образованием циклопропанового фрагмента, что является типичным для реакций циклоприсоединения к C_{70} (Рис. 7). В случае третьего изомера $C_{70}(CCl_2)$ внедрение дихлорметиленового фрагмента на фуллереновый каркас происходит по околоэкваториальной [5,6]-связи (б) с ее разрывом, с образованием [5,6]-открытого изомера $C_{70}(CCl_2)$ (Рис. 7). Отсутствие связи между каркасными атомами углерода, несущими дихлорметиленовый фрагмент, подтверждается большим расстоянием между соответствующими углеродными атомами (2.138 Å), значительно превышающем типичную длину С-С связей для метанофуллеренов (1.6 – 1.7 Å)[20].

Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения с последующей экструзией гетероатомов

Реакция с диазометаном идет как 1,3-диполярное циклоприсоединение с образованием пиразолинфуллеренов уже при $0^\circ C$. Последние являются фото- и термически неустойчивыми и при нагревании до комнатной температуры или при облучении светом деградируют с экструзией молекулярного азота и образованием [6,6]-закрытого или [5,6]-открытого изомера $C_{60}(CH_2)$ [6,11,21]. Интересно, что изомеризационный состав продуктов зависит от способа разложения пиразолинового соединения. При термолитическом преимущественным продуктом реакции является [5,6]-открытый гомофуллерен $C_{60}(CH_2)$, в то время как фотолиз приводит к

смеси [6,6]-закрытого и [5,6]-открытого изомеров $C_{60}(CH_2)$ (Рис. 8, а).

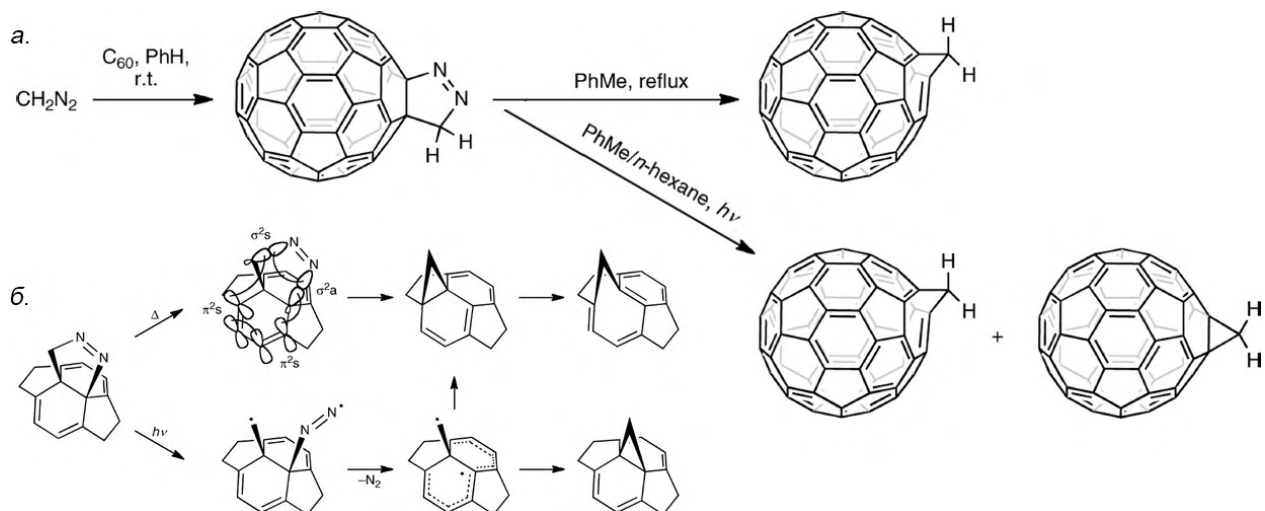


Рис. 8. Схема реакции фуллерена C_{60} с диазометаном с последующей экструзией азота в результате термоллиза и фотоллиза и предполагаемые механизмы.

Вероятным объяснением наблюдаемой региоселективности термоллиза является то, что отрыв фрагмента N_2 происходит по согласованному механизму через низкоэнергетическое перциклическое переходное состояние, приводящее к замыканию мостика CH_2 по [5,6]-связи (Рис. 8, б). Фотолитическое разложение пирозолинуфуллерена идет с образованием долгоживущего триплетного бирадикала, за время существования которого возможно образование как [6,6]-закрытого, так и [5,6]-открытого изомера $C_{60}(CH_2)$ [22].

Фуллерены реагируют с органическими азидами при умеренном нагревании с образованием триазолов, которые при более высокой температуре деградируют с экструзией азота и

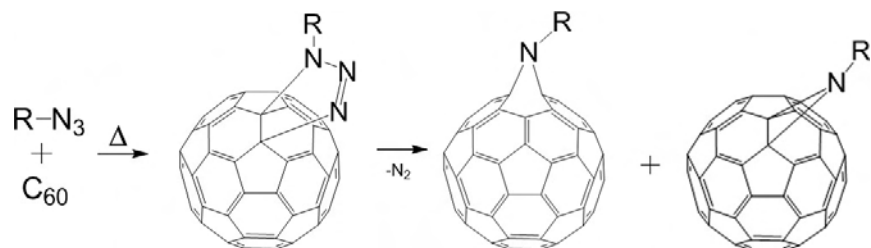


Рис. 9. Общая схема реакции фуллерена C_{60} с алкилазидом с последующей экструзией азота.

образованием смеси азагомофуллеренов и азиридинофуллеренов [23]. Азиридинофуллерены представляют собой производные фуллеренов с аннелированным к каркасу азиридиновым циклом по [6,6]-связи ([6,6]-закрытый аддукт). Азагомофуллерены являются производными, содержащими енаминовые фрагменты, в которых мостиковая группа находится между пяти- и шестичленными циклами, причем несущая их связь является разомкнутой ([5,6]-открытый).

Присоединение карбенов

Альтернативный путь циклопропанирования фуллерена заключается в использовании карбенов в реакциях [2+1]-циклоприсоединения. В случае фуллерена присоединение карбенов происходит в одну стадию по двойной [6,6]-связи с образованием преимущественно закрытых

метанофуллеренов [24].

Тем не менее, оказывается, что в ряде случаев возможно образование [6,6]-открытых аддуктов. Первым примером этого является дифторгомофуллерен [6,6]- $C_{60}CF_2$. Существование [6,6]-открытого аддукта фуллерена $C_{60}(CF_2)$ было впервые предсказано на основании квантово-химических расчетов методом ТФП [25]. Экспериментальное подтверждение это предсказание получило в 2007 году, когда был синтезирован и спектрально охарактеризован $C_{60}(CF_2)$, являющийся первым примером [6,6]-открытого моноаддукта C_{60} [26].

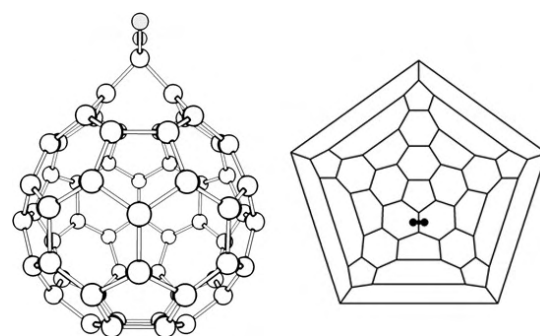


Рис. 10. Структура и диаграмма Шлегеля [6,6]-открытого $C_{60}(CF_2)$.

Синтетический подход к получению дифторметанофуллеренов основан на реакции фуллерена и дифторкарбена, генерируемого *in situ* в ходе реакции. В качестве источника дифторкарбена был успешно применен дифторхлорацетат натрия. Было установлено, что кипячение раствора фуллерена и дифторхлорацетата натрия в *o*-ДХБ ($t_{кип}$ 180 °С) приводит к образованию дифформетиленовых производных фуллеренов $C_{60}(CF_2)_n$, $n=1-5$. Использование в качестве реакционной среды смесей бензола и ДМФА или бензола и диглима, эффективных для получения дихлорметанофуллеренов в реакции фуллерена и трихлорацетата натрия, не приводит к образованию CF_2 -производных фуллеренов. Очевидно, это связано с низкой температурой проведения реакции ($t_{кип}$ 83–85 °С), недостаточной для термоллиза дифторхлорацетата. Структура дифформетанофуллерена $C_{60}(CF_2)$ было предложено на основании данных спектроскопии ЯМР ^{19}F и ^{13}C с привлечением квантово-химических расчетов и был сделан вывод о [6,6]-открытом строении изомера $C_{60}(CF_2)$ (r_{C-C} 2.06 Å) (Рис. 10).

Для одного из изомеров бисаддуктов $C_{60}(CF_2)_2$, которые образуются в ходе синтеза в качестве побочных продуктов, в работе [27] было установлено строение методом РСА. В данном

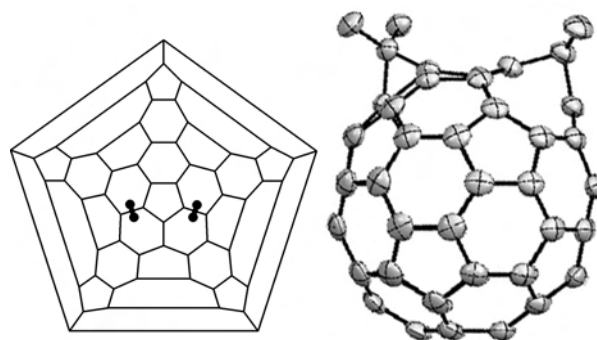


Рис. 11. Диаграмма Шлегеля и строение *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$ (данные РСА).

соединении присоединение обеих групп происходит по [6,6]-связям двух соседствующих шестиугольников с образованием изомера *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$ (Рис. 11). Молекула $C_{60}(CF_2)_2$ оказалась несимметричной в кристалле: расстояния между парами атомов углерода, несущих группу CF_2 , составляют 1.726(5) и 1.979(5) Å. Напротив, данные спектроскопии ЯМР свидетельствуют о C_s -симметрии молекулы *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$. Это расхождение было объяснено

влиянием соседствующих молекул фуллеренового производного и сокристаллизованного растворителя (мезитилен).

В работе [27] была изучена зависимость относительной энергии молекулы от расстояния между углеродными атомами, несущими группу CF_2 (Рис. 12). Также для сравнения приведены данные для $\text{C}_{60}(\text{CCl}_2)$, имеющего [6,6]-закрытую структуру. Полученные данные показывают, что для $\text{C}_{60}(\text{CCl}_2)$ наблюдается минимум потенциальной энергии при 1.65 \AA , что

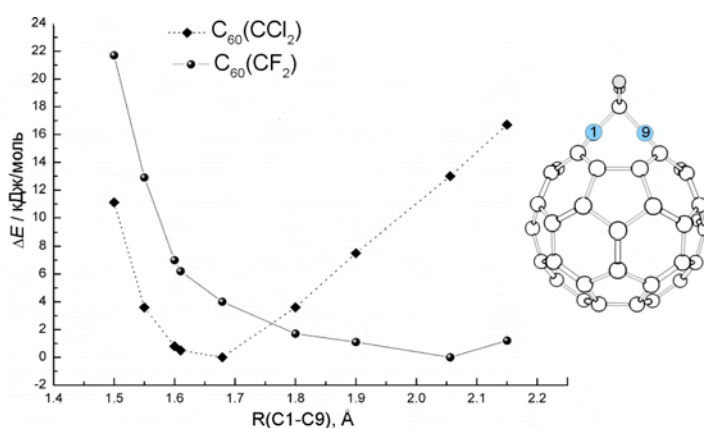


Рис. 12. Сечение ППЭ вдоль $r_{\text{C1-C9}}$ связи для $\text{C}_{60}(\text{CCl}_2)$ и $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$.

соответствует наличию связи между каркасными углеродными атомами в основании дихлорметиленового фрагмента. С другой стороны, для $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$ сечение ППЭ имеет пологий характер: энергия меняется в пределах 6 кДж моль^{-1} в области от 1.65 до 2.20 \AA , а минимуму соответствует расстояние 2.06 \AA . Такое поведение характеризует $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$ как структурно-нежесткое соединение, которое в зависимости от ближайшего молекулярного окружения, зарядового состояния и других факторов может иметь закрытую или открытую конфигурации.

В работе [28] были исследованы электрохимические свойства $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$ и *цис*-2- $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2$ методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). В ходе экспериментов было установлено, что соединения претерпевают 4 последовательных процесса одноэлектронного восстановления, три из которых являются обратимыми, и первый потенциал восстановления $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$ и *цис*-2- $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2$ сдвинут в сторону более положительных потенциалов относительно C_{60} на 0.15 и 0.14 В , соответственно, что свидетельствует об усилении электроноакцепторных свойствах молекул. Для сравнения соединения C_{60}F_2 и $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_2$ восстанавливаются при потенциалах, сдвинутых в область более положительных потенциалов на 0.04 и 0.11 В по сравнению с фуллереном C_{60} [29].

2.2.2. Случаи региоселективной функционализации фуллеренов

Наличие на фуллереновом каркасе C_{60} и C_{70} большого количества эквивалентных реакционных центров приводит к тому, что в реакциях радикального, нуклеофильного и циклоприсоединения фуллеренов, как правило, образуется сложная смесь продуктов. Например, в результате реакции фуллерена C_{70} с трифторметилиодидом образуется большое число соединений в сопоставимом содержании, различающихся как числом присоединенных групп

CF₃, так и мотивом их расположения на фуллереновой сфере [7]. Причем реакция переалкилирования полученной смеси поли(трифторметил)производных не приводит к упрощению работы с ней, за исключением, образования во вновь полученной смеси одного-двух соединений в качестве доминирующих компонентов. Однако можно выделить несколько случаев региоселективной функционализации фуллеренов.

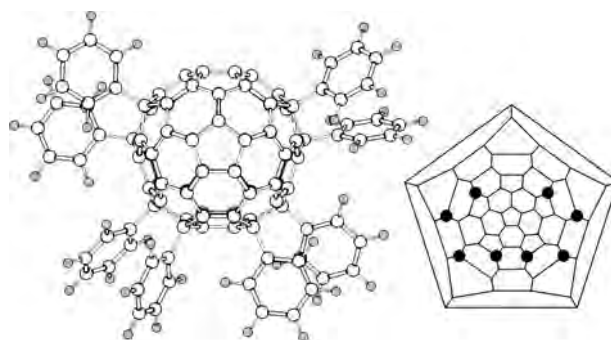
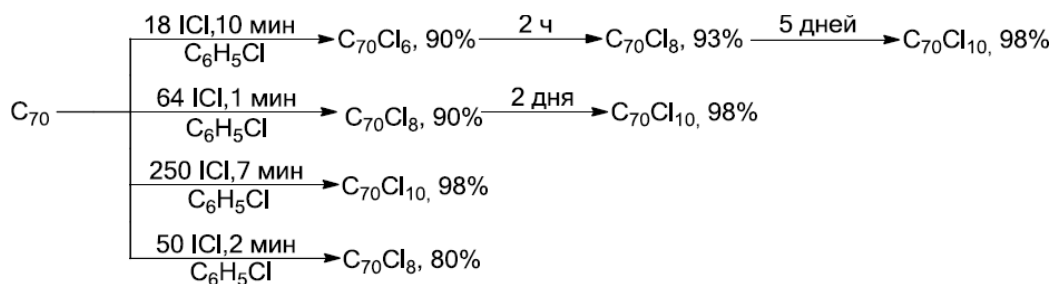


Рис. 13. Проекционная модель и диаграмма Шлегеля полифенилфуллерена C₇₀Ph₈.

Несмотря на то, что число изомеров полигалогенфуллеренов чрезвычайно велико, на практике при галогенировании фуллерена образуются лишь немногие из них. Из полигалогенидов фуллерена C₆₀ первым селективно был получен хлорид состава C₆₀Cl₆. Реакцию его получения осуществляют смешением растворов монохлорида иода с раствором фуллерена в различных органических растворителях [30,31]. Одной из самых удачных модификаций методики получения хлорида C₆₀Cl₆ стал так называемый «семиминутный синтез». По этому методу реакцию проводят в растворе хлорбензола при 15°C в стеклянном реакторе при одновременной испарении растворителя при пониженном давлении (выход ~80%).

В случае фуллерена C₇₀ в работе [32] был синтезирован и структурно охарактеризован ряд производных хлоридов состава C₇₀Cl_n, n=6,8,10. Авторами данной работы было показано, что в зависимости от условий проведения реакций, соотношения реагентов, времени реакции, образуются продукты хлорирования с разным числом атомов хлора:



Хлориды фуллеренов активно вступают в реакции замещения, что обеспечивает широкий спектр возможных реакций с ними. Кроме того, именно среди низших производных фуллерена наиболее ярко проявляется разнообразие в строении, что приводит к богатым возможностям для создания новых соединений с заданным расположением лигандов [33].

Полихлорфуллерены легко вступают в реакцию Фриделя-Крафтса. Обнаружено, что при кипячении бензольного раствора C₇₀Cl₁₀ с каталитическими количествами безводного FeCl₃ в

течение 15 минут в инертной атмосфере образуется полифенилфуллерен $C_{70}Ph_8$ с количественными выходами [34].

Полученное соединение было охарактеризовано методами масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, спектроскопией ЯМР 1H , ^{13}C , на основании данных которых был сделан вывод о его строении. Показано, что восемь фенильных групп формируют в экваториальной области молекулы C_{70} пояс из семи сочлененных гексагонов $C_6(Ph)_2$ с *para*-контактами (Рис. 13). Реакция хлорида $C_{70}Cl_{10}$ является очень чувствительной к следам воды, присутствие которых приводит к образованию побочных продуктов состава $C_{70}Ph_8(OH)_2$, $C_{70}Ph_9OH$ [35].

Одним из подходов к решению задачи региоселективной функционализации фуллеренового каркаса является предварительная модификация исходного фуллерена ориентирующими аддендами. Удобными субстратами для выявления закономерностей в этом случае являются поли(трифторметил)фуллерены, в которых расположение групп CF_3 на углеродном каркасе оказывает существенное на активацию той или иной связи углеродного каркаса.

Прежде рассмотрим некоторые примеры синтеза трифторметилпроизводных фуллерена C_{70} . Началом большого цикла исследований по выделению и идентификации индивидуальных поли(трифторметил)фуллеренов C_{60} и C_{70} стала работа [36], в которой был предложен метод получения производных через твердофазное трифторметилирование фуллеренов трифторацетатами серебра(I), меди(II), хрома(II) или палладия(II). Максимальная степень трифторметилирования (до 20 присоединенных групп CF_3 к C_{60} и до 22 к C_{70}) была достигнута при использовании CF_3COOAg . В 2003 г. предложенный метод был модифицирован. Авторы использовали стадии дополнительной сублимации продуктов реакции CF_3COOAg с фуллереном при 380 и 500 °С для удаления избытка трифторметилирующего агента и термолабильных кислородсодержащих примесей [37]. Реакция фуллерена C_{70} с CF_3COOAg при 320–340 °С с последующей сублимацией при 420–540 °С приводит к образованию смеси производных состава $C_{70}(CF_3)_n$, $n=2-10$ [8].

Альтернативный метод получения ТФМФ, заключающийся в высокотемпературном трифторметилировании фуллеренов в потоке газообразного CF_3I , был предложен в 2005 г. авторами работы [38]. Применение этого метода для фуллерена C_{70} приводит к образованию смеси $C_{70}(CF_3)_n$, $n=8-14$, с наибольшим содержанием индивидуального изомера C_{1-p^7mp} - $C_{70}(CF_3)_{10}$ [30]. Позднее была предложена модификация этого метода [39,40] состоящая в том, что синтез ведется в запаянной ампуле, и приводящая к образованию смеси трифторметилфуллеренов $C_{70}(CF_3)_n$, $n=12-20$. Впоследствии для синтеза производных состава $C_{70}(CF_3)_n$, $n=2-10$, был предложен новый синтетический подход [41], основанный на реакции перееалкилирования. Реакция фуллерена C_{70} со смесью $C_{70}(CF_3)_n$, $n=12-20$, полученных

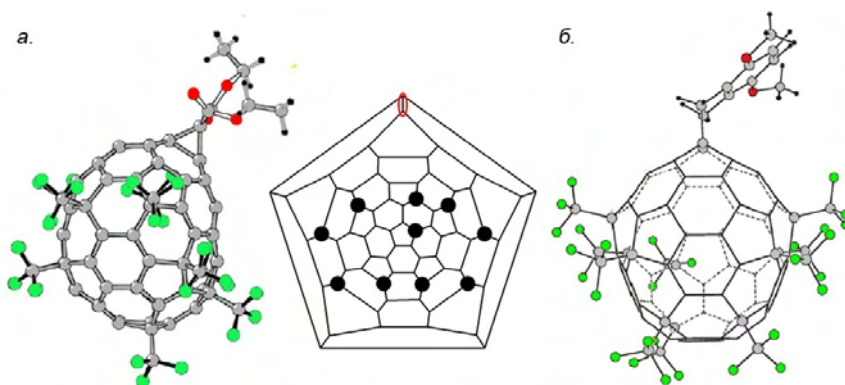
ампульным методом, приводит к образованию смеси $C_{70}(CF_3)_n$, $n=0-10$. Следует отметить, что трифторметилирование фуллеренов как трифторацетатом серебра, так и трифторметилюидом приводит к образованию сложной смеси соединений, различающихся как по количеству присоединенных групп, так и мотиву их расположения на фуллереновом каркасе. На данный момент известен лишь единственный пример селективного синтеза индивидуального соединения в этой реакции – получение $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$ [40].

Среди поли(трифторметил)фуллеренов синтетически наиболее легкодоступными являются $C_{1-p^7mp}-C_{70}(CF_3)_{10}$ и $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$, на примере которых были исследованы особенности региохимии реакций. В молекуле $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$ группы CF_3 , формирующие в экваториальной области неразветвленную незамкнутую цепь, оставляют открытыми для функционализации не только оба полюса молекулы, но и околоэкваториальную [5,6]-связь. Мотив расположения аддендов на каркасе в $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$ совпадает с таковым для изученных и охарактеризованных ранее соединений $C_{70}Me_8$ [42], $C_{70}Ph_8$ [34]. Согласно данным РСА [6,6]-связи **a** и **b'** в приполюсной области молекулы $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$ имеют длины 1.407 и 1.390 Å, соответственно (Рис. 15). Околоэкваториальная [5,6]-связь (**d**) имеет длину 1.418 Å, что значительно меньше, чем длина соответствующей связи в молекуле C_{70} (1.437Å) [43]. Такая длина [5,6]-связи в $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ приближается к типичным длинам двойных связей $C=C$ в фуллеренах C_{60} и C_{70} (1.39 Å). Поэтому функционализация фуллеренового каркаса $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ может идти, как по стерически доступным приполюсным связям (**a** и **b'**) молекулы $C_s-C_{70}(CF_3)_8$, так и по [5,6]-связи околоэкваториальной области (**d**).

Наиболее энергетически выгодный среди известных изомеров $C_{70}(CF_3)_{10}$ и образующийся также в больших количествах $C_{1-p^7mp}-C_{70}(CF_3)_{10}$ содержит подструктуру $C_s-C_{70}(CF_3)_8$. Поскольку дальнейшее заполнение экваториальной области (ввиду объемности групп CF_3) оказывается затрудненным, две дополнительные группы присоединяются в одном из полюсных регионов (Рис. 14).

Региоселективная функционализация трифторметильных производных фуллеренов на примере индивидуального изомера $C_{1-p^7mp}-C_{70}(CF_3)_{10}$ была впервые проведена по реакции нуклеофильного циклопропанирования [44]. Было установлено ориентирующее влияние трифторметильных заместителей фуллеренового каркаса. Так, мотив расположения групп CF_3 обеспечивает региоселективное протекание процесса присоединения бромодиэтилмалонатного аниона $[CBr(CO_2Et)_2]^-$ по полюсу молекулы, с последующим внутримолекулярным замещением галогена с образованием единственного циклоаддукта $C_{70}(CF_3)_{10}[C(CO_2Et)_2]$ по [6,6]-связи, строение которого было доказано методом РСА (Рис. 14, a).

Позднее была опубликована работа, в которой с этим же изомером $C_{1-p^7mp}-C_{70}(CF_3)_{10}$ была осуществлена реакция Дильса-Альдера [45] с генерированным *in situ* орто-хинодиметаном (Рис. 14, б).



Было показано, что процесс, также как и в случае реакции Бингеля-Хирша, протекает региоселективно с образованием единственного продукта по приполюсной [6,6]-связи. Рис. 14. Диаграмма Шлегеля $C_{1-p^7mp}-C_{70}(CF_3)_{10}$ (овалом отмечена приполюсная [6,6]-связь, по которой происходит присоединение). Молекулярное строение его продукта в реакции Бингеля-Хирша (а) Дильса-Альдера (б).

Позднее было проведено селективное хлорирование [46], гидрирование [47] и цианирование [48] $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$. В результате хлорирования с помощью ICl и гидрирования $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$ с помощью цинк-медной пары в среде толуол-вода были получены единственные изомеры $C_s-C_{70}(CF_3)_8Cl_2$ и $C_s-C_{70}(CF_3)_8H_2$, соответственно, в котором атомы хлора или водорода присоединены по околоэкваториальной [5,6]-связи *d* (Рис. 15), замыкая околоэкваториальный пояс групп CF_3 .

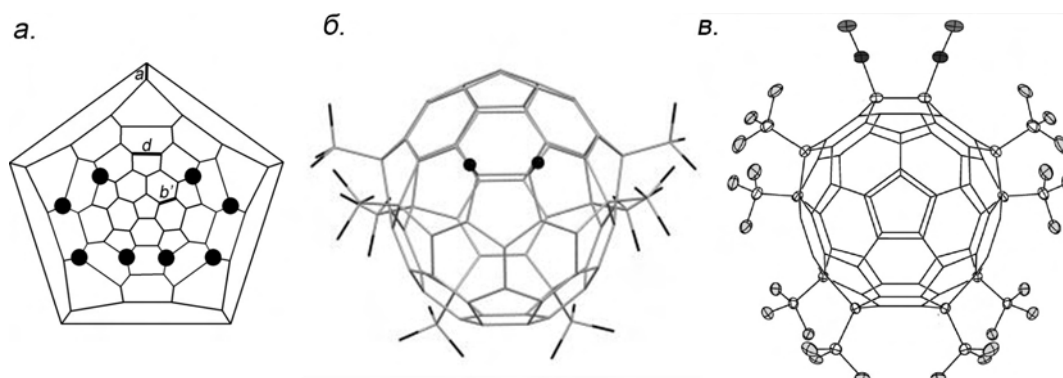


Рис. 15. Диаграмма Шлегеля $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ (а). Молекулярное строение $C_s-C_{70}(CF_3)_8X_2$, $X = H$ (б), CN (в).

В работе [48] также была исследована реакционная способность атомов углерода молекул $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$ и $C_{1-p^7mp}-C_{70}(CF_3)_{10}$ по отношению к таким стерически незатрудненным нуклеофильным частицам как CN^- . Для введения на фуллереновый каркас двух цианогрупп исходный $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$ обрабатывали сначала цианидом тетраэтиламмония в ацетонитриле, а затем, к полученному раствору, содержащему анионы $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CN)^-$, добавляли *p*-TsCN. Было показано, что расположенные на фуллереновом каркасе группы CF_3 ориентируют присоединение вводимых аддендов в околоэкваториальную область, аналогично случаю хлорирования и гидрирования $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$. Также была проведена реакция Бингеля-Хирша [49], результатом которой стало преимущественное образование моноаддукта

$C_{70}(CF_3)_8[C(CO_2Et)_2]$, образованного путем присоединения диэтилмалонатной группы по полюсной области фуллеренового каркаса (на *Рис. 15* связь *a*).

Таким образом, на примере реакций хлорирования, гидрирования, цианирования и реакции Бингеля-Хирша с $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$ показано, что присоединение объемных бромдиэтилмалонатных фрагментов протекает по стерически доступным приполюсным связям молекулы, тогда как присоединение стерически незатрудненных групп H, Cl, CN идет по связи *d* околоэкваториальной области трифторметилфуллерена.

Интересным является пример функционализации $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$ по околоэкваториальной [5,6]-связи, представленный в работе [50]. Показано, что присоединение термически генерируемого диарилкарбена (на примере тозилгидразона 4,4'-бензофенона) к $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$ протекает

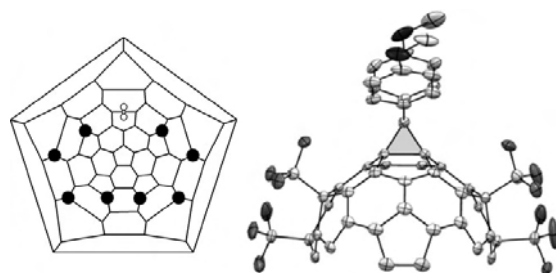


Рис. 16. Диаграмма Шлегеля и фрагмент структуры $C_{70}(CF_3)_8DPM$ (PCA).

региоселективно с образованием нетипичного для фуллереновых производных [5,6]-закрытого метанофуллерена $C_s-C_{70}(CF_3)_8[C(p-MeOPh)_2]$ ($C_{70}(CF_3)_8DPM$). Строение соединения было установлено на основании данных спектроскопии ЯМР 1H , ^{19}F , а также PCA (r_{C-C} 1.65 Å).

Реакционная способность атомов углерода каркаса $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$ может быть оценена путем анализа распределения граничных молекулярных орбиталей. ВЗМО и НВМО локализованы главным образом на околоэкваториальной [5,6]-связи (*Рис. 17*). Это свидетельствует о повышенной реакционной способности данной связи в реакциях присоединения как электронодонорных, так и электроноакцепторных частиц. Поэтому можно ожидать, что в реакциях присоединения малых аддендов, где стерическими эффектами можно пренебречь,

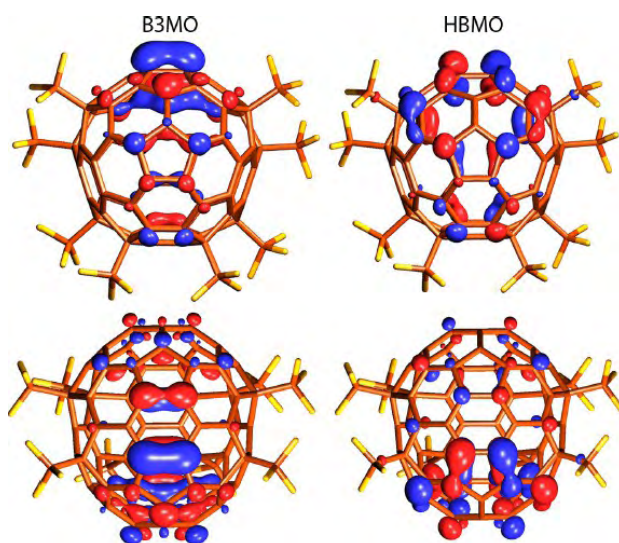


Рис. 17. Боковые проекции распределения плотности граничных МО в $C_s-C_{70}(CF_3)_8$.

основными продуктами будут те изомеры, в которых присоединение идет преимущественно по околоэкваториальной [5,6]-связи, что и показано на примере реакций хлорирования, гидрирования и цианирования. Это также объясняет то, что присоединение более объемных частиц $[CBr(CO_2Et)_2]^-$ в полюсную область молекулы трифторметилфуллерена $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$ стерически не затруднено, по сравнению с околоэкваториальной [5,6]-связью.

Аналогичные закономерности протекания реакций Бингеля и Бингеля-Хирша с высокой региоселективностью наблюдаются и для другого изомера трифторметилфуллерена $C_{2-p^7}-C_{70}(CF_3)_8$ [51]. Изомер $C_{2-p^7}-C_{70}(CF_3)_8$ отличается от $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$ расположением единственной группы CF_3 , при этом полюса молекулы остаются доступны для присоединения аддендов. На примере функционализации $C_{2-p^7}-C_{70}(CF_3)_8$ по механизму нуклеофильного циклоприсоединения было показано, что реакция с более объемным анионом $[CBr(CO_2Et)_2]^-$, представляющим стерические затруднения для присоединения в *орто*-положении в терминальной группе CF_3 , протекает региоселективно по наиболее доступным полюсам молекулы фуллерена. В результате образуются единственные продукты моноприсоединения $C_{70}(CF_3)_8[C(CO_2Et)_2]$ и бисприсоединения $C_{70}(CF_3)_8[C(CO_2Et)_2]_2$ (Рис. 18, б, в). Присоединение же менее стерически объемного аниона $[CH(CO_2Et)_2]^-$ идет в *орто*-положении к терминальной группе CF_3 в ходе реакции Бингеля-Хирша с образованием $C_{70}(CF_3)_8[CH(CO_2Et)_2]H$ (Рис. 18, а).

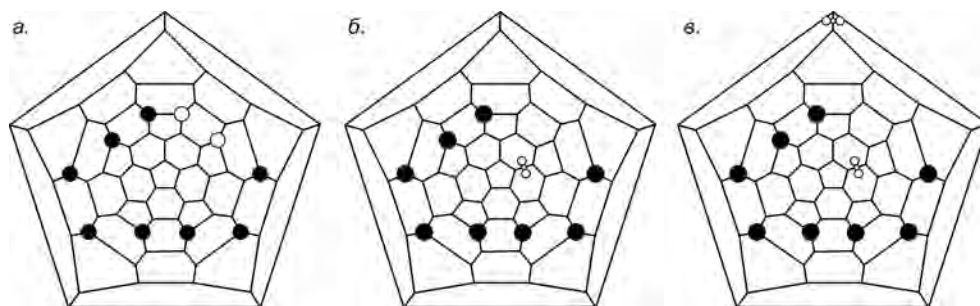


Рис. 18. Диаграммы Шлегеля соединений $C_{70}(CF_3)_8[CH(CO_2Et)_2]H$ (а), $C_{70}(CF_3)_8[C(CO_2Et)_2]$ (б) и $C_{70}(CF_3)_8[C(CO_2Et)_2]_2$ (в).

2.2.3. Процессы структурной трансформации фуллеренового каркаса

Одной из наиболее распространенных трансформаций углеродного каркаса фуллеренов является наблюдаемый для производных гомофуллеренов $C_{60}CR^1R^2$ процесс изомеризации из [5,6]-открытого изомера в [6,6]-закрытый.

Как правило, при присоединении фрагмента CR_2 по [5,6]-связи фуллеренов образуется открытый изомер, как кинетически контролируемый продукт, а присоединение к [6,6]-связи ведет к образованию изомера с закрытым строением при мостиковой группе, который является термодинамически более выгодным [52]. С другой стороны, для предсказания направления химических процессов можно использовать т. н. запрет Бредта: бициклические мостиковые структуры с двойной связью у мостикового атома углерода не могут существовать. В случае химии фуллеренов данное правило также соблюдается. Этому свидетельствует предпочтительное образование [6,6]-закрытых фуллеренов по сравнению с [5,6]-открытыми фуллероидами.

Рассмотрим несколько примеров, иллюстрирующих условия изомеризационных процессов и

их механизмы [53]. В случае [5,6]-открытого и [6,6]-закрытого $C_{60}(CH_2)$ не наблюдается их взаимопревращения как при облучении видимым светом, так и в результате термической обработки [6,54]. Однако, уже для соединения $C_{60}C(CO_2Et)H$ характерен процесс изомеризации [5,6]-открытого изомера в [6,6]-изомер в результате термолиза [55].

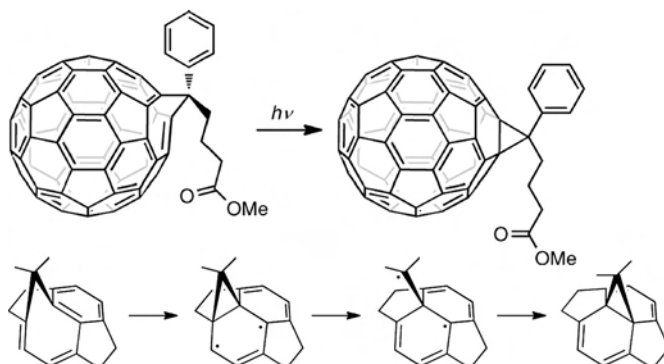


Рис. 19. Схема изомеризации [5,6]-открытого изомера в [6,6]-закрытый.

В работе [56] показано, что фотохимическая реакция [5,6]-открытого производного $C_{60}[C(C_6H_5)(C_3H_6CO_2Me)]$ приводит к его изомеризации в [6,6]-аддукт при облучении светом (488 нм, Ar лазер, 50 мВт) (Рис. 19). Предложено, что процесс перегруппировки протекает через образование 1,3-бирадикального интермедиата, стабилизированного π -сопряженной фенильной группой.

Процессы превращения [5,6]-открытых производных в [6,6]-закрытые также могут быть инициированы процессами переноса электронов в ходе электрохимического восстановления или окисления. Было показано, что в ходе электрохимического эксперимента трехэлектронное восстановление [5,6]-открытого изомера $C_{60}[C(C_6H_4CO_2Me)H]$ приводит к его изомеризации в соответствующий [6,6]-закрытый изомер. Кроме того, термолиз (хлорбензол, 48 ч) [5,6]- $C_{60}[C(C_6H_4CO_2Me)H]$ приводит к аналогичному результату (Рис. 20) [57].

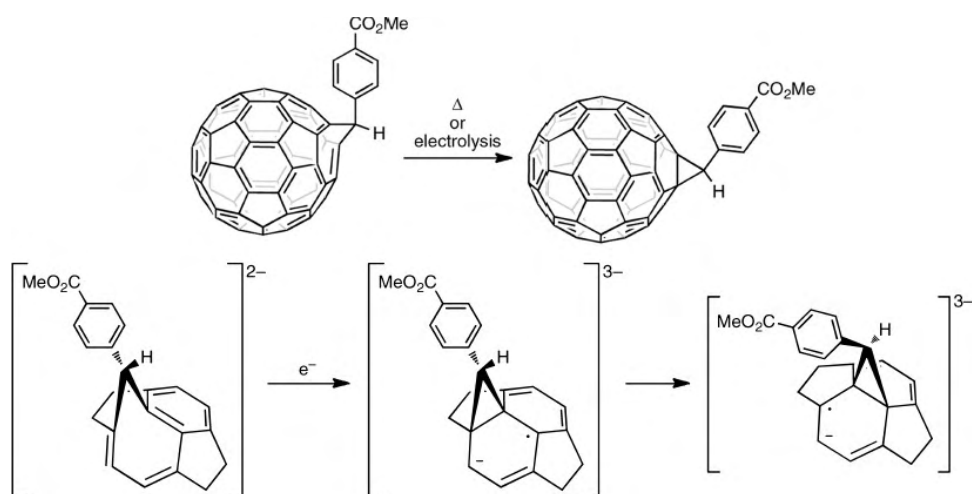


Рис. 20. Схема изомеризации [5,6]-открытого изомера в [6,6]-закрытый.

Стоит отметить, что подобных изомеризационных процессов для [6,6]-

циклопропанофуллеренов и их перегруппировок в открытые производные среди сложных производных $C_{60}CR^1R^2$ в литературе не замечено. Однако подобные процессы были обнаружены для замещенных азиридинофуллеренов. Кипячение азиридинофуллерена $C_{60}NTs$, полученного фотолизом N-тозилсульфимидом в присутствии C_{60} , в *o*-ДХБ в течение 10 ч приводит к образованию [5,6]-открытого азагомофуллерена $C_{60}NTs$ [58]. Строение обоих изомеров было установлено на основании данных РСА. Данный случай является первым примером изомеризации [6,6]-закрытых монопроизводных фуллерена в [5,6]-открытый изомер этого же состава (Рис. 21). Также как и в случаях, описанных для гомофуллеренов $C_{60}CR^1R^2$, фотохимическая реакция [5,6]-открытого азагомофуллерена приводит к количественному превращению в [6,6]-закрытый азиридинофуллерен. Авторы объясняют наблюдаемое явление тем, что [5,6]-является термодинамически более предпочтительным по сравнению с [6,6]-закрытым (разница относительных энергий образования 3 кДж моль⁻¹).

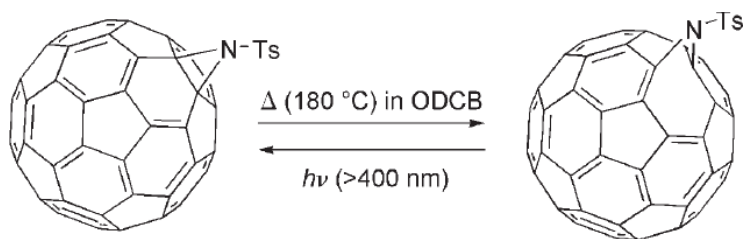


Рис. 21. Взаимное превращение азагомо- и азиридинофуллеренов.

Неожиданный процесс расширения фуллеренового каркаса обнаружен при восстановлении азиридинофуллерена цинком и магнием в уксусной кислоте (Рис. 22) [59]. При этом происходит обратимый разрыв связи С–С с образованием дигидаза азагомофуллерена, имеющего [6,6]-открытое строение при мостиковом фрагменте. При обработке полученного дигидропроизводного соединения 50% водной трифторуксусной кислотой происходит удаление защитной группы, в результате чего образуется $C_{60}(NH)H_2$, которое далее может быть депротонировано до азиридинофуллерена. Отметим, что реакция носит общий характер и протекает с количественными выходами более 90%.

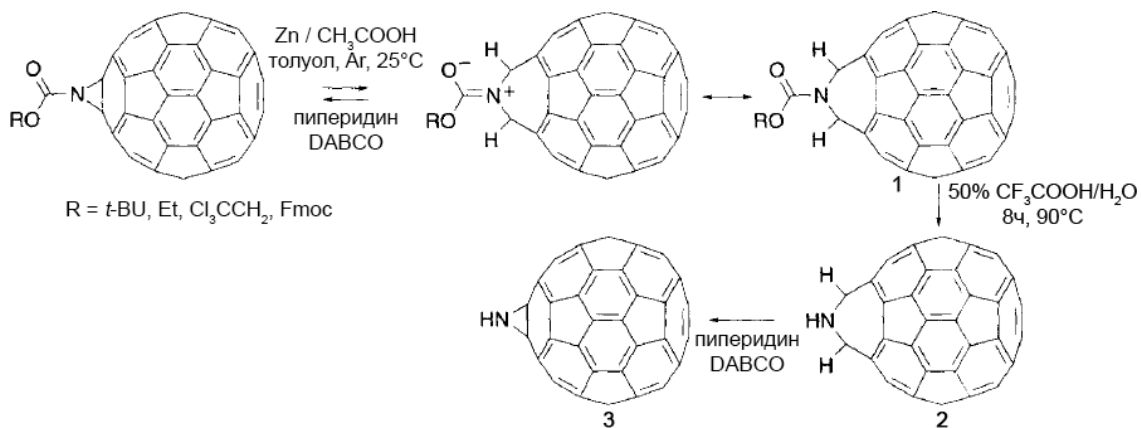


Рис. 22. Схема синтеза дигидропроизводного азагомофуллерена.

В другой работе [60] на примере простых гомофуллеренов $C_{60}(CH_2)$ и $C_{70}(CH_2)$ была показана возможность трансформации мостикового фрагмента $C_{\text{карк}}-CH_2-C_{\text{карк}}$ при образовании полианионов молекулы. Обработка [6,6]-закрытых $C_{60}(CH_2)$ и $C_{70}(CH_2)$ металлическим литием в присутствии коранулена приводит к образованию соответствующих гексаанионов $C_{60}(CH_2)^{6-}$ и $C_{70}(CH_2)^{6-}$, в которых наблюдается диссоциация связи между атомами углерода, несущими группу CH_2 . Образование [6,6]-открытого строения в $C_{60}(CH_2)^{6-}$ и $C_{70}(CH_2)^{6-}$ было определено на основании мониторинга химических сдвигов протонов и значений констант спин-спинового взаимодействия $^1J_{CH}$ в спектрах ЯМР 1H для нейтральных и заряженных молекул. Заметим, что данный случай трансформации углеродного каркаса является единичным случаем и замечен только для полианионов производных фуллеренов.

2.2.4. Исследование фуллеренов в анионном состоянии

Информация о строении фуллеренов в анионном состоянии может быть получена при помощи квантово-химических расчетов, привлечение которых позволяет оценить геометрию молекул с нейтральным и заряженным состоянием. Информативным является построение сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) вдоль интересующей координаты. Например, для мостикового производного [5,6]-закрытого $C_{70}(CF_3)_8DPM$ были построены сечения ППЭ вдоль координаты, соединяющей два атома углерода, несущих группу DPM (Рис. 23). Сечение ППЭ нейтральной молекулы содержит единственный минимум при расстоянии r_{C-C} 1.62 Å, а для анионного состояния наблюдается два минимума, разделенных малым барьером в 8 кДж моль⁻¹. Минимум при 1.62 Å отвечает [5,6]-закрытой конфигурации $C_{70}(CF_3)_8DPM$, а второй минимум соответствует [5,6]-открытой конфигурации. Таким образом, можно ожидать, что в анионном состоянии молекула $C_{70}(CF_3)_8DPM$ имеет открытое или закрытое строение при мостиковом фрагменте.

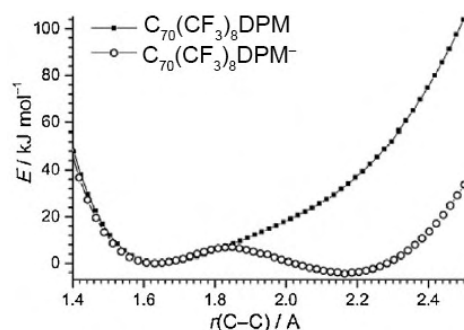


Рис. 23. Сечения ППЭ для $C_{70}(CF_3)_8DPM$ и $C_{70}(CF_3)_8DPM^-$

Для получения экспериментальных свидетельств о строении анион-радикалов фуллеренов и их производных используется спектроскопия электронного парамагнитного состояния (ЭПР). Спектр ЭПР для моноаниона C_{60}^- , описанный в работе [61], представлен на Рис. 24, а. Найденная величина g-фактора составляет 1.9991, что меньше значения g-фактора для свободного электрона (2.0023). Спектр ЭПР, зафиксированный при комнатной температуре, содержит широкий сигнал с шириной на половине высоте 45 Гс, уменьшающейся до 7 Гс при 80К.

В рамках работы [28] авторами были исследованы анион-радикальные частицы дифторметановых производных C_{60} методом спектроскопии ЭПР. Для *in situ* электрохимически сгенерированных анион-радикалов $C_{60}(CF_2)^{\cdot-}$ и *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2^{\cdot-}$ были зарегистрированы спектры ЭПР (Рис. 24, б, в). *g*-Фактор $C_{60}(CF_2)^{\cdot-}$ (2.0017) и *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2^{\cdot-}$ (2.0015) близок к величине *g*-фактора свободного электрона (2.0023). В обоих спектрах наблюдается расщепление, связанное со сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалентными атомами фтора в случае $C_{60}(CF_2)^{\cdot-}$ (триплетный сигнал) и двумя парами эквивалентных атомов фтора в *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2^{\cdot-}$ (триплет триплетов). Такой вид спектров свидетельствует об отсутствии трансформаций молекул, ведущих к изменению молекулярной симметрии, в результате переноса электрона. Из данных по затуханию ЭПР сигнала были определены характерные времена жизни анион-радикальных частиц, которые составили 51.7 ± 0.5 и 24.3 ± 0.3 с для $C_{60}(CF_2)^{\cdot-}$ и *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2^{\cdot-}$, соответственно.

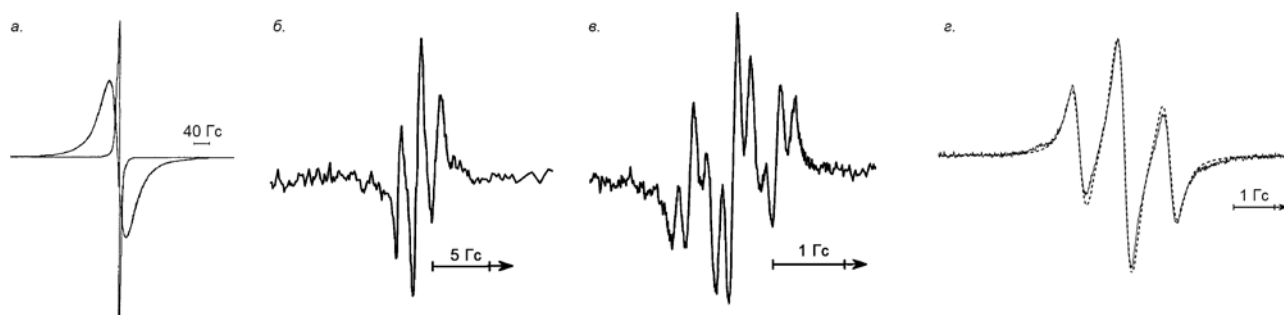


Рис. 24. Спектры ЭПР для $C_{60}^{\cdot-}$ при 300 К (широкий сигнал, 45 Гс) и при 80 К (узкий сигнал, 7 Гс) (а) $C_{60}CF_2^{\cdot-}$ (б) и *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2^{\cdot-}$ (в), $C_{60}(CF_2)H_2$ (экспериментальный и симулированный спектры) (г).

В работе [62] был зарегистрирован спектр ЭПР анион-радикала $C_{60}(CF_2)H_2^{\cdot-}$, который содержит триплетный сигнал со значением *g*-фактора 2.0001 (Рис. , з). По сравнению с $C_{60}(CF_2)^{\cdot-}$ с *g*-фактором 2.0017, анион-радикал $C_{60}(CF_2)H_2^{\cdot-}$ характеризуется меньшей величиной *g*-фактора, что свидетельствует о большей делокализации спиновой плотности. Показано, что это предположение коррелирует с результатами расчетов методом ТФП распределения спиновой плотности в анион-радикалах производных фуллеренов. В случае $C_{60}(CF_2)H_2^{\cdot-}$ три атома углерода $C_{\text{карк}}-CF_2-C_{\text{карк}}$ фрагмента несут менее 1% от общей спиновой плотности, тогда как 50% ее распределено между двенадцатью атомами углерода в экваториальной области молекулы (относительно полюса молекулы, несущего фрагмент $HC_{\text{карк}}-CF_2-C_{\text{карк}}H$). Напротив, атомы углерода $C_{\text{карк}}-CF_2-C_{\text{карк}}$ фрагмента в $C_{60}(CF_2)^{\cdot-}$ несут более 27% общей спиновой плотности, тогда как значение плотности на других атомах составляет не более 3.5%. $C_{60}(CF_2)H_2$ содержит две пары магнитных ядер, 1H и ^{19}F , наличие только одного триплетно расщепленного сигнала означает, что константа СТВ $a(^1H)$ слишком мала (0.06 Гс), чтобы быть зафиксированной, по сравнению с константой СТВ $a(^{19}F)$ (1.15 Гс). Это было подтверждено квантово-химическими

расчетами констант СТВ.

Среди представителей поли(трифторметил)фуллеренов первый спектр ЭПР с проявлением тонкой структуры был получен для соединения $C_{60}(CF_3)_{10}^-$ (60-10-3) [29,63,64] (Рис. 25, а). Анализ экспериментальных данных, интерпретированных с помощью квантово-химических расчетов, выявили наличие 10 констант СТВ ($a(^{19}F)$ 0.02–1.82 Гс) вследствие того, что молекула $C_{60}(CF_3)_{10}^-$ является асимметричной и атомы фтора каждой группы CF_3 усредняются во временной шкале ЭПР за счет быстрого вращения.

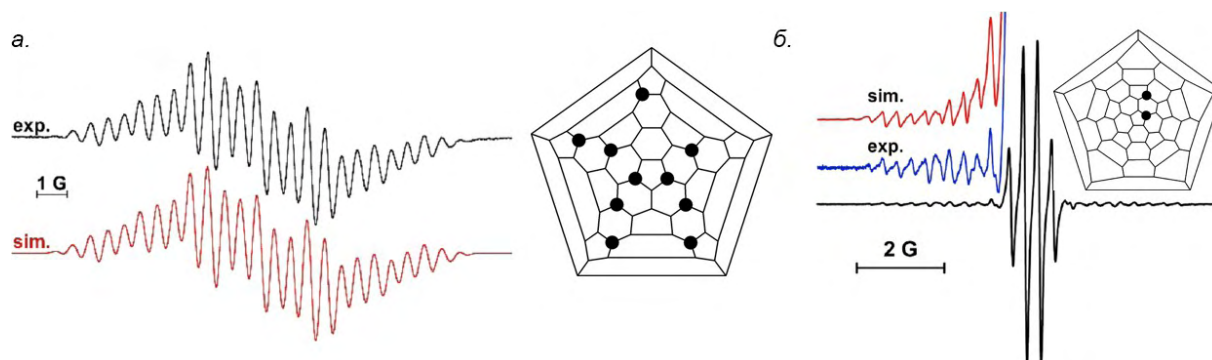


Рис. 25. Спектры ЭПР для $C_{60}(CF_3)_{10}^-$ (60-10-3) и $C_{70}(CF_3)_2^-$ (70-2-1).

Авторами работы [65] был получен спектр ЭПР для анион-радикала $C_{70}(CF_3)_2^-$ (70-2-1), содержащий один сигнал типа кватрета ($a(^{19}F)$ СТВ 0.35 Гс), что свидетельствует о локализации неспаренного электрона только на одной группе CF_3 и изотропном вращении групп CF_3 .

2.2.5. Особенности спектральных и электронных свойств производных фуллеренов

Функционализация фуллеренов может приводить к значительному изменению электронных свойств молекул. Так, функционализация электроноакцепторными группами, такими как CN, NO_2 , F и др. [66–69], или гетероатомами (O, N) [70,71] приводит к росту сродства к электрону молекул. В то время как, менее электроноакцепторные атомы (Si) [72] оказывают противоположное влияние. Например, $C_{60}F_{48}$ характеризуется высокой величиной СЭ 4.04(3) эВ [66] (для сравнения, величина СЭ для фуллерена C_{60} 2.666(1) эВ [73]).

Влияние электронодонорных или электроноакцепторных свойств аддендов можно оценить из величин потенциалов восстановления, полученных методом ЦВА. Несмотря на то, что можно ожидать увеличение акцепторных свойств производных фуллерена с ростом числа присоединенных электроноакцепторных групп, это не всегда так. Например, для изомеров поли(трифторметил)производных C_{60} и C_{70} было показано, что в ряде случаев мотив расположения аддендов на фуллереновом каркасе оказывает даже большее влияние на электроноакцепторные свойства молекулы, чем число самих аддендов [74,75].

В качестве еще одного примера, иллюстрирующего влияние природы присоединенной группы на электроноакцепторные свойства молекул можно рассмотреть [6,6]-закрытые

производные $C_{60}(CX_2)$, $X=Cl, H$. В работах [28,68] показано, что первый потенциал восстановления $C_{60}(CH_2)$ сдвинут на 0.08 В в область более отрицательных потенциалов относительно фуллерена C_{60} . В то же время, $C_{60}(CCl_2)$ восстанавливается сравнительно при том же потенциале, что и C_{60} . Такое поведение родственных соединений, имеющих одинаковое строение, но отличающихся природой заместителей, сопоставимо и с величинами СЭ этих молекул (2.5 и 2.7 эВ для $C_{60}(CH_2)$ и $C_{60}(CCl_2)$).

Различное расположение аддендов на фуллереновом каркасе приводит к формированию полисопряженных полиеновых хромофоров с характерными полосами в спектрах поглощения в УФ- и видимом диапазоне. Это позволяет использовать спектроскопию электронного поглощения в качестве простого и экспрессного метода идентификации функционализации той или иной связи углеродного каркаса фуллеренов. Как правило, спектры поглощения [5,6]- или [6,6]-открытых изомеров производных и нефункционализированного фуллерена схожи между собой и заметно отличаются от вида спектров закрытых изомеров. Это связано с тем, что в изомере, имеющем открытое строение, все атомы углерода, составляющие углеродный каркас, сохраняют sp^2 -гибридизацию. Напротив, в закрытых аддуктах атомы, несущие присоединенный фрагмент, являются sp^3 -гибридизованными, что приводит к уменьшению числа π -электронов в сопряженной системе фуллерена и к изменению строения π -системы в целом, а, как следствие, к изменению вида спектра поглощения. Например, в спектре $C_{60}(CF_2)H_2$, в отличие от $C_{60}(CF_2)$, наблюдается узкая полоса поглощения при 434 нм [62], характерная для [6,6]-закрытых циклоаддуктов фуллерена и производных *орто*- $C_{60}R_2$. В случае *пара*- $C_{60}R_2$ аддуктов наблюдается полоса при 447 нм [76]. Аналогичные закономерности работают и для более сложных производных фуллеренов. Например, в случае поли(трифторметил)фуллерена $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ наблюдается схожий вид электронных спектров поглощения для его [5,6]-аддуктов $C_s-C_{70}(CF_3)_8X_2$, $X=H, CN, Cl$, имеющих один мотив присоединения аддендов [47]. Более того, функционализация [5,6]-связи в фуллерене $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ приводит к сдвигу края поглощения в коротковолновую область, например, в случае $C_{70}(CF_3)_8H_2$ на 150 нм.

Заключение к обзору литературы

Подводя итог обзора литературы, следует отметить, что к настоящему моменту хорошо изучены [5,6]- и [6,6]-циклоаддукты фуллеренов C_{60} и C_{70} . Этого нельзя сказать о сложных полипроизводных фуллеренов C_{70} , уже имеющих определенный мотив расположения аддендов на каркасе. Изучение таких полипроизводных в реакциях циклоприсоединения является интересной задачей по разработке региоселективных синтетических подходов к получению новых фуллереновых производных с заранее заданными свойствами. Так, варьированием не только числа аддендов, но и их подбором с определенными электроакцепторными или

электронодонорными свойствами можно настраивать свойства полученных соединений. С другой стороны, мало изученным вопросом являются закономерности трансформации углеродного каркаса фуллеренов сложных полипроизводных фуллеренов, определяемые особенностями молекулярного строения и зарядового состояния молекулы.

Среди охарактеризованных CR_2 -производных фуллеренов C_{60} и C_{70} , $R=H, Cl, F, Br$, наименее изученными являются дифторметанофуллерены, для которых на сегодняшний момент известны несколько соединений: *cis*-2- $C_{60}(CF_2)_2$, $C_{60}(CF_2)$ и его гидриды и алкилпроизводные. Поэтому, в рамках данной работы впервые были исследованы дифторметанопроизводные фуллеренов C_{70} и $Sc_3N@C_{80-I_h}$, а также $C_s-C_{70}(CF_3)_8$. В случае последнего исследованы производные с не только группой CF_2 , но CH_2 , а также мостиковыми группами, содержащими гетероатом N, O. На примере полученных соединений будут изучены закономерности региоселективной функционализации фуллеренового каркаса, а также взаимосвязи молекулярного и электронного строения.

3. Экспериментальная часть

3.1. И использованные реагенты и оборудование

3.1.1. Реагенты

В работе были использованы коммерчески доступные реактивы: фуллерен C₇₀ (*TermUSA*, 99%), фуллерен Sc₃N@C₈₀-I_h (*SES Research*, 97%), трифторметилиодид (CF₃I, *P&M Invest*, 99%), дифторхлорацетат натрия (CF₂ClCOONa, *Aldrich*, 96%), 18-краун-6 ((C₂H₄O)₆, *Acros Organics*, 99%), 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-21H,23H-порфирина никель(II) (C₃₆H₄₄N₄Ni, *Aldrich*), бензил бромид (BnBr, *Acros Organics*, 98%), азид натрия (NaN₃, *Acros Organics*, 99%), *meta*-хлорнадбензойная кислота (*mCPBA*, C₇H₅ClO₃, *Aldrich*), хлорид железа (FeCl₃, *Химмед*, х.ч.), тетрафтороборат тетра-*n*-бутиламмония ((*n*-Bu)₄NBF₄, *Aldrich*, 99%), диэтилмалонат (CH₂[C(CO₂Et)₂], *Acros Organics*, 99+%), бром (Br₂, *Acros Organics*, 99+%), *mpem*-бутилат калия (*t*-BuOK, *Aldrich*, >99%), борогидрид натрия (NaBH₄, *Aldrich*), метиламин (CH₃NH₂, *Aldrich*), соляная кислота (HCl, *Химмед*, хч), мочевины ((NH₂)₂CO, *Aldrich*), нитрит натрия (NaNO₂, *Химмед*, чда), серная кислота (H₂SO₄, *Химмед*, чда), гидроксид калия (KOH, *Химмед*, чда).

В качестве растворителей и элюентов были использованы толуол (C₆H₅CH₃, *Химмед*, х.ч.), гексан (C₆H₁₄, *Химмед*, х.ч.), *o*-дихлорбензол (*o*-C₆H₄Cl₂, *Acros Organics*, 99%), гексафторбензол (C₆F₆, *Acros Organics*, 99%), 1,2,4-ТХБ (1,2,4-C₆H₃Cl₃, *Aldrich*, >99%), хлороформ (CHCl₃, *Химмед*, чда), *para*-ксилол (C₆H₄(CH₃)₂, *Химмед*, чда), 1,1,2,2-тетрахлорэтан (1,1,2,2-C₂H₄Cl₄, *Fluka*, >95%), сероуглерод (CS₂, *Merck*). Перед использованием все растворители были очищены посредством перегонки при атмосферном давлении. Для проведения электрохимических экспериментов *o*-ДХБ были очищены кипячением на CaH₂ с последующей перегонкой при пониженном давлении (57° С, 4 мм. рт. ст.).

3.1.2. Высокоэффективная жидкостная хроматография

Аналитическое исследование образцов методом ВЭЖХ было проведено с помощью высокоэффективного жидкостного хроматографа *Agilent 1100*, укомплектованного следующим образом: градиентный насос, позволяющий смешивать до четырех различных растворителей (0.0001–10.0 мл мин⁻¹); вакуумный и микровакуумный четырехколоночный дегазатор; термостатируемое колоночное отделение; диодноматричный детектор поглощения (*Agilent 1100 Series*) УФ и видимого диапазонов (190–950 нм), источник излучения – дейтериевая и вольфрамовая лампы; аналитические ВЭЖХ колонки *Cosmosil Buckyprep* и *Cosmosil Buckyprep-D 4.6* в.д. мм × 25 см (*Nacalai Tesque, Inc.*), содержащие в качестве стационарной фазы силикагель, модифицированный пиренилпропиловыми и нитрокарбазольными группами, соответственно.

Выделение индивидуальных соединений методом ВЭЖХ осуществляли с помощью высокоэффективного жидкостного хроматографа *Waters 1500*, оснащенного двухволновым детектором поглощения УФ- и видимого диапазонов (190–700 нм) и полупрепаративными ВЭЖХ колонками *Cosmosil Buckyprep* и *Cosmosil Buckyprep-D 10* в.д. мм × 25 см (*Nacalai Tesque, Inc.*), содержащими в качестве стационарной фазы силикагель, модифицированный пиренилпропиловыми и нитрокарбазоильными группами, соответственно, а также LC 20 Series Shimadzu, оснащенного двухволновым детектором поглощения в диапазоне 190–700 нм и диодноматричным детектором поглощения (190–900 нм), системой рециклирования и ВЭЖХ колонками *Cosmosil Buckyprep 10* в.д. мм × 25 см и *Cosmosil Buckyprep 20* в.д. мм × 25 см.

3.1.3. Масс-спектрометрия

Масс-спектры МАЛДИ были зарегистрированы на коммерческом приборе *Bruker Autoflex II* с времяпролетным рефлекторным масс-анализатором (азотный лазер с длиной волны 337 нм и импульсом 2.5 нс) в диапазоне масс 500–4000 m/z (разрешающая способность прибора 12000, точность определения массы 50 м.д.). Регистрация масс-спектров была проведена в режимах отрицательных или положительных ионов с использованием в качестве матрицы *2-транс-[3-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малононитрила* (ДЦТБ). Пробы были приготовлены путем нанесения раствора матрицы в толуоле и анализируемого образца (мольное соотношение матрица.аналит > 1000) на мишень для лазерного облучения.

Масс-спектры высокого разрешения были сняты на приборе AB Sciex TripleTOF 5600+, оснащенным источником фотоионизации (ФИАД), при следующих условиях: поток газ-распылителя 40 psi, поток защитного газа УФ-лампы 20 psi, поток газа-завесы 20 psi, температура нагревателя 400 °С. Раствор анализируемого образца вводили в виде раствора толуола в источник с помощью интегрированного шприцевого насоса со скоростью потока 50 мкл мин⁻¹.

3.1.4. ИК-спектроскопия

ИК спектры были зарегистрированы на спектрометре *Shimadzu IRAffinity-1* в диапазоне 4000–400 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Образцы представляли собой диски диаметром 13 мм, прессованные с безводным КВг.

3.1.5. Спектроскопия поглощения в УФ и видимом диапазонах

Спектры поглощения были зарегистрированы в ходе ВЭЖХ анализа образцов с использованием диодноматричного детектора УФ и видимого диапазонов (190–950 нм) серии *Agilent 1100* с разрешением до 2 нм. Объем проточной кюветы 13 мкл, ход луча 9.80±0.07 мм. В качестве растворителя был использован применяемый для хроматографического анализа элюент

(толуол, гексан или их смеси). В случае присутствия в элюенте толуола регистрацию спектров проводили в диапазоне от 285 до 950 нм в виду сильного поглощения излучения с меньшими длинами волн.

3.1.6. Спектроскопия ЯМР

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F были зарегистрированы при помощи *Bruker Avance 600* спектрометра на частотах 600.1, 150.9 и 564.7 МГц, соответственно. В качестве растворителей использовали CDCl_3 или *o*- $\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$, в качестве внутренних стандартов к растворам добавляли небольшое количество тетраметилсилана TMS ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $\delta_{\text{H}} = 0.0$ м.д., $\delta_{\text{C}} = 0.0$ м.д.) и гексафторбензола (C_6F_6 , $\delta_{\text{F}} = -162.9$ м.д.).

3.1.7. Рентгеноструктурный анализ

Монокристаллы индивидуальных соединений $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)$ (II), $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)\text{H}(\text{OH})$, $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)(\text{OH})_2$, $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$, были получены медленным испарением растворителя из хроматографически очищенных фракций. Монокристаллы $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)$ (I) и $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2)$ (II) были получены при кристаллизации насыщенного раствора этого соединения в ампуле в инертной атмосфере при медленном охлаждении. Медленным испарением растворителя из толуольного раствора, содержащего октаэтилпорфирин никеля(II), были получены монокристаллы $\text{C}_{70}(\text{CF}_2)$ (I), $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_2$ (70-2-1), $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_4$ (70-4-1), $\text{C}_1\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8$ (70-8-11).

Рентгеноструктурный структурный анализ был проведен с использованием синхротронного излучения на накопительном кольце BESSY (BL14.2/BL14.3, PSF, Свободный университет, Берлин, Германия). Набор данных для монокристаллов при 100 К был получен с помощью MAR225 с CCD детектором. Решение структур было проведено с помощью SHELX97 [77] и уточнено в анизотропном приближении для неводородных атомов при использовании SHELX97 [78].

Табл. 1. Кристаллографические данные для полученных соединений.

Соединение	$C_{70}(CF_2)-I$	$C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$	$C_1-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$	$C_{70}(CF_3)_2$ (70-2-1)	$C_{70}(CF_3)_4$ (70-4-1)	$C_{70}(CF_3)_8$ (70-8-11)
Состав	$C_{70}(CF_2) \cdot C_{36}H_{44}N_4Ni \cdot C_7H_8$	$C_{70}(CF_3)_8(CF_2) \cdot C_7H_8$	$C_{70}(CF_3)_8(CF_2) \cdot C_7H_8$	$C_{70}(CF_3)_2 \cdot C_{54}H_{66}N_6Ni_{1.5} \cdot C_7H_8$	$C_{70}(CF_3)_4 \cdot C_{36}H_{44}N_4Ni$	$C_{70}(CF_3)_8 \cdot C_{36}H_{44}N_4Ni$
<i>M</i>	2165.77	1534.92	1534.92	1958.04	1708.20	1984.24
Сингония	моноклинная	моноклинная	триклинная	моноклинная	триклинная	триклинная
Простр. группа	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$C2/m$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	27.734(2)	20.454(1)	11.1030(1)	24.975(2)	13.6091(6)	14.6609(7)
<i>b</i> , Å	14.7911(5)	18.506(1)	12.7910(1)	14.871(1)	14.4279(7)	14.8641(7)
<i>c</i> , Å	25.084(2)	14.535(1)	20.61(2)	24.919(2)	20.705(1)	21.172(1)
α , °	90	90	102.330(1)	90	78.249(3)	71.215(3)
β , °	106.600(4)	99.504(8)	100.890(1)	110.671(10)	72.528(4)	82.119(5)
γ , °	90	90	104.970(1)	90	65.504(4)	61.015(4)
<i>V</i> , Å ³	9861.0(1)	5426.3(5)	2668(3)	8659.2(13)	3514.1(3)	3820.0(3)
<i>Z</i>	4	4	2	4	2	2
$N_{отгр.}/N_{независ.отгр.}$	154487/24041	79446/11788	31041/9375	9604//	13966	15193
$\frac{N_{отраж. с I > 2\sigma(I)}}{N_{парам.}}$	22244/1476	11070/1066	6372/1066	5097/885	11681/1959	12607/1299
R_{int}	0.031	0.022	0.124	0.123	0.036	0.041
$R_1(F)/wR_2(F^2)$	0.094/0.240	0.064/0.148	0.082/0.219	0.0954/0.2496	0.0495/0.1160	0.0487/0.1243/
λ , Å	0.83777	0.88561	0.9050	0.8950	0.8950	0.8950

Соединение	$C_{70}(CF_3)_8Bn_2$	$C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (I)	$C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H(OH)$	$C_{70}(CF_3)_8(CF_2)(OH)_2$	$C_{60}(CF_2)_2H_4$
Состав	$C_{70}(CF_3)_8Bn_2$	$C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$	$C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H(OH) \cdot C_7H_8$	$C_{70}(CF_3)_8(CF_2)(OH)_2 \cdot C_{36}H_{44}N_4Ni \cdot C_7H_8$	$C_{60}(CF_2)_2H_4 \cdot 1.3CHCl_3$
<i>M</i>	1784.67	1406.81	1554.54	2160.40	979.83
Сингония	тригональная	моноклинная	моноклинная	триклинная	орторомбическая
Простр. группа	$R\bar{3}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	<i>Cmca</i>
<i>a</i> , Å	43.943(2)	25.213(2)	20.3949(4)	13.878(1)	17.644(1)
<i>b</i> , Å	43.943(2)	17.1560(10)	18.4911(4)	14.490(1)	9.705(1)
<i>c</i> , Å	16.9360(10)	21.5590(10)	14.4158(3)	23.897(2)	39.106(2)
α , °	90	90	90	90.80	90
β , °	90	91.920(8)	99.75	100.670(10)	90
γ , °	120	90	90	113.99(1)	90
<i>V</i> , Å ³	28322(3)	9320.2(10)	5357.97	4293.1(6)	6696.3(9)
<i>Z</i>	18	8	4	2	8
$N_{\text{отраж.}}/N_{\text{независ.отраж.}}$	102613/13638	140862/18611	74503/11178	53848/15189	4043
$\frac{N_{\text{отраж. с}}}{I > 2\sigma(I)}/N_{\text{парам.}}$	8470/1293	9137/1868	11878/1215	9929/1416	-/502
R_{int}	0.133	0.226	0.166	0.078	–
$R_1(F)/wR_2(F^2)$	0.076/0.214	0.078/0.169	0.0706/0.1594	0.102/0.271	0.163/0.414
λ , Å	0.895	0.895	0.9050	0.9050	0.8950

3.1.8. Электрохимические исследования

Электрохимические исследования были проведены в специально сконструированной ячейке с рабочим объемом 200 мкл, что позволило снизить количество вещества, необходимого для исследования до 10^{-7} моль. Дисковый электрод, использованный в качестве рабочего, имел диаметр 0.5 мм. Вспомогательным электродом служила платиновая спираль, а электрод сравнения представлял собой серебряную проволоку, погруженную в раствор AgNO_3 (0.01 М в ацетонитриле), отделенную от основного отделения посредством мембраны из стекла Vycor[®]. В качестве вспомогательного электролита был использован $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$. Все эксперименты были проведены в растворе *o*-ДХБ. Для обеспечения максимально широкого диапазона потенциалов доступного для исследования используемый растворитель был тщательно осушен, а сам эксперимент проведен в перчаточной камере mBRAUN LABstar[®] с контролируемой аргоновой атмосферой (содержание воды и кислорода поддерживали на уровне менее 1 м.д.).

Навеску исследуемого вещества предварительно растворяли в минимальном количестве чистого *o*-ДХБ (50–200 мкл), а затем аликвоту полученного концентрированного раствора образца добавляли к раствору фонового электролита в электрохимической ячейке, для которого была предварительно зарегистрирована фоновая вольтамперограмма. В конце каждого эксперимента в ячейку добавляли раствор ферроцена в качестве внутреннего стандарта и регистрировали вольтамперограмму, содержащую редокс-пару $\text{Fc}^{0/+}$ и первую редокс-пару исследуемого соединения.

3.1.9. Спектроскопия ЭПР

Генерация и *in situ* спектроскопические исследования анион-радикалов методом ЭПР были выполнены на спектрометрах Bruker ESR 300 E и Varian E-3 (USA) при комнатной температуре в атмосфере аргона. Для этих целей была использована тонкослойная кварцевая ячейка (длина пути 1 мм). Электрохимическая ячейка была построена по двухэлектродной схеме. Рабочим электродом служила платиновая сетка, вспомогательным – платиновая проволока диаметром 0.5 мм. Значение потенциала для потенциостатического электролиза определяли индивидуально для каждого соединения в ходе предварительных экспериментов. Каждый эксперимент для обеспечения воспроизводимости полученных спектральных данных повторяли не менее 3 раз.

Симуляцию спектров ЭПР проводили с использованием ПО P.E.S.T. WinSim v.1.0 2002 с использованием LBM1 алгоритма [79].

3.1.10. Квантово-химические расчеты

Для предсказания возможных продуктов в изучаемых реакциях были рассмотрены соответствующие наборы изомерных соединений и их интермедиатов. Для построения исходных массивов изомеров фуллереновых производных была использована программа «Isogen», разработанная в лаборатории термохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Программа позволяет генерировать списки возможных изомеров исходя из заданных критериев, таких как число присоединяемых аддендов, способ их присоединения и их взаимная ориентация на фуллереновой сфере.

На начальном этапе молекулярная геометрия рассматриваемых структур была оптимизирована методом молекулярной механики с использованием программного пакета молекулярного моделирования *TINKER* v. 4.2 [80] с потенциалом *MM2*. Далее, молекулярная геометрия была оптимизирована полуэмпирическим методом *AM1* с использованием программного пакета *Firefly QC* [81], частично основанного на программном коде *GAMESS (US)* [82]. Затем для изомеров, лежащих в заданном энергетическом интервале, проводили окончательную оптимизацию геометрии, расчет энергии молекулярных орбиталей и т.д. в приближении метода функционала плотности с использованием TZ2P базиса и обменно-корреляционного функционала PBE [83] в программном пакете *PRIRODA* v. 6 [84]. В тексте, если не оговаривается, приведенные энергии, равновесная геометрия, длин связей и т. п. даны для молекул, геометрия которых оптимизирована методом ТФП.

Анализ распределения граничных МО был проведен для оптимизированных методом функционала плотности молекулярных геометрий при помощи программы Gabedit [85].

Величины сродства к электрону (СЭ) производных фуллеренов находили как разницу между энергиями образования незаряженной молекулы и ее аниона с предварительно оптимизированными молекулярными геометриями методом ТФП. Для учета методической погрешности, найденная величина была умножена на коэффициент 0.91, соответствующий отношению экспериментально определенной величины СЭ для C_{60} (2.666 ± 0.001 эВ) [73] и теоретически предсказанной величины (2.92 эВ).

Расчет изотропных констант СТВ в спектрах ЭПР был проведен методом ТФП для оптимизированной геометрии молекул. Изотропные константы СТВ были рассчитаны согласно уравнению:

$$a(Tl) = \frac{2}{3} \mu_0 \cdot g_N \cdot \beta_N \cdot |\psi_0|^2, \text{ где}$$

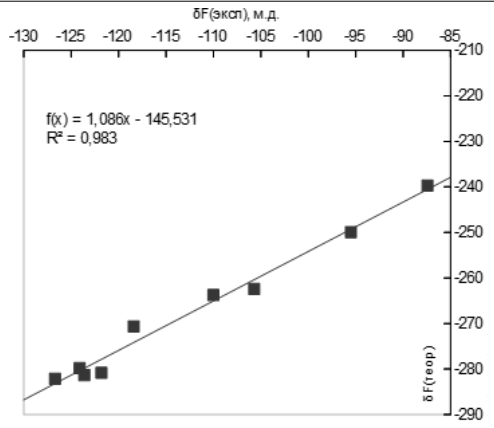
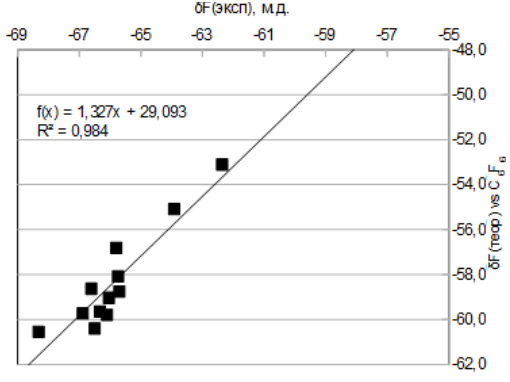
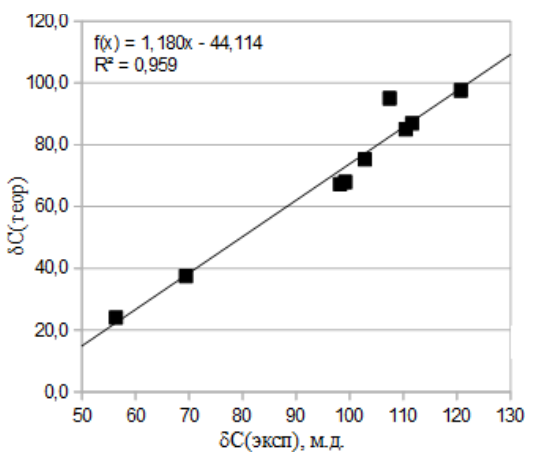
μ_0 – магнитная восприимчивость, $4\pi \cdot 10^{-7}$ Тл² м² Дж⁻¹,

g_N – g-фактор соответствующего ядра,

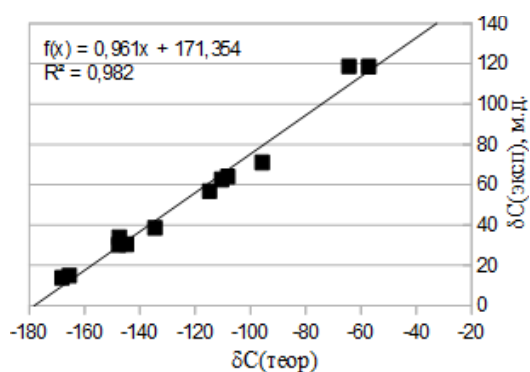
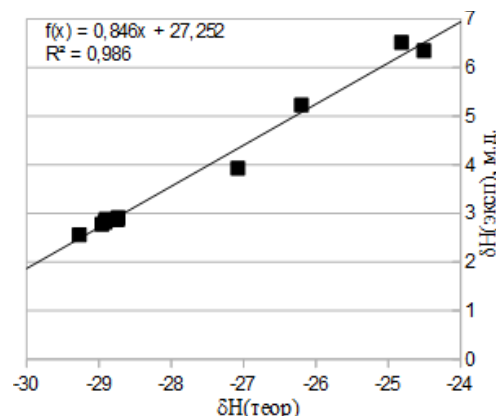
$$\beta_N - \text{ядерный магнетон Бора, } \beta_N = \frac{e \cdot \hbar}{2 \cdot m_p} = 5.05 \cdot \text{Дж Тл}^{-1},$$

$|\psi_0|^2$ – спиновая плотность неспаренного электрона в точке ядра, рассчитанная методом ТФП.

Расчет химических сдвигов атомов фтора, водорода, углерода в спектрах ЯМР для оптимизированной геометрии проводили методом функционала плотности (PBE/TZ2P). Для известных в литературе некоторых производных фуллеренов были построены корреляционные зависимости между расчетными и экспериментальными значениями химических сдвигов. Полученные уравнения линейной аппроксимации ($R^2=0.96-0.98$) было использовано для уточнения теоретически рассчитанных значений химических сдвигов для впервые полученных соединений в данной работе.

Соединение	$-\delta_F(\text{CF}_2)$		Статьи	Корреляция экспериментальных и расчетных значений химических сдвигов	
	эксп., м.д.	теор.			
[6,6]-C ₆₀ (CF ₂)	118.4	270.6	[26]		
C ₇₀ (CF ₂) (I)	124.1	279.8	наст. работа		
	126.7	282.1			
C ₇₀ (CF ₂) (II)	118.4	270.6			
цис-2-C ₆₀ (CF ₂) ₂	121.8	280.8	[27]		
	123.6	281.3			
C ₆₀ (CF ₂)H ₂	87.43	239.7	[62]		
цис-1-C ₆₀ (CF ₂)	95.5	249.9	неопуб.		
	105.7	262.4			
Соединение	$-\delta_F(\text{CF}_3)$			теор vs C ₆ F ₆	
	эксп., м.д.	теор.			
C _s -C ₇₀ (CF ₃) ₈	65.7	214.1	58.1		
C ₂ -C ₇₀ (CF ₃) ₈	68.3	216.6	60.5		
C _s -C ₇₀ (CF ₃) ₈ H ₂	66.3	215.6	59.6		[47]
C _s -C ₇₀ (CF ₃) ₈ Cl ₂	62.3	209.1	53.1		[46]
C ₇₀ (CF ₃) ₈ DPM	66.5	216.4	60.4		[50]
C ₇₀ (CF ₃) ₈ (CF ₂) (I)	65.7	214.7	58.8		н.р.
C _s -C ₇₀ (CF ₃) ₈ Bin*	66.0	215.0	59.0		[49]
C ₁ -C ₇₀ (CF ₃) ₈ Bin*	66.6	214.6	58.6		
C ₇₀ (CF ₃) ₈ (CF ₂)H(OH)	53.2	197.4	41.5		н.р.
*Bin=[C(CO ₂ Et) ₂]					
Соединение	$\delta_C(\underline{\text{C}}(\text{CF}_2))$			теор vs CDCl ₃	
	эксп., м.д.	теор.			
C ₆₀ (CF ₂)	110.4	-55.3	85.0	[26]	
	107.4	-45.3	95.0		
C ₇₀ (CF ₂) (I)	102.8	-65.0	75.3	н.р.	
	69.4	-102.8	37.5		
C ₇₀ (CF ₂) (II)	111.6	-53.4	86.9	н.р.	
	98.2	-73.1	67.2		
	99.2	-72.4	67.9		
C ₆₀ (CF ₂)H ₂	120.7	-42.7	97.6	[62]	
	56.4	-116.3	24.0		
					

Соединение	$\delta_H(\text{CH}_2)$		Статьи
	эксп., м.д.	теор.	
[5,6]-C ₆₀ (CH ₂)	6.35	-24.5	[21]
	2.87	-28.7	
[6,6]-C ₆₀ (CH ₂)	3.93	-27.0	[11,115]
[6,6]-C ₇₀ (CH ₂), 6	2.88	-28.9	[6,117]
[6,6]-C ₇₀ (CH ₂), 7	2.82	-28.9	
	2.56	-29.3	
[5,6]-C ₇₀ (CH ₂), 8	6.52	-24.8	
	2.91	-28.7	
[5,6]-C ₇₀ (CH ₂)	5.23	-26.2	
	2.78	-28.9	
Соединение	$\delta_C(\text{C}(\text{CH}_2))$		Статьи
	эксп., м.д.	теор.	
[5,6]-C ₆₀ (CH ₂)	38.8	-134.5	[21]
[6,6]-C ₆₀ (CH ₂)	30.4	-144.8	[11]
	71.1	-95.7	
[6,6]-C _{2v} -C ₇₀ (CH ₂)	30.2	-147.6	[86]
	118.6	-57.2	
[6,6]-C ₇₀ (CH ₂), 6	13.8	-168.1	[6]
	64.1	-108.2	
[6,6]-C ₇₀ (CH ₂), 7	62.6	-110.4	
	15	-165.5	
[6,6]-C ₇₀ (CH ₂), 7	56.8	-114.8	
	34	-147.4	
[5,6]-C ₇₀ (CH ₂), 8	118.7	-64.4	



3.2. Методики синтезов

3.2.1. Синтез дифторметанопроизводных фуллерена C₇₀

К раствору фуллерена C₇₀ (123.6 мг, 0.172 ммоль) в *o*-ДХБ (250 мл) добавляли обезвоженный дифторхлорацетат натрия (10 экв., вносили двумя порциями с интервалом 1 час) и небольшое количество катализатора межфазного переноса 18-краун-6 эфира и кипятили с обратным холодильником (180 °С). Изменение состава смеси в ходе реакции контролировали методом ВЭЖХ; реакцию остановили спустя 3 ч. По завершению нагревания реакционную смесь охладили и профильтровали через слой силикагеля (элюент – *o*-ДХБ) для удаления 18-краун-6 эфира и продуктов термического разложения CF₂ClCO₂Na и отогнали растворитель при

пониженном давлении и нагревании (80 °С). Твердый осадок растворили в толуоле и проанализировали методами ВЭЖХ и МС МАЛДИ. В результате реакции получена смесь дифторметанопроизводных фуллерена C_{70} состава $C_{70}(CF_2)_n$, $n=1-4$, согласно данным МС МАЛДИ. Методом полупрепаративной ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyprep* 10 мм в.д. × 25 см, 4.6 мл мин⁻¹) были выделены в индивидуальном виде три моноаддукта $C_{70}(CF_2)$ (I) (выход 18 %, 21.9 мг) и $C_{70}(CF_2)$ (II) (выход 23 %, 28.3 мг) с использованием в качестве элюента толуола и смеси толуол–гексан 6:4 при дополнительной очистке и $C_{70}(CF_2)$ (III) (выход 6 %, 7.3 мг) с использованием системы рециклирования.

$C_{70}(CF_2)$ (I). ВЭЖХ: $t_R=5.8$ мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 2 мл мин⁻¹), $t_R=35.8$ мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол–гексан 6:4, 1 мл мин⁻¹). МС МАЛДИ, m/z ($I_{отн}$ %): 890.0 ($C_{70}(CF_2)^-$, $[M_1]^-$, 100)[†], 940.0 ($C_{70}(CF_2)_2^-$, $[M_2]^-$, 2), 1140.1 ($C_{70}(CF_2) \cdot DCTB^-$, $[M_3]^-$, 3). Масс-спектр высокого разрешения (МАЛДИ), m/z : найдено 889.9960, рассчитано 889.9968 для $C_{71}F_2^-$, $[M]^-$. Спектр ЯМР ¹⁹F (d_4 -*o*-ДХБ, 25°C, C_6F_6), $-\delta_F$, м.д.: 126.37 (AB, $J_{AB}=169.3$ Гц, 2F, CF_2). Спектр ЯМР ¹³C (d_4 -*o*-ДХБ, 25°C), δ_C , м.д.: 69.4 (т, $^2J_{CF}=23$ Гц, 2C, $C_{карк}-CF_2-C_{карк}$), 102.8 (т, $^1J_{CF}=285$ Гц, 1C, CF_2), 126.1, 130.7, 131.3, 131.9, 132.0, 133.0, 135.2, 141.37, 141.44, 142.8, 143.6, 144.3, 144.4, 144.5, 144.9, 145.4, 145.7, 145.9, 146.3, 146.8, 146.9, 147.3, 148.0, 148.1, 148.15, 148.2, 148.3, 149.3, 149.4, 149.6, 150.0, 151.0, 152.9 (33 сигнала из ожидаемых $32 \times 2C + 4 \times 1C = 36$ сигналов каркасных атомов углерода sp^2 гибридизации). Спектр ИК (KBr) ν , см⁻¹: 578, 888, 969, 998, 1082, 1162, 1188, 1209, 1239, 1252, 1277, 1315, 1378, 1435, 1460. Спектр поглощения (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм: 322, 376, 450 (15662 моль⁻¹ м³ см⁻¹). Данные РСА см. в Табл. 1.

$C_{70}(CF_2)$ (II). ВЭЖХ: $t_R=6.7$ мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 2 мл мин⁻¹), $t_R=43.9$ мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол–гексан 6:4, 1 мл мин⁻¹). МС МАЛДИ, m/z ($I_{отн}$ %): 890.0 ($C_{70}(CF_2)^-$, $[M_1]^-$, 100), 940.0 ($C_{70}(CF_2)_2^-$, $[M_2]^-$, 1), 1140.1 ($C_{70}(CF_2) \cdot DCTB^-$, $[M_3]^-$, 7). Масс-спектр высокого разрешения (МАЛДИ), m/z : найдено 889.9959, рассчитано 889.9968 для $C_{71}CF_2^-$, $[M]^-$. Спектр ЯМР ¹⁹F (d_4 -*o*-ДХБ, 25°C, C_6F_6), $-\delta_F$, м.д.: 111.9 (с, сателлитные сигналы: $^1J_{CF}=257.0$ Гц, $^3J_{CF}=37.7$ Гц, 2F, CF_2). Спектр ЯМР ¹³C (d_4 -*o*-ДХБ, 25°C), δ_C , м.д.: 98.2 (т, $^3J_{CF}=37.4$ Гц, 1C, $C_{карк}-CF_2$), 99.2 (т, $^3J_{CF}=38.5$ Гц, 1C, $C_{карк}-CF_2$), 111.6 (т, $^1J_{CF}=257$ Гц, 1C, CF_2), 128.2, 129.1, 129.7, 130.9, 132.0, 135.5, 136.9, 137.0, 140.0, 140.9, 141.4, 144.7, 144.72, 144.8, 144.93, 144.94, 145.0, 145.1, 145.7, 146.2, 146.78, 146.85, 146.9, 147.2, 147.27, 147.3, 147.6, 148.4, 148.6, 149.1, 150.1, 150.5, 151.4, 153.4 (36 сигналов из ожидаемых $33 \times 2C + 4 \times 1C = 37$ сигналов каркасных атомов углерода sp^2 гибридизации). Спектр ИК (KBr) ν , см⁻¹: 531, 576, 637, 671, 726, 801, 869, 991, 1022, 1095, 1143, 1187, 1261, 1379, 1415, 1430, 1454. Спектр поглощения

[†] M_n^- здесь и далее обозначает молекулярный ион соответствующего состава.

(CH₂Cl₂), λ_{max}, нм: 334, 364, 382, 466 (10259 моль⁻¹ м³ см⁻¹).

C₇₀(CF₂) (III). ВЭЖХ: t_R=14.3 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹). МС МАЛДИ, m/z (I_{отн} %): 890.0 (C₇₀(CF₂)⁻, [M₁]⁻, 100), 940.0 (C₇₀(CF₂)₂⁻, [M₂]⁻, 11), 1140.1 (C₇₀(CF₂)·DCTB⁻, [M₃]⁻, 3). Масс-спектр высокого разрешения (МАЛДИ), m/z: найдено 889.9963, рассчитано 889.9968 для C₇₁CF₂⁻, [M]⁻. Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, 25°C, C₆F₆), -δ_F, м.д.: 92.43 (д, ²J_{FF}=211.54 Гц, 1F, CF₂), 121.59 (д, ²J_{FF}=211.54 Гц, 1F, CF₂). Спектр ЯМР ¹³C (*d*₄-*o*-ДХБ, 25°C), δ_C, м.д.: 110.73 (дд, ²J_{CF}=27.51 Гц, C_{карк}-CF₂-C_{карк}), 116.77 (дд, ¹J_{CF}=240.99 Гц, CF₂), 151.17, 150.57, 150.34, 149.55, 149.23, 149.17, 149.03, 148.22, 147.75, 147.67, 147.40, 147.24, 147.05, 146.83, 146.59, 145.27, 145.24, 144.76, 144.67, 144.06, 144.03, 143.98, 143.73, 143.07, 143.00, 138.14, 137.61, 137.23, 132.53, 131.21, 130.84, 130.57, 128.71, 128.45, 127.90 (36 сигнала из ожидаемых 33×2C+4×1C=37 сигналов каркасных атомов углерода sp² гибридизации). Спектр поглощения (CH₂Cl₂), λ_{max}, нм: 318, 336, 370, 388, 426, 486, 522, 566, 618, 660, 678.

3.2.2. Синтез дифторметанопроизводных фуллерена Sc₃N@C₈₀-I_h и Sc₃N@C₇₈-D_{3h}

1. Синтез дифторметанопроизводных фуллерена Sc₃N@C₈₀-I_h

К раствору фуллерена Sc₃N@C₈₀-I_h (20 мг, 0.02 ммоль) в 1,2,4-ТХБ (30 мл) добавляли обезвоженный дифторхлорацетат натрия (250 экв., вносили пятью порциями с интервалом 25 мин) и небольшое количество катализатора межфазного переноса 18-краун-6 эфира и кипятили с обратным холодильником (214 °С). Изменение состава смеси в ходе реакции контролировали методом ВЭЖХ; реакцию остановили спустя 2 ч. По завершению нагревания реакционную смесь охладили и профильтровали через слой прокаленного силикагеля (элюент – 1,2,4-ТХБ). Растворитель отогнали при пониженном давлении и нагревании (100 °С). Твердый осадок растворили в толуоле и проанализировали методами ВЭЖХ и МС МАЛДИ.

Sc₃N@C₈₀(CF₂). ВЭЖХ: t_R=17.1 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 2 мл мин⁻¹), t_R=28.6 мин (*Cosmosil Buckyprep* 20 мм в.д. × 25 см, толуол, 25 мл мин⁻¹). МС МАЛДИ, m/z (I_{отн} %): 1158.8 (Sc₃NC₈₀(CF₂)⁻, [M₁]⁻, 100), 1175.8 (Sc₃NC₈₀(CF₂)OH⁻, [M₂]⁻, 60); 1108.8 (Sc₃NC₈₀⁻, [M₁-CF₂]⁺, 5), 1118.5 ([M₁-CF₂]⁺*, 7)^{††}, 1158.8 (Sc₃NC₈₀(CF₂)⁺, [M₁]⁺, 100). Масс-спектр высокого разрешения (ФИАД), m/z: найдено 1158.8643, рассчитано 1158.8670 для Sc₃NC₈₀(CF₂)⁺, [M₁]⁺. Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, 25°C, C₆F₆), -δ_F, м.д.: 102.1 (с, 2F, CF₂). Спектр поглощения (толуол), λ_{max}, нм: 330, 386, 772.

2. Синтез дифторметанопроизводных фуллерена Sc₃N@C₇₈-D_{3h}

К раствору фуллерена Sc₃N@C₇₈-D_{3h} (2 мг, 1.8 мкмоль) в *o*-ДХБ (5 мл) добавляли

†† Звездочкой (*) в масс-спектрах МАЛДИ здесь и далее обозначены метастабильные ионы. Метастабильные пики – пики, соответствующие ионам, образовавшимся в результате распада в бесполовой области рефлекторного времяпролетного масс-анализатора.

обезвоженный дифторхлорацетат натрия (10 экв.) и небольшое количество катализатора межфазного переноса 18-краун-6 эфира и кипятили с обратным холодильником (180 °С). Изменение состава смеси в ходе реакции контролировали методом ВЭЖХ; реакцию остановили спустя 15 мин. По завершению нагревания реакционную смесь охладили и профильтровали через слой прокаленного силикагеля (элюент – *o*-ДХБ). Растворитель отогнали при пониженном давлении и нагревании (100 °С). Твердый осадок растворили в толуоле и проанализировали методами ВЭЖХ и МС МАЛДИ.

$\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{78}(\text{CF}_2)$. ВЭЖХ: $t_R=11.5$ мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. \times 25 см, толуол, 2 мл мин⁻¹). МС МАЛДИ, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 1084.8 ($\text{Sc}_3\text{NC}_{78}^-$, $[\text{M}_1]^-$, 8); 1151.8 ($\text{Sc}_3\text{NC}_{78}(\text{CF}_2)\text{OH}^-$, $[\text{M}_2]^-$, 10); 1084.8 ($\text{Sc}_3\text{NC}_{78}^+$, $[\text{M}_1]^+$, 3). Спектр поглощения (толуол), λ_{max} , нм: 454, 536, 712.

3.2.3. Синтез трифторметилфуллеренов C_{70}

Синтез трифторметилфуллеренов проводили по известной из литературы двухстадийной ампульной методике [7]. На первой стадии синтезировали смесь высших^{†††} трифторметилфуллеренов, реакция переалкилирования которой с фуллереном C_{70} на второй стадии приводит к образованию низших трифторметилфуллеренов. Выделение индивидуальных изомеров трифторметилфуллеренов осуществляли методом ВЭЖХ.

Синтез трифторметилфуллеренов $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_n$, $n=12-20$

Фуллерен C_{70} (50 мг) помещали в трехсекционную ампулу и прогревали при 100 °С в течение 5 мин при динамическом вакууме. Далее в ампулу конденсировали 1.0–1.5 мл CF_3I при охлаждении жидким азотом в статистическом вакууме. Ампулу вакуумировали, запаивали и помещали в печь так, что секция, содержащая фуллерен C_{70} , находилась в горячей зоне печи, а секция с жидким CF_3I при комнатной температуре. Ампулу выдерживали при 420 °С в течение 72 ч. Образовавшиеся трифторметилфуллерены и молекулярный иод конденсировались в более холодной зоне (150–200 °С) ампулы за счет существовавшего градиента температур. После охлаждения ампулу вскрывали, избыток CF_3I удаляли испарением, удаление иода проводили нагреванием на воздухе при 130–150 °С. Образовавшиеся желто-оранжевые кристаллы (25 мг) собирали механически.

МС МАЛДИ, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 1667.9 ($\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{12}^-$, $[\text{M}_1]^-$, 6), 1805.9 ($\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{14}^-$, $[\text{M}_2]^-$, 14), 1874.9 ($\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{15}^-$, $[\text{M}_3-\text{CF}_3]^-$, 5), 1888.3 ($[\text{M}_3-\text{CF}_3]^{-*}$, 7), 1943.9 ($\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{16}^-$, $[\text{M}_3]^-$, 76), 1960.9 ($\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{16}\text{OH}^-$, $[\text{M}_4]^-$, 4), 2012.9 ($\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{17}^-$, $[\text{M}_5-\text{CF}_3]^-$, 16), 2026.3 ($[\text{M}_5-\text{CF}_3]^{-*}$, 16), 2081.9 ($\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{18}^-$, $[\text{M}_5]^-$, 100), 2150.8 ($\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{19}^-$, $[\text{M}_6-\text{CF}_3]^-$, 11), 2164.3 ($[\text{M}_6-\text{CF}_3]^{-*}$, 14), 2219.9 ($\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{20}$, $[\text{M}_6]^-$, 6).

^{†††} В работе принято разделение трифторметилпроизводных на высшие $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_n$, $n=12-20$, и низшие $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_n$, $n=2-10$.

Синтез трифторметилфуллеренов $C_{70}(CF_3)_n$, $n=2-10$

Смесь высших трифторметилфуллеренов $C_{70}(CF_3)_n$, $n=12-20$, (40 мг) добавляли к фуллерену C_{70} (15 мг), тщательно перетирали и помещали в ампулу. После прогрева в течение 5 мин при 100 °С в динамическом вакууме ампулу отпаивали и выдерживали при 450 °С в течение 40 ч. После охлаждения ампулу вскрывали, образовавшуюся черно-коричневую смесь растворяли в толуоле, анализировали методами аналитической ВЭЖХ и МС МАЛДИ и разделяли на индивидуальные компоненты.

Выделение индивидуальных изомеров осуществляли методом полупрепаративной ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyrep* 10 мм в.д. × 25 см, толуол, 4.6 мл мин⁻¹) и препаративной ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyrep* 20 мм в.д. × 25 см, толуол, 12 мл мин⁻¹). При необходимости была использована система рециклирования для дополнительной очистки соединений (*Cosmosil Buckyrep* 10 мм в.д. × 25 см, толуол, 4.6 мл мин⁻¹).

$C_{1-p}C_{70}(CF_3)_2$, 7,24- $C_{70}(CF_3)_2$. ВЭЖХ: $t_R=11.9$ (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹). МС МАЛДИ, m/z ($I_{отн}$ %): 977.9 ($C_{70}(CF_3)_2^-$, $[M]^-$, 100). Спектр поглощения (толуол), λ_{max} , нм: 364, 422, 468, 592, 710. Данные РСА см. в Табл. 1.

$C_{1-mp}C_{70}(CF_3)_4$, 7,24,44,47- $C_{70}(CF_3)_4$. ВЭЖХ: $t_R=15.2$ (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹). МС МАЛДИ, m/z ($I_{отн}$ %): 1115.9 ($C_{70}(CF_3)_4^-$, $[M]^-$, 100). Спектр поглощения (толуол), λ_{max} , нм: 352, 406, 434, 614, 742. Данные РСА см. в Табл. 1.

$C_{2-p^5}C_{70}(CF_3)_6$, 1,4,11,19,31,41- $C_{70}(CF_3)_6$. ВЭЖХ: $t_R=6.9$ (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹). МС МАЛДИ, m/z ($I_{отн}$ %): 1253.9 ($C_{70}(CF_3)_6^-$, $[M]^-$, 100). Спектр поглощения (толуол), λ_{max} , нм: 408, 460, 506, 542, 646, 710.

$C_s-p^7C_{70}(CF_3)_8$, 1,4,11,19,31,41,51,64- $C_{70}(CF_3)_8$. ВЭЖХ: $t_R=4.6$ мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹), $t_R=9.8$ мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол–гексан 1:1, 1 мл мин⁻¹). МС МАЛДИ, m/z ($I_{отн}$ %): 1391.9 ($C_{70}(CF_3)_8^-$, $[M]^-$, 100). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, 25 °С, C₆F₆), $-\delta_F$, м.д.: 61.3–61.55 (м, 12F, 4CF₃), 61.6–61.77 (м, 6F, 2CF₃), 65.74 (к, $J_{FF}=16.0$ Гц, 6F, 2CF₃). Спектр поглощения (толуол), λ_{max} , нм: 376, 414, 456, 482, 550.

$C_{2-p^7}C_{70}(CF_3)_8$, 1,4,11,19,31,41,51,60- $C_{70}(CF_3)_8$. ВЭЖХ: $t_R=5.2$ (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹), $t_R=3.4$ (*Cosmosil Buckyrep-D* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹). МС МАЛДИ, m/z ($I_{отн}$ %): 1391.9 ($C_{70}(CF_3)_8^-$, $[M]^-$, 100). Спектр поглощения (толуол), λ_{max} , нм: 327, 368, 430, 483, 514, 551, 612, 653, 670.

$C_{1-p^5mp}C_{70}(CF_3)_8$, 1,4,10,19,25,41,60,69- $C_{70}(CF_3)_8$. ВЭЖХ: $t_R=5.2$ (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹). МС МАЛДИ, m/z ($I_{отн}$ %): 1336.3 ($[M_1-CF_3]^+$, 2), 1391.9 ($C_{70}(CF_3)_8^-$, $[M_1]^-$, 100), 1409.0 ($C_{70}(CF_3)_8OH^-$, $[M_2]^-$, 2). Спектр поглощения (толуол), λ_{max} , нм: 390, 424, 454, 546, 586, 634. Данные РСА см. в Табл. 1.

3.2.4. Синтез дифторметанопроизводных фуллерена $C_s-C_{70}(CF_3)_8$

К $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ (60 мг, 0.04 ммоль), растворенному в 50 мл *o*-ДХБ, добавили 3 экв. $CF_2ClCOONa$ (18 мг, 0.12 ммоль), 18-краун-6 эфир (16 мг, 0.06 ммоль) и кипятили (180 °С) в инертной атмосфере. Дифторхлорацетат натрия (162 мг, 1.08 ммоль) добавляли в процессе кипячения, пока соотношение реагентов не достигло 1:30. Динамику реакции изучали методом аналитической ВЭЖХ. Реакционную смесь кипятили 2 ч. После охлаждения реакционную смесь профильтровали через слой предварительно осушенного силикагеля для удаления 18-краун-6 эфира и продуктов термического распада $CF_2ClCOONa$. Растворитель отогнали при пониженном давлении и нагревании (до 80 °С). Твердый остаток растворили в смеси толуол–гексан в объемном соотношении 1:1 для масс-спектрального и хроматографического анализа. Методом полупрепаративной ВЭЖХ были выделены в индивидуальном виде два моноаддукта $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (I) (выход 45%, 27 мг) и $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (II) (выход 9%, 6 мг).

$C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (I). ВЭЖХ: $t_R=4.1$ мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹), $t_R=7.0$ мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол–гексан 1:1, 1 мл мин⁻¹), $t_R=3.3$ мин (*Cosmosil Buckyprep-D* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹). МС МАЛДИ, m/z ($I_{отн}$ %): 1441.9 ($C_{70}(CF_3)_8(CF_2)^-$, $[M_1]^-$, 100), 1459.9 ($C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H(OH)^-$, $[M_2]^-$, 1). Спектр ЯМР ¹⁹F (*d*₄-*o*-ДХБ, 25°С, C_6F_6), $-\delta_F$, м.д.: 61.7 (м, 6F, 2CF₃), 62.0 (кк, $J_{FF}=12.5$ Гц, $J_{FF}=15.4$ Гц, 6F, 2CF₃), 62.1 (м, 6F, 2CF₃), 66.4 (к, $J_{FF}=15.6$ Гц, 6F, 2CF₃), 118.7 (д, $^1J_{FF}=187.3$ Гц, 1F, CF₂ (F_p)), 127.2 (д, $^1J_{FF}=187.3$ Гц, 1F, CF₂ (F_h)). Спектр ЯМР ¹³C (*d*₄-*o*-ДХБ, 25°С), δ_C , м.д.: 61.5–62.3 (м, $\underline{C}CF_3$), 96.76 (дд, $^2J_{CF}=41.8$, 27.5 Гц, $\underline{C}_{карк}-CF_2-\underline{C}_{карк}$), 116.84 (т, $^1J_{CF}=267.4$ Гц, CF₂), 123.25 (к, $^1J_{CF}=285.0$ Гц, CF₃), 123.29 (к, $^1J_{CF}=281.7$ Гц, CF₃), 123.37 (к, $^1J_{CF}=283.9$ Гц, CF₃), 123.43 (к, $^1J_{CF}=285.0$ Гц, CF₃), 128.43, 131.07, 135.85, 137.74, 138.28, 138.31, 138.77, 145.07, 145.58, 145.73, 146.02, 146.68, 146.73, 147.18, 147.71, 148.24, 148.24, 148.35, 148.81, 148.85, 149.12, 149.39, 150.28, 150.64, 150.95, 151.39, 151.67, 151.90, 152.25, 153.33, 153.66 (32 сигнала из ожидаемых $29 \times 2C + 4 \times 1C = 33$ сигналов каркасных атомов углерода *sp*² гибридизации). Спектр поглощения (толуол–гексан 1:1), λ_{max} , нм: 336, 344, 384, 452, 550. Данные РСА см. в Табл. 1.

$C_1-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (II). ВЭЖХ: $t_R=4.5$ мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹), $t_R=9.8$ мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол–гексан 1:1, 1 мл мин⁻¹). МС МАЛДИ, m/z ($I_{отн}$ %): 1441.9 ($C_{70}(CF_3)_8(CF_2)^-$, $[M_1]^-$, 100). Спектр ЯМР ¹⁹F ($CDCl_3$, 25°С, C_6F_6), $-\delta_F$, м.д.: 61.0–61.9 (м, 18F, 6CF₃), 65.8 (к., $J_{FF}=15.4$ Гц, 3F, CF₃), 66.1 (к, $J_{FF}=16.0$ Гц, 3F, CF₃), 118.0 (д, $^1J_{FF}=193.2$ Гц, 1F, CF₂ (F_a)), 122.0 (д., $^1J_{FF}=187.3$ Гц, 1F, CF₂ (F_b)). Спектр поглощения (толуол–гексан 1:1), λ_{max} , нм: 288, 388, 454, 492, 538. Данные РСА см. в Табл. 1.

3.2.5. Реакция Бингеля с $C_5-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$

1. Синтез диэтилового эфира 2-бром-малоновой кислоты

К раствору диэтилмалоната (0.19 моль, 30 мл) в хлороформе (30 мл) добавили несколько капель Br_2 . Для инициирования реакции раствор нагрели до 80 °С. После начала реакции постепенно прибавили основное количество Br_2 (0.19 моль, 10.2 мл) и кипятили раствор до его максимального осветления. Смесь охладили и промыли пятью порциями (15 мл) водного раствора Na_2CO_3 . Растворитель удалили при пониженном давлении (40 °С). Полученный продукт перегнали при пониженном давлении (10 мм рт. ст.), $t_{кип}$ продукта составила 106 °С.

$C_5H_8Br(CO_2C_2H_5)_2$. Масс-спектр высокого разрешения (ИРЭП), m/z : найдено 238.9907, рассчитано 238.9913 для $C_7H_{12}BrO_4$, $[M+H]^+$. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 25 °С, ТМС), δ_H , м.д.: 4.81 (с., 1H, CH), 4.29 (к., $^3J_{HH}=7.15$ Гц, 4H, $2CH_2$), 1.30 (т., $^3J_{HH}=7.15$ Гц, 6H, $2CH_3$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м. д.): 164.60 (C=O), 63.25 (CH_2), 42.44 (CH), 13.90 (CH_3).

2. Реакция Бингеля

К раствору $C_5-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (18 мг, 0.013 ммоль) в толуоле (10 мл) добавили бромодиэтилмалонат (0.037 ммоль, 6.4 мкл) и *трет*-бутилат калия (4.2 мг, 0.037 ммоль), растворенный в толуоле (3 мл), и перемешивали 30 мин при комнатной температуре. Реакцию проводили в инертной атмосфере. Изменение состава продуктов реакции проводили методом аналитической ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в. д. \times 25 см, толуол–гексан 1:1, 1 мл мин $^{-1}$). По окончании реакции полученную смесь профильтровали через силикагель (элюент – толуол), проанализировали методами ВЭЖХ и МС МАЛДИ. Доминирующий продукт $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)[C(CO_2Et)_2]$ выделили в индивидуальном виде методом методом полупрепаративной ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в. д. \times 25 см, толуол–гексан 1:1, 4.6 мл мин $^{-1}$).

$C_{70}(CF_3)_8(CF_2)[C(CO_2Et)_2]$. ВЭЖХ: $t_R=2.9$ мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. \times 25 см, толуол, 1 мл мин $^{-1}$), $t_R=3.9$ мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. \times 25 см, толуол–гексан, 1:1, 1 мл мин $^{-1}$). МС МАЛДИ, m/z ($I_{отн}$ %): 1600.0 ($[C_{70}(CF_3)_8(CF_2)[C(CO_2Et)_2]]^-$, M^- , 100). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 25 °С, ТМС), δ_H , м.д.: 4.38 (к., $^3J_{HH}=7.12$ Гц, 4H, $2CH_2$), 1.34 (т., $^3J_{HH}=7.12$, 6H, $2CH_3$). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, 25 °С, C_6F_6), $-\delta_F$, м.д.: 127.03 (д, $J_{FF}=176.86$ Гц, 1F, CF_2 (F_h)), 121.36 (д, $J_{FF}=175.13$ Гц, 1F, CF_2 (F_p)), 64.89 (к, $J_{FF}=15.6$ Гц, 6F, $2CF_3$), 60.90 (м, 6F, $2CF_3$), 60.65 (м, 6F, $2CF_3$), 60.33 (м, 6F, $2CF_3$). Спектр поглощения (толуол–гексан, λ_{max} , нм): 416, 516, 554, 600.

3.2.6. Реакция гидрирования $C_5-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$

Фуллерен $C_5-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (10 мг, 7 мкмоль) в растворе толуоле (10 мл), $NaBH_4$ (0.13 мг, 3.5 мкмоль) в растворе этанола (10 мкл) перемешивали при комнатной температуре в инертной атмосфере в течение 5 минут. Далее вносили две порции $NaBH_4$ в течение 25 мин, пока

конверсия фуллерена не составила 95 % (итоговое соотношение реагентов фуллерен:борогидрид натрия 1:1.5). По завершении реакции полученную смесь пропускали через слой прокаленного силикагеля (элюент–толуол) и анализировали методами ВЭЖХ и МС МАЛДИ. Доминирующий в смеси продукт $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H_2$ был выделен в индивидуальном виде с помощью метода полупрепаративной ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyrep-D* 10 мм в.д. × 25 см, толуол, 4.6 мл мин⁻¹).

$C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H_2$. ВЭЖХ: $t_R=4.1$ мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹); $t_R=3.5$ мин (*Cosmosil Buckyrep-D* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹). МС МАЛДИ, m/z ($I_{отн}$ %): 1443.9, ($C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H_2^-$, $[M]^-$, 100). Масс-спектр высокого разрешения (ФИАД), m/z : найдено 1443.9738, рассчитано 1443.9736 для $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H_2^+$, $[M]^+$; найдено 1443.9745, рассчитано 1443.9746 для $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H_2^-$, $[M]^-$. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 25 °С, ТМС), δ_H , м.д.: 5.37 (дд, ³ J_{HF} 2.4 Гц, ³ J_{HF} 11.6 Гц, 2H). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, 25 °С, C₆F₆), $-\delta_F$, м.д.: 106.79 (д, $J_{FF}=270.5$ Гц, 1F, CF₂, Fh), 85.73 (дт, ³ $J_{HF}=12.4$ Гц, $J_{FF}=268.76$ Гц, 1F, CF₂, Fp), 63.99 (к, $J_{FF}=15.6$ Гц, 6F, 2CF₃), 61.73 (м, 6F, 2CF₃), 61.58 (м, 12F, 4CF₃). Спектр поглощения (толуол), λ_{max} , нм: 306, 376, 394, 416, 432, 458.

3.2.7. Синтез метанопроизводных $C_s-C_{70}(CF_3)_8$

Для синтеза метанопроизводных фуллерена $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ взята известная в литературе методика синтеза метанопроизводных C_{60} и C_{70} , согласно которой реакцию проводили путем взаимодействия фуллерена с диазометаном в толуоле при 0 °С с последующим термолизом или фотолизом реакционной смеси [6,11,21]. Диазометан генерировали действием водного раствора щелочи на N-нитрозо-N-метилмочевину [87].

1. Синтез N-нитрозо-N-метилмочевины [88]

К 34 % водному раствору метиламина (36 г, 0.4 моль) добавляли концентрированную соляную кислоту (40 мл) до достижения кислой реакции среды, прибавляли 40 мл воды и мочевины (75 г, 1.25 моль), после чего реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч. После охлаждения в полученной смеси растворяли нитрит натрия (26 г, 0.4 моль) и охлаждали до 0 °С. К смеси 150 г льда в 25 г концентрированной серной кислоты, охлаждаемой до 0 °С, добавляли холодный раствор метилмочевины и нитрита натрия с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 0 °С. Образующийся на поверхности кристаллический пенистый осадок отфильтровывали, промывали 50 мл воды до пастообразного состояния осадка. Выход 58 г (70 %). Полученный таким образом препарат хранили при температуре –20 °С.

Спектр ИК (KBr) ν , см⁻¹: 3395-3185, 1736, 1607, 1464, 1419, 1369, 1219, 1089, 978, 843, 777, 696, 592, 548, 490.

2. Реакция фуллерена $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ с диазометаном

К смеси 10 мл толуола и 5 мл 40 % водного раствора гидроксида калия добавляли при непрерывном охлаждении до 0 °С и взбалтывании порцию *N*-нитрозо-*N*-метилмочевины (20 мг, 0.19 мкмоль). Образовавшийся желто-зеленый органический слой, содержащий диазометан, далее использовали без дополнительной очистки.

К фуллерену $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ (15 мг, 10 мкмоль), растворенному в 15 мл толуола, добавляли свежеприготовленный раствор диазометана в толуоле (1 мл) при интенсивном перемешивании и охлаждении до 0 °С. Спустя 20 мин реакционную смесь пропускали через слой силикагеля (толуол как элюент) и быстро нагревали до 100 °С. Полученную смесь продуктов подвергали анализу методами аналитической ВЭЖХ и МС МАЛДИ. Согласно данным МС МАЛДИ полученная смесь содержала продукты состава $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)_n$, $n=1,2$. Доминирующий моноаддукт $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (I) был выделен из смеси в индивидуальном виде методом полупрепаративной ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyprep* 10 мм в.д. × 25 см, толуол, 4.6 мл мин⁻¹), выход 40 % (6.5 мг).

Для синтеза изомера $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (II) изомер $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (I) в растворе толуола выдерживали в инертной атмосфере при облучении дневным светом в течение 4–6 дней. Выход $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (II) составляет 95 % (6.1 мг).

$C_{1-C_{70}(CF_3)_8(CH_2)}$ (I). ВЭЖХ: $t_R=6.0$ мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹). МС МАЛДИ, m/z ($I_{отн}$ %): 1405.9 ($C_{70}(CF_3)_8(CH_2)^-$, $[M_1]^-$, 100), 1437.9 ($C_{70}(CF_3)_8(CH_2)O_2^-$, $[M_2]^-$, 5). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 25 °С, ТМС), δ_H , м.д.: 2.69 (д, ² $J_{HH}=11.2$ Гц, 1H, CH₂), 5.52 (д, ² $J_{HH}=11$ Гц, 1H, CH₂). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, 25 °С, C₆F₆), $-\delta_F$, м.д.: 65.7 (к, $J_{FF}=15.6$ Гц, 3F, CF₃), 62.8 (м, 3F, CF₃), 62.4 (м, 3F, CF₃), 61.9 (м, 3F, CF₃), 61.6 (м, 3F, CF₃), 61.5 (к, $J_{FF}=15.6$ Гц, 3F, CF₃), 61.3 (м, 3F, 2CF₃), 60.4 (м, 3F, CF₃). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 25 °С), δ_C , м.д.: 30.1 (CH₂), 95.6 ($C_{карк}-CH_2$), 108.6 ($C_{карк}-CH_2$), 65.6 ($C(CF_3)$), 67.4 ($C(CF_3)$), 71.3 ($C(CF_3)$), 74.4 ($C(CF_3)$), 74.5 ($C(CF_3)$), 74.9 ($C(CF_3)$), 75.0 ($C(CF_3)$), 76.1 ($C(CF_3)$), 122.2–124.7 (CF₃), 125.3, 125.9, 127.1, 127.7, 128.2, 128.5, 128.7, 128.8, 129.0, 130.4, 130.6, 131.0, 136.4, 137.0, 137.7, 137.8, 137.9, 141.9, 142.5, 143.1, 143.1, 144.1, 144.6, 145.0, 145.3, 145.5, 145.6, 145.7, 145.9, 146.0, 146.1, 146.2, 146.9, 147.2, 148.0, 148.1, 148.3, 148.4, 148.5, 148.8, 149.0, 149.1, 149.6, 149.7, 149.9, 149.9, 150.0, 150.2, 150.4, 150.8, 150.9, 151.0, 151.1, 151.3, 152.4, 152.7, 153.1, 153.2, 153.7, 156.3 (62 сигнала из ожидаемых 62×1C=62 сигналов каркасных атомов углерода sp^2 гибридизации). Спектр поглощения (толуол), λ_{max} , нм: 398, 418, 448, 474, 558, 604.

$C_s-C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (II). ВЭЖХ: $t_R=4.6$ мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹). МС МАЛДИ, m/z ($I_{отн}$ %): 1406.0, ($C_{70}(CF_3)_8(CH_2)^-$, $[M]^-$, 100). Масс-спектр высокого разрешения (ФИАД), m/z : найдено 1405.976, рассчитано 1405.976 для $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)^+$, $[M]^+$.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 25 °С, TMS), δ_{H} , м.д.: 2.22 (д, $^2J_{\text{HH}}=6.9$ Гц, 1H, CH_2), 4.79 (д, $^2J_{\text{HH}}=6.8$ Гц, 1H, CH_2). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3 , 25 °С, C_6F_6), $-\delta_{\text{F}}$, м.д.: 66.4 (к, $J_{\text{FF}}=15.6$ Гц, 6F, 2CF_3), 61.8 (м, 6F, 2CF_3), 61.6 (м, 6F, 2CF_3), 61.4 (м, 6F, 2CF_3). Спектр поглощения (толуол), λ_{max} , нм: 428, 448. Данные РСА см. в Табл. 1.

3.2.8. Реакция $\text{C}_5\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8$ с бензилазидокарбонатом

1. Синтез бензилазидокарбоната

К раствору карбобензоксихлорида (5.07 г, 30 ммоль) в 120 мл ацетона, охлажденного до 0–2 °С, при перемешивании по каплям добавили азид натрия (9.66 г, 149 ммоль) в 50 мл воды. После добавления реакционную смесь перемешивали в течение 1 час, постепенно повышая температуру до комнатной. Затем добавили 100 мл воды и полученную смесь экстрагировали толуолом (3 раза по 75 мл). Объединенные толуольные вытяжки сушили над сульфатом магния в течение 3 часов. После фильтрации и отгонки толуола получили 5 г (выход 95%) бензилазидокарбоната.

Спектр ИК (KBr) ν , cm^{-1} : 3092, 3068, 3036, 2962, 2166, 2142, 1730, 1497, 1457, 1378, 1236, 960, 750, 697.

2. Реакция $\text{C}_5\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8$ с бензилазидокарбонатом

К раствору фуллерена $\text{C}_5\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8$ (30 мг, 21 мкмоль) в толуоле (30 мл) добавили бензилазидокарбонат (150 мкл, 0.8 ммоль) и кипятили в инертной атмосфере. Динамику реакцию изучали методом аналитической ВЭЖХ. Реакцию остановили спустя 2 ч, когда конверсия исходного фуллерена достигла 96%. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь профильтровали через силикагель (толуол как элюент) и проанализировали методами МС МАЛДИ и ВЭЖХ. Из полученной смеси методом полупрепаративной ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyprep* 10 мм в.д. \times 25 см, толуол–гексан 1:1, 4.6 мл мин $^{-1}$) были выделены индивидуальные компоненты.

$\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$. ВЭЖХ: $t_{\text{R}}=5.1$ мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. \times 25 см, толуол–гексан 1:1, 1 мл мин $^{-1}$). МС МАЛДИ, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 1391.9, $(\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8)^-$, $[\text{M}-2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^-$, (32), 1409.3, $[\text{M}-2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^{-*}$, (11), 1483.0, $(\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)^-$, $[\text{M}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^-$, (100). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 25 °С), δ_{H} , м.д.: 4.03 (с, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 3.96 (дд, $J=13.02$ Гц, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7.38 (т, 1H, *para*- H_{Ar}), 7.46 (м, 5H, *para*, *meta*- H_{Ar}), 7.51 (д, 2H, *ortho*- H_{Ar}), 7.58 (д, 2H, *ortho*- H_{Ar}). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3 , 25 °С, C_6F_6), $-\delta_{\text{F}}$, м.д.: 61.53 (м, 3F, CF_3), 61.81 (м, 3F, CF_3), 62.06 (м, 3F, CF_3), 62.21 (м, 3F, CF_3), 63.75 (м, 3F, CF_3), 64.60 (к, $J_{\text{FF}}=15.60$ Гц, 3F, CF_3), 68.88 (к, $J_{\text{FF}}=13.8$ Гц, 3F, CF_3). Спектр поглощения (толуол–гексан 1:1), λ_{max} , нм: 370, 392, 424, 452, 480, 514. Данные РСА см. в Табл. 1.

3.2.9. Реакция $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ с бензилазидом

К раствору фуллерена $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ (30 мг, 22 мкмоль) в *o*-ДХБ (30 мл) добавили бензилбромид (51 мкл, 0.43 ммоль), азид натрия (28 мг, 0.43 ммоль) и каталитические количества 18-краун-6 эфира и кипятили (180 °С) в инертной атмосфере. Динамику реакцию изучали методом ВЭЖХ. Реакцию остановили спустя 2 ч, когда конверсия исходного фуллерена достигла 70%. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь пропустили через силикагель (*o*-ДХБ как элюент), растворитель отогнали при пониженном давлении и нагревании (до 80 °С). Твердый остаток растворили в толуоле и анализировали методами МС МАЛДИ и ВЭЖХ. Доминирующий в смеси продуктов $C_{70}(CF_3)_8NBn$ был выделен в индивидуальном виде при помощи метода полупрепаративной ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyprep* 10 мм в.д. × 25 см, толуол–гексан 1:1, 4.6 мл мин⁻¹) (выход 78 %, 22 мг).

$C_{70}(CF_3)_8NBn$. ВЭЖХ: $t_R=3.6$ мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹), $t_R=6.3$ мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол–гексан 1:1, 1 мл мин⁻¹). МС МАЛДИ, m/z ($I_{отн}$ %): 1497.0, ($C_{70}(CF_3)_8NCH_2C_6H_5^-$, [M]⁻, 100). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 25 °С), δ_H , м.д.: 5.17 (уш. с, 2H, CH₂), 7.42 (т, 1H, *пара*-H_{Ar}), 7.48 (т, 2H, *мета*-H_{Ar}), 7.59 (д, 2H, *орто*-H_{Ar}). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, 25 °С, C₆F₆), $-\delta_F$, м.д.: 60.10 (м, 12F, 4CF₃), 60.23 (м, 6F, 2CF₃), 64.84 (к, $J_{FF}=15.60$ Гц, 6F, 2CF₃). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 25 °С), δ_C , м.д.: 68.2 (C_{CH₂C₆H₅}), 71.6 (C_{карк-NCH₂C₆H₅}), 120.4–124.2 (C_{CF₃}), 128.3–128.9 (*о*, *м*, *п*-C_{Ar}), 135.7 (*и*-C_{Ar}), 127.9, 129.8, 130.9, 132.1, 134.4, 143.1, 144.6, 146.0, 146.3, 147.3, 147.4, 147.7, 147.8, 148.0, 148.2, 148.3, 148.5, 148.6, 148.9, 149.7, 150.6, 150.8, 151.0, 151.1, 151.4, 151.6, 151.8, 152.4, 153.3, 153.4 (30 сигнала из ожидаемых 28×2C+4×1C=32 сигналов каркасных атомов углерода sp^2 гибридизации). Спектр поглощения (толуол), λ_{max} , нм: 376, 432, 446.

3.2.10. Эпоксидирование $C_s-C_{70}(CF_3)_8$

К фуллерену $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ (30 мг, 21 мкмоль), растворенному в 20 мл *o*-ДХБ, добавили *m*-хлорнадбензойную кислоту (*m*CPBA) (37 мг, 0.21 ммоль) при 70 °С и перемешивании. Через 15 минут добавили дополнительную порцию кислоты *m*CPBA (18.5 мг, 0.1 ммоль) и перемешивали в течение 15 минут, после чего реакцию остановили и полученную реакционную смесь профильтровали через силикагель (*o*-ДХБ как элюент). Растворитель отогнали при пониженном давлении и нагревании (до 80 °С). Твердый остаток растворили в толуоле и анализировали методами МС МАЛДИ и ВЭЖХ. Доминирующий продукт, $C_{70}(CF_3)_8O$, был выделен из смеси полупрепаративной ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyprep* 10 мм в.д. × 25 см, толуол, 4.6 мл мин⁻¹) с выходом 63 % (18.1 мг).

$C_{70}(CF_3)_8O$. ВЭЖХ: $t_R=4.8$ мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹).

МС МАЛДИ, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 1408.1, ($C_{70}(CF_3)_8O^-$, $[M]^-$, 100). Спектр ЯМР ^{19}F (d_8 - C_7H_8 , 25 °C, C_6F_6), $-\delta_F$, м.д.: 61.50 (м, 12F, 4CF₃), 61.71 (м, 6F, 2CF₃), 66.28 (q, $J_{FF}=15.6$ Гц, 6F, 2CF₃). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 25 °C), δ_C , м.д.: 75.5 ($C_{\text{карк}}-O$), 122.0–124.0 (CF₃), 125.3, 126.1, 127.7, 128.2, 129.0, 130.2, 130.5, 132.1, 135.7, 137.9, 142.0, 145.0, 146.3, 146.5, 147.5, 147.8, 148.2, 148.3, 148.5, 148.6, 148.7, 148.9, 150.0, 150.5, 150.8, 151.2, 151.3, 151.6, 152.0, 153.0, 153.3, 154.4. (32 сигнала из ожидаемых $28 \times 2C + 4 \times 1C = 32$ сигналов каркасных атомов углерода sp^2 гибридизации). Спектр поглощения (толуол), λ_{max} , нм: 376, 408, 432, 446.

3.2.11. Синтез дифторметанопроизводных C_{60}

Синтез $C_{60}(CF_2)_n$, $n = 1-3$, проводили аналогично работе [27]. К раствору фуллерена C_{60} (250 мг, 0.25 ммоль) в *o*-ДХБ (50 мл) добавляли обезвоженный дифторхлорацетат натрия (270 мг, 1.77 ммоль) и небольшое количество катализатора межфазного переноса (18-краун-6) и кипятили с обратным холодильником (180°C) в течении 1.5–2 часов. Изменение состава смеси в ходе реакции контролировали методом ВЭЖХ. Реакцию останавливали при значительной конверсии C_{60} . По завершении кипячения реакционную смесь фильтровали от неорганического осадка (NaCl и непрореагировавший $CF_2ClCOONa$), растворитель отогнали при пониженном давлении. Твердый осадок растворили в толуоле, проанализировали методами ВЭЖХ и МС МАЛДИ. Минорный компонент *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$ была выделен методом препаративной ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyprep* 20 мм в.д. \times 25 см, толуол, 12 мл мин⁻¹) (Выход 2.5%, 7 мг).

***цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$.** ВЭЖХ: $t_R=7.5$ мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. \times 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹). МС МАЛДИ, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 820.0 ($C_{60}(CF_2)_2^-$, $[M_1]^-$, 100), 870.0 ($C_{60}(CF_2)_3^-$, $[M_2]^-$, 13), 920.0 ($C_{60}(CF_2)_4^-$, $[M_3]^-$, 6). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, 25°C, C_6F_6), $-\delta_F$, м.д.: 122.72 (д, $^2J_{FF}=177.3$ Гц, 2F, CF₂), 123.16 (д, $^2J_{FF}=177.3$ Гц, 2F, CF₂). Спектр ЯМР ^{13}C (d_4 -*o*-ДХБ, 25°C), δ_C , м.д.: 147.11, 146.66, 146.55, 146.40, 146.18, 145.54, 144.90, 144.69, 144.64, 144.53, 144.04, 143.92, 143.84, 143.77, 143.53, 143.45, 143.24, 142.99, 142.65, 142.38, 142.28, 141.97, 141.04, 137.64, 137.47, 137.31, 136.10, 135.52, 108.96 (т, $^2J_{CF}=278.4$ Гц, 1C), 94.76 (т, $^3J_{CF}=27.5$ Гц, 2C), 88.23 (т, $^3J_{CF}=27.5$ Гц, 2C). Спектр поглощения (толуол), λ_{max} , нм: 328, 432, 486.

3.2.12. Гидрирование фуллерена *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$

Гидрирование фуллерена *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$ было проведено согласно методике, описанной для $C_{60}(CF_2)$ [62].

Навеску смеси $C_{60}(CF_2)_n$, $n = 1-4$ с содержанием *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$ 70% (5 мг) растворили в толуоле (10 мл). Для удаления из реакционной смеси кислорода воздуха приготовленный раствор продували аргоном в течение 10 минут. Затем в токе аргона разом вносили свежеприготовленную цинк-медную пару (Zn, 0.25 г, 0.004 моль) в виде суспензии в 1–2 мл

дистиллированной воды и оставляли перемешиваться при температуре 50°C. Протекание реакции контролировали методом аналитической ВЭЖХ. После завершения реакции (30 минут для синтеза дигидрида $C_{60}(CF_2)_2H_2$ и 1 ч для синтеза тетрагидрида $C_{60}(CF_2)_2H_4$) полученные смеси профильтровали и высушили. Основные продукты реакций были выделены методом ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyprep* 10 мм в.д. × 25 см, толуол, толуол–гексан 1:1).

$C_{60}(CF_2)_2H_2$. ВЭЖХ: $t_R=6.4$ мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹). МС МАЛДИ, m/z ($I_{отн}$ %): 820.0 ($C_{60}(CF_2)_2^-$, $[M_1-2H]^-$, 8), 821.0 ($C_{60}(CF_2)_2H^-$, $[M_1-H]^-$, 18), 822.0 ($C_{60}(CF_2)_2H_2^-$, $[M_1]^-$, 100); 822.0 ($C_{60}(CF_2)_2H_2^+$, $[M_1]^+$, 100). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 25 °C), δ_H , м.д.: 6.45 (ддд, ³J_{HF}=9.9, ³J_{HF}=8.3, ⁴J_{HH}=5.7 Гц, 1H), 6.56 (ддд, ³J_{HF}=9.9, ³J_{HF}=8.3, ⁴J_{HH}=5.7 Гц, 1H). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, 25°C, C₆F₆), $-\delta_F$, м.д.: 131.87 (д, J=161.4 Гц, 1F), 130.13 (д, J=161.4 Гц, 1F), 88.29 (дт, ²J_{FF}=285.8, ³J_{HF}=9.2 Гц, 1F), 86.86 (дт, ²J_{FF}=285.8, ³J_{HF}=9.2 Гц, 1F). Спектр поглощения (толуол), λ_{max} , нм: 325, 380, 442.

$C_{60}(CF_2)_2H_4$. ВЭЖХ: $t_R=6.7$ мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹). МС МАЛДИ, m/z ($I_{отн}$ %): 823.0 ($C_{60}(CF_2)_2H_3^-$, $[M_1-H]^-$, 3), 824.0 ($C_{60}(CF_2)_2H_4^-$, $[M_1]^-$, 100), 840.0 ($C_{60}(CF_2)_2H_4O^-$, $[M_2]^-$, 5); 824.0 ($C_{60}(CF_2)_2H_4^+$, $[M_1]^+$, 100), 840.0 ($C_{60}(CF_2)_2H_4O^+$, $[M_2]^+$, 3). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 25 °C), δ_H , м.д.: 5.28 (ддд, ³J_{HF}=11.6, ³J_{HF}=7.3, ⁴J_{HH}=5.1 Гц, 2H), 6.13 (ддд, ³J_{HF}=11.6, ³J_{HF}=7.3, ⁴J_{HH}=5.1 Гц, 2H); Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, 25°C, C₆F₆), $-\delta_F$, м.д.: 88.26 (ддд, ²J_{FF}=283.5, ³J_{HF}=11.5, ³J_{HF}=7.4 Гц, 2F), 85.05 (ддд, ²J_{FF}=283.5, ³J_{HF}=11.5, ³J_{HF}=7.4 Гц, 2F). Спектр поглощения (толуол), λ_{max} , нм: 330, 380, 425. Данные PCA см. в Табл. 1.

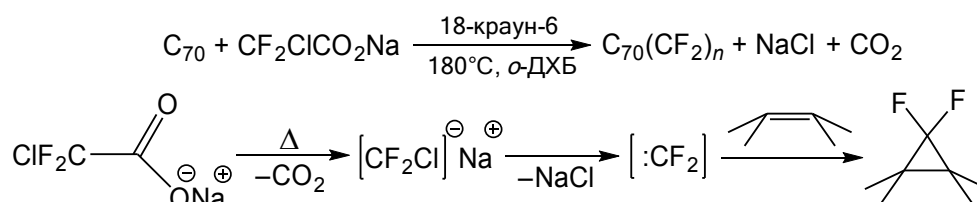
4. Обсуждение результатов

Основные результаты исследования дифторметановых производных фуллеренов C_{70} и некоторых эндоэдральных металлофуллеренов представлены в главах IV.1. и IV.2. и могут быть найдены в следующей публикации [89] и тезисах российских и международных конференций [90,91].

4.1. Дифторметанопроизводные фуллерена C_{70}

4.1.1. Синтез и выделение индивидуальных изомеров дифторметанопроизводных C_{70}

Для синтеза дифторметанофуллеренов была взята известная в литературе методика синтеза дифторметанопроизводных C_{60} , согласно которой C_{60} в растворе *o*-ДХБ кипятили с пятикратным избытком дифторхлорацетата натрия $CF_2ClCOONa$ в присутствии каталитических количеств 18-краун-6 эфира в течение 1 часа [26]. Синтетический подход к получению дифторметанофуллеренов основан на реакции фуллерена и дифторкарбена, генерируемого *in situ* в ходе реакции из дифторхлорацетата натрия:



Динамика реакции C_{70} с $CF_2ClCOONa$ была изучена методом аналитической ВЭЖХ. Экспериментально установлено, что для завершения реакции требуется большее время (3 часа) и больший избыток $CF_2ClCOONa$ (10 экв. к 1 экв. фуллерена) по сравнению с C_{60} .

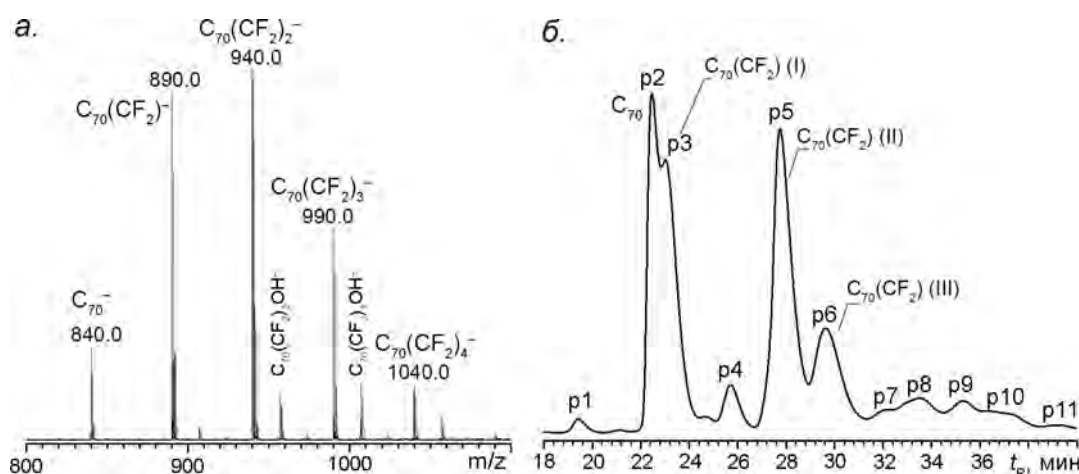


Рис. 26. Масс-спектр МАЛДИ отрицательных ионов (а) и хроматограмма смеси дифторметановых производных C_{70} (Cosmosil Вискупрег 10 мм в.д.×25 см, толуол-гексан 8:2, 4.6 мл мин⁻¹) (б).

Согласно данным МС МАЛДИ полученная смесь содержит продукты присоединения до четырех групп CF_2 к исходному C_{70} (Рис. 26, а). Хотя реакция была проведена на воздухе, было

зафиксировано образование лишь небольшого количества кислородсодержащих производных $C_{70}(CF_2)_2H(OH)$, $C_{70}(CF_2)_3H(OH)$.

Методом полупрепаративной ВЭЖХ (толуол–гексан 8:2, 4.6 мл мин⁻¹) было выделено 11 фракций *p1–p11*, состав каждой был определен методом МС МАЛДИ (Рис. 26, б). Фракции, отвечающие доминирующим пикам (*p2*, *p3*, *p5*), содержат непрореагировавший фуллерен C_{70} и два аддукта моноприсоединения состава $C_{70}(CF_2)$ (далее обозначаются как «изомеры I и II»), соответственно. Согласно данным МС МАЛДИ фракция *p6* содержит еще один изомер моноаддукта $C_{70}(CF_2)$ (III), а также продукты присоединения двух и трех групп CF_2 . Другие фракции отвечают сложной смеси продуктов состава $C_{70}(CF_2)_n$, $n=2-4$, и их кислородсодержащих производных (Табл. 2).

Табл. 2. Времена удерживания и состав выделенных фракций.

Фракция	t_R , мин ^a	Состав ^b
<i>p1</i>	18.9–20.1	$C_{70}(CF_2)_2$
<i>p2</i>	22.0–22.8	C_{70}
<i>p3</i>	22.8–23.8	$C_{70}(CF_2)$ (I)
<i>p4</i>	25.1–26.5	$C_{70}(CF_2)_n$, $n=2, 3$
<i>p5</i>	27.1–28.5	$C_{70}(CF_2)$ (II)
<i>p6</i>	29.0–31.2	$C_{70}(CF_2)$ (III) $C_{70}(CF_2)_n$, $n=2-3$
<i>p7</i>	31.3–32.6	$C_{70}(CF_2)_nO_m$, $n=2-4$, $m=0-2$
<i>p8</i>	32.9–34.5	$C_{70}(CF_2)_n$, $n=2-3$
<i>p9</i>	34.5–36.2	$C_{70}(CF_2)_nO_m$, $n=2-3$, $m=0-1$
<i>p10</i>	36.3–38.0	$C_{70}(CF_2)_nO_m$, $n=2-4$, $m=0-2$
<i>p11</i>	38.2–38.9	$C_{70}(CF_2)_nO_m$, $n=2-3$, $m=0-2$

^a ВЭЖХ (Cosmosil Вискупрег 10 мм в.д.×25 см, толуол-гексан 8:2, 4.6 мл мин⁻¹)

^b по данным МС МАЛДИ

Выделение индивидуальных изомеров $C_{70}(CF_2)$ было проведено методом полупрепаративной ВЭЖХ. Было найдено, что оптимальным методом для выделения моноаддуктов $C_{70}(CF_2)$ (I, II) является двухстадийный процесс, включающий в себя первоначальное грубое выделение целевой фракции с использованием толуола в качестве элюента и дальнейшую очистку выделенной фракции с использованием элюента – смеси толуол–гексан в объемном соотношении 6:4. В ходе хроматографического анализа при варьировании состава элюента было установлено, что наилучшее разрешение всех пиков достигается при использовании в качестве подвижной фазы смеси толуол–гексан в соотношении 6:4. Было отмечено, что дальнейшее увеличение доли гексана в элюенте не приводит к заметному улучшению разрешения, но при этом значительно увеличиваются времена удерживания компонентов (для фракций *p9–p11* до 70

мин). Для выделения индивидуального изомера **III** первоначально фракцию **p6** выделяли с использованием толуола в качестве элюента, а затем подвергали дополнительной хроматографической очистке при помощи ВЭЖХ, оснащенной системой рециклирования (Рис. 27, з).

В результате хроматографического разделения, произведенного вышеописанным способом, были получены композиционно и изомерно чистые фракции трех изомеров $C_{70}(CF_2)$ (**I**, **II**, **III**) (Рис. 27). Для других фракций, содержащих сложные изомерные смеси дифторметанофуллеренов, не удалось найти хроматографические условия для разделения.

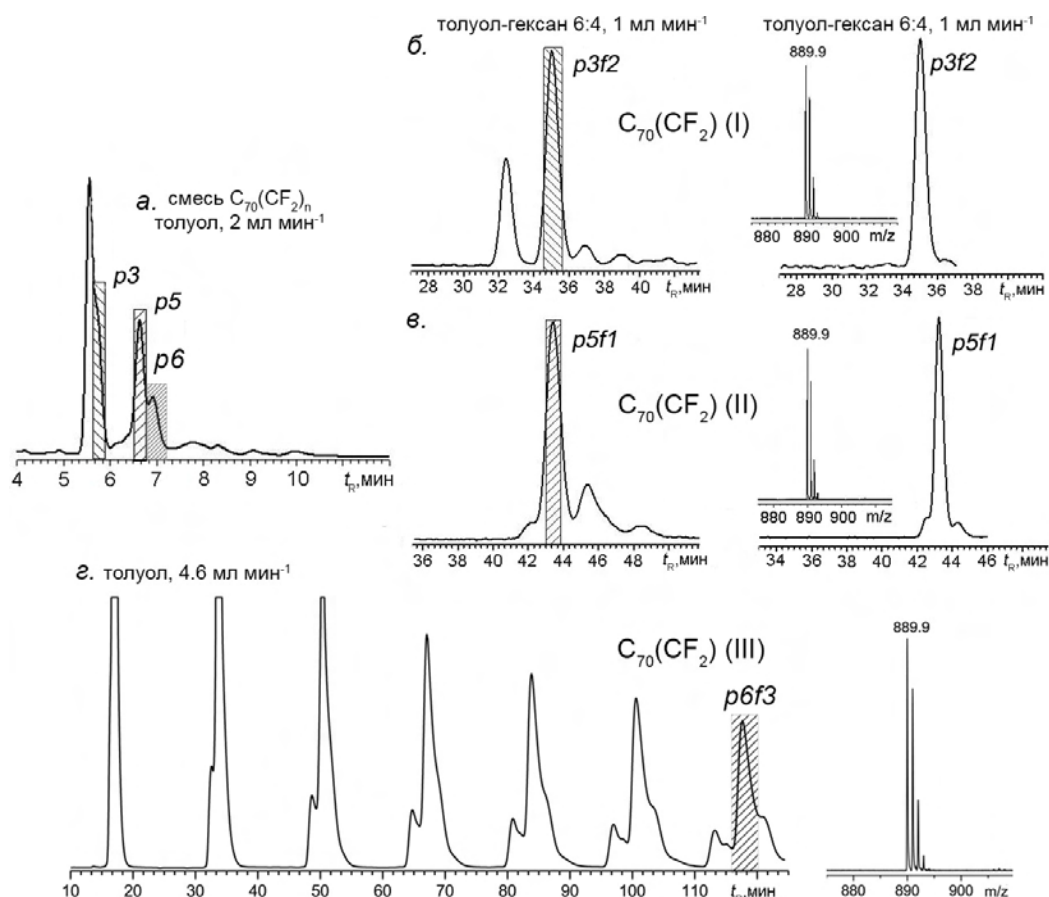


Рис. 27. Хроматографическое выделение фракций **p3f2** (а, б), **p5f1** (а, в) и **p6f3** (а, з), содержащие изомеры $C_{70}(CF_2)$ (**I**, **II**, **III**), соответственно (Cosmosil Вискурпер 4.6 мм в.д. × 25 см (а-в), Cosmosil Вискурпер 10 мм в.д. × 25 см (з)) и масс-спектры МАЛДИ отрицательных ионов (на врезках) изомеров **I**, **II**, **III**.

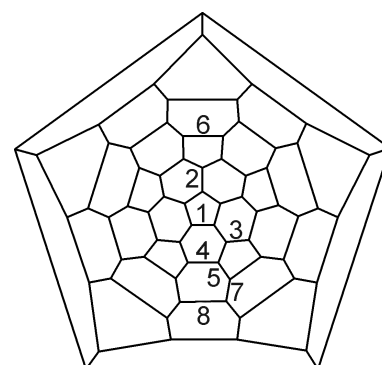
4.1.2. Теоретическое рассмотрение и экспериментальное определение строения изомеров $C_{70}(CF_2)$

Поскольку в фуллере C_{70} существует 8 неэквивалентных типов связей, присоединение группы CF_2 может приводить к образованию 8 разных изомеров моноаддукта состава $C_{70}(CF_2)$, причем 4 из них представляют собой продукты присоединения группы по [5,6]-связи и 4 – по [6,6]-связи. С помощью метода теории функционала плотности были рассчитаны относительные энергии образования и равновесные молекулярные геометрии всех возможных

изомеров $C_{70}(CF_2)$.

Полученные значения относительных энергий образования изомеров, а также расстояний между атомами углерода, несущими дифторметиленовую группу, представлены в Табл. 3. Из анализа последних величин видно, что только в случае изомера по связи 4 равновесной конфигурации отвечает [6,6]-закрытый аддукт присоединения группы CF_2 (r_{C-C} 1.72 Å). Для остальных 7 изомеров расстояние между атомами углерода, несущих группу CF_2 , находится в пределах от 2.09 до 2.33 Å, что говорит о том, что присоединение карбена $:CF_2$ по этим C–C связям углеродного каркаса приводит к их разрыву с образованием гомофуллереновых производных.

Табл. 3. Диаграмма Шлегеля C_{70} (цифрами обозначены 8 различных типов связей, по которым возможно присоединение группы CF_2), активационный барьер присоединения карбена (E_a), расчетные относительные энергии образования (ΔE) и расстояние между атомами углерода, по которым присоединяется группа CF_2 (r_{C-C}), точечная группа симметрии для изомеров $C_{70}(CF_2)$ (ТФП, РВЕ/ТЗЗР), ожидаемое число сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C , ^{19}F . Для сравнения приведены данные для фуллерена C_{70} .



№ связи ^a	Тип	Длина связи, Å ^b		E_a , кДж моль ⁻¹	ΔE , кДж моль ⁻¹	Симм.	Число сигналов в спектрах ЯМР	
		в C_{70}	в $C_{70}(CF_2)$				^{13}C	^{19}F
8	[6,6]	1.48	2.33	58	-44	C_{2v}	$sp^2:14 \times 4C + 7 \times 2C$	$1 \times 2F$
6 (III)	[5,6]	1.45	2.19	25	-2	C_s	$sp^2:33 \times 2C + 4 \times 1C$	$2 \times 1F$
2 (II)	[6,6]	1.38	2.09	18; 20	0	C_s	$sp^2:33 \times 2C + 4 \times 1C$	$1 \times 2F$
1	[5,6]	1.46	2.30	28	0	C_s	$sp^2:33 \times 2C + 4 \times 1C$	$2 \times 1F$
3	[5,6]	1.46	2.21	28; 30	9	C_1	$sp^2:70 \times 1C$	$2 \times 1F$
4 (I)	[6,6]	1.37	1.72	19	18	C_s	$sp^2:32 \times 2C + 4 \times 1C$ $sp^3:1 \times 2C$	$2 \times 1F$
5	[5,6]	1.44	2.20	29; 29	37	C_1	$sp^2:70 \times 1C$	$2 \times 1F$
7	[6,6]	1.42	2.19	26; 46	41	C_1	$sp^2:70 \times 1C$	$2 \times 1F$

^a в скобках указаны номера экспериментально обнаруженных изомеров; ^b [3]

Для определения величин активационных барьеров присоединения синглетного дифторкарбена (триплетное состояние рассмотрено не было, т.к. это состояние лежит выше по энергии на 216 кДж моль⁻¹, согласно данным ТФП, РВЕ/ТЗЗР) по 8 различным связям фуллерена C_{70} был осуществлен поиск соответствующих переходных состояний. Корректность найденных переходных состояний верифицировали наличием единственной мнимой частоты, а также построением сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) вдоль координаты

реакции и проверкой соответствия финальных продуктов. В случае, если два атома углерода, по которым возможна атака дифторкарбена, не эквивалентны, были рассмотрены оба переходных состояния (соответственно, в Табл. 3 представлено два значения энергии активационного барьера). В качестве примера на Рис. 28 представлено построенное таким образом сечение ППЭ вдоль координаты реакции образования изомера по связи 5. Как видно из сравнения величин E_a реакции циклоприсоединения карбена (Табл. 3), в условиях кинетического контроля реакции наиболее вероятными продуктами являются изомеры, образованные присоединением группы CF_2 по связям 2 и 4, для которых величины E_a минимальны.

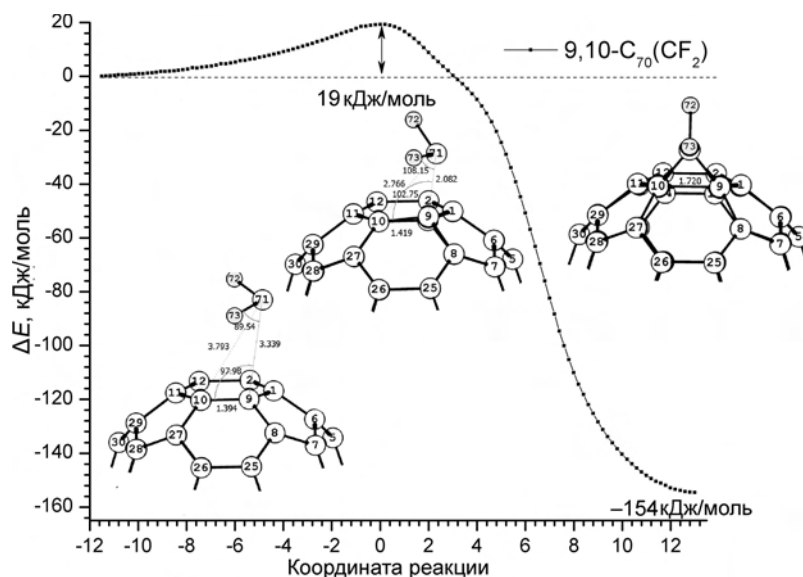


Рис. 28. Сечение ППЭ вдоль координаты реакции для изомера по связи 3 $C_{70}(CF_2)$.

Согласно данным Табл. 3 наиболее термодинамически выгодным является изомер, являющийся продуктом присоединения группы CF_2 по экваториальной [6,6]-связи 8. Однако его образование может быть затруднено из-за высокого активационного барьера (58 кДж моль^{-1}) и одинарного характера С–С связи (1.48 \AA , самая длинная связь на каркасе C_{70}). Единственным охарактеризованным в настоящее время продуктом присоединения по данной связи является $C_{2v}\text{-}C_{70}(CH_2)$, образующийся в жестких условиях, в результате высокотемпературной ($1100 \text{ }^\circ\text{C}$) обработки газообразного C_{70} в присутствии CH_4 , что объясняется высоким активационным барьером присоединения по данной связи [86]. Остальные изомеры различаются относительными энергиями образования в пределах 20 кДж моль^{-1} и величинам активационного барьера в пределах 10 кДж моль^{-1} , что не позволяет сделать однозначный вывод о строении полученных изомеров $C_{70}(CF_2)$ (I) и (II) без привлечения экспериментальных данных.

Изомеры $C_{70}(CF_2)$ (I) и (II) были охарактеризованы методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{19}F и ^{13}C . В спектре ЯМР ^{19}F (Рис. 29, а) изомера I присутствует спиновая система типа АВ при $\delta_F 126.37 \text{ м.д.}$ ($J_{AB} = 169.3 \text{ Гц}$), что свидетельствует о неэквивалентности атомов F группы CF_2 .

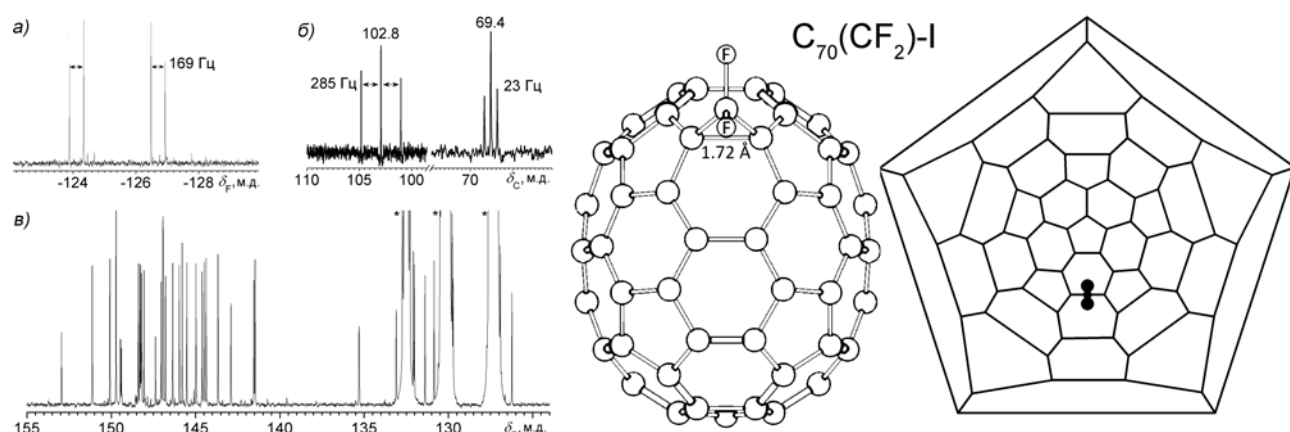


Рис. 29. Спектры ЯМР ^{19}F (а) и ^{13}C (б, в) для изомера $\text{C}_{70}(\text{CF}_2)$ (I) (звездочками помечены сигналы о-ДХБ), молекулярное строение I (ТФП, РВЕ/ТЗЗР) и диаграмма Шлегеля (гантелью обозначена группа CF_2).

Спектр ЯМР ^{13}C содержит 34 сигнала в области, характерной для sp^2 -гибридизованных атомов углерода (δ_{C} 126–153 м.д.), что свидетельствует о наличии плоскости симметрии в молекуле (Рис. 29, в). Обнаружение 34 сигналов из ожидаемых 36 сигналов ($32 \times 2\text{C} + 4 \times 1\text{C}$) объясняется маскировкой части сигналов сигналами о-ДХБ, используемого в качестве растворителя. Также в спектре присутствует два триплетных сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 2:1 при δ_{C} 69.4 м.д. ($^3J_{\text{CF}}=23$ Гц) и 102.8 м.д. ($^1J_{\text{CF}}=285$ Гц) (Рис. 29, б). Данные триплетные сигналы были отнесены к паре эквивалентных атомов углерода, несущих группу CF_2 , и атому углерода самой группы, соответственно. Сигнал, наблюдаемый в области δ_{C} 68–80 м.д., характерен для sp^3 -гибридизованных атомов углерода фуллеренового каркаса, что было ранее показано для [6,6]-закрытых $\text{C}_{60}(\text{CR}_2)$, $R=\text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$, [15] [11] и $\text{C}_{70}(\text{CCl}_2)$ [19]. Таким образом, $\text{C}_{70}(\text{CF}_2)$ (I) является C_s -симметричным изомером и [6,6]-закрытым аддуктом, чему удовлетворяет единственный изомер (Табл. 3), в котором присоединение идет по связи 4, а расстояние между атомами углерода, несущими диформетиленовую группу, составляет 1.72 Å, что соответствует сохранению С–С связи.

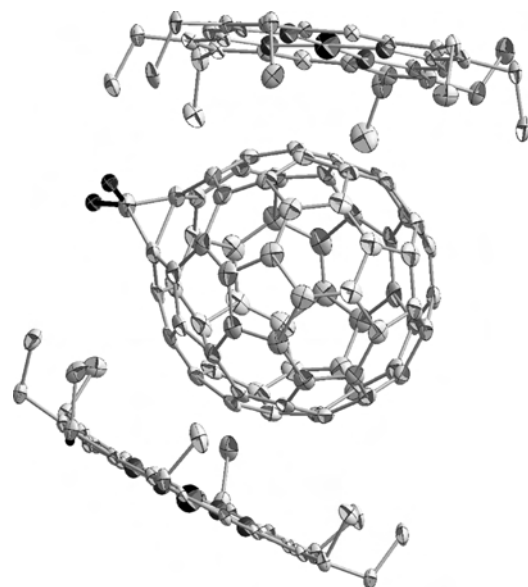


Рис. 30. Структура $\text{C}_{70}(\text{CF}_2)$ (I) с октаэтилпорфирином $\text{Ni}(\text{II})$ ($\text{C}_{70}(\text{CF}_2) \cdot 2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OEP}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$). Атомы С представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний. Для простоты представления молекула толуола и атомы Н не показаны.

Окончательное доказательство строения $\text{C}_{70}(\text{CF}_2)$ (I) было получено методом РСА. Для изомера I медленным испарением растворителя из толуольного раствора, содержащего

октаэтилпорфирин никеля(II), были получены монокристаллы пригодные для проведения РСА с использованием синхротронного излучения. Структурные данные показали, что соединение **I** кристаллизуется в виде комплекса с октаэтилпорфирином никеля(II) без искажения молекулярной симметрии (Рис. 30). Экспериментально найденное расстояние между атомами, по которым идет присоединение группы CF₂, составляет 1.708(9) Å, с чем хорошо совпадают расчетные данные (1.72 Å). Таким образом, присоединение карбена :CF₂ по связи **5** приводит к ее удлинению, однако не сопровождается ее разрывом.

Спектр ЯМР ¹⁹F изомера C₇₀(CF₂) (**II**) содержит один синглетный сигнал при δ_F -111.9 м.д., что свидетельствует об эквивалентности атомов фтора дифторметиленовой группы (Рис. 31, а). В спектре ЯМР на ядрах ¹³C присутствуют 35 сигналов в области δ_C 128–154 м.д., характерной для sp²-гибридизованных атомов углерода фуллеренового каркаса (Рис. 31, в). Такое количество сигналов указывает на наличие в молекуле **II** таких элементов симметрии, как плоскость зеркального отражения или поворотная ось C₂. Такой совокупности спектральных данных отвечает лишь аддукт присоединения группы CF₂ по связи **7**.

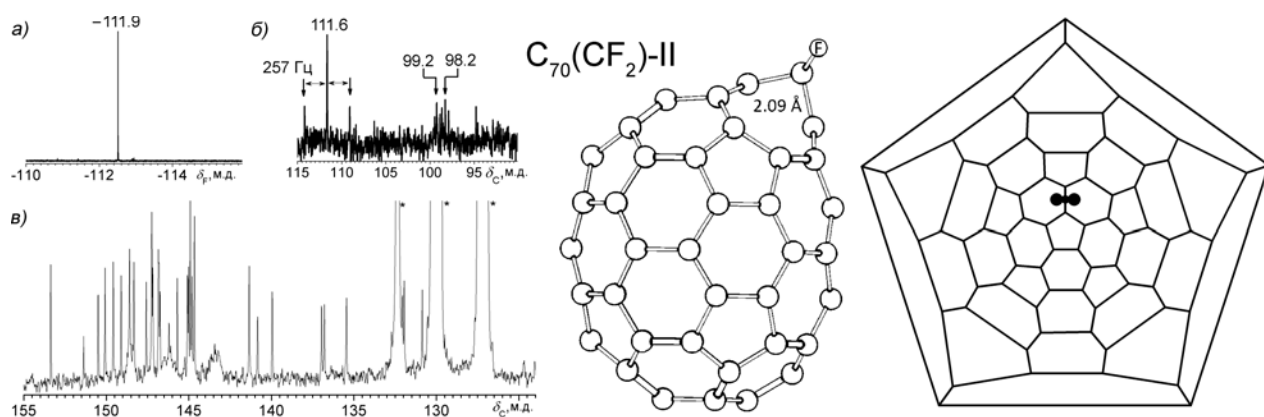


Рис. 31. Спектры ЯМР ¹⁹F (а) и ¹³C (б, в) для изомера C₇₀(CF₂) (**II**) (звездочками помечены сигналы о-ДХБ), молекулярное строение **II** (ТФП, РВЕ/ТЗ2Р) и диаграмма Шлегеля

Кроме того, в спектре ЯМР ¹³C присутствуют триплетный сигнал при δ_C 111.6 м.д. (¹J_{CF}=257 Гц) и два триплетных сигнала при δ_C 99.2 и 98.2 м.д. (³J_{CF}=38.5 и 37.4 Гц) (Рис. 31, б). Первый сигнал был отнесен к атому углерода группы CF₂, а другие два были отнесены к неэквивалентным атомам углерода фуллеренового каркаса, несущим дифторметиленовую группу. Эти сигналы смещены в область более слабого поля, по сравнению с сигналами соответствующих атомов в случае изомера C₇₀(CF₂) (**I**), что свидетельствует о sp²-гибридной природе данных атомов углерода изомера **II**. Подобный эффект был ранее отмечен для гомофуллеренов [6,6]-C₆₀(CF₂) [26], [5,6]-C₇₀(CCl₂) [19], [6,6]-C₇₀(CH₂) [86], для которых сигналы аналогичных атомов углерода находятся в области 107–119 м.д.. Таким образом, изомер **II** является гомофуллереном, с чем хорошо согласуются расчетные данные: равновесное

расстояние между атомами углерода, связанными мостиковой группой CF₂, составляет 2.09 Å. К сожалению, для изомера C₇₀(CF₂) (II) не удалось вырастить кристаллы удовлетворительного качества для РСА.

В спектре ЯМР ¹⁹F изомера C₇₀(CF₂) (III) присутствуют два дублета при δ_F –92.43 (²J_{FF} 211.54 Гц) и –121.59 (²J_{FF} 211.54 Гц), что свидетельствует о неэквивалентности атомов фтора группы CF₂ в молекуле (Рис. 32, а). Спектр ЯМР ¹³C содержит 36 сигналов в области, характерной для sp²-гибридизованных атомов углерода (δ_C 128–152 м.д.), что говорит о наличии плоскости симметрии в молекуле (Рис. 32, б, в). Также присутствующие в спектре два сигнала типа дублет дублетов при δ_C 110.73 м.д. (²J_{CF}=27.51 Гц) и 116.77 м.д. (¹J_{CF}=240.98 Гц) были отнесены к паре эквивалентных атомов углерода, несущих группу CF₂, и к атому углерода самой группы, соответственно. Сигнал, наблюдаемый в области δ_C 107–119 м.д., указывает на sp²-гибридизацию атомов углерода и, соответственно, на открытое строение фрагмента C_{карк}-CF₂-C_{карк}. Анализ относительных энергий образования (ТФП, РВЕ/ТЗ2Р) изомеров C₇₀(CF₂) и теоретически рассчитанных химических сдвигов ядер ¹⁹F и ¹³C указывает на то, что изомер C₇₀(CF₂) (III) является продуктом присоединения группы CF₂ по связи 4. Согласно расчетным данным, в оптимизированной геометрии расстояние между атомами углерода, несущими мостиковую группу CF₂, составляет 2.19 Å.

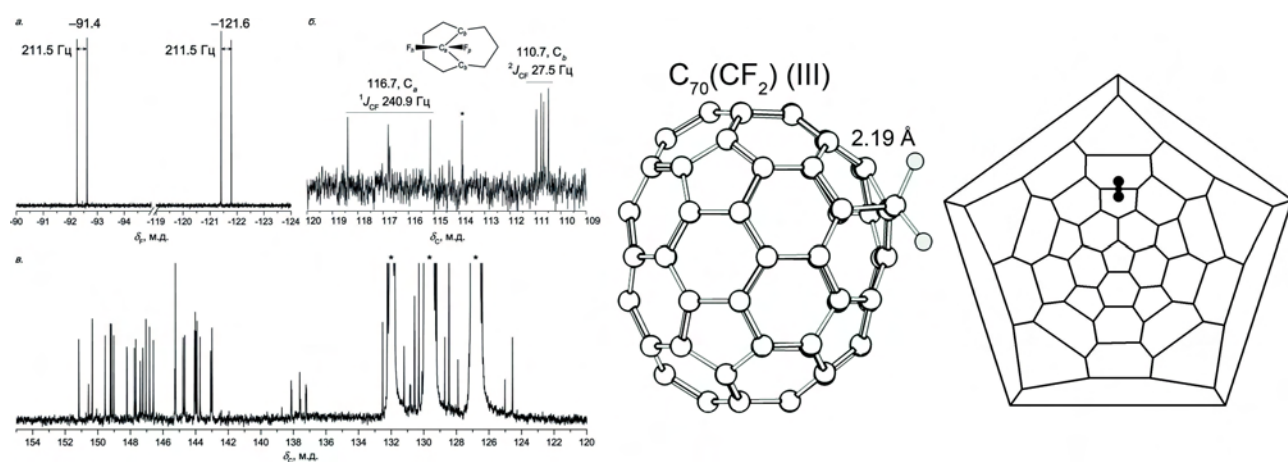


Рис. 32. Спектры ЯМР ¹⁹F (а) и ¹³C (б, в) для изомера C₇₀(CF₂) (III) (звездочками отмечены сигналы растворителя и примесных соединений), молекулярное строение III (ТФП, РВЕ/ТЗ2Р) и диаграмма Шлегеля.

Из рассчитанных величин относительных энергий образования изомеров C₇₀(CF₂) следует, что экспериментально обнаруженные изомеры I, II, III не являются энергетически наиболее предпочтительными (Табл. 3), но то же время, характеризуются наименьшими величинами активационного барьера (18–25 кДж моль⁻¹, для остальных изомеров на 5 кДж моль⁻¹ и более выше). Это свидетельствует о кинетическом контроле состава продуктов реакции фуллерена C₇₀ с термически генерируемом *in situ* дифторкарбеном :CF₂.

Далее будут рассмотрены особенности строения и свойства только доминирующих изомеров $C_{70}(CF_2)$ (I, II). Полученные данные свидетельствуют о том, что изомеры I и II имеют [6,6]-закрытую и [6,6]-открытую конфигурации при мостиковом фрагменте $C_{карк}-CF_2-C_{карк}$. Отсутствие связи между атомами углерода, связанными с группой CF_2 , также может быть проиллюстрировано пониженной электронной плотностью вдоль линии, соединяющей эти атомы. В случае изомера I наблюдается большая электронная плотность вдоль линии, соединяющей соответствующие атомы, чем для изомера II (Рис. 33). Следует также отметить, что для обоих изомеров плотность вдоль этой прямой ниже, чем для любых других связей фуллеренового каркаса.

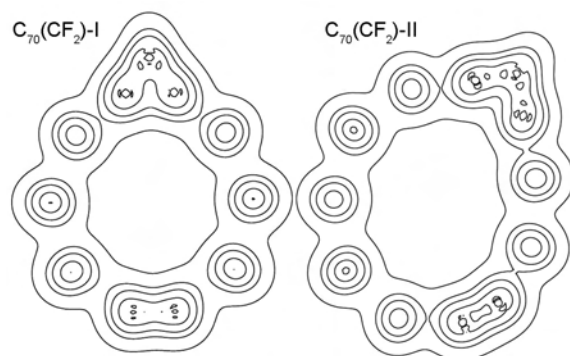


Рис. 33. Распределение электронной плотности для изомеров I и II. Показаны контуры для значений 0.01, 0.05, 0.1, 0.2 и 0.3 $e \text{ \AA}^{-3}$.

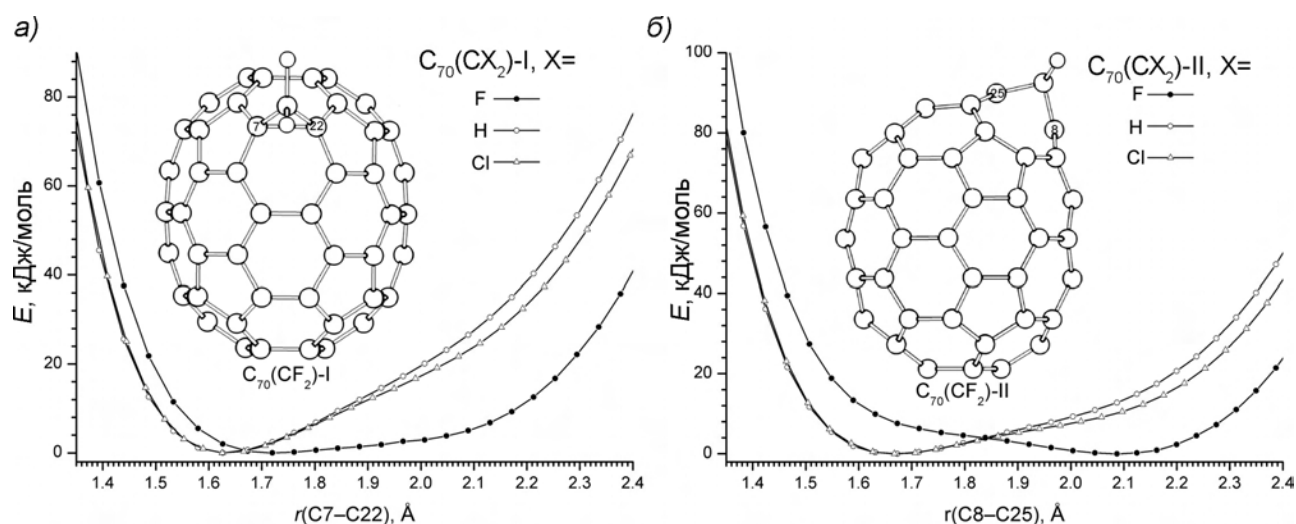


Рис. 34. Сечения ППЭ для изомеров $C_{70}(CX_2)$, $X=F, H, Cl$, при варьировании расстояния между атомами углерода, несущих группу CX_2 .

В связи с обнаружением ярко выраженных структурных отличий двух изомеров $C_{70}(CF_2)$ (I, II) были построены сечения ППЭ вдоль координаты, соединяющей два атома углерода (r_{C-C}), несущих группу CF_2 , с сохранением остальных степеней свободы, которые одновременно оптимизировали. Минимумы потенциальной энергии наблюдаются при расстояниях 1.72 и 2.09 \AA для $C_{70}(CF_2)$ (I) и (II), соответственно. Кривые сечения ППЭ в обоих случаях имеют пологий характер: в области от 1.6 до 2.2 \AA энергия изменяется в пределах ~ 10 кДж моль $^{-1}$ (Рис. 34 а, б). Для сравнения также приведены сечения ППЭ для $C_{70}(CH_2)$ и $C_{70}(CCl_2)$, в которых группа CX_2 присоединена по аналогичным связям. В этом случае характер кривых заметно круче, и

минимумы наблюдаются при расстоянии 1.65 Å, что соответствует удлинённой С–С связи и образованию соединений $C_{70}(CH_2)$ и $C_{70}(CCl_2)$ с закрытым строением мостиковых фрагментов CX_2 .

Поведение изомеров $C_{70}(CF_2)$ (I) и (II) напоминает $C_{60}(CF_2)$, для которого сечение ППЭ вдоль координаты, соединяющей два атома углерода, несущих группу CF_2 , также имеет пологий характер, и минимум кривой соответствует [6,6]-открытой структуре (r_{C-C} 2.06 Å) [27]. Наблюдаемое поведение можно объяснить, если представить молекулу $C_{70}(CF_2)$ как совокупность поляризуемой сферы C_{70} и диполя CF_2 . В таком случае на расстояние между углеродными атомами, несущими группу CF_2 , будет оказывать влияние электростатическое притяжение положительного конца диполя (атом С группы CF_2) и поляризуемой сферы. В результате, атомы углерода фуллеренового каркаса, несущие группу CF_2 , приобретают избыточный отрицательный заряд, что приводит к удлинению связи между названными атомами углерода или ее диссоциации. Кроме того, согласно правилу Бента [92], высокая электроотрицательность атомов фтора способствует увеличению p -вклада орбитали связи С–F, соответственно, увеличению s -вклада орбитали связи $C_{карк}-CF_2$. Как результат, угол между атомами углерода, несущими группу CF_2 , увеличивается, что приводит к диссоциации связи $C_{карк}-C_{карк}$ или ее значительному удлинению. Совокупность таких факторов обуславливает наблюдаемую структурную нежесткость фуллеренового каркаса молекулы $C_{70}(CF_2)$, т. е. слабую зависимость относительной энергии образования от расстояния $C\cdots C$.

Различие строения изомеров $C_{70}(CF_2)$ (I) и (II) приводит к разнице их электронного строения и проявляется в спектрах поглощения, что связано с разным числом π -электронов в сопряженной системе фуллерена. Вид электронного спектра поглощения соединения II схож со спектром C_{70} (Рис. 35). В области длин волн 300–500 нм, которая соответствует $\pi-\pi^*$ переходам, число максимумов поглощения и их положение совпадают. Этот факт свидетельствует об аналогичном электронном строении 70π -электронных хромофоров соединений C_{70} и изомера II. В то же время спектр соединения $C_{70}(CF_2)$ (I) отличается от спектра поглощения фуллерена C_{70} . В области 300–500 нм присутствует три максимума полос поглощения,

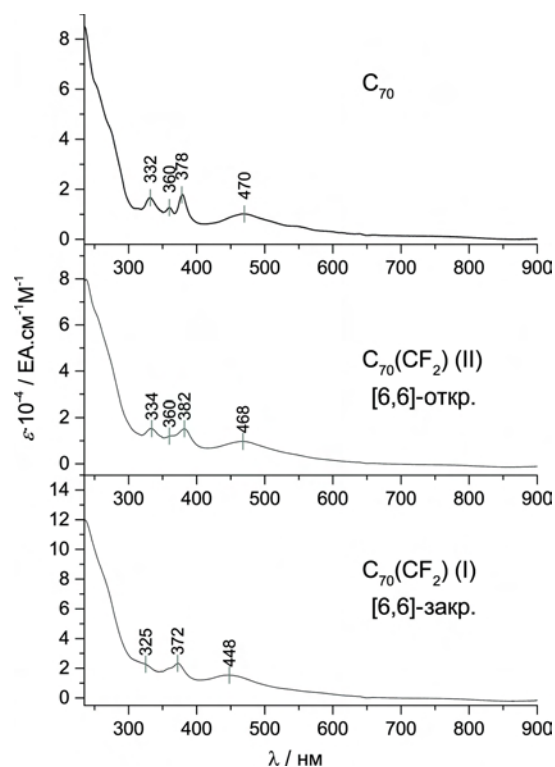


Рис. 35. Спектры поглощения фуллеренов C_{70} и $C_{70}(CF_2)$ (I, II) (CH_2Cl_2).

сдвинутых в коротковолновую область на ~10–20 нм, относительно соответствующих полос C_{70} . Такой сдвиг говорит о повышении энергии π - π^* перехода. Данная особенность характерна для метанофуллеренов, имеющих 68π -электронную систему фуллеренового хромофора.

4.1.3. Электрохимические свойства изомеров $C_{70}(CF_2)$

Введение электроноакцепторных групп в молекулу приводит в большинстве случаев к повышению ее электроноакцепторных свойств. Например, большинство трифторметилфуллеренов являются более электроноакцепторными производными по сравнению с исходным фуллереном. Однако S_6 -симметричный трифторметилфуллерен $C_{60}(CF_3)_{12}$, несмотря на присутствие 12 электроноакцепторных групп CF_3 , восстанавливается труднее, чем сам фуллерен C_{60} [74]. Это объясняется особенностью расположения аддендов на фуллереновом каркасе, приводящего к формированию двух изолированных трифениленовых мотивов, в которых делокализация избыточного электрона невыгодна, т. к. нарушает их ароматическую стабилизацию. Таким образом, мотивы расположения аддендов оказывают определяющее влияние на электронные свойства производных фуллеренов.

В настоящей работе были впервые синтезированы [6,6]-закрытый и [6,6]-открытый изомеры $C_{70}(CF_2)$ (I) и (II), имеющие 68 и 70 π -электронные системы и, следовательно, характеризующиеся разным электронным строением. В связи с этим было важно экспериментально определить влияние строения изомеров $C_{70}(CF_2)$ (I) и (II) на их электронные свойства, в частности определить потенциалы восстановления. Электрохимические свойства изомеров I и II были исследованы методом циклической вольтамперометрии.

На *Рис. 36* представлены циклические вольтамперограммы (ЦВА) изомеров I (а) и II (б). В данных условиях эксперимента оба моноаддукта претерпевают 3 последовательных одноэлектронных процесса восстановления. В обоих случаях ток прямого процесса равен току обратного процесса для первого восстановления, что говорит об обратимом характере восстановления.

Первое одноэлектронное восстановление изомера I происходит при том же значении

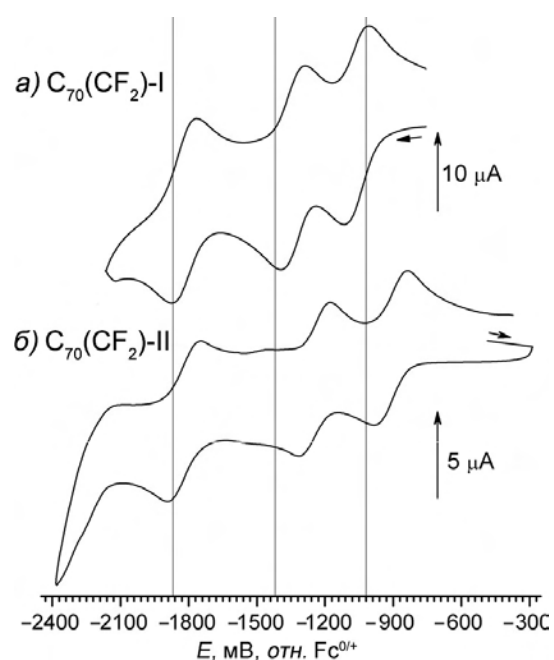


Рис. 36. ЦВА для C_{70} , $C_{70}(CF_2)$ (I) (а) и (II) (б) (100 мВ/с, 0.15М (n-Bu)₄NBF₄, о-ДХБ, отн. Fc^{0/+}).

потенциала (в пределах погрешности эксперимента), что и фуллерена C_{70} , т.е. электроноакцепторные свойства **I** и фуллерена C_{70} схожи (Табл. 4). Этот факт может быть объяснен тем, что изомер $C_{70}(CF_2)$ (**I**) имеет [6,6]-закрытое строение. Известно, что перевод sp^2 -гибридизированных атомов углерода в sp^3 -гибридизированное состояние снижает акцепторные свойства фуллеренового каркаса. Например, потенциал восстановления [6,6]-закрытого изомера $C_{60}(CH_2)$ смещен на 0.1 В в область более отрицательных потенциалов относительно C_{60} [10]. [6,6]-Закрытый изомер $C_{60}(CCl_2)$ восстанавливается при том же потенциале, что и C_{60} [28]. Это демонстрирует взаимную компенсацию двух противоположенных эффектов: $-I$ эффект атомов хлора и изменение гибридизации двух атомов углерода каркаса. Вероятно, в случае изомера **I** понижение акцепторных свойств также компенсируется за счет $-I$ эффекта двух атомов фтора, поэтому в целом акцепторные свойства молекулы не изменяются. Рассчитанное методом ТФП (PBE/TZ2P) значение сродства к электрону для **I** (2.80 эВ) близко к C_{70} (2.77 эВ).

Табл. 4. Электрохимические данные ЦВА для C_{70} , $C_{70}(CF_2)$ (**I**) и (**II**) (100 мВ/с, 0.15 М $(n-Bu)_4NBF_4$, о-ДХБ, отн. $Fc^{+/0}$).

Соединение	Процесс	$(E_{pc}+E_{pa})/2$ / В		ΔE / В	I_a/I_c
		отн. $Fc^{+/0}$	отн. $C_{70}^{-n/-(n+1)}$		
C_{70}	0/1–	–1.06	–	0.07	0.92
	1–/2–	–1.44	–	0.06	0.97
	2–/3–	–1.86	–	0.06	1.00
$C_{70}(CF_2)$ I [6,6]-закр.	0/1–	–1.05	0.01	0.06	0.98
	1–/2–	–1.34	0.10	0.06	1.00
	2–/3–	–1.81	0.05	0.05	0.97
$C_{70}(CF_2)$ II [6,6]-откр.	0/1–	–0.91	0.15	0.06	1.00
	1–/2–	–1.24	0.20	0.06	0.95
	2–/3–	–1.82	0.04	0.06	1.00

В случае второго моноаддукта $C_{70}(CF_2)$ (**II**), имеющего гомофуллереновое строение, все атомы углерода имеют sp^2 -гибридизированное состояние, и сохраняются 70π -электронная система. Поэтому введение группы CF_2 приводит к заметному усилению электроноакцепторных свойств молекулы, что подтверждается сдвигом первого потенциала восстановления на 0.15 В в область положительных потенциалов по сравнению с C_{70} . С этим результатом согласуются теоретически полученные данные, согласно которым происходит повышение сродства электрона **II** на 0.16 эВ (2.93 эВ). Подобное изменение электронных свойств также наблюдалось для дифторметановых производных фуллерена C_{60} . [6,6]-Открытый изомер $C_{60}(CF_2)$ проявляет большую электроноакцепторность по сравнению с C_{60} , что выражается в сдвиге первого потенциала восстановления $C_{60}(CF_2)$ на 0.14 В в область более положительных потенциалов [28].

4.1.4. Исследование моноанион-радикалов $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$ методом ЭПР

Для получения экспериментальных свидетельств о свойствах и строении анион-радикальных частиц $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$ (I) и $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$ (II) в конденсированной фазе был проведен анализ этих частиц методом спектроскопии ЭПР. Для *in situ* электрохимически сгенерированных анион-радикалов $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$ (I) и $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$ (II) были зафиксированы спектры ЭПР.

Спектр ЭПР для $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$ (II) (Рис. 37, а) представляет собой триплет, возникающий вследствие взаимодействия спина неспаренного электрона с двумя эквивалентными атомами фтора группы CF_2 с изотропной константой СТВ $a_F=1.01$ Гс. Значение g -фактора для $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$ (II) (2.0026) близко к величине наблюдаемого g -фактора для радикалов $C_{70}R^{\cdot}$ (2.0024–2.0028). Для моноанион-радикала $C_{70}^{\cdot-}$ величина g -фактора составляет 2.0020 [93,20]. Для нейтральной и анионной форм изомера $C_{70}(CF_2)$ (II) методом ТФП были построены сечения поверхности потенциальной энергии вдоль координаты, соединяющей два атома углерода (r_{C-C}), связанных с группой CF_2 (Рис. 37, б). Минимум, наблюдаемый в случае незаряженной молекулы $C_{70}(CF_2)$ (II) при расстоянии r_{C-C} 2.087 Å, для моноанион-радикальной частицы $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$ (II) оказывается смещенным в область больших расстояний (2.267 Å). Характер кривой ППЭ для анион-радикала становится более крутым.

Для $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$ (I) спектр ЭПР представляет собой триплет (Рис. 37, в). Такая структура сигнала связана со сверхтонким расщеплением сигнала на двух атомах фтора, находящихся в слаборазличающемся химическом окружении. Величина g -фактора для $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$ (I) (2.0010) несколько меньше, чем для $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$ (II).

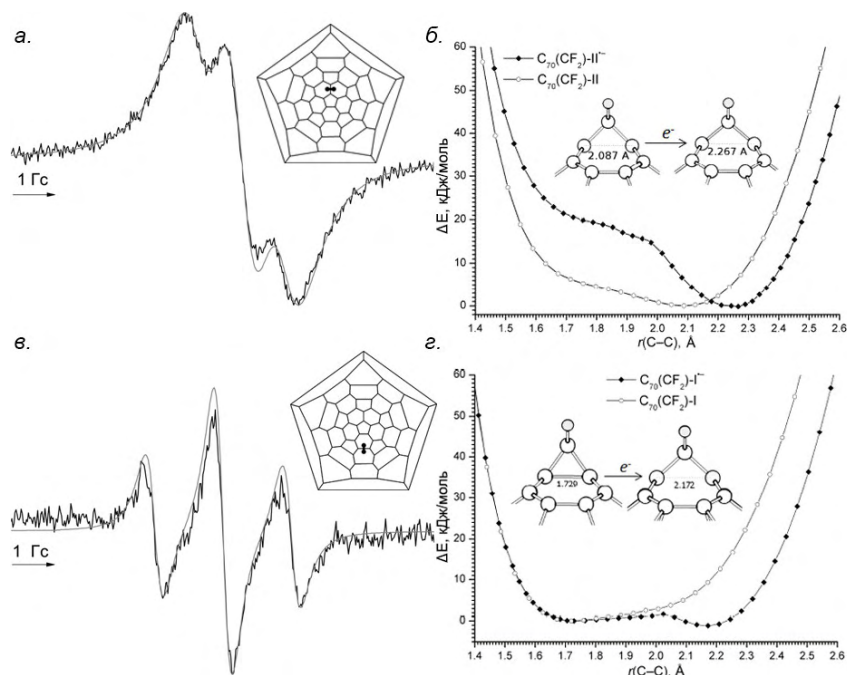


Рис. 37. Экспериментальные и симулированные ЭПР спектры $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$ (II) (а) и (I) (в) (*o*-ДХБ+Bu₄NPF₆ 0.1 М, Pt, 3.7 В). Сечение ППЭ для $C_{70}(CF_2)$ и $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$ (I, II) (ТФП, РВЕ/ТЗ2Р) (б, г).

Для $C_{70}(CF_2)$ (I) в нейтральной и анион-радикальной формах также построены сечения ППЭ вдоль изменения расстояния r_{C-C} между атомами углерода в основании дифторметиленовой группы (Рис. 37, з). В отличие от сечения ППЭ для нейтральной молекулы $C_{70}(CF_2)$ -I, содержащего единственный минимум при расстоянии r_{C-C} 1.729 Å, для анион-радикального состояния наблюдаются два минимума, разделенных низким барьером в 3 кДж моль⁻¹. Таким образом можно ожидать существования моноанион-радикала $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$ (I) в закрытой или открытой конфигурациях. Минимум при r_{C-C} 2.172 Å соответствует [6,6]-открытой конфигурации $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$ (I), а второй минимум при r_{C-C} 1.729 Å отвечает [6,6]-закрытой конфигурации.

Для того, чтобы определить, какая из конфигураций реализуется в условиях данного эксперимента, был проведен расчет теоретических значений констант СТВ для закрытой и открытой конфигураций $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$ (I) (для оптимизированных молекулярных геометрий, соответствующим двум минимумам на Рис. 37, б). Из хорошего совпадения экспериментальных и расчетных констант СТВ для $C_{60}(CF_2)$ и $C_{70}(CF_2)$ (II) (максимальное относительное отклонение менее 6 %) следует, что теоретическую константу СТВ можно рассматривать как надежный параметр для диагностики локального окружения мостиковой группы CF_2 и подтверждения существования анион-радикалов дифторметанопроизводных фуллеренов в открытой или закрытой конфигурациях.

Результаты, представленные в Табл. 5, демонстрируют хорошее совпадение с экспериментальными данными и показывают, что моноанион-радикал $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$ (I) в конденсированной фазе при комнатной температуре существует в открытой конфигурации. Таким образом, в ходе одноэлектронного восстановления изомера I имеет место обратимая трансформация фуллеренового каркаса, приводящая к разрыву связи между атомами углерода, связанными с мостиковой группой CF_2 .

Табл. 5. Экспериментальные и теоретические ЭПР параметры для $C_{60}(CF_2)$ и $C_{70}(CF_2)$.

Анион	g-фактор	Константа СТВ (a_F) / Гс		
		Эксперимент	ТФП (PBE/QZ3P)	
			[6,6]-откр. конф	[6,6]-закр. конф.
$C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$ (I)	2.0010(2)	1.62	1.66	0.27
		1.61	1.64	0.17
$C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$ (II)	2.0026(2)	1.01	0.99	—
$C_{60}(CF_2)^{\cdot-}$	2.0017(2)	1.65	1.74	

4.2. Дифторметанопроизводные некоторых эндоэдральных металлофуллеренов

Хотя наибольшее внимание исследователей было сосредоточено на химии пустых фуллеренов, в настоящее время появляется все больше работ, посвященных синтезу различных производных эндоэдральных металлофуллеренов (ЭМФ). Третьим по синтетической доступности после фуллеренов C_{60} и C_{70} является фуллерен $Sc_3N@C_{80-I_h}$. Это наиболее распространенный представитель класса ЭМФ, содержащий кластер нитрида металла внутри фуллеренового каркаса [94]. Высокая доступность и повышенная устойчивость делают данное соединение предпочтительным объектом для экспериментального исследования электронных, химических и физических свойств эндоэдральных металлофуллеренов. Однако, по сравнению с пустыми фуллеренами, методы функционализации ЭМФ значительно менее развиты. ЭМФ вступают в реакции Дильса-Альдера [95], нуклеофильного циклопропанирования (реакция Бингеля-Хирша) [96], [2+2]-циклоприсоединения [97], [2+1] циклоприсоединения [98,99], реакции радикального присоединения [100] и некоторые другие реакции [94]

В отличие от пустых фуллеренов, где химия предопределяется строением π -системы фуллеренового каркаса, в случае ЭМФ π -система оказывается модифицирована переносом электронной плотности от эндоэдрального кластера. Поэтому можно ожидать, что химическое поведение и физико-химические свойства ЭМФ будут отличаться от пустых фуллеренов. Трансформация углеродного каркаса ЭМФ, стимулированная внедрением фрагмента CF_2 , создаст дополнительную поляризацию π -системы и эндоэдрального кластера, что приведет к изменению электронных и химических свойств соединения. В связи с этим в этой главе будут рассмотрены особенности синтеза дифторметанопроизводных и влияния экзоэдральной функционализации на свойства ЭМФ $Sc_3N@C_{80-I_h}$. Также будут рассмотрена возможность получения дифторметанопроизводных других эндоэдральных фуллеренов, отличающихся и внутренним кластером, и размером фуллеренового каркаса, $Sc_3N@C_{78-D_{3h}}$ и $Sc_nEr_{3-n}N@C_{80-I_h}$, $n=1,2$.

4.2.1. Синтез CF_2 -производных $Sc_3N@C_{78-D_{3h}}$ и $Sc_nEr_{3-n}N@C_{80-I_h}$, $n=1-3$

Для синтеза дифторметанопроизводных выбранных ЭМФ была взята методика получения дифторметанопроизводных C_{60} и C_{70} , согласно которой фуллерен кипятили с дифторхлорацетатом натрия в среде *o*-ДХБ с присутствием катализатора 18-краун-6. В Табл. 6 представлены сводные экспериментальные данные для ЭМФ.

В случае фуллерена $Sc_3N@C_{80-I_h}$ проведение реакции в течение 2 ч при 250 экв. избытке CF_2ClCO_2Na в среде *o*-ДХБ в инертной атмосфере не привело к заметной конверсии ЭМФ

согласно данным МС МАЛДИ и ВЭЖХ. Напротив, в результате реакции ЭМФ $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}\text{-}D_{3h}$ был получен единственный продукт с выходом 40% уже через 15 мин при заметно меньшем избытке дифторхлорацетата натрия (Рис. 42).

Табл. 6. Экспериментальные данные синтезов ЭМФ с $\text{CF}_2\text{ClCO}_2\text{Na}$

ЭМФ	Условия р-и	ЭМФ: $\text{CF}_2\text{ClCO}_2\text{Na}$ (мол.)	Растворитель		Время р-и	Выход, % (ВЭЖХ)	Идентификация продукта	Стабильность продукта
			Назв.	$T_{\text{кип}}$				
$\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$	CF ₂ ClCO ₂ Na, 18-CR-6 атм. Ар, кипячение	1:250	о-ДХБ	180	2 ч	–	–	–
		1:250	1,2,4-ТХБ	214	2 ч	20	ВЭЖХ; МС МАЛДИ; UV/VIS, люмин., ЯМР	стаб
1:10		о-ДХБ	180	15 мин	40	ВЭЖХ; МС МАЛДИ; UV/VIS	не стаб	
1:250		о-ДХБ	180	2 ч	–	–	–	
Смесь $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ $\text{Sc}_2\text{Er}@C_{80}$ $\text{ScEr}_2@C_{80}$		1:250	1,2,4-ТХБ	214	2 ч	–	–	–

На следующем шаге в качестве растворителя был выбран 1,2,4-ТХБ, обладающий большей температурой кипения (214°C) и сравнимой растворимостью фуллереновых производных. Раствор $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}\text{-}I_h$ в 1,2,4-ТХБ и $\text{CF}_2\text{ClCO}_2\text{Na}$ (250 экв.) кипятили в течение 2 ч в присутствии 18-краун-6 эфира в атмосфере аргона. Образование продуктов реакции было зафиксировано уже через 20 минут, а спустя 2 ч содержание единственного продукта составило 20% (Рис. 38, а). Стоит отметить, что проведение реакции в течение 4 ч и большего избытка реагента приводит не к росту целевого продукта, а к образованию минорных соединений возможного состава $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}(\text{CF}_2)\text{H}(\text{OH})$, $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}(\text{CF}_2)_2\text{H}(\text{OH})$ (Рис. 38, д).

Таким образом, показано, что $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}\text{-}D_{3h}$ проявляет большую реакционную способность, чем $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}\text{-}I_h$, в реакции дифторметилирования. Аналогично, высокая реакционная способность $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}\text{-}D_{3h}$ по сравнению с $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}\text{-}I_h$ была отмечена в реакции Бингеля, в результате которой, в случае $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}\text{-}D_{3h}$, образуются с высоким выходом продукты присоединения одной и двух малонатных групп [101]. В то же время, провести реакцию в таких же условиях с фуллереном $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}\text{-}I_h$ не удалось.

Синтез дифторметанопроизводных ЭМФ состава $\text{Sc}_n\text{Er}_{3-n}\text{N}@C_{80}\text{-}I_h$, $n=1,2$, не удалось провести ни в среде о-ДХБ, ни в 1,2,4-ТХБ. К сожалению, из-за малого количества образца не были найдены оптимальные условия для получения дифторметанопроизводных $\text{Sc}_n\text{Er}_{3-n}\text{N}@C_{80}\text{-}I_h$, $n=1,2$.

4.2.2. Идентификация $Sc_3N@C_{80}(CF_2)$

Методом препаративной ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyprep* 20 мм в.д.×25 см, толуол, 25 мл мин⁻¹) реакционная смесь, полученная в результате взаимодействия $Sc_3N@C_{80}-I_h$ с CF_2ClCO_2Na в среде 1,2,4-ТХБ, была разделена на две фракции, одна из которых содержала исходный фуллерен $Sc_3N@C_{80}-I_h$, а вторая – продукт присоединения одной группы CF_2 , $Sc_3N@C_{80}(CF_2)$ (Рис. 38, б-з).

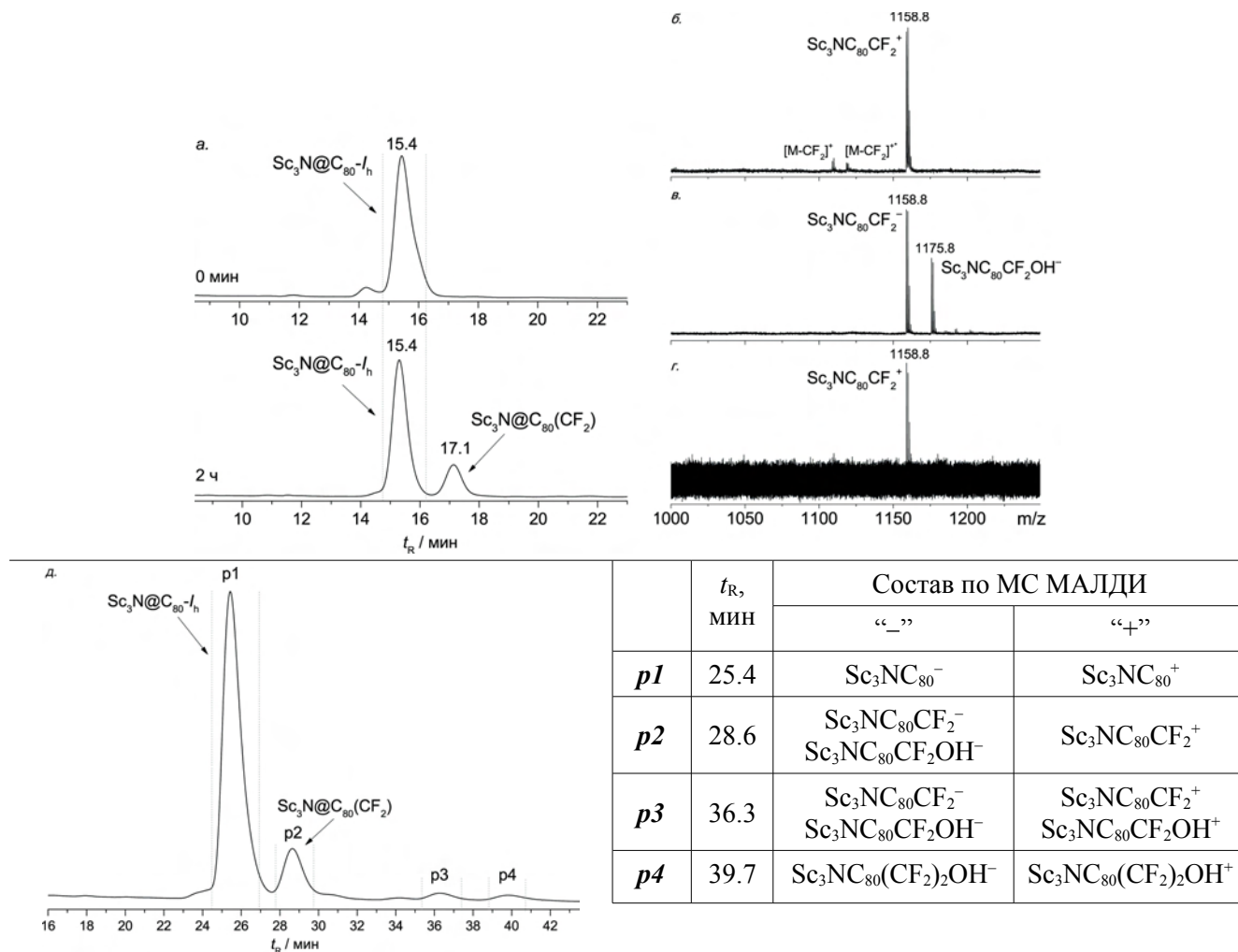


Рис. 38. Хроматограмма реакционной смеси CF_2ClCO_2Na с $Sc_3N@C_{80}-I_h$ в начале реакции и спустя 2 ч (а, *Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 2 мл мин⁻¹), 4 ч (д, *Cosmosil Buckyprep* 20 мм в.д. × 25 см, толуол, 25 мл мин⁻¹). Масс-спектры МАЛДИ отрицательных (в, матрица DCTB) и положительных ионов (б, матрица DCTB; г, матрица TPBD) фракции, содержащей продукт реакции.

В результате медленного испарения растворителя (толуол, *n*-ксилон, *o*-ДХБ, CS_2) из хроматографически очищенной фракции не удалось вырастить кристаллы и исследовать их методом РСА. В связи с этим строение нового производного $Sc_3N@C_{80}(CF_2)$ было предложено на основании экспериментальных данных спектроскопии ЯМР ¹⁹F и ¹³C и электронной спектроскопии поглощения, интерпретированных с привлечением квантово-химических расчетов.

Благодаря высокой симметрии углеродного каркаса $C_{80}-I_h$ и свободному вращению

эндоэдрального кластера в молекуле можно выделить два неэквивалентных типа связей С–С, образованных сочленением двух шестичленных циклов и сочленением пяти- и шестичленного цикла ([6,6]- и [5,6]-связи, соответственно) (Рис. 39, а). Присоединение групп CF₂ может сопровождаться как разрывом, так и сохранением связи между атомами углерода, по которым идет присоединение. Таким образом, если предположить сохранение свободного вращения эндоэдрального кластера Sc₃N, возможно образование четырех изомеров моноаддукта Sc₃N@C₈₀(CF₂).

Спектр ЯМР ¹⁹F Sc₃N@C₈₀(CF₂) содержит один синглетный сигнал при δ_F –102.1 м.д., что свидетельствует об эквивалентности атомов фтора дифторметиленовой группы (Рис. 39, б) и, как следствие, о присоединении группы CF₂ по [6,6]-связи Sc₃N@C₈₀. Спектр ЯМР ¹³C содержит 43 сигнала в области характерной для sp²-гибридизованных атомов углерода (δ_C 122–153 м.д.) из ожидаемых 44 (36×2C, 8×1C) сигналов, относящихся к атомам углерода фуллеренового каркаса (Рис. P3). К сожалению, из-за недостаточного количества полученного соединения Sc₃N@C₈₀(CF₂) не удалось зарегистрировать сигналы, относящиеся в атому углерода группы CF₂ и атомам углерода, несущим мостиковую группу CF₂.

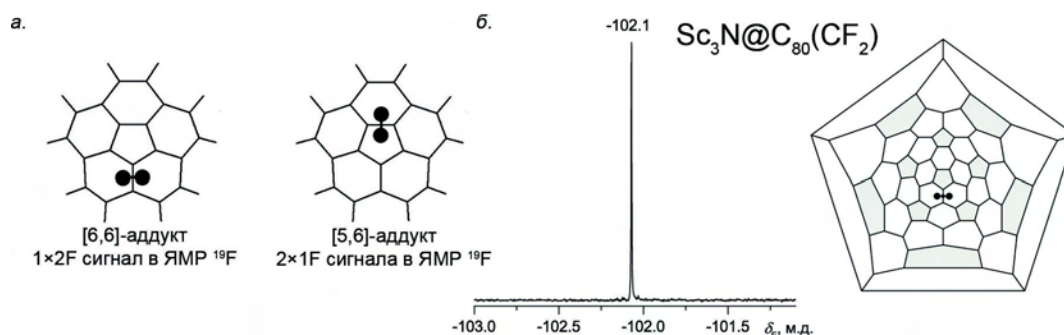


Рис. 39. Возможные продукты присоединения по [6,6]- и [5,6]-связи (а). Спектр ЯМР ¹⁹F и диаграмма Шлегеля соединения Sc₃N@C₈₀(CF₂).

Экспериментально полученное значение химического сдвига δ_F хорошо согласуется с теоретически рассчитанным (δ_F –103.4 м.д.) для [6,6]-открытого изомера Sc₃N@C₈₀(CF₂) с расстоянием между атомами углерода, несущими мостиковую группу CF₂, 2.23 Å.

Таким образом, реакция дифторхлорацетата натрия с ЭМФ Sc₃N@C₈₀-I_h приводит к образованию единственного изомера Sc₃N@C₈₀(CF₂), имеющего [6,6]-открытое строение при мостиковом фрагменте C_{карк}–CF₂–C_{карк}. Среди ранее полученных производных Sc₃N@C₈₀-I_h известны соединения, образованные путем присоединения групп как по [6,6]-связи, например, продукт реакции Бингеля [6,6]-Sc₃N@C₈₀[C(CO₂Et)₂] [96], так и по [5,6]-связи. К последним относятся N-этилпирролидинофуллерен [102,103] и продукт присоединения 6,7-диметоксиизохроман-3-она, Sc₃N@C₈₀C₁₀H₁₂O₂ [95,104].

Интересно, что конверсия фуллеренового субстрата в данной реакции, заметно ниже по

сравнению с фуллеренами C_{60} и C_{70} . Из литературных данных известно, что $Sc_3N@C_{80-I_h}$ обладает наименьшей реакционной способностью в реакциях циклоприсоединения среди ЭМФ $M_3N@C_{80-I_h}$, $M=Y, Sc, Er, Lu$, что связывают с влиянием природы кластера нитрида металла на региоселективность реакции. Так, например, $Sc_3N@C_{80-I_h}$ не вступает в классическую реакцию Бингеля, основанную на взаимодействии фуллерена с бромодиэтилмалонатом в присутствии основания, в отличие от ЭМФ $M_3N@C_{80-I_h}$, $M=Y, Er, Lu$ [102]. Интересно, что проведение такой реакции в среде растворителей *o*-ДХБ/ДМФА становится возможным [96]. Авторы статьи объясняют этот эффект с тем, что первая стадия механизма реакции Бингеля (нуклеофильное присоединение) является экзотермическим безбарьерным процессом, и энергия переходного состояния процесса внутримолекулярного замещения атома галогена сильно зависит от полярности растворителя [17]. Присутствие полярного растворителя понижает энергию переходного состояния, что может объяснить протекание реакции в среде *o*-ДХБ/ДМФА в случае $Sc_3N@C_{80-I_h}$. С другой стороны, диэтилмалонатпроизводные $Sc_3N@C_{80-I_h}$ можно получить по радикальной реакции присоединения диэтилмалоната в присутствии ацетата $Mn(III)$ как катализатора [105].

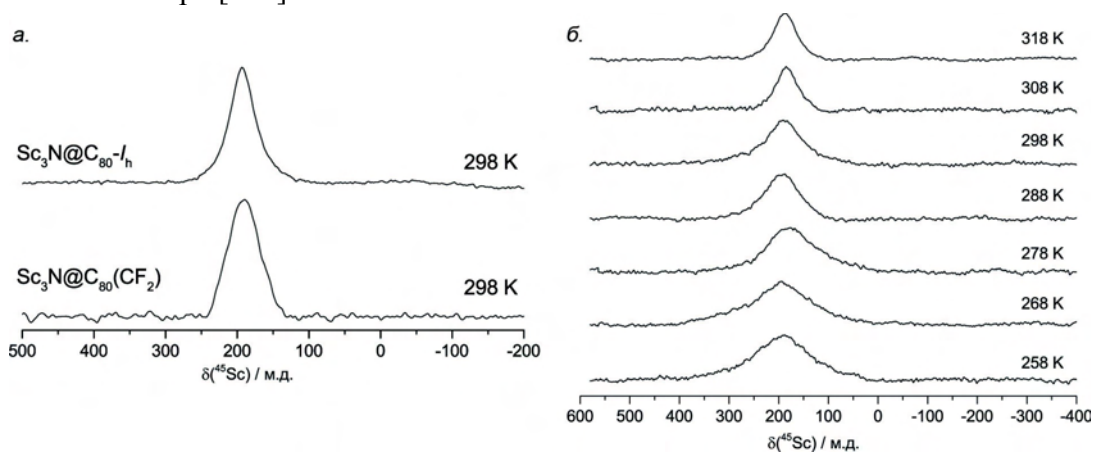


Рис. 40. Спектры ЯМР ^{45}Sc соединений $Sc_3N@C_{80-I_h}$ и $Sc_3N@C_{80}(CF_2)$ в интервале 258–318 К.

Для соединения $Sc_3N@C_{80}(CF_2)$ были также зарегистрированы спектры ЯМР ^{45}Sc в интервале температур 258–318 К (Рис. 40). Спектр ЯМР ^{45}Sc , полученный при 298 К представляет собой уширенный синглет из-за большого значения спина ядра Sc ($I_{Sc}=7/2$). Замечено уширение сигнала в спектре при уменьшении температуры с 218 до 318 К, что объясняется затрудненным вращением кластера Sc_3N внутри фуллеренового каркаса. Подобное явление является типичным для ЭМФ и было получено для других соединений, например, $Sc_2C_2@C_{82-C_{3v}}(8)$, $Sc_2C_2@C_{82-C_s}(6)$, $CeSc_2N@C_{80}$ [106]

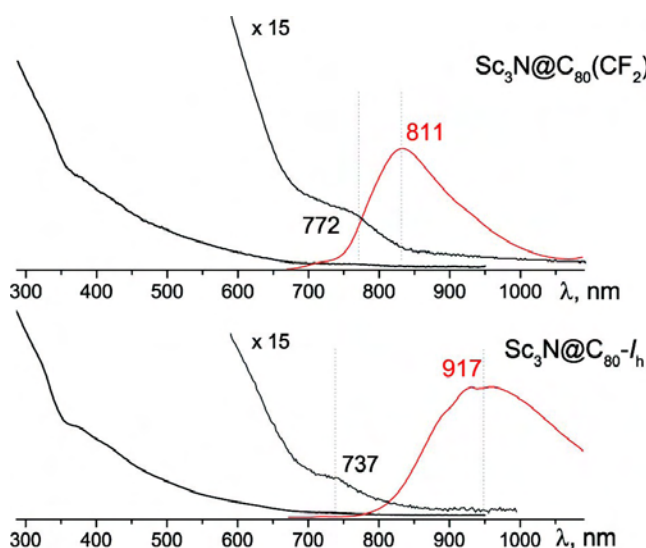


Рис. 41. Спектры поглощения в Уф- и видимом диапазоне и спектры люминесценции $Sc_3N@C_{80}-I_h$ и $Sc_3N@C_{80}(CF_2)$.

На Рис. 41 представлены спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах и спектры люминесценции соединений $Sc_3N@C_{80}-I_h$ и $Sc_3N@C_{80}(CF_2)$. Электронные спектры поглощения имеют схожую картину, за исключением сдвига полосы поглощения (737) нм для $Sc_3N@C_{80}-I_h$ в длинноволновую область (772) нм для $Sc_3N@C_{80}(CF_2)$. В спектрах люминесценции и поглощения наблюдается меньший Стоксов сдвиг в случае $Sc_3N@C_{80}(CF_2)$, чем для $Sc_3N@C_{80}-I_h$. Такая разница длин волн максимумов спектров может быть объяснена более затрудненным вращением

кластера Sc_3N в молекуле $Sc_3N@C_{80}(CF_2)$, по сравнению с $Sc_3N@C_{80}-I_h$, где кластер вращается свободно.

4.2.3. Идентификация $Sc_3N@C_{78}(CF_2)$

В результате реакции ЭМФ $Sc_3N@C_{78}-D_{3h}$ с дифторхлорацетатом натрия в *o*-ДХБ был получен единственный продукт с выходом 40% после кипячения в течение 15 мин в присутствии 18-краун-6 эфира в атмосфере аргона. Дальнейшее проведение реакции приводит к образованию сложной смеси продуктов, не поддающейся хроматографическому анализу и разделению на индивидуальные компоненты.

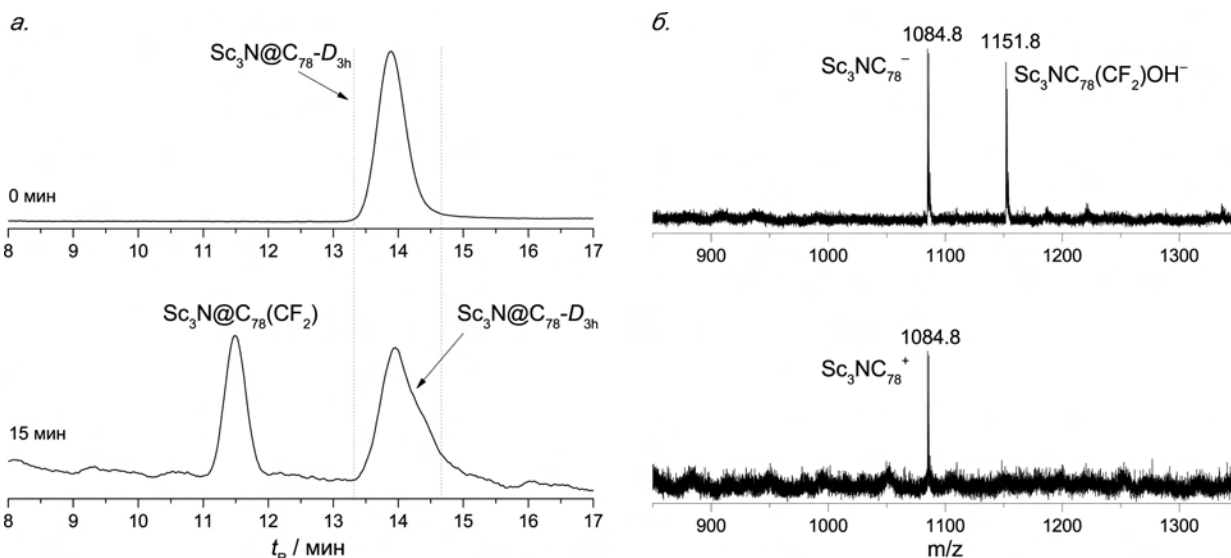


Рис. 42. Хроматограмма (*Cosmosil Вискупрег 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 2 мл мин⁻¹*) реакционной смеси фуллерена $Sc_3N@C_{78}-D_{3h}$ и CF_2ClCO_2Na в начале реакции и спустя 15 мин (а). Масс-спектры МАЛДИ отрицательных и положительных ионов соединений, содержащихся в реакционной смеси спустя 15 мин (б).

Реакционная смесь, хроматограмма которой представлена на *Рис. 42, а* была проанализирована методом МС МАЛДИ, согласно данным которого можно предположить, что единственным продуктом реакции является моноаддукт $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}(\text{CF}_2)$. Как и в случае $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}(\text{CF}_2)$, в масс-спектре МАЛДИ (*Рис. 42, б*) мы наблюдаем сигналы, относящиеся к гидроксопроизводному $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}(\text{CF}_2)\text{OH}^-$, который, вероятно, образуется в ходе пробоподготовки к масс-спектральному анализу.

Полученное соединение не удалось проанализировать методом спектроскопии ЯМР ^{19}F и ^{13}C из-за низкой стабильности образца. Однако косвенное предположение о строении соединения $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}(\text{CF}_2)$ удалось сделать на основании сравнения электронных спектров поглощения производных ЭМФ $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}-D_{3h}$. Известно, что в фуллереновом каркасе $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}-D_{3h}$ содержится 13 неэквивалентных типов связи: 7 [6,6]-связей и 6 [5,6]-связей. В работах [101] и [105] показано, что основными продуктами реакций Бингеля и Прато являются аддукты присоединения групп по связям *g* и *e* (*Рис. 43, а*).

На *Рис. 43* представлены электронный спектр поглощения соединения $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}(\text{CF}_2)$ и $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}[\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2]$, образованного путем присоединения диэтилмалонатной группы по связи *g* [101]. Поскольку число полос поглощения и их максимумы в обоих спектрах совпадают, можно предположить, что $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}(\text{CF}_2)$ является продуктом присоединения группы CF_2 также по связи *g*.

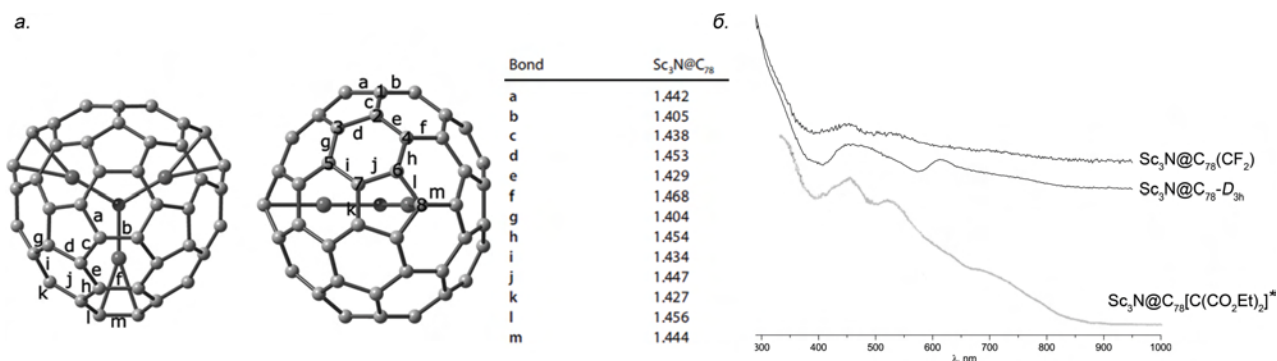


Рис. 43. Проекция молекулы $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}-D_{3h}$, неэквивалентные связи *a-m* и их длины (\AA) (*а*). Электронные спектры поглощения соединений $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}-D_{3h}$, $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}(\text{CF}_2)$ (*б*) и $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}[\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2]$ [$\cdot 10^4$] (*в*).

4.3. Мостиковые производные $C_{70}(CF_3)_8[X]$, $X=CF_2, CH_2, NBn, O$

Рассмотренный в предыдущей главе метод позволяет синтезировать производные фуллерена C_{70} , характеризующиеся принципиально разным электронным строением. Экспериментальные и теоретически полученные данные свидетельствуют о том, что изомеры $C_{70}(CF_2)$ (I) и (II) имеют [6,6]-закрытую и [6,6]-открытую конфигурации при мостиковом фрагменте $C_{карк}-CF_2-C_{карк}$. Для изомера I мы экспериментально наблюдали и теоретически объяснили обратимую трансформацию фуллеренового каркаса в ходе одноэлектронного восстановления. Перестройка сопряженной π -системы фуллерена, сопровождающая этот процесс, приводит к изменению электронных, оптических и химических свойств. Наиболее сильных изменений свойств при таких трансформациях можно достичь, если использовать вместо фуллерена его полипроизводные с заданным мотивом расположения аддендов.

В качестве такого производного был выбран синтетически относительно легкодоступный

поли(трифторметил)фуллерен $C_s-C_{70}(CF_3)_8$

[43], расположение групп CF_3 в котором приводит к активации околоэкваториальной $C-C$ связи, проявляющей двойной характер (Рис. 44, связь отмечена красным цветом).

Экспериментально установлено, что

присоединение пространственно незатрудненных аддендов идет по этой связи. Например, цианирование и хлорирование $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ приводит к селективному образованию единственного продукта $C_{70}(CF_3)_8Cl_2$ [46] и $C_{70}(CF_3)_8(CN)_2$ [48].

Расположение групп CF_3 в молекуле $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ приводит к разделению единой фуллереновой π -системы на две сопряженных π -системы из 32 и 28 sp^2 -гибридизованных атомов углерода, связанных между собой sp^2 -гибридизованными атомами углерода околоэкваториальной связи (Рис. 44). Очевидно, что присоединение аддендов к последней ведет к изоляции сопряженных π -систем друг от друга. Таким образом, управляя состоянием всего лишь двух атомов углерода, можно изменять размер сопряженной π -системы почти в два раза, связывая две π -системы по 32 и 28 атомов sp^2 -углерода в сопряженную π -систему из 60 атомов sp^2 -углерода. Такой переход приводит к сильному изменению электронного строения молекулы и проявляется в заметном изменении ее электронных свойств и оптических свойств (величин

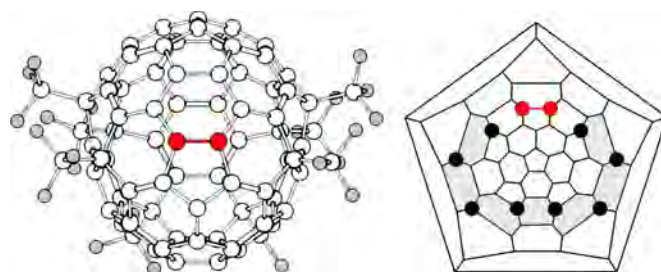


Рис. 44. Боковая проекция $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ вдоль плоскости симметрии и диаграмма Шлегеля. Позиции присоединения групп CF_3 и [5,6]-околоэкваториальная двойная $C-C$ связь отмечены черными и красными кружками, соответственно. Серым цветом отмечен экваториальный пояс гексагонов.

средства к электрону и энергии ионизации, потенциалов восстановления и окисления, энергетическому зазору между НВМО и ВЗМО, спектров поглощения и флюоресценции и т. д.).

В данном разделе представлены результаты исследования трансформации углеродного каркаса сложных полипроизводных фуллеренов в зависимости от строения мостиковой группы и зарядового состояния молекулы. Центральным объектом исследования являются производные поли(трифторметил)фуллерена $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ с введенными в углеродный каркас мостиковыми группами CF_2 , CH_2 , $NCH_2C_6H_5$ (NBn), O. Соединения синтезированы по методикам известным в литературе, а также разработанным впервые. Основное внимание уделено определению строения, в частности, для каких соединений наблюдается сохранение связи между атомами углерода, несущими группу, а для каких ее разрыв. Влияние особенностей молекулярного строения на электронное строение молекул исследовано как экспериментально с использованием методов циклической вольтамперометрии (ЦВА), электронной спектроскопии поглощения, так и с привлечением квантово-химических расчетов методом теории функционала плотности. Влияние природы мостиковой группы на возможность и направление трансформации углеродного каркаса в результате электронного переноса исследовано путем анализа сечений ППЭ молекул в нейтральном и ионизированном состояниях. На основании *in situ* спектроскопии ЭПР сделан вывод о сохранении или разрыве связи между атомами углерода, несущими мостиковую группу, а также совместно с данными квантово-химических расчетов интерпретированы структурные изменения, сопровождающие электрохимическое восстановление этих соединений.

Представленные в данной главе основные результаты могут быть найдены в следующей публикации [50] и тезисах международных и российских конференций [107,108].

4.3.1. Трифторметилфуллерены $C_{70}(CF_3)_n$, $n=2-10$: синтез и строение

В данной главе рассмотрены синтез и хроматографическое выделение поли(трифторметил)фуллеренов C_{70} , лежащие в основе получения целевого соединения $C_s-C_{70}(CF_3)_8$, а также особенности строения других производных $C_{70}(CF_3)_n$, $n=2-10$.

Для синтеза трифторметилпроизводных фуллерена C_{70} был выбран двустадийный ампульный метод, основанный на синтезе смеси соединений $C_{70}(CF_3)_n$, $n=12-20$, путем взаимодействия фуллерена C_{70} с трифторметилюдиодом с последующей реакцией переалкилирования образовавшейся смеси с C_{70} [7]. Выбор данного метода обусловлен, как простотой исполнения и низким расходом трифторметилирующего агента, так и возможностью накопления в требуемых количествах некоторых трифторметилфуллеренов, таких как $C_{11}-C_{70}(CF_3)_{10}$, $C_s-C_{70}(CF_3)_8$.

Реакция фуллерена C_{70} с трифторметилюдиодом в запаянной ампуле при $420^\circ C$ в течение 72 ч приводит к образованию смеси производных $C_{70}(CF_3)_n$, $n=12-20$, о чем свидетельствует масс-спектр МАЛДИ (Рис. 45, а). В масс-спектре МАЛДИ отрицательных ионов помимо стабильных пиков $C_{70}(CF_3)_n$ с четными и нечетными n в масс-спектрах также присутствовали и метастабильные пики, образовавшиеся в результате отрыва группы CF_3 в бесполовом пространстве. Наличие метастабильного пика, отстоящего от пика с нечетным n на определенную величину (~ 13.3 в случае $C_{70}(CF_3)_n$), указывает на то, что ионы с нечетным n являются фрагментными, образованные отрывом одной группы CF_3 [109]. Следует также отметить, что с увеличением числа присоединенных групп CF_3 имеет место относительное увеличение интенсивности фрагментных пиков в масс-спектре.

Взаимодействие полученной смеси производных $C_{70}(CF_3)_n$, $n=12-20$, с фуллереном C_{70} при $450^\circ C$ в течение 40 ч, т.н. реакция переалкилирования, приводит к перераспределению групп CF_3 между трифторметилфуллеренами $C_{70}(CF_3)_n$, $n=12-20$, и свободной сферой C_{70} . Таким образом

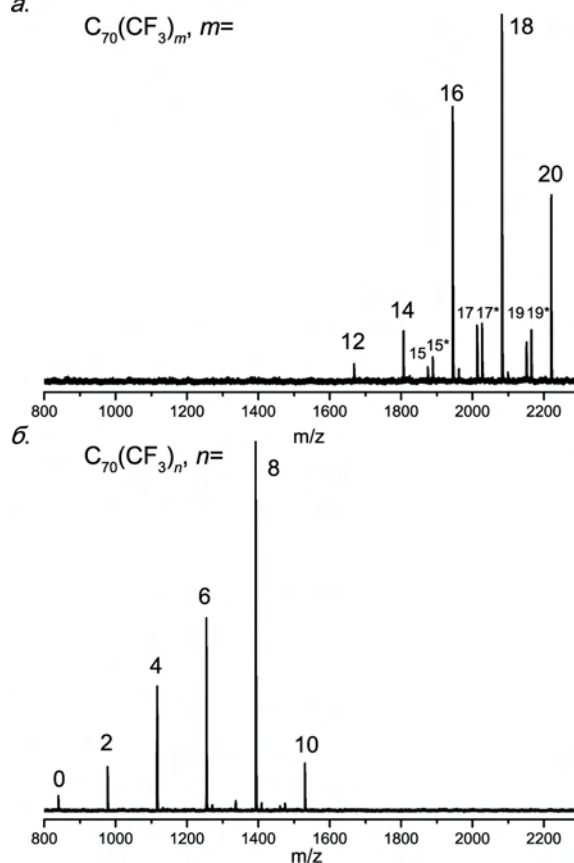


Рис. 45. Масс-спектры МАЛДИ отрицательных ионов высших (а) и низших (б) трифторметилфуллеренов.

образуются производные с меньшей степенью трифтометилирования фуллеренового каркаса $C_{70}(CF_3)_n$, $n=2-10$. Типичные масс-спектр МАЛДИ и хроматограмма полученной в таких условиях смеси представлена на *Рис. 45 (б)*, *46 (а)*. Масс-спектр МАЛДИ отрицательных ионов содержит преимущественно стабильные пики молекулярных ионов $C_{70}(CF_3)_n^-$, $n=0-10$, образование метастабильных пиков и пиков, отвечающих фрагментным ионам, не характерно для производных $C_{70}(CF_3)_n$, $n=2-10$. Соотнесением хроматографических параметров (времена удерживания при одинаковых условиях хроматографирования) и спектров поглощения в УФ- и видимом диапазоне было определено, что смесь трифторметильных производных обогащена C_s - p^7 - $C_{70}(CF_3)_8$ и C_1 - p^7 *mp*- $C_{70}(CF_3)_{10}$, а также содержит C_2 - p^7 - $C_{70}(CF_3)_8$, C_2 - p^5 - $C_{70}(CF_3)_6$, C_1 - p^3 *mp*- $C_{70}(CF_3)_6$, C_1 -*ptp*- $C_{70}(CF_3)_4$, C_1 -*p*- $C_{70}(CF_3)_2$.

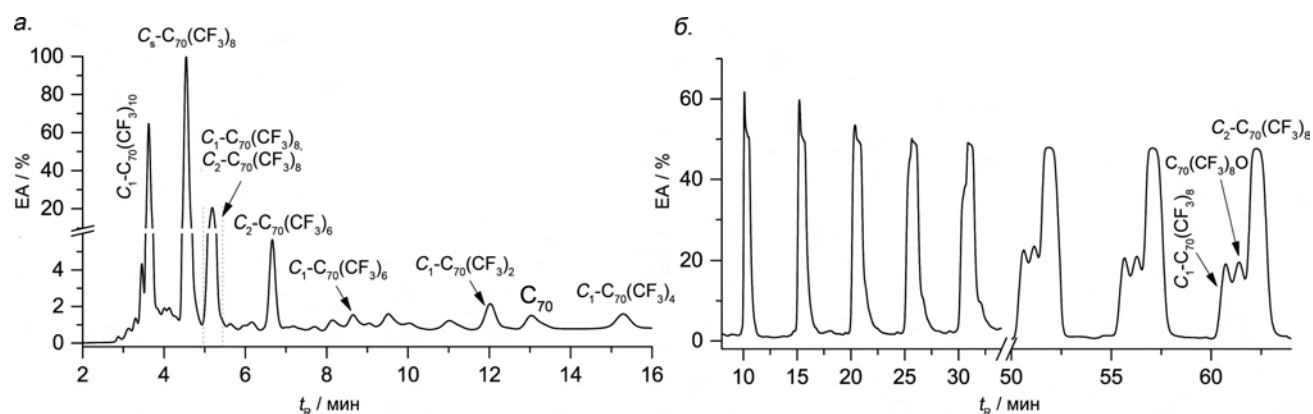


Рис. 46. Хроматограмма (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹) смеси низших трифторметилфуллеренов (а); хроматограмма рециклирования фракции, содержащей изомеры $C_{70}(CF_3)_8$ (*Cosmosil Buckyrep* 10 мм в.д. × 25 см, толуол, 4.6 мл мин⁻¹) (б).

Для получения трифторметилфуллеренов в индивидуальном виде полученная смесь производных была разделена методом полупрепаративной ВЭЖХ. Соединения C_1 - $C_{70}(CF_3)_{10}$, C_s - $C_{70}(CF_3)_8$, C_2 - $C_{70}(CF_3)_6$, C_1 - $C_{70}(CF_3)_6$, C_1 - $C_{70}(CF_3)_4$, C_1 - $C_{70}(CF_3)_2$ были выделены в одну стадию с использованием толуола в качестве элюента. Фракция, содержащая изомеры $C_{70}(CF_3)_8$, была подвергнута дополнительной хроматографической очистке при помощи ВЭЖХ, оснащенной системой рециклирования. На *Рис. 46* представлена хроматограмма разделения данной фракции. Таким образом, удалось выделить в чистом виде изомеры C_2 - $C_{70}(CF_3)_8$, C_1 - $C_{70}(CF_3)_8$ и $C_{70}(CF_3)_8O$. Стоит отметить, что из-за малого количества соединения $C_{70}(CF_3)_8O$ его строение не было установлено. Ранее было показано, что метод полупрепаративной ВЭЖХ с использованием смеси растворителей толуол-гексан 1:1 в качестве элюента позволяет выделить из данной фракции не только C_2 - $C_{70}(CF_3)_8$, C_1 - $C_{70}(CF_3)_8$, но и еще три изомера C_2 -*ptp*, *ptp*- $C_{70}(CF_3)_8$, C_1 - p^6 , *i*- $C_{70}(CF_3)_8$, C_1 - p^5 , *p*- $C_{70}(CF_3)_8$ и эпоксид C_1 - p^6 , *i*- $C_{70}(CF_3)_8O$ [110]. В данной работе эти соединения не были выделены, т.к. были отделены на начальном этапе хроматографического разделения, как компоненты, мешающие дальнейшему процессу

рециклирования.

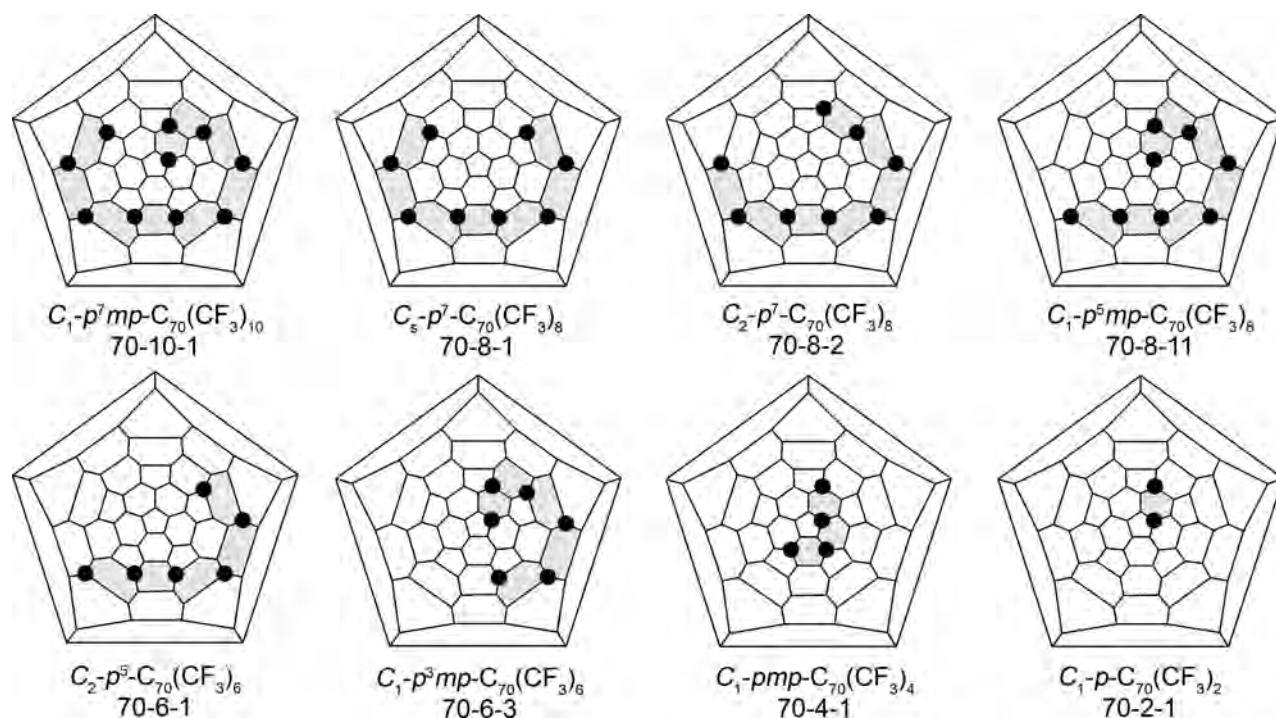


Рис. 47. Диаграммы Шлегеля трифтометилфуллеренов $C_{70}(CF_3)_n$, $n=2-10$. Аббревиатура согласно [63].

Остальные компоненты полученной смеси трифтометилфуллеренов не были получены в индивидуальном виде в силу сложности их хроматографического разделения и малого количества. Таким образом, последовательное хроматографическое разделение позволило выделить в индивидуальном виде и накопить трифтометилпроизводные $C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$, $C_5-C_{70}(CF_3)_8$, $C_2-C_{70}(CF_3)_8$, $C_1-C_{70}(CF_3)_8$, $C_2-C_{70}(CF_3)_6$, $C_1-C_{70}(CF_3)_6$, $C_1-C_{70}(CF_3)_4$, $C_1-C_{70}(CF_3)_2$ (Рис. 47).

Ряд полученных трифтометилфуллеренов $C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$ [30], $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ и $C_2-C_{70}(CF_3)_8$ [7,43,110], $C_1-C_{70}(CF_3)_6$ (70-6-3) [111], $C_{70}(CF_3)_2$ (70-2-1) [7] ранее был структурно охарактеризованы. Отметим, что строение трифтометилфуллеренов $C_1-C_{70}(CF_3)_4$ (70-4-1) [8], $C_1-C_{70}(CF_3)_8$ (70-8-11) [110] было предложено на основании анализа спектральной информации (ЯМР ^{19}F , электронная спектроскопия поглощения), интерпретированной с привлечением квантово-химических расчетов. В настоящей работе впервые удалось получить рентгеноструктурные данные для $C_{70}(CF_3)_4$, $C_{70}(CF_3)_8$, которые окончательно доказали правильность интерпретации строения указанных соединений. Кроме того, для изомера $C_{70}(CF_3)_2$ была уточнена структура, известная из литературы [7]. Во всех случаях монокристаллы пригодные для проведения РСА с использованием синхротронного излучения были получены путем сокристаллизации соединений с октаэтилпорфирином никеля(II) путем медленного испарения растворителя из толуольного раствора, содержащего чистый изомер производного фуллерена и октаэтилпорфирин никеля(II).

На сегодняшний день экспериментально обнаружено два изомера $C_{70}(CF_3)_2$ (70-2-1) и (70-2-2), хотя теоретически возможно существование 143 изомеров состава $C_{70}(CF_3)_2$ [63]. Строение изомера 70-2-1 было установлено методом РСА [7], а изомера 70-2-2 предложено только на основании спектральных данных из-за трудностей его кристаллизации и малой синтетической доступности [75,112]. Присоединение групп CF_3 в изомере 70-2-1 происходит в *пара*-позиции в полюсную область молекулы C_{70} (Рис. 47, 48). В настоящей работе были получены структурные данные для $C_{70}(CF_3)_2$ (70-2-1), по качеству превышающее известные ранее из литературы [7]. В частности, стандартная неопределенность длин углеродных связей составляет 0.005–0.008 Å, в сравнении с 0.01–0.02 Å для опубликованной структуры с $R_1/wR_2=0.127/0.273$.

Рентгеноструктурные данные $C_{70}(CF_3)_4$ (70-4-1) однозначно подтверждают предложенное ранее строение [8]. Все группы CF_3 в молекуле расположены в единой цепочке из трех смежных шестиугольников типа *пара-мета-пара* $C_6(CF_3)_2$ (Рис. 47, 48) в полюсной области молекулы. Интересно, что 70-4-1 является единственным экспериментально обнаруженным изомером $C_{70}(CF_3)_4$.

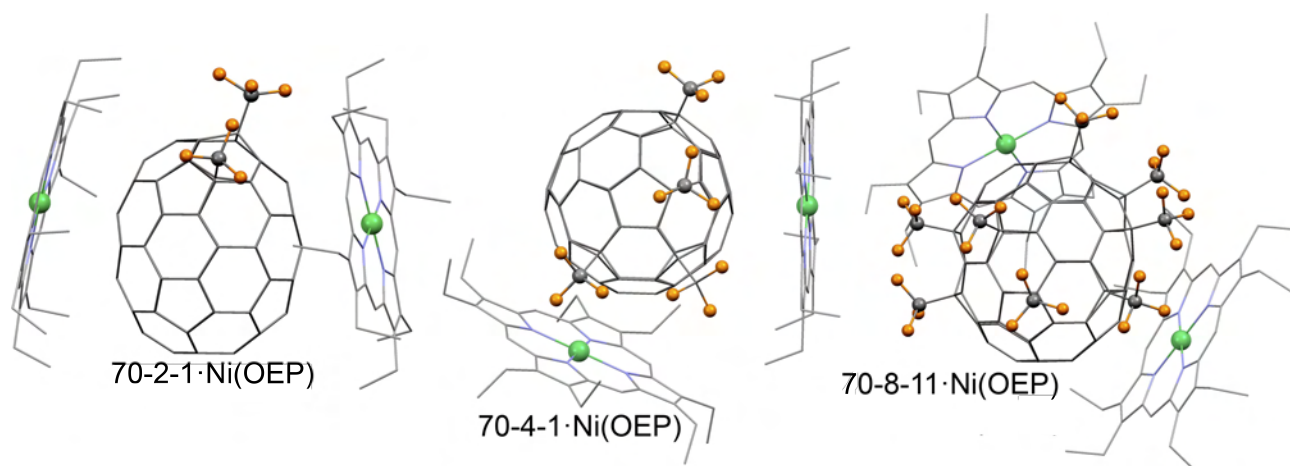


Рис. 48. Структуры $C_{70}(CF_3)_2$ (70-2-1), $C_{70}(CF_3)_4$ (70-4-1), $C_{70}(CF_3)_8$ (70-8-11) с октаэтилпорфирином Ni(II).

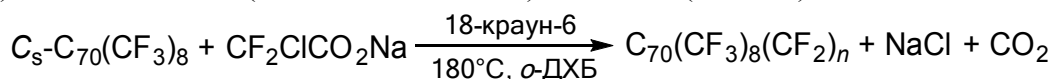
Исследование образовавшегося монокристалла для $C_1-C_{70}(CF_3)_8$ методом РСА позволило получить надежные структурные данные для этого соединения, строение которого ранее было предложено на основании спектроскопии ЯМР ^{19}F с привлечением данных квантово-химических расчетов [110]. $C_1-C_{70}(CF_3)_8$ изомер имеет асимметричный мотив расположения групп CF_3 , состоящий из пяти последовательных *пара*-, одного *мета*-, одного *пара*- $C_6(CF_3)_2$ контактов. Рентгеноструктурные данные позволили получить расстояния между ближайшими $F \cdots F$ контактами соседних терминальных групп CF_3 , составляющие 2.755(2) и 2.527(2) Å для полюсной и экваториальной пары групп CF_3 , соответственно. Данные значения играют важную роль при отнесении сигналов спектров ЯМР ^{19}F . В работе [110] было показано, чем ближе

находятся атомы фтора соседних групп CF_3 , тем большая величина КССВ наблюдается, поскольку реализуется механизм спин-спинового взаимодействия через пространство. В данном случае $C_1-C_{70}(CF_3)_8$ имеет две терминальные группы **A** и **H**, которые в спектре ЯМР ^{19}F представлены квартетными сигналами при -69.41 и -65.81 м.д. с КССВ 10.0 и 15.0 Гц, соответственно. На основании сравнения величин КССВ и расстояний $F \cdots F$ (2.80 и 2.58 Å, данные ТФП, РВЕ/ТЗЗР) терминальная группа **A** была отнесена к группе, расположенной в полюсной части молекулы, а группа **H** – к экваториальной. Полученные величины расстояний ближайших контактов $F \cdots F$ с помощью РСА подтверждают предположения о строении изомера $C_1-C_{70}(CF_3)_8$, сделанные в работе [110]. Аналогичная зависимость между значениями КССВ и взаимным расположением групп CF_3 на фуллереновом каркасе была обнаружена для соединений $C_2-p^5-C_{70}(CF_3)_6$, $C_1-p^3mp-C_{70}(CF_3)_6$, $C_1-p^7mp-C_{70}(CF_3)_{10}$.

4.3.2. Дифторметанопроизводные фуллерена $C_s-C_{70}(CF_3)_8$

4.3.2.1. Синтез и выделение дифторметанопроизводных $C_s-C_{70}(CF_3)_8$

Для синтеза дифторметанофуллеренов $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ была использована методика получения дифторметанопроизводных фуллеренов C_{60} и C_{70} . Реакция $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ с $CF_2ClCOONa$ была проведена в среде *o*-ДХБ в присутствии 18-краун-6 в качестве катализатора. Раствор $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ и $CF_2ClCOONa$ (в соотношении 1:20) кипятили ($\sim 180^\circ C$) в течение 2.5 часов:



Динамика реакции была изучена методом аналитической ВЭЖХ (Рис. 49). Образование продуктов реакции было зафиксировано уже через 30 минут. Интегрированием хроматограммы в приближении близости коэффициентов экстинкции фуллереновых соединений при $\lambda=290$ нм было определено, что содержание продуктов составляет $\sim 60\%$ спустя 2.5 часа. Дальнейшее

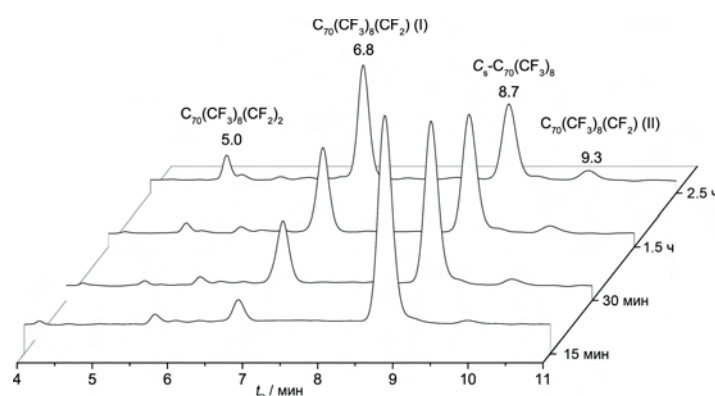


Рис. 49. Хроматограммы продуктов реакции спустя 15 мин, 30 мин, 1.5 ч, 2.5 ч после начала реакции $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ с $CF_2ClCOONa$ (Cosmosil Buckyrep, 4.6 мм в.д. \times 25 см, толуол–гексан 1:1, 1 мл мин $^{-1}$).

проведение реакции приводит не к росту целевых продуктов, а преимуществу к образованию минорных продуктов.

Согласно данным масс-спектрометрии МАЛДИ полученная реакционная смесь содержит продукты присоединения одной и двух групп CF_2 к исходному фуллерену $C_s-C_{70}(CF_3)_8$, а также продукты окисления/гидратации моноаддукта $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$, о чем свидетельствовало присутствие в масс-спектре отрицательных

ионов $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)^-$, $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)_2^-$, $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H(OH)^-$ и $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)(OH)_2^-$ (Рис. 50, б).

Методом полупрепаративной ВЭЖХ (толуол–гексан 6:4, 4.6 мл мин $^{-1}$) было выделено 6 фракций **p1–p6**, среди которых фракции **p3** и **p5** содержат изомеры моноаддукта состава $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (далее обозначаются как изомеры **I** и **II**), а фракция **p2** – бисаддукт состава $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)_2$ в качестве доминирующих компонентов. В качестве минорных компонентов во фракции **p4** присутствует непрореагировавший $C_s-C_{70}(CF_3)_8$, а во фракциях **p1** и **p6** – соединения состава $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)_{2-3}$ и $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H(OH)$, соответственно.

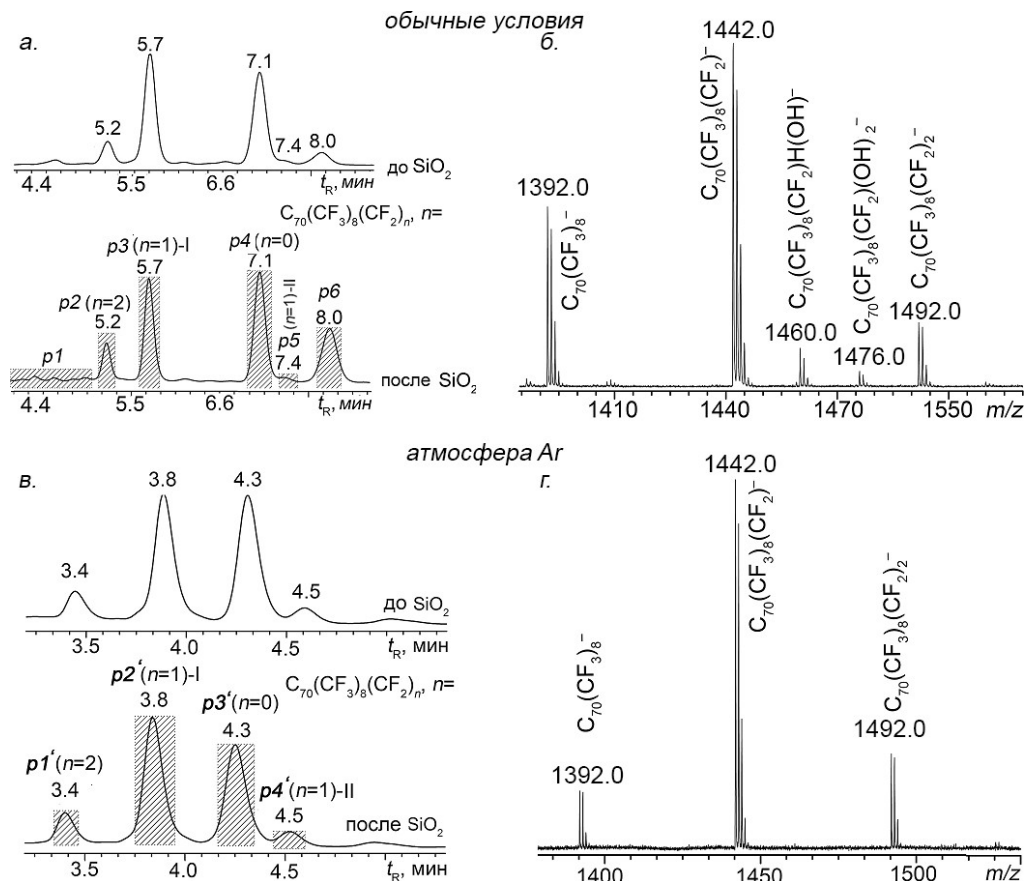


Рис. 50. Хроматограммы реакционной смеси до и после пропускания через силикагель (а) (*Cosmosil Вискурпер* 4.6 мм в.д.×25 см, толуол–гексан 6:4, 1 мл мин⁻¹) и (в) (толуол, 1 мл мин⁻¹). Масс-спектры МАЛДИ отрицательных ионов реакционной смеси (после пропускания через силикагель) (б, г)

При сравнении хроматограмм реакционной смеси до и после пропускания через силикагель (Рис. 50, а) было отмечено увеличение содержания соединения $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H(OH)$, элюирующего со временем удерживания 8.0 мин (фракция **p6**). Было предположено, что это связано с гидратацией $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ вследствие присутствия следов воды в растворителе и силикагеле.

Табл. 7. Времена удерживания **p1–6** и **p1'–4'** (*Cosmosil Вискурпер* 4.6 мм в.д.×25 см, 1 мл мин⁻¹), содержание компонентов, состав фракций по данным МС МАЛДИ.

Фракция		t_R , мин		Содержание, %		Состав фракции
на воздухе	в атм. Ar	толуол	толуол–гексан, 6:4	на воздухе	в атм. Ar	
p1	–	–	3.5–5.2	3	–	$C_{70}(CF_3)_8(CF_2)_{2-3}$
p2	p1'	3.6	5.2	7.4	17.6	$C_{70}(CF_3)_8(CF_2)_2$
p3	p2'	3.8	5.6	30	54.2	$C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (I)
p4	p3'	4.3	7.1	35	22.3	$C_s-C_{70}(CF_3)_8$
p5	p4'	4.5	7.4	3	4.9	$C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (II)
p6	–	5.0	8.0	22	–	$C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H(OH)$

Для того, чтобы избежать образования продуктов окисления/гидратации

дифторметанопроизводных C_5 - $C_{70}(CF_3)_8$, эксперимент повторно был проведен в атмосфере аргона с использованием сухих растворителей и заранее прокаленного силикагеля. В результате реакции C_5 - $C_{70}(CF_3)_8$ с $CF_2ClCOONa$ были получены два изомера моноаддукта $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (**I**, **II**) ($p2'$, $p4'$) и бисаддукт состава $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)_2$ ($p1'$) (Рис. 50, в). Образование продуктов гидратации и окисления моно- и бисаддуктов в процессе эксперимента зафиксировано не было (Рис. 50, з) (Табл. 7).

На Рис. 51 представлены масс-спектры МАЛДИ и хроматограммы фракций, содержащих индивидуальные соединения $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (**I**, **II**), из которых методом медленного испарения растворителя были получены монокристаллы, пригодные для проведения РСА.

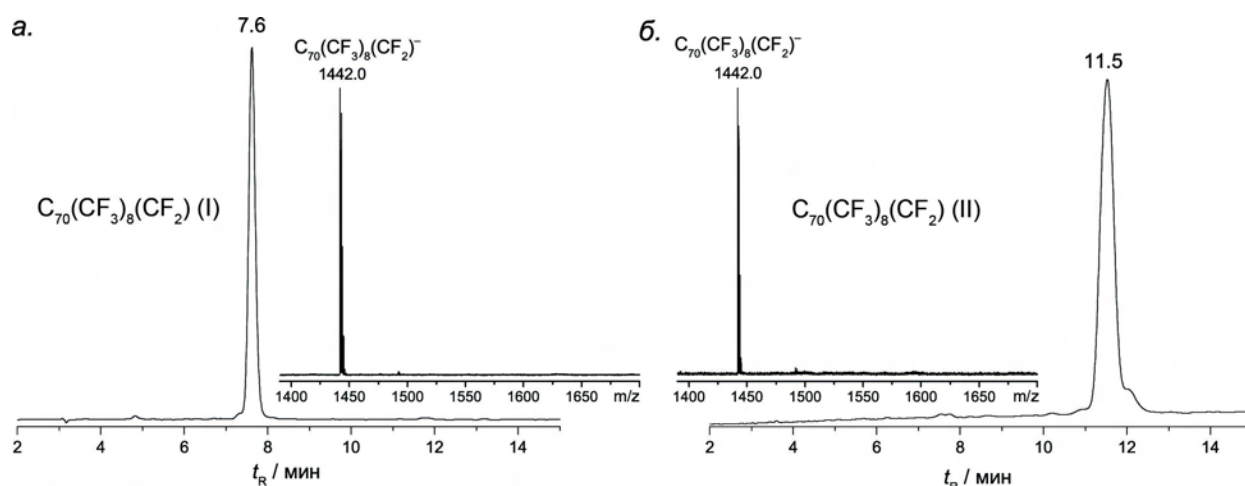


Рис. 51. Хроматограммы (Cosmosil Вискупрег 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол–гексан, 1:1, 1 мл мин⁻¹) и масс-спектры МАЛДИ отрицательных ионов фракций $p3$ (а) и $p5$ (б).

4.3.2.2. Экспериментальное определение строения дифторметанопроизводных $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$

В результате медленного испарения растворителя на воздухе из хроматографически очищенных фракций были получены монокристаллы моноаддуктов $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (**I**, **II**), подходящие для проведения РСА с использованием синхротронного излучения. Кристаллизация соединения $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (**I**) была затруднена побочно протекающими процессами гидратации и окисления. В результате нескольких попыток кристаллизации $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (**I**) были получены монокристаллы продуктов его гидратации/окисления: $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H(OH)$ и $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)(OH)_2$. Было доказано, что образование данных соединений происходит именно на стадии кристаллизации, поскольку чистота исходного $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (**I**) была подтверждена методами масс-спектрометрии МАЛДИ и спектроскопии ЯМР на ядрах ^{19}F . Получить монокристаллы соединения **I** удалось при кристаллизации его насыщенного толуольного раствора в ампуле в инертной атмосфере при медленном охлаждении.

Согласно данным РСА доминирующий моноаддукт $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (**I**) является продуктом присоединения группы CF_2 по [5,6]-связи **d** с образованием околэкваториального пояса из

фторсодержащих групп (Рис. 52, а). Расстояние между атомами углерода, несущими группу CF_2 , составляет $2.099(4) \text{ \AA}$, что свидетельствует об отсутствии связи между ними.

Рентгеноструктурный анализ минорного моноаддукта $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)$ (II) показал, что группа CF_2 присоединяется по приполюсной [6,6]-связи b' , причем расстояние между атомами углерода, связывающими дифторметиленовый фрагмент, составляет $1.774(8) \text{ \AA}$ (Рис. 52, б).

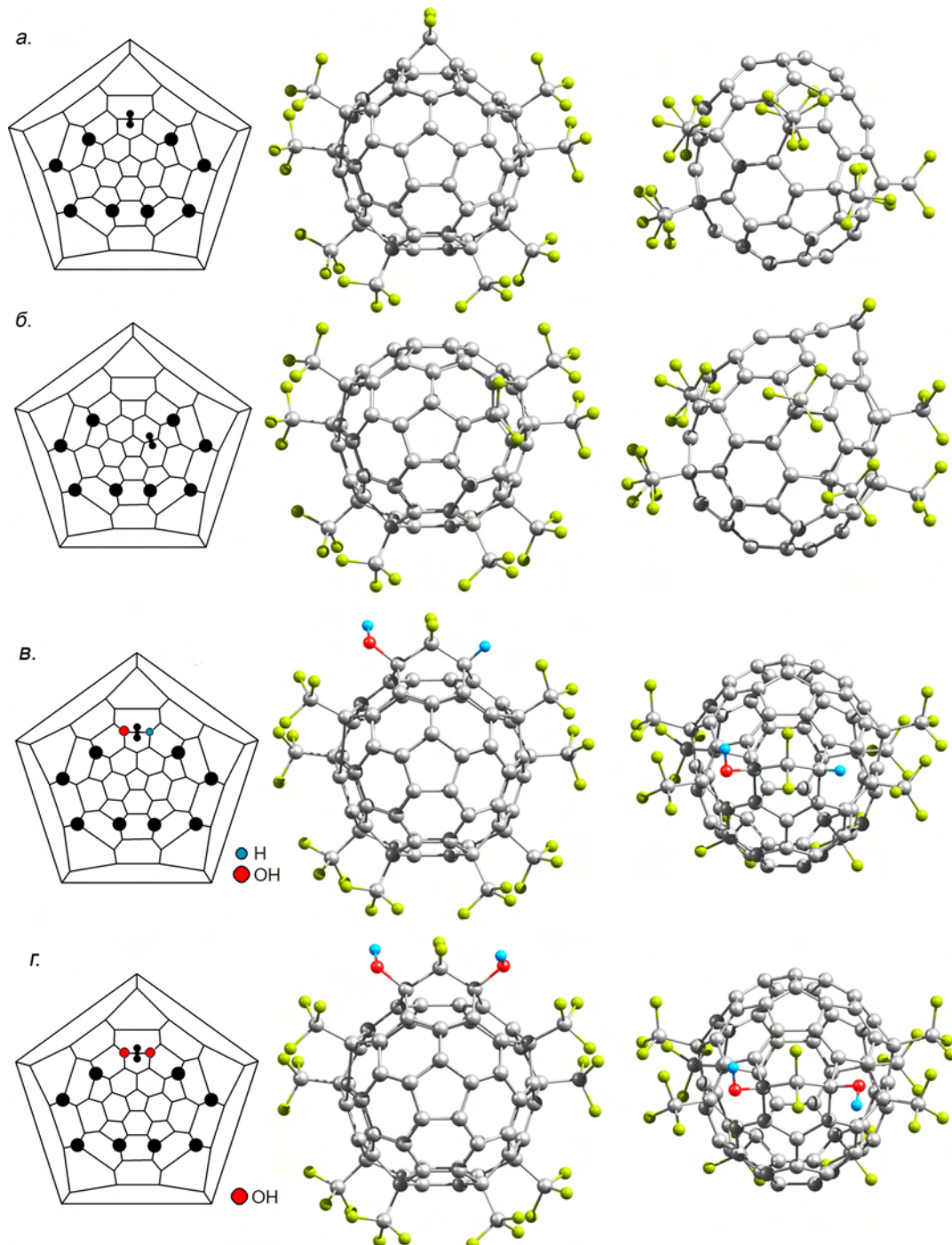


Рис. 52. Структуры $\text{C}_5\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)$ (I), $\text{C}_1\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)$ (II), $\text{C}_{70}(\text{CF}_8)(\text{CF}_2)\text{H}(\text{OH})$ (v) и $\text{C}_{70}(\text{CF}_8)(\text{CF}_2)(\text{OH})_2$ (z).

В случае $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)\text{H}(\text{OH})$, согласно данным РСА присоединение атома Н и группы ОН в процессе гидратации моноаддукта $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)$ (I) идет по активированным атомам [5,6]-связи

d (Рис. 52, в), связанным с мостиковой группой CF₂. В результате *sp*³-гибридизации атомов углерода в основании дифторметилового фрагмента соединения C₇₀(CF₃)₈(CF₂)H(OH) расстояние между ними увеличивается до 2.569(5) Å. Структурные данные для C₇₀(CF₃)₈(CF₂)(OH)₂ показали, что присоединение двух групп OH к моноаддукту C₇₀(CF₃)₈(CF₂) (**I**) также идет по атомам углерода, несущим группу CF₂ (Рис. 52, г). Расстояние между соседними атомами углерода в основании дифторметилового фрагмента увеличено до 2.617(1) Å.

Образование монокристаллов C₇₀(CF₃)₈(CF₂)H(OH) и C₇₀(CF₃)₈(CF₂)(OH)₂ вместо ожидаемых кристаллов моноаддукта C₇₀(CF₃)₈(CF₂) (**I**) можно связать с его повышенной реакционной способностью по отношению к O₂ и H₂O воздуха и/или растворителя. В связи с этим был проведен эксперимент, позволяющий выявить причины происхождения соединений C₇₀(CF₃)₈(CF₂)H(OH) и C₇₀(CF₃)₈(CF₂)(OH)₂. Для этого раствор моноаддукта C₇₀(CF₃)₈(CF₂) (**I**) в толуоле был поделен на две части, к которым было добавлено небольшое количество ТГФ с

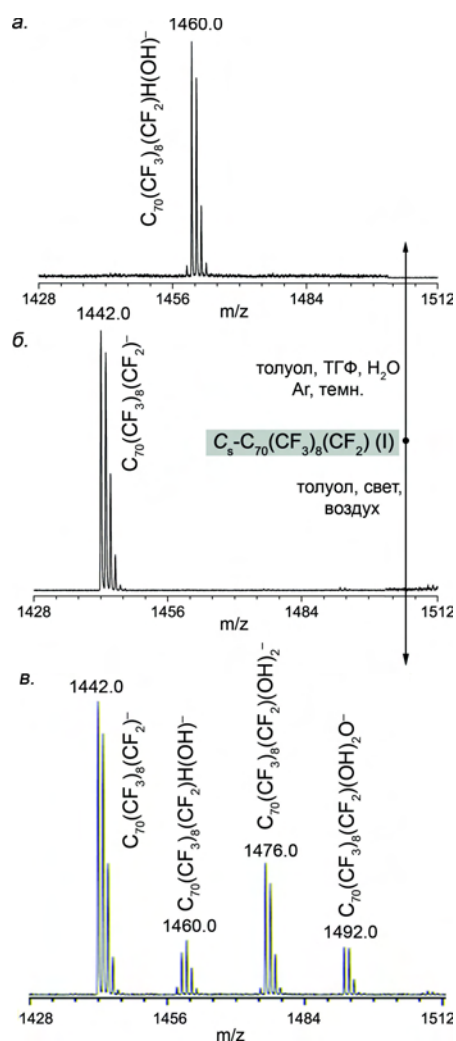


Рис. 53. Масс-спектры МАЛДИ отрицательных ионов растворов исходного C₇₀(CF₃)₈(CF₂) (**I**) (б), образцов **A** (а) и **B** (в).

H₂O. Первая часть (**A**) была выдержана в течение 3 дней в инертной атмосфере аргона в темноте. Вторая часть (**B**) была выдержана в течение 3 дней в атмосфере воздуха при комнатной температуре на свету. Спустя три дня оба раствора были проанализированы методами МС МАЛДИ и ВЭЖХ (Рис. 53).

Хроматографический анализ образца **A** показал, что в результате выдерживания раствора C₇₀(CF₃)₈(CF₂) (**I**) в присутствии воды в инертной атмосфере происходит его полная гидратация, что подтверждается данными МС МАЛДИ. В масс-спектре образца **A** присутствует единственный пик, отвечающий иону C₇₀(CF₃)₈(CF₂)H(OH)⁻ (Рис. 53, а). Согласно данным МС МАЛДИ образца **B** (Рис. 53, в) произошла не только гидратация исходного соединения C₇₀(CF₃)₈(CF₂) **I** с образованием C₇₀(CF₃)₈(CF₂)H(OH), но и дальнейшее окисление до C₇₀(CF₃)₈(CF₂)(OH)₂. Было предложено, что сначала протекает образование C₇₀(CF₃)₈(CF₂)H(OH), а затем на свету в присутствии молекулярного кислорода идет его дальнейшее окисление.

Для полученных соединений C₇₀(CF₃)₈(CF₂) (**I**), (**II**) были зарегистрированы спектры ЯМР ¹⁹F, а также спектр ЯМР ¹³C

для $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (I). В спектре ЯМР ^{19}F $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (I) (Рис. 54, б) в области типичной для групп CF_3 присутствует четыре сигнала равной интегральной интенсивности в интервале δ_F от -61 до -67 м.д., что свидетельствует о наличии в молекуле C_s -симметрии. Квартетный сигнал при $\delta_F -66.4$ м.д. отвечает двум эквивалентным терминальным группам CF_3 (А). Неэквивалентные атомы фтора группы CF_2 , расположенные над пятиугольным (F_p) и шестиугольным (F_h) циклами углеродного каркаса, представлены в спектре двумя дублетными сигналами при $\delta_F -123.0$ и -127.2 м.д. с $^2J_{FF}=187.3$ Гц, соответственно. Такое отнесение сигналов подтверждается квантово-химическими расчетами химических сдвигов соответствующих атомов фтора: -118 и -124 м.д. для F_p и F_h .

Спектр ЯМР ^{13}C (Рис. 54, а) содержит четыре сигнала типа квартет, отвечающих атомам углерода групп CF_3 (δ_C 123–124 м.д.), а также слабый сигнал при δ_C 61–62 м.д., относящийся к четвертичным атомам углерода каркаса, связанным с группами CF_3 . Спектр содержит 30 сигналов в области, характерной для sp^2 -гибридизованных атомов углерода (δ_C 114–159 м.д.). Эквивалентные атомы углерода фуллеренового каркаса, связанные с группой CF_2 , представлены в спектре двумя дублетными сигналами при δ_C 96.8 м.д. ($^2J_{CF}$ 42 и 28 Гц). Сигнал атома углерода группы CF_2 находится в области δ_C 116.8 м.д., типичной для групп CF_2 диформетанопроизводных фуллеренов (δ_C 102–111 м.д.). Наблюдаемые значения химических сдвигов и КССВ атомов углерода, несущих группу CF_2 , близки с известными для [6,6]-открытых $C_{60}(CF_2)$ и $C_{70}(CF_2)$ (II) (δ_C 98–107 м.д., $^2J_{CF}$ 33–39 Гц), а не с [6,6]-закрытому $C_{70}(CF_2)$ (I) (δ_C 69.4 м.д., $^2J_{CF}$ 23 Гц).

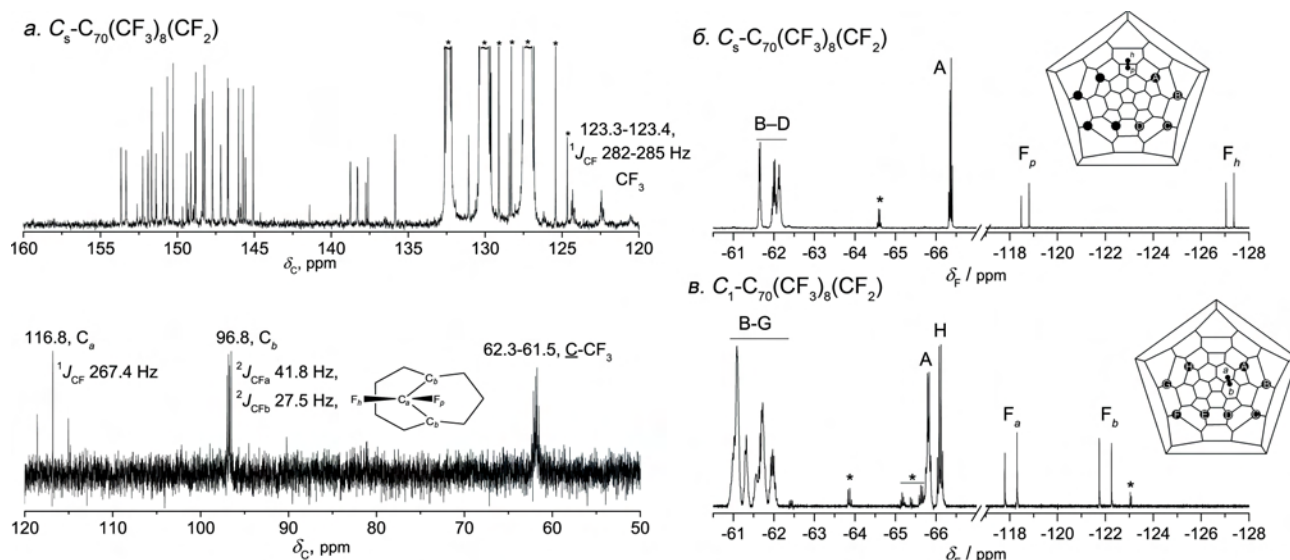


Рис. 54. Спектр ЯМР ^{13}C (а), ^{19}F (б) и диаграмма Шлегеля $C_5-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$. Спектр ЯМР ^{19}F и диаграмма Шлегеля $C_1-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (в). Звездочками в спектрах обозначены сигналы примесных соединений.

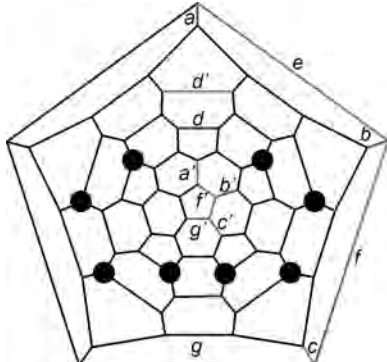
В спектре ЯМР на ядрах ^{19}F соединения $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (II) присутствуют шесть сигналов в

области δ_F от -60 до -67 м.д., отвечающие восьми группам CF_3 на фуллереновом каркасе (Рис. 54, в), что говорит об асимметричности молекулы. Квартетный сигнал при $\delta_F -65.8$ м.д. соответствует терминальной группе CF_3 (А), расположенной в непосредственной близости от группы CF_2 , а квартетный сигнал при $\delta_F -66.1$ м.д. отвечает второй терминальной группе CF_3 (Н). Группа CF_2 в спектре представлена двумя дублетными сигналами $\delta_F -118.0$ и -122.0 м.д. ($^2J_{FF}=193.2$ Гц).

4.3.2.3. Теоретические аспекты образования дифторметанопроизводных $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$

В результате изучения особенностей синтеза дифторметанопроизводных фуллерена $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ показано, что взаимодействие $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ с $CF_2ClCOONa$ протекает с высокой региоселективностью и приводит к преимущественному образованию изомера $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (I) с присоединением группы CF_2 в экваториальную область. Также было зафиксировано образование малых количеств изомера $C_1-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (II) с присоединением группы CF_2 в полюсную область. Для выявления причин наблюдаемой региоселективности в исследуемой реакции были проведены теоретические расчеты относительных энергий образования всех возможных изомеров продуктов моноприсоединения группы CF_2 к $C_s-C_{70}(CF_3)_8$, а также гипотетических анионных интермедиатов $[C_{70}(CF_3)_8(CF_2Cl)]^-$, образованных в результате присоединения аниона $[CF_2Cl]^-$ к sp^2 -гибридизованным атомам углерода фуллеренового каркаса. Анионные интермедиаты были рассмотрены из соображений, что процесс образования дифторметанопроизводных фуллерена $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ теоретически может протекать как по карбеновому механизму, так и по механизму нуклеофильного циклоприсоединения [17,113]. Для анионных интермедиатов было рассмотрено несколько возможных конформаций и выбраны наиболее энергетически предпочтительные.

Табл. 8. Относительные энергии образования возможных изомеров моноаддуктов $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (ΔE^{prod}) и соответствующих интермедиатов $[C_{70}(CF_3)_8(CF_2Cl)]^-$ (ΔE^{int}) (ТФП, РВЕ/ТЗ2Р). Диаграмма Шлегеля (буквами обозначены возможные места присоединения группы CF_2).

Моноаддукт по связи	ΔE^{prod} , кДж моль $^{-1}$	ΔE^{int} , кДж моль $^{-1}$	
<i>d</i>	0	5	
<i>b</i>	26	26	
<i>a</i>	30	12	
<i>a'-g'</i>	5-31	35-80	
<i>b'</i>	31	0	

В Табл. 8 представлены результаты квантово-химических расчетов методом теории функционала плотности для возможных моноаддуктов $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$, относительные энергии

образования которых лежат в интервале до 30 кДж моль⁻¹, и для соответствующих интермедиатов [C₇₀(CF₃)₈(CF₂Cl)]⁻. Наиболее энергетически предпочтительным изомером является продукт присоединения группы CF₂ по околоэкваториальной [5,6]-связи *d*. Анализ относительных энергий образования интермедиатов [C₇₀(CF₃)₈(CF₂Cl)]⁻ выявил два энергетически предпочтительных интермедиата, являющихся изоэнергетическими, в которых присоединение аниона [CF₂Cl]⁻ происходит по атомам углерода, образующим связи *b'* и *d*. Остальные изомеры интермедиатов имеют относительные энергии образования 12 кДж моль⁻¹ и выше.

В предположении, что исследуемая реакция может протекать через присоединение карбена :CF₂, также были исследованы переходные состояния для систем [C₇₀(CF₃)₈...:CF₂], в которых присоединение карбена идет по связям *d*, *b'* и *a* с образованием наиболее энергетически выгодных продуктов. Построенные сечения поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции представлены на Рис. 55.

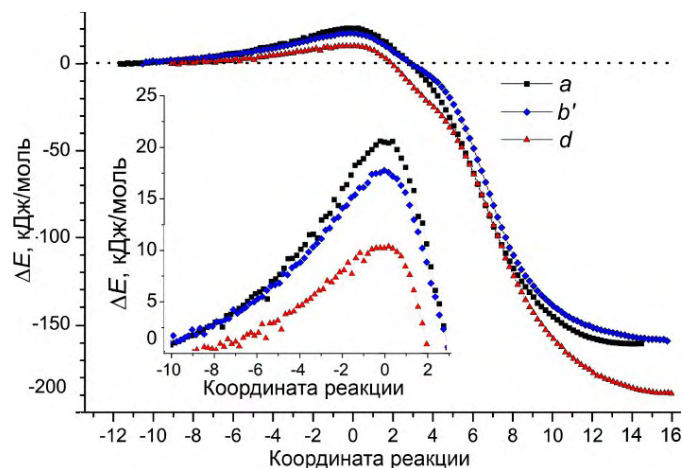


Рис. 55. Сечение ППЭ вдоль координаты реакции C₅-C₇₀(CF₃)₈...:CF₂.

Из полученных данных следует, что наименьший активационный барьер наблюдается для экваториального [5,6]-изомера по связи *d*, который согласно экспериментальным данным образуется в реакционной смеси в наибольшем количестве. Активационные барьеры присоединения по связям *b'* и *a* находятся выше по энергии на 8 и 10 кДж моль⁻¹. Таким образом данные квантово-химических расчетов показывают, что предпочтительным путем присоединения группы CF₂ как по карбеновому механизму, так и по механизму нуклеофильного присоединения с последующим замещением, является образование аддукта по [5,6]-околоэкваториальной связи.

Таким образом, реакция дифторхлорацетата натрия с фуллереном C₅-C₇₀(CF₃)₈ идет с высокой региоселективностью и приводит к [5,6]-аддукту C₅-C₇₀(CF₃)₈(CF₂), являющемся представителем класса открытых фуллероидов, наравне с C₆₀(CF₂) и C₇₀(CF₂) (II) (r_{C-C} = 1.98–2.09 Å). Образование открытой конфигурации при мостиковом фрагмента C_{карк}-CF₂-C_{карк} сохраняет сопряженную π-систему фуллерена из 62 атомов sp²-углерода. Влияние последнего, а также роль группы CF₂ на электронные и оптические группы будет рассмотрено в следующих главах.

4.3.3. Метанофуллерены $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$

4.3.3.1. Синтез, идентификация и строение изомеров $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$

Для синтеза метанопроизводных фуллерена $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ взята известная в литературе методика синтеза CH_2 -производных C_{60} и C_{70} , согласно которой реакцию проводили путем взаимодействия фуллерена с диазометаном в толуоле при $0\text{ }^\circ\text{C}$ с последующим термолизом или фотолизом реакционной смеси [6,11,21].

Для реакции с фуллереном $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ диазометан был получен действием водного раствора щелочи на *N*-нитрозо-*N*-метилмочевину в толуоле при $0\text{ }^\circ\text{C}$. Реакция фуллерена $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ с диазометаном легко протекает при $0\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием пиразолинового соединения $C_{70}(CF_3)_8(CH_2N_2)$. Реакционную смесь с содержанием $C_{70}(CF_3)_8(CH_2N_2)$ 50 % быстро подвергали нагреву до $100\text{ }^\circ\text{C}$, в результате чего термически лабильный интермедиат $C_{70}(CF_3)_8(CH_2N_2)$ разлагается с выделением молекулярного азота и образованием метанопроизводного $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (Рис. 56 а, б). Состав полученного соединения был подтвержден методами масс-спектрометрии МАЛДИ и ФИАД. Помимо доминирующего соединения $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ из смеси также были выделены продукты реакции $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)_2$, однако из-за малого содержания в смеси не были охарактеризованы. Малая стабильность $C_{70}(CF_3)_8(CH_2N_2)$ при комнатной температуре не позволила охарактеризовать данное соединение. Предположение о составе данного интермедиата было сделано на основании данных статьи [21], авторам которой удалось выделить в индивидуальном виде $C_{60}(CH_2N_2)$ и охарактеризовать методами ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , масс-спектрометрии ББА и ТГ.

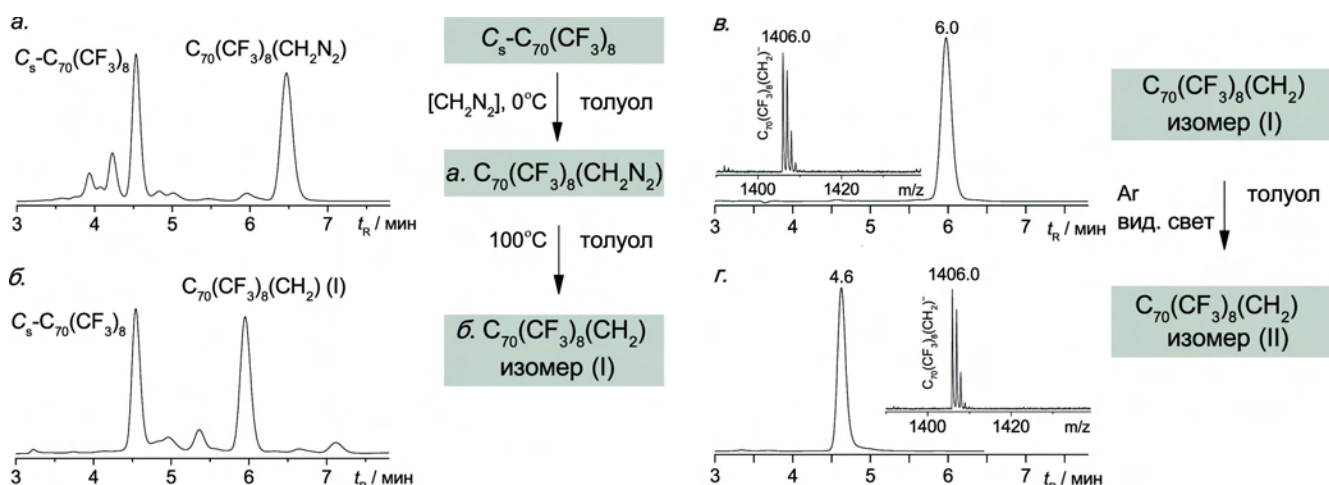


Рис. 56. Хроматограммы реакционных смесей $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ с диазометаном до (а) и после нагрева (б). Хроматограммы и масс-спектры отрицательных ионов изомера $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ до облучения видимым светом (в) и после (г).

В ходе эксперимента было замечено, что выдерживание раствора изомера $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (I) в условиях облучения дневным светом (инертная атмосфера, 4–6 дней) ведет к количественному

его превращению в другой изомер $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (**II**), характеризующийся другим временем удерживания при ВЭЖХ анализе (*Рис. 56, в, г*) (далее изомеры будут отмечены как **I** и **II**). Примечательно, что облучение видимым светом, также как и термолиз родственных соединений [5,6]-открытого и [6,6]-закрытого изомеров $C_{60}(CH_2)$ не приводит к их взаимопревращению [6, 117,54]. Однако в литературе известно много примеров изомеризационных превращений [5,6]-открытых замещенных гомопроизводных фуллера $C_{60}CR^1R^2$ в [6,6]-закрытые в результате термолиза [55], фотолиза [56] или электролиза [57]

Для изомера $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (**II**) были получены монокристаллы путем кристаллизации его насыщенного толуольного раствора в ампуле в инертной атмосфере при медленном охлаждении. Согласно структурным данным изомер **II** является продуктом присоединения группы CH_2 по околоэкваториальной [5,6]-связи. Циклопропанирование [5,6]-связи $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ приводит к ее удлинению с 1.418(6) до 1.683(8) Å, с чем хорошо согласуется теоретически предсказанная величина 1.69 Å (ТФП, РВЕ/TZ2Р). Структура $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (**II**) представлена на *Рис. 57*, на котором также показано структурные фрагменты родственных производных [5,6]-открытого $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ и [5,6]-закрытого $C_s-C_{70}(CF_3)_8C(p-MeOPh)_2$ ($C_{70}(CF_3)_8DPM$), в которых расстояния между атомами углерода, связанными с мостиковой группой равны 2.099(4) и 1.649(4) Å, соответственно.

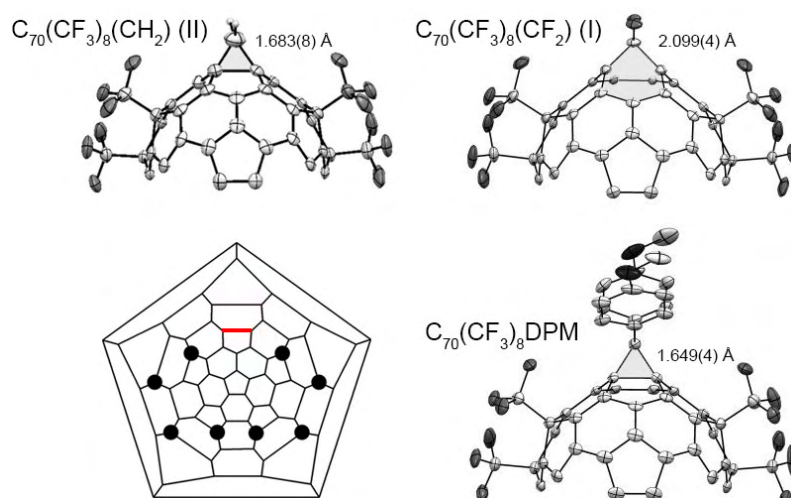


Рис. 57. Фрагменты структур $C_s-C_{70}(CF_3)_8CR_2$, $R = F, H, (p-MeOPh)$ (данные РСА). Диаграмма Шлегеля (черными кружками и красной линией отмечены группы CF_3 и околоэкваториальная [5,6]-связь).

Кристаллизацию изомера $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (**I**) проводили аналогичным образом, но в условиях темноты, чтобы избежать изомеризационные процессы. Поскольку все попытки оказались неудачными и не привели к получению пригодного кристаллического материала, строение изомера **I** было предложено на основании спектров ЯМР 1H , ^{13}C и ^{19}F и отнесения сигналов с использованием данных квантово-химического моделирования методом ТФП. Рассмотрим спектры ЯМР 1H , ^{19}F , 1H - ^{13}C НМВС обоих изомеров $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$.

Спектры ЯМР ^1H изомеров $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2)$ содержат два дублетных сигнала при δ_{H} 2.7 (H_a) ($^2J_{\text{HH}}=11.2$ Гц) и 5.5 (H_b) м.д. ($^2J_{\text{HH}}=11.0$ Гц) для изомера **I** и 2.2 (H_p) ($^2J_{\text{HH}}=6.9$ Гц) и 4.8 м.д. (H_h) ($^2J_{\text{HH}}=6.8$ Гц) для изомера **II** (Рис. 58, а, в). Наличие двух дублетных сигналов в спектрах говорит о неэквивалентности водородных атомов в группе CH_2 . Наблюдаемые значения химических сдвигов в области δ_{H} 2.5–5.5 м.д. являются характерными для известных из литературы [5,6]-открытых и [6,6]-закрытых $\text{C}_{60}(\text{CH}_2)$ и $\text{C}_{70}(\text{CH}_2)$ [6, 11,21].

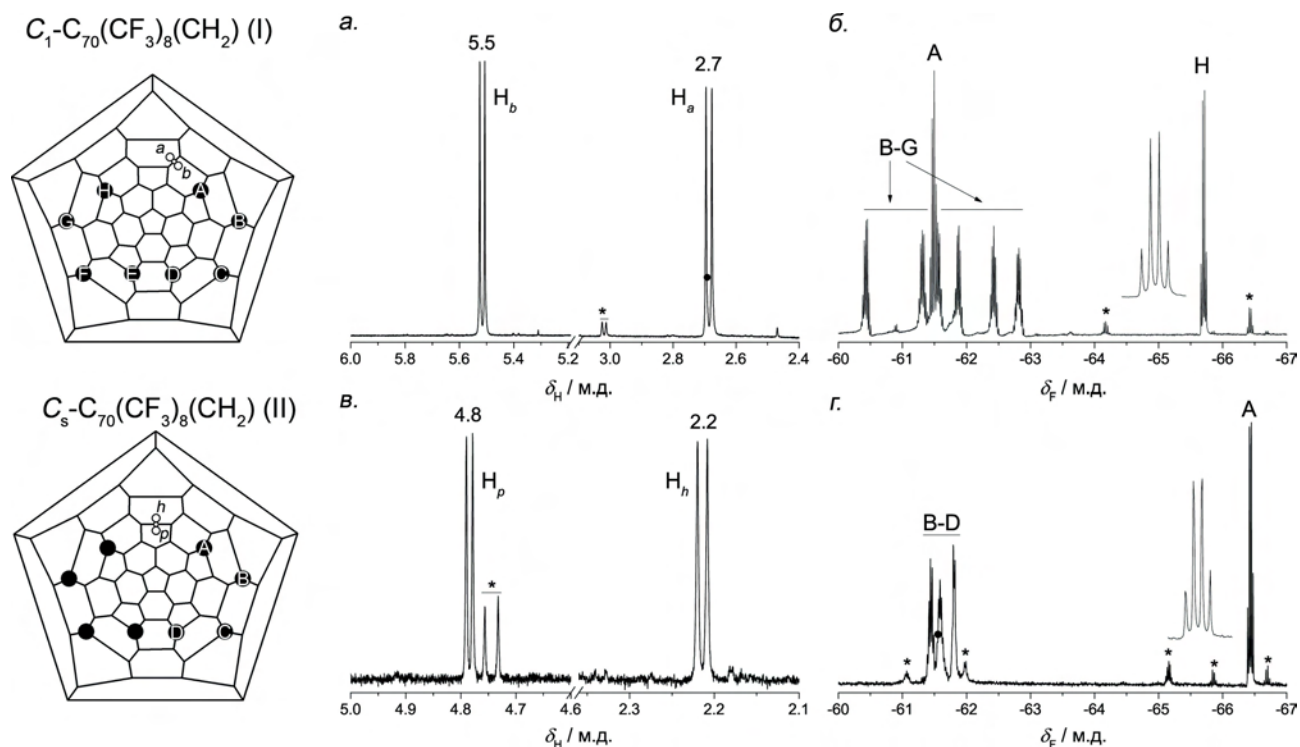


Рис. 58. Спектры ЯМР ^1H и ^{19}F соединений $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2)$ (**I**) (а, б) и $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2)$ (**II**) (в, з) (звездочками отмечены сигналы примесных соединений). Диаграммы Шлегеля **I** и **II** (черными кружками и белой гантелью отмечены группы CF_3 и CH_2 , соответственно).

Табл. 9. Экспериментальные и расчетные данные (ТФП, РВЕ/ТЗ2Р) расстояний между атомами углерода, связанными с группой CH_2 ($r_{\text{C-C}}$), и химических сдвигов атомов С, F.

№	Тип	$r_{\text{C-C}}$, Å		$\delta_{\text{F}}(\text{CF}_3)$, м.д.		$\delta_{\text{H}}(\text{CH}_2)$, м.д.		$\delta_{\text{C}}(\text{CH}_2)$, м.д.		$\delta_{\text{C}}\text{C}(\text{CH}_2)$, м.д.			
		эксп.	теор.	тип	эксп.	теор.	тип	эксп.	теор.	эксп.	теор.		
I	[6,6]-откр.	–	2.17	A	61.5	60.1	H_b	5.5	5.6	30.0	29.5	95.5	88.4
				H	65.7	66.8	H_a	2.7	2.7			108.5	104.6
II	[5,6]-закр.	1.68	1.69	A	66.4	68.2	H_p	4.8	4.7	–	41.2	59.7	65.8
							H_h	2.2	2.5				

В спектре ЯМР ^{19}F $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2)$ (**I**) присутствуют семь сигналов равной интегральной интенсивности ($-\delta_{\text{F}}$ 60–66 м.д.), что соответствует асимметричности молекулы **I** (Рис. 58, б). Квартетные сигналы при $-\delta_{\text{F}}$ 65.7 и 61.5 м.д. отнесены к двум терминальным группам CF_3 (H) и (A). Спектр ЯМР ^{19}F $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2)$ (**II**) содержит четыре сигнала ($-\delta_{\text{F}}$ 61–67 м.д.) в соответствии

с C_s -симметрией молекулы (Рис. 58, з). Эквивалентные терминальные группы CF_3 представлены кватертным сигналом при $-\delta_F$ 66.4 м.д.

Анализ одномерных и двумерных корреляционных спектров ЯМР на ядрах 1H , ^{13}C позволил определить значения химических сдвигов атомов углерода фрагмента $C_{карк}-CH_2-C_{карк}$ обоих изомеров. В случае $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (I) сигналы при δ_C 30.1, 95.5 и 108.6 м.д. отнесены к атому углерода группы CH_2 и двум неэквивалентным углеродным атомам в основании метиленовой группы (Рис. 59, а). Также спектр 1H - ^{13}C НМВС содержит сигналы при δ_C 127, 130, 137, 149 м.д., соответствующие sp^2 -гибридизованным атомам углерода фуллера каркаса вблизи присоединенной группы CH_2 . В отличие от изомера I, спектр 1H - ^{13}C НМВС $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (II) содержит три группы сигналов при δ_C 59, 129, 147 м.д., отнесенные к парам эквивалентных атомов углерода, расположенных в основании метиленовой группы и в непосредственной близости на фуллереновом каркасе (Рис. 59, б).

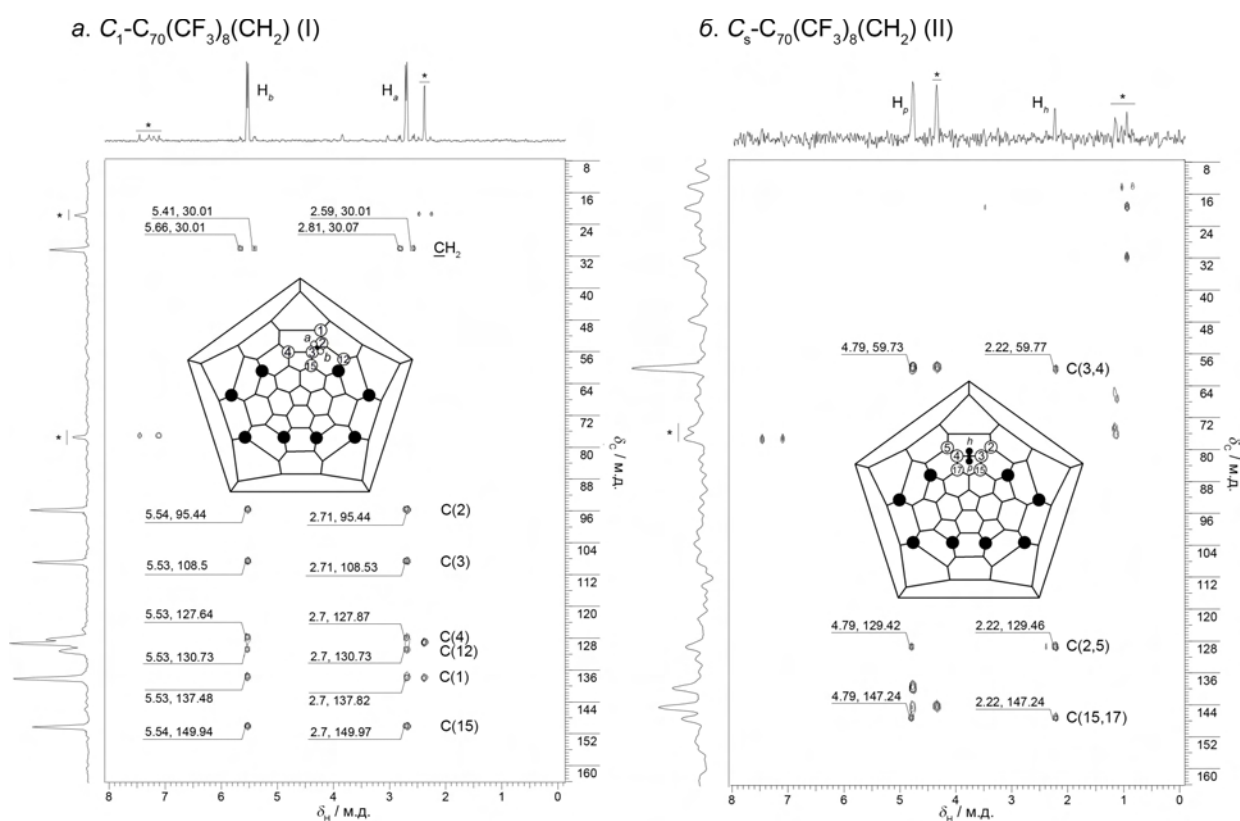


Рис. 59. Спектры ЯМР 1H - ^{13}C НМВС соединений $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (I) (а), (II) (б).

Наблюдаемое значение химического сдвига (δ_C 59 м.д.) атома углерода в основании метиленового мостика изомера II находится в характерной для sp^3 -гибридизованных атомов углерода области (δ_C 57–71 м.д. для известных из литературы [6,6]-закрытых $C_{60}(CH_2)$ [11], $C_{70}(CH_2)$ [6] $C_{70}(CF_2)$ (I) и [5,6]-закрытого $C_s-C_{70}(CF_3)_8DPM$ [50]) (Табл. 10). Напротив, в случае изомера $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (I) химические сдвиги атомов углерода $C-(CH_2)$ (δ_C 95.5 и 108.6 м.д.) заметно сдвинуты в область более слабого поля по сравнению с типичными величинами для

циклопропановых sp^3 -гибридизованных атомов (δ_C 98–118 м.д. в случае [6,6]-открытых C_{2v} - $C_{70}(CH_2)$ [86], $C_{60}(CF_2)$ [26], $C_{70}(CF_2)$ (II) и [5,6]-открытого C_s - $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (I)) (Табл. 10). Исходя из этих данных можно ожидать [6,6]-открытое строение $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (I).

Табл. 10. Данные спектроскопии ЯМР ^{13}C для CR_2 -производных фуллеренов C_{60} и C_{70} и производных $C_{70}(CF_3)_8X$.

Соединение	δ_C , м.д.			Ссылка
	\underline{CX}_2	Каркасные атомы углерода		
		$\underline{C-CX_2-C}$	Другие	
[5,6]-откр. $C_{60}(CH_2)$	38.85	–	135.15–149.25	[21]
[6,6]-закр. $C_{60}(CH_2)$	30.4	71.0	136.5–149.5	[11]
[6,6]-откр. $C_{60}(CF_2)$	110.5	107.5	137–145	[26]
[6,6]-откр. C_{2v} - $C_{70}(CH_2)$	30.2	118.64	115–155	[86]
[6,6]-закр. $C_{70}(CH_2)$, 6	13.8	62.6 64.1	130–156	[6]
[6,6]-закр. $C_{70}(CH_2)$, 7	15.0	56.8	126–151	
[5,6]-откр. $C_{70}(CH_2)$, 8	34.0	118.7	118–153.4	
[6,6]-закр. $C_{70}(CCl_2)$, 1	56.21	68.4	128.47–153.22	[19]
[6,6]-закр. $C_{70}(CCl_2)$, 2	55.47	76.05 75.26	131.16–155.03	
[5,6]-откр. $C_{70}(CCl_2)$, 3	83.94	112.56	126.47–152.0	
[6,6]-закр. $C_{70}(CF_2)$ (I)	102.8	69.4	126–153	Наст. работа
[6,6]-откр. $C_{70}(CF_2)$ (II)	111.6	99.2 98.2	128–154	Наст. работа
[5,6]-откр. C_s - $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (I)	116.84	96.76	61.5–62.3 ($\underline{C}(CF_3)$) 123–124 (\underline{CF}_3) 128–154	Наст. работа
[6,6]-откр. $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (I)	30.0	95.6 108.6	65–76 ($\underline{C}(CF_3)$) 122–125 (\underline{CF}_3) 125–156	Наст. работа
[5,6]-закр. $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (II)	–	59	139,15	Наст. работа
[5,6]-закр. $C_{70}(CF_3)_8NBn$	–	71.6	120–154	Наст. работа
[5,6]-закр. $C_{70}(CF_3)_8O$	–	75.5	122-155	Наст. работа
[5,6]-закр. $C_{70}(CF_3)_8DPM$	–	64.78	123–124 (\underline{CF}_3) 133–153	[50]

Детальный анализ спектров ЯМР и сопоставление с данными квантово-химических расчетов химических сдвигов и оптимизированных молекулярных геометрий (Табл. 9) позволил установить, что в случае изомера $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (I) группа CH_2 присоединена по [6,6]-связи,

соседствующей с околоэкваториальной [5,6]-связью, как показано на диаграмме Шлегеля *Рис. 58*. Спектр ЯМР ^{13}C $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2)$ (**I**) свидетельствует об sp^2 -гибридизации атомов углерода, несущих метиленовый мостик, и, следовательно, о диссоциации [6,6]-связи в результате присоединения метиленового фрагмента. Разрыв C–C связи подтверждают также данные квантово-химических расчетов: в оптимизированной геометрии расстояние между атомами углерода, несущими мостиковую группу CH_2 , составляет 2.17 Å.

Стоит заметить, что присоединение группы CR_2 к [6,6]-двойной связи фуллерена обычно приводит к образованию циклопропановых фрагментов [11,52]. В тоже время известно несколько примеров соединений с [6,6]-открытой структурой: $\text{C}_{2v}\text{-C}_{70}(\text{CH}_2)$ [86], $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$ [26] и полученные впервые в данной работе $\text{C}_{70}(\text{CF}_2)$ (**II**) и $\text{C}_{1\text{-C}_{70}}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2)$ (**I**).

4.3.3.2. Теоретическое моделирование реакции фуллерена $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8$ с диазометаном

Как описано выше, термоллиз продуктов реакции фуллерена $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8$ с диазометаном приводит к образованию асимметричного [6,6]-открытого изомера $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2)$ (**I**). Экспозиция раствора этого изомера при облучении дневным светом ведет к количественному превращению в C_s -симметричный [5,6]-закрытый изомер $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2)$ (**II**).

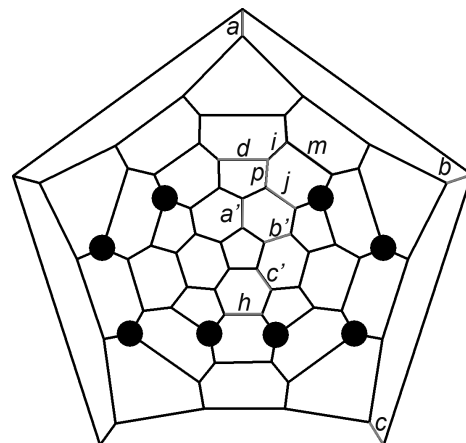
Реакция фуллерена с диазометаном первоначально проходит как 1,3-диполярное циклоприсоединение к двойной связи фуллеренового каркаса, поэтому сначала были проведены расчеты относительных энергий образования возможных изомеров пиразолиновых производных $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2\text{N}_2)$. Список рассматриваемых изомеров включал все возможные диастереомеры, образованные циклоприсоединением группы CH_2N_2 к паре соседствующих sp^2 -гибридизованных атомов углерода фуллеренового каркаса (соответственно, в *Табл. 11* представлены два значения ΔE). Относительные энергии образования изомеров приведены в *Табл. 11*, из данных которой следует, что присоединение группы CH_2N_2 наиболее предпочтительно по связи *d*. Следующие по энергии (~ 30 кДж моль $^{-1}$) являются изомеры по связи *c* и *c'*. Заметим, что довольно большой энергетический зазор >30 кДж моль $^{-1}$ между энергиями образования экспериментального изомера и следующего по энергии объясняет образование единственного изомера $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2\text{N}_2)$. Таким образом, можно предположить строение пиразолинового производного: присоединения группы CH_2N_2 происходит по связи *d*.

Равным образом, были рассмотрены все возможные изомеры $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2)$ и рассчитаны их относительные энергии образования. Как следует из данных *Табл. 11*, наиболее энергетически выгодным изомером моноаддукта $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2)$ оказывается аддукт по околоэкваториальной [5,6]-связи *d*. Циклопропанирование по остальным связям $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8$ приводит к образованию изомеров, расположенных на 12–78 кДж моль $^{-1}$ выше по энергии, чем околоэкваториальный

аддукт.

Табл. 11. Относительные энергии образования (ТФП, РВЕ/ТЗ2Р) возможных изомеров $C_{70}(CF_3)_8(CH_2N_2)$ и $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$

$C_{70}(CF_3)_8(CH_2N_2)$		$C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$		
Связь	ΔE кДж моль ⁻¹	Связь	r_{C-C} , Å	ΔE кДж моль ⁻¹
<i>d</i>	0	<i>d</i>	1.69	0
		<i>m</i>	2.33	12
		<i>h</i>	1.58	20
<i>c'</i>	31; 39	<i>c'</i>	1.66	31
<i>c</i>	32; 32	<i>c</i>	1.65	33
<i>b'</i>	34; 37	<i>b'</i>	1.67	29
<i>a</i>	37; 43	<i>a</i>	1.65	22
<i>b</i>	40; 45	<i>b</i>	1.94	34
<i>a'</i>	49; 50	<i>a'</i>	2.03	30
<i>j</i>	52; 63	<i>j</i>	1.59	21
...
		<i>p</i>	2.18	76
		<i>i</i>	2.17	78



Таким образом, если бы реакция протекала в условиях термодинамического контроля, то полученным продуктом являлся бы изомер $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ по связи *d*. Однако экспериментально обнаружено, что в результате термоллиза $C_{70}(CF_3)_8(CH_2N_2)$ в ходе реакции образуется изомер $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (I) по связи *i*. Данный изомер лежит выше по энергии на 78 кДж моль⁻¹ относительно изомера по связи *d* и подвергается процессу изомеризации в термодинамически наиболее выгодный изомер $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (II) (изомер по связи *d*).

Наблюдаемая региоселективность образования изомера $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (I) на первой стадии реакции и его последующая изомеризация была объяснена анализом на уровне теории функционала плотности (РВЕ/ТЗ2Р) путей реакции: (а) экструзии молекулярного азота из пиразолинового интермедиата с образованием метанопроизводного I и (б) изомеризации $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (I) в $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (II) (Рис. 60). Обнаружено, что распад пиразолинового интермедиата $C_{70}(CF_3)_8(CH_2N_2)$ с отрывом молекулярного азота и образованием [6,6]-открытого изомера $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (I) протекает как согласованный процесс с энергией активации 125 кДж моль⁻¹ и небольшим экзотермическим эффектом (-24 кДж моль⁻¹).

В то же время, замыкание фрагмента *a*.
 CH_2 по [5,6]-околоэкваториальной связи оказывается невозможным без нарушения орбитальной симметрии процесса, а также осложняется стерическим влиянием уходящей молекулы N_2 , поскольку потеря N_2 идет одновременно с образованием новой связи $\text{C}_{\text{карк}}-\text{CH}_2$. Альтернативный путь реакции, ведущий к присоединению метиленового мостика по второй соседствующей связи *p*, характеризуется более высокой энергией активации (166 кДж моль⁻¹) при сравнимом тепловом эффекте (-29 кДж моль⁻¹).

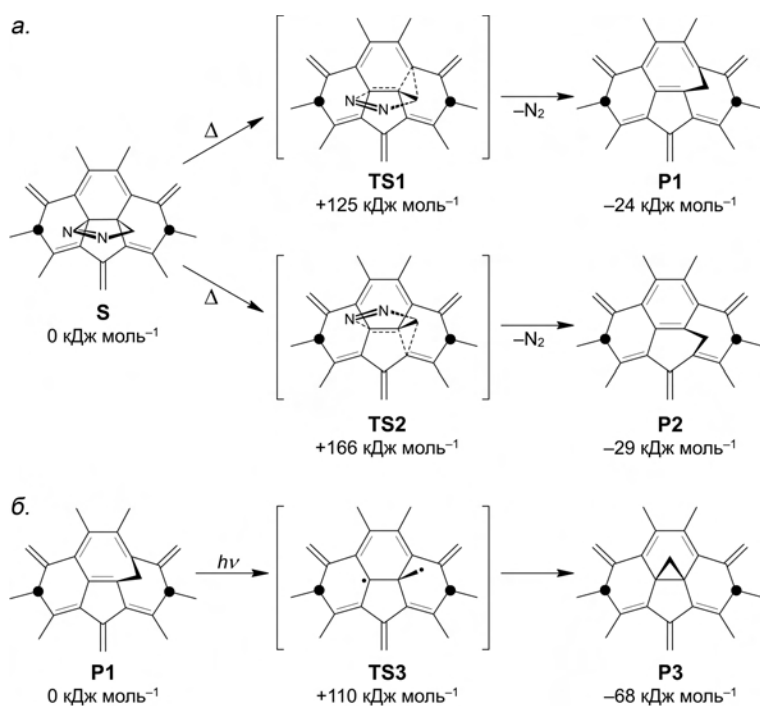


Рис. 60. Механизмы превращения пиразолинового соединения с образованием $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2)$ (**I**) (а) и изомеризации **I** в **II** (б). Показаны относительные энергии образования исходных субстратов (*S*), переходных состояний (*TS1-3*) и продуктов (*P1-3*), ТФП,

Изомеризация $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2)$ (**I**) в *PBE/TZ2P*.

$\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2)$ (**II**) протекает как постадийный процесс: первоначально происходит диссоциация $\text{C}-\text{CH}_2$ связи с образованием бирадикального интермедиата в триплетном состоянии (+110 кДж моль⁻¹), который далее замыкается по [5,6]-околоэкваториальной связи, что сопровождается значительным тепловым эффектом (-68 кДж моль⁻¹).

4.3.4. Азиридино- и дибензилпроизводные фуллерена $C_s-C_{70}(CF_3)_8$

В предыдущих двух главах были представлены результаты синтеза и структурной характеристики родственных производных $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ с введенными в углеродный каркас мостиковыми группами CF_2 , CH_2 . Сопоставление данных соединений, имеющих в мостиковых группах электрооакцепторные и электронодонорные заместители, примечательно для изучения их электронных свойств в зависимости от строения групп CX_2 и зарядового состояния молекул. С другой стороны, интересной задачей является синтез и исследование аналогичных свойств производных $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ с более сложной мостиковой группой, например, содержащей гетероатомы N или O. В связи с этим, в данной главе будут рассмотрены азиридинопроизводные $C_s-C_{70}(CF_3)_8$. Для введения азиридиновой группы в каркас фуллерена $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ были использованы бензилазидокарбонат ($C_6H_5CH_2CO_2N_3$, CbzN₃) и бензил азид (BnN₃).

4.3.4.1. Реакция $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ с бензилазидокарбонатом

В литературе описано два способа получения ацилазиридинофуллеренов, заключающиеся в присоединении ацилнитренов, генерируемых *in situ* из ацилазидов термическим или фотохимическим способом [114], и в ацилировании незамещенного азиридинофуллерена [115]. К недостаткам данных подходов можно отнести образование большого числа полиаддуктов в случае фотохимической генерации ацилнитренов и наличие дополнительной стадии синтеза незамещенного азиридинофуллерена. Вследствие указанного был выбран термический метод генерации ацилнитренов, отличающийся простотой выполнения и возможностью контроля образования полиаддуктов

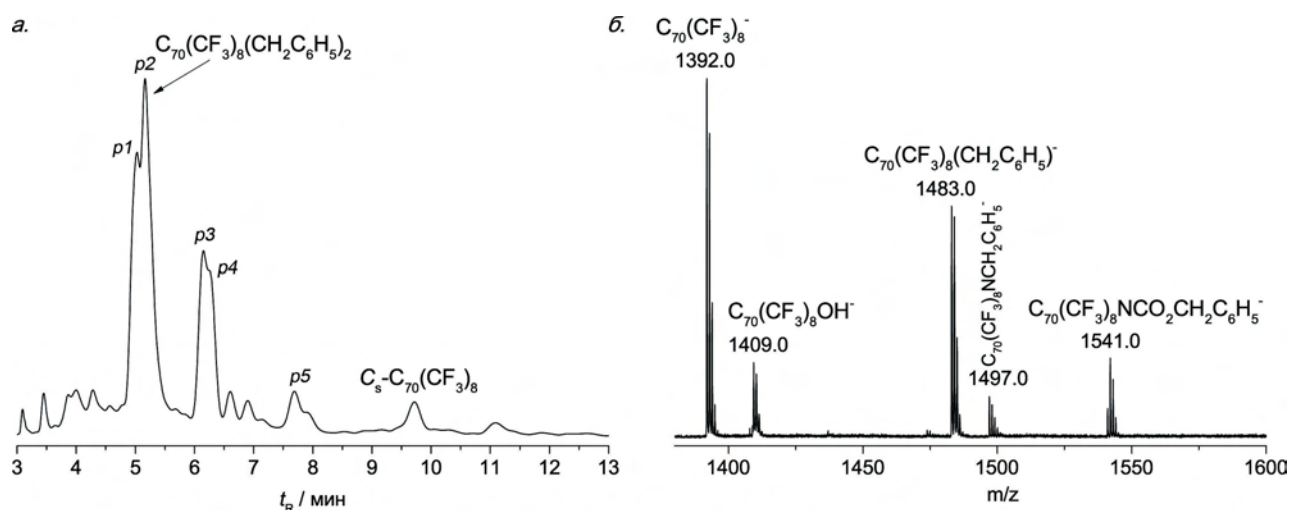


Рис. 61. Хроматограмма (Cosmosil Вискупрег 4.6 мм в.д.×25 см, толуол–гексан 1:1, 1 мл мин⁻¹) (а) и масс-спектр отрицательных ионов (б) реакционной смеси $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ с CbzN₃.

Реакция фуллерена $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ с бензилазидокарбонатом (40 экв.) была проведена в толуоле при кипячении в инертной атмосфере. Спустя 2 ч конверсия фуллеренового субстрата составила

96%. По окончании реакции полученная смесь была проанализирована методами ВЭЖХ и МС МАЛДИ для установления состава смеси (Рис. 61, а).

Методом полупрепаративной ВЭЖХ с использованием в качестве элюента смеси растворителей толуол-гексан 1:1 полученная смесь была разделена на 5 фракций, молекулярный состав которых был установлен на основании метода масс-спектрометрии с разными методами ионизации. Фракции, отвечающие доминирующим пикам *p1* и *p2*, содержат соединения $C_{70}(CF_3)_8(CH_2C_6H_5)H$ и $C_{70}(CF_3)_8(CH_2C_6H_5)_2$. Фракции *p3–5* содержат $C_{70}(CF_3)_8NCH_2C_6H_5$ и $C_{70}(CF_3)_8NCO_2CH_2C_6H_5$ в качестве минорных продуктов (Табл. 12).

Табл. 12. Времена удерживания и состав выделенных фракций.

Фракция	t_R , мин ^а	Состав
<i>p1</i>	5.0	$C_{70}(CF_3)_8(CH_2C_6H_5)H^b$
<i>p2</i>	5.2	$C_{70}(CF_3)_8(CH_2C_6H_5)_2^b$
<i>p3</i>	6.2	$C_{70}(CF_3)_8(CH_2C_6H_5)_2$, $C_{70}(CF_3)_8NCH_2C_6H_5^e$
<i>p4</i>	6.3	
<i>p5</i>	7.7–7.9	$C_{70}(CF_3)_8NCO_2CH_2C_6H_5^e$

^а ВЭЖХ (Cosmosil Вискупрег 10 мм в.д.×25 см, толуол–гексан 1:1, 1 мл мин⁻¹)

^б по данным МС МАЛДИ и ФИАД, ^е по данным МС МАЛДИ

Заметим, что проведение реакции C_5 - $C_{70}(CF_3)_8$ с $CbzN_3$ в таких же условиях, но при комнатной температуре не привела к образованию NR-содержащих производных фуллерена. Таким образом, в данных условиях не происходит образование производных фуллерена с аннелированным азиридиновым фрагментом, а образуется смесь продуктов разного состава и

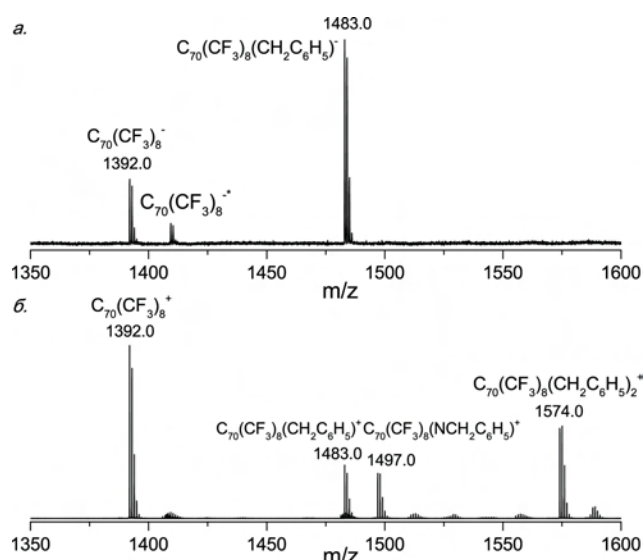


Рис. 62. Масс-спектры МАЛДИ отрицательных ионов (а) и ФИАД положительных ионов (б) $C_{70}(CF_3)_8(CH_2C_6H_5)_2$.

строения. Интересно, что в случае фуллерена C_{60} с бензилазидокарбонатом удалось получить *N*-карбобензоксазиридинофуллерен $C_{60}NCO_2CH_2C_6H_5$. Реакцию проводили с 15-кратным избытком $CbzN_3$ в кипящем толуоле и продукт был выделен методом флеш-хроматографии с выходом 15%. [116]

Стоит указать особенности масс-спектров доминирующей фракции *p2*, содержащей один компонент согласно ВЭЖХ. В масс-спектре МАЛДИ отрицательных ионов фракции *p2* (Рис. 62, а) присутствуют только фрагментные пики $C_{70}(CF_3)_8(CH_2C_6H_5)^-$, $C_{70}(CF_3)_8^-$, а также метастабильный пик. Поскольку полученные

масс-спектральные данные напрямую не указывают на молекулярный состав фракции, был зарегистрирован масс-спектр высокого разрешения с методом ионизации ФИАД. В отличие от масс-спектра МАЛДИ, в масс-спектре ФИАД положительных ионов (Рис. 62, б) помимо фрагментных пиков присутствует пик молекулярного иона $C_{70}(CF_3)_8(CH_2C_6H_5)_2^+$, что достоверно указывает на состав фракции, $C_{70}(CF_3)_8(CH_2C_6H_5)_2$. Аналогичным способом было определено, что фракция **p1** содержит соединение $C_{70}(CF_3)_8(CH_2C_6H_5)H$.

Путем медленного испарения растворителя из толуольного раствора хроматографически очищенной фракции **p2**, содержащей соединение $C_{70}(CF_3)_8(CH_2C_6H_5)_2$, были получены кристаллы удовлетворительного качества для анализа методом РСА с использованием синхротронного излучения. Рентгеноструктурные данные показывают, что присоединение одной бензильной группы происходит по одному атому углерода околоэкваториальной [5,6]-связи, а второй группы – в *para*-позицию к первой бензильной группе (Рис. 63).

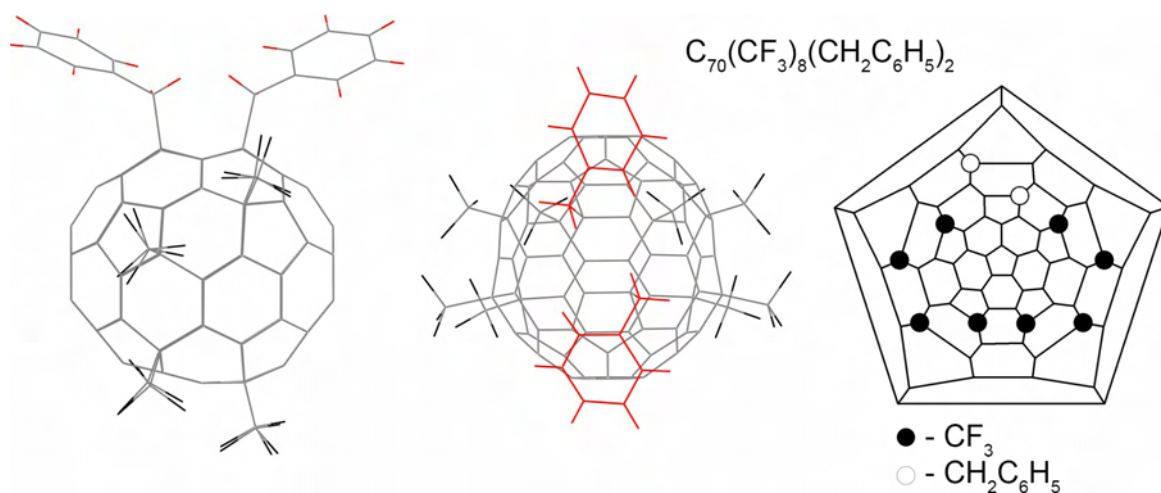


Рис. 63. Боковые проекции $C_{70}(CF_3)_8(CH_2C_6H_5)_2$ и диаграмма Шлегеля.

Для соединения $C_{70}(CF_3)_8(CH_2C_6H_5)_2$ были зарегистрированы спектры ЯМР 1H , ^{19}F . В спектре ЯМР 1H (Рис. 64, а) присутствуют дублетные сигналы при δ_H 7.51 и 7.58 м.д., отнесенные к ароматическим протонам *орто*- H_{Ar} бензильных групп, а также триплетный и мультиплетный сигналы (δ_H 7.38 и 7.46 м.д), приписанные протонам *para*- и *мета*- H_{Ar} бензильных групп. Группы CH_2 бензильных групп представлены синглетным сигналом при δ_H 4.03 м.д. и спиновой системой типа АВ при δ_H 3.96 м.д.. Различие в проявлении метиленовых групп в спектре ЯМР 1H , вероятно, связано с более однородным химическим окружением метиленовой группы, представленной синглетом, и разным окружением группы CH_2 , дающей в спектре спиновую систему АВ.

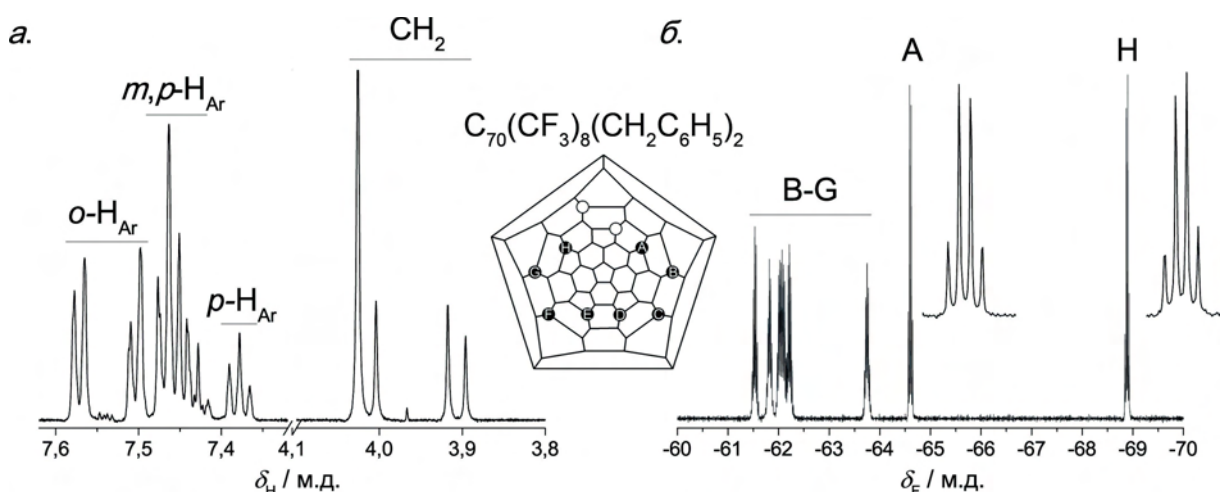


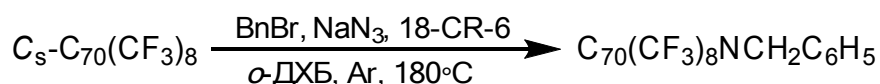
Рис. 64. Спектр ЯМР ^1H (а) и ^{19}F (б) $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$. На диаграмме Шлегеля (на вставке) черными и белыми кружками отмечены группы CF_3 и $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, соответственно.

Спектр ЯМР ^{19}F (Рис. 64, б) содержит восемь сигналов равной интегральной интенсивности в области $-\delta_{\text{F}}$ 61.5–68.9 м.д., что исключает наличие каких-либо элементов симметрии молекулы. Два квартетных сигнала ($-\delta_{\text{F}}$ 68.88 и 64.60 м.д.) соответствуют двум терминальным группам CF_3 (Н и А, соответственно). Такое отнесение сигналов подтверждается квантово-химическими расчетами химических сдвигов соответствующих атомов фтора для групп CF_3 : –68.9 и –63.3 м.д. для Н и А.

4.3.4.2. Реакция $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8$ с бензилазидом

Вышеописанные результаты показывают, что реакция фуллера $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8$ с бензилазидокарбонатом приводит к образованию сложной смеси продуктов, среди которых с малым выходом (~ 5%) образуется *N*-карбобензоксазиридинофуллерен $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8\text{NCO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, что не позволяет накопить целевой продукт в необходимом количестве. Вероятно, в данных условиях критическим является эффект присутствия эфирной группы, сопряженной с азидной группой и понижающей степень связанности связи N-N_2 , облегчая ее разрыв. В связи с этим для синтеза азиридинофуллера был использован бензилазид.

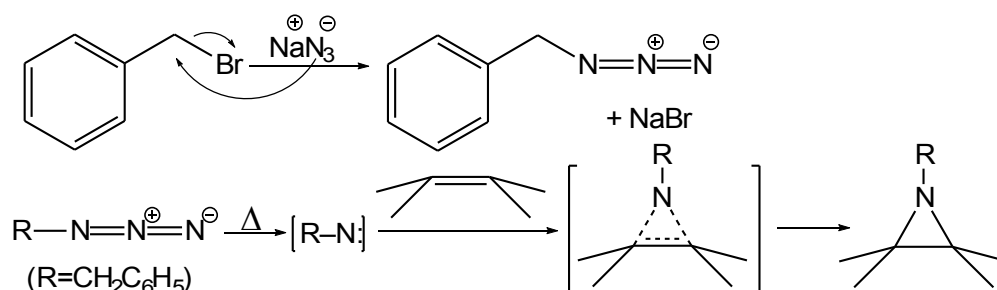
Для проведения реакции фуллера $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8$ с бензилазидом в основу была взята методика, основанная на *in situ* термической генерации азидов [117]. Смесь фуллера, бензилбромида (20 экв.) и азид натрия (20 экв.) кипятили в *o*-ДХБ в присутствии 18-краун-6 эфира в качестве катализатора межфазного переноса:



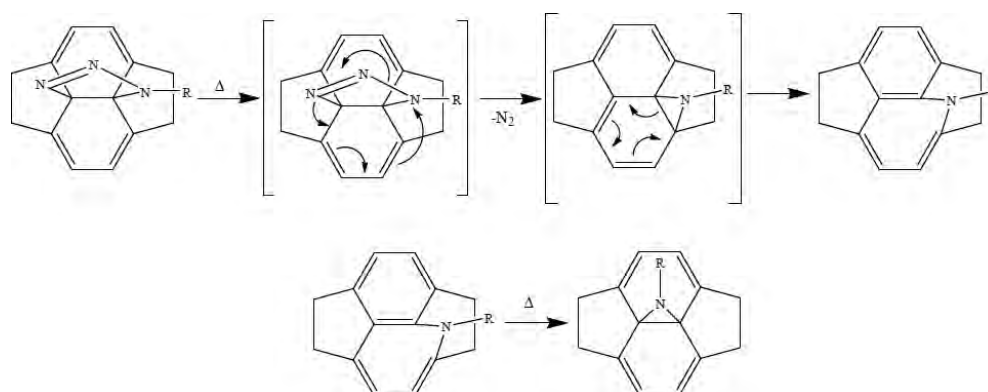
Для избежания образования побочных продуктов реакции была проведена в условиях инертной атмосферы и использованием заранее осушенных растворителей.

Возможно два механизма протекания данной реакции. Первый механизм включает распад

азиды, образовавшегося в результате действия азиды натрия на бензил бромид *in situ* в ходе реакции, до нитрена, который далее вступает в реакцию с фуллереном. Подобно карбенам, для нитренов характерно синхронное присоединение к двойной связи (реакция [2+1]-циклоприсоединения) с образованием аннелированного к фуллереновой сфере азиридинового фрагмента:



Другой механизм протекания реакции подразумевает 1,3-диполярное присоединение бензил азиды к двойной связи фуллерена с образованием термически нестабильного 1,2,3-триазиолина, претерпевающего распад при нагревании с потерей молекулярного азота с образованием азиридинофуллерена:



Анализ реакционной смеси в ходе реакции методом ВЭЖХ показал, что реакция проходит с высокой региоселективностью с образованием единственного продукта (Рис. 65, а). Спустя 2 ч конверсия исходного фуллерена составила 70%. Согласно данным МС МАЛДИ продуктом реакции является C₇₀(CF₃)₈NCH₂C₆H₅ (C₇₀(CF₃)₈NBn далее) (Рис. 65, б). Проведение реакции в течение большего времени кипячения или при большем избытке реагентов приводит к сложной смеси продуктов, содержащей C₇₀(CF₃)₈N₂(CH₂C₆H₅)₂, C₇₀(CF₃)₈(CH₂C₆H₅)₂, C₇₀(CF₃)₈NBnO, помимо C₇₀(CF₃)₈NCH₂C₆H₅.

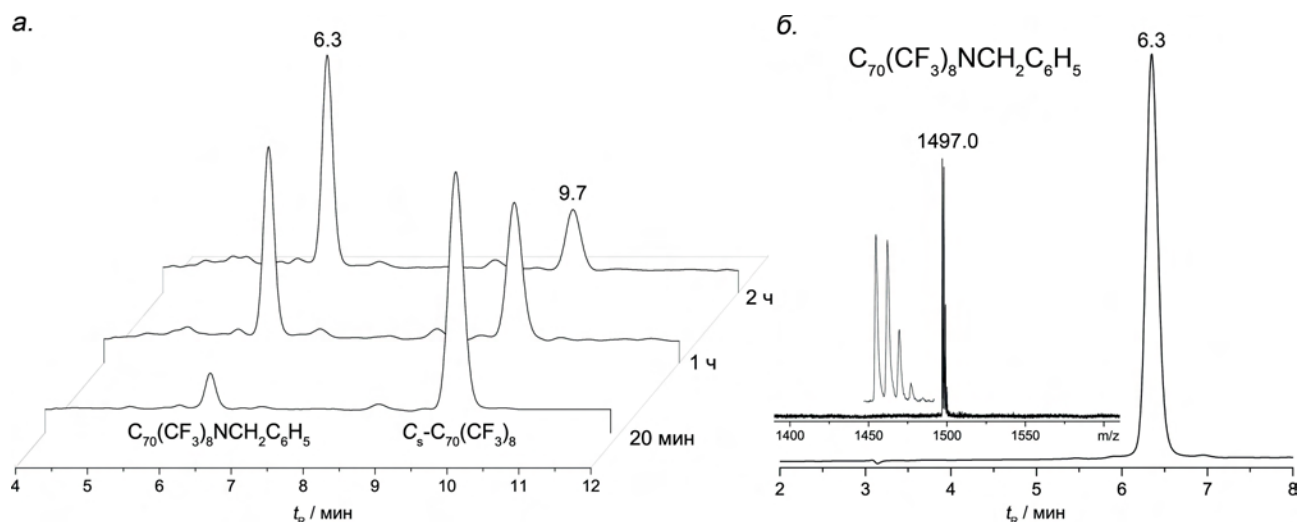


Рис. 65. Хроматограммы реакционной смеси C_5 - $C_{70}(CF_3)_8$ и бензил азида спустя 20 мин, 1 ч и 2 ч (а) (Cosmosil Вискупрег 4.6 мм в.д.× 25 см, толуол-гексан, 1 мл мин⁻¹). Хроматограмма (Cosmosil Вискупрег 4.6 мм в.д.× 25 см, толуол-гексан, 1 мл мин⁻¹) и масс-спектр отрицательных ионов фракции, содержащей $C_{70}(CF_3)_8NBn$ (б).

В результате медленного испарения растворителя из хроматографически очищенной фракции не удалось вырастить кристаллы для РСА анализа, даже при использовании разных растворителей (толуол, *пара*-ксилол, 1,1,2,2-тетрахлорэтан, сероуглерод). В связи с этим строение нового производного $C_{70}(CF_3)_8NBn$ было предложено на основании экспериментальных данных спектроскопии ЯМР 1H , ^{19}F , ^{13}C и электронной спектроскопии поглощения с привлечением квантово-химических расчетов.

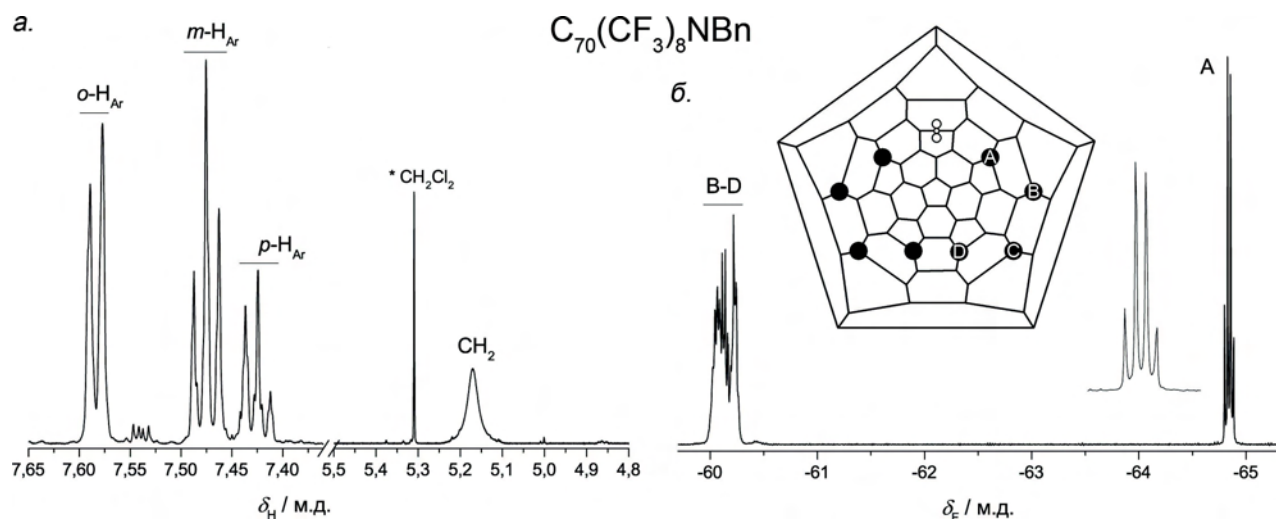


Рис. 66. Спектр ЯМР 1H (а) и ^{19}F (б) соединения $C_{70}(CF_3)_8NBn$. На диаграмме Шлегеля (на вставке) черными кружками и белой гантелью отмечены группы CF_3 и NBn , соответственно.

Спектр ЯМР 1H (Рис. 66, а) содержит уширенный синглет при δ_H 5.17 м.д., отнесенный к метиленовой группе CH_2 , а также два триплета и один дублет, соответствующие одному протону в *пара*-положении арильного фрагмента (т, δ_H 7.42 м.д), двум протонам в *мета*-положении (т, δ_H 7.48 м.д) и двум протонам в *орто*-положении (д, δ_H 7.59 м.д), соответственно.

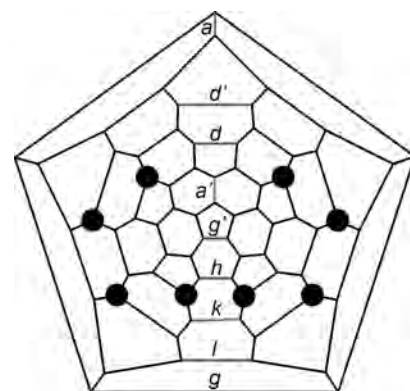
В спектре ЯМР ^{19}F $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8\text{NBn}$ (Рис. 66, б) в области типичной для групп CF_3 присутствуют квартет (δ_{F} 64.84 м.д.), отвечающий двум эквивалентным терминальным группам CF_3 , и два неразрешенных мультиплета (δ_{F} -60.23 и -60.10 м.д.), отнесенные к остальным трифторметильным группам. Полученные данные ЯМР ^1H и ^{19}F свидетельствуют о наличии в молекуле C_s -симметрии. Спектр ЯМР ^{13}C (Рис. P1) содержит 30 сигналов в области характерной для sp^2 -гибридизованных атомов углерода (δ_{C} 130–150 м.д.), а также сигналы от атомов углерода бензильной группы. Атомы углерода, связанные с группой NBn, представлены в спектре синглетным сигналом при δ_{C} 71.5 м.д., что свидетельствует об эквивалентности данных атомов углерода, а также об их sp^3 -гибридизации. Для сравнения, наблюдаемое значение химического сдвига близко к известным производным [5,6]-закрытым C_s - $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2)$ (II) (δ_{C} 59.8 м.д.) и C_s - $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8\text{DPM}$ (δ_{C} 64.8 м.д.), а не к [5,6]-открытому C_s - $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)$ (δ_{C} 96.8 м.д.) (Табл. 10).

Таким образом, согласно данным спектроскопии ЯМР присоединение группы NBn приводит к образованию C_s -симметричного изомера с закрытой конфигурацией при мостиковом фрагменте $\text{C}_{\text{карк}}\text{-NR-C}_{\text{карк}}$.

Для рассмотрения возможных продуктов изучаемой реакции методом ТФП были рассчитаны относительные энергии образования и равновесные молекулярные геометрии изомеров моноаддукта $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8\text{NBn}$ с предполагаемой симметрией (соответствующие связи отмечены на диаграмме Шлегеля, Табл. 13). Изомеры $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8\text{NBn}$, образованные присоединением группы по связям a и a' не рассматриваются, в силу неэквивалентности атомов углерода $\text{C}_{\text{карк}}$ в случае функционализации этих связей. В Табл. 13 представлены сводные данные рассматриваемых изомеров, включающие относительные энергии образования и экспериментальные и рассчитанные значения химических сдвигов атомов фтора терминальных групп CF_3 и атомов углерода $\text{C}_{\text{карк}}$.

Табл. 13. Относительные энергии образования изомеров $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8\text{NBn}$, экспериментальные и расчетные значения химических сдвигов соответствующих атомов F и C.

Изомер по связи	ΔE , кДж моль $^{-1}$	$r(\text{C-C})$, Å	δ_{F} группы CF_3 (Å)		$\delta(\text{C}_{\text{карк}}\text{NBn})$	
			$-\delta_{\text{F}}^{\text{эксп}}$	$-\delta_{\text{F}}^{\text{теор}}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{эксп}}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{теор}}$
<i>d</i>	0	1.66	64.8	66.8	71.5	75.2
<i>h</i>	6.8	1.55		64.8		72.5
<i>d'</i>	15.6	2.13		66.1		129.8
<i>g'</i>	19.5	2.07		65.9		117.4
<i>g</i>	25.9	2.13		65.7		117.1
<i>k</i>	27.4	2.29		67.0		100.2
<i>l</i>	52.7	1.65		68.1		84.4



Квантово-химические расчеты показывают, что энергетически предпочтительным изомером является аддукт присоединения по связи *d*. Остальные изомеры $C_{70}(CF_3)_8NBn$ различаются относительными энергиями образования в пределах 7–53 кДж моль⁻¹. Согласно приведенным данным, экспериментально наблюдаемые значения химических сдвигов хорошо согласуются с теоретически полученным для изомера как по связи *d*, так и по связи *h*. Известно, что в фуллере $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ наиболее реакционно-способной является связь *d*, что было продемонстрировано на примере реакций присоединения групп Cl [46], CN [48], CF₂, CH₂. Циклоприсоединение по связи *h*, расположенной в близости к группам CF₃, затрудняется по стерическим причинам. Следовательно, продуктов присоединения азиридиновой группы является изомер по связи *d*. Данное предположение также подтверждается данными электронной спектроскопии поглощения. Вид спектра поглощения, зарегистрированный для $C_{70}(CF_3)_8NBn$, заметно похож на спектр [5,6]-закрытого $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$, строение которого однозначно установлено методом PCA (Рис. 70).

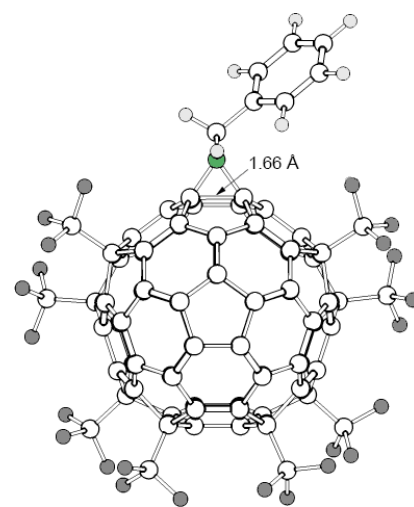
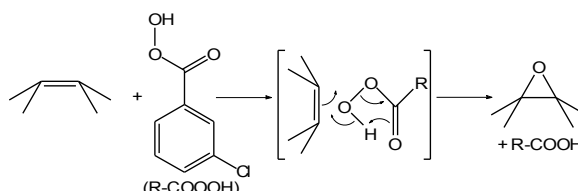


Рис. 67. Молекулярная структура $C_{70}(CF_3)_8NBn$ (данные ТФП, PBE/TZ2P).

Таким образом, реакция фуллере $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ с *in situ* термически генерируемым бензил азидом протекает с высокой региоселективностью с образованием единственного продукта [5,6]-закрытого $C_s-C_{70}(CF_3)_8NBn$ (r_{C-C} 1.66 Å).

4.3.5. Реакция эпексидирования фуллерена $C_s-C_{70}(CF_3)_8$

Среди существующих методов эпексидирования фуллеренов путем реакции окисления пероксидом водорода на метилтриоксорениевом катализаторе [118], озонлиза [119], реакции с диоксираном [120] или *мета*-хлорнадбензойной кислотой (*m*CPBA) [121] был выбран последний, отличающийся простотой выполнения и возможностью контролирования состава продуктов. Эпексидирование с использованием *m*CPBA рассматривают как синхронный процесс присоединения одного атома кислорода по двойной связи:



Эпексидирование фуллерена $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ было проведено по реакции с *мета*-хлорнадбензойной кислотой в среде толуола, C_6F_6 или *о*-ДХБ при 50 °С. Замечено, что в случае использования растворителя *о*-ДХБ реакция протекает за 20 мин и избыток реагента составляет 15 экв (выход продукта 70 %), в то время как, в случае C_6F_6 и толуола реакция идет значительно медленнее (90 мин) и требуется большего количества реагента *m*CPBA (50 экв.) (выход продукта 25 %). Помимо этого, конверсия исходного фуллерена при использовании толуола составляет только 60% по сравнению с 90 % в других случаях. Вероятно, в случае толуола протекание реакции эпексидирования фуллерена осложняется побочными процессами окисления растворителя. В связи с этим повторные реакции эпексидирования для накопления продукта были проведены в среде *о*-ДХБ.

Реакция $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ с *m*CPBA в *о*-ДХБ протекает с высокой региоселективностью с образованием соединения $C_{70}(CF_3)_8O$. Также в смеси продуктов содержатся минорные продукты $C_{70}(CF_3)_8O_2$ (выход 10%) и следовые количества соединений $C_{70}(CF_3)_8O_n$, $n=3-6$. Других изомеров $C_{70}(CF_3)_8O$ в полученной смеси зафиксировано не было.

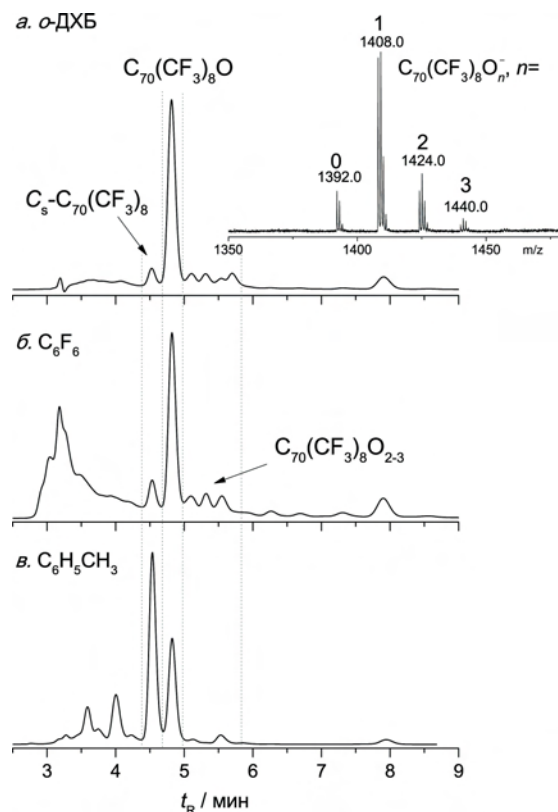


Рис. 68. Хроматограммы реакционной смеси $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ и *m*CPBA в среде *о*-ДХБ (а, на вставке масс-спектр отрицательных ионов смеси), C_6F_6 (б) и $C_6H_5CH_3$ (в).

Строение соединения $C_{70}(CF_3)_8O$ было предложено на основании данных спектроскопии ЯМР ^{13}C и ^{19}F , интерпретированных с помощью квантово-химических расчетов. Спектр ЯМР ^{19}F (Рис. 69) содержит мультиплетные сигналы при $-\delta_F$ 61–62 м.д., отвечающие шести группам CF_3 , и квартетный сигнал (δ_F –66.28 м.д.), отнесенный к двум эквивалентным терминальным группам CF_3 . Спектр ЯМР ^{13}C содержит 32 сигнала в области sp^2 -гибридизованных атомов углерода (δ_C 153–125 м.д.), а также сигнал при δ_C 75 м.д., отнесенный к атому углерода, связанного с эпоксидным мостиком

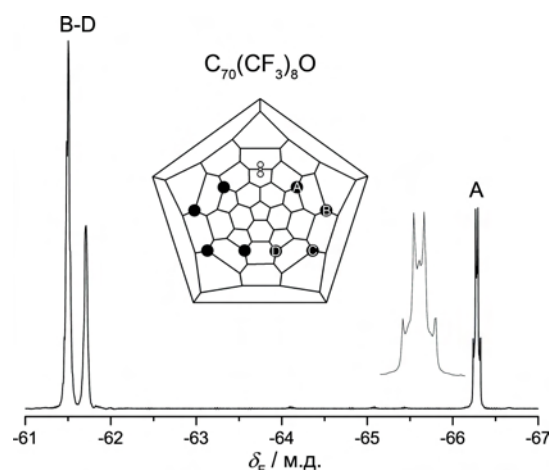


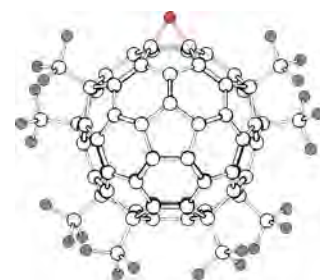
Рис. 69. Спектр ЯМР ^{19}F $C_{70}(CF_3)_8O$. На вставке диаграмме Шлегеля (черными кружками и белой гантелью отмечены группы CF_3 и кислород, соответственно).

(Рис. P2). Такое значение химического сдвига соответствует sp^3 -гибридизации указанных атомов углерода. Таким образом, согласно данным спектроскопии ЯМР полученное соединение $C_{70}(CF_3)_8O$ является C_s -симметричным и имеет закрытую конфигурацию при кислородном мостике.

Для предположения строения $C_{70}(CF_3)_8O$ методом ТФП были рассчитаны относительные энергии образования, молекулярные геометрии и значения химических сдвигов соответствующих атомов возможных изомеров $C_{70}(CF_3)_8O$.

Табл. 14. Относительные энергии образования изомеров, диаграмма Шлегеля и проекционная модель C_s - $C_{70}(CF_3)_8O$ (ТФП, PBE/TZ2P).

Изомер по связи	ΔE , кДж моль $^{-1}$	$r(C-C)$, Å	
<i>m</i>	0	2.23	
<i>d</i>	1.5	1.57	
<i>j</i>	6.6	1.52	
<i>d'</i>	9.8	2.12	



Как следует из данных Табл. 14, циклопропанирование по указанным связям приводит к образованию изомеров, расположенных в диапазоне 10 кДж моль $^{-1}$, из которых наиболее энергетически выгодными являются аддукты по связям *d* и *m*. Однако внимательный анализ экспериментальных данных и сопоставление с теоретически рассчитанными позволяет сделать вывод о строении $C_{70}(CF_3)_8O$. Среди приведенных в Табл. 14 изомеров условию C_s -симметрии и sp^3 -гибридизации атомов углерода $C_{карс}-O-C_{карс}$ отвечает лишь изомер, образованный путем присоединения кислорода по околоэкваториальной [5,6]-связи *d*, что также подтверждается рассчитанными значениями химических сдвигов. Экспериментальное и рассчитанное значение

химических сдвигов атомов углерода, связанных с эпоксидной группой, составляют 75.5 и 77.8 м.д., атомов фтора терминальных групп CF_3 –66.3 и –66.7 м.д., соответственно.

Таким образом показано, реакция фуллерена $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8$ с *m*CPBA позволяет с высокой региоселективностью получить эпоксидпроизводное $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8\text{O}$, являющееся продуктом присоединения атома кислорода по [5,6]-околоэкваториальной связи с образованием циклопропанового фрагмента (длина связи между атомами углерода, несущими мостик, составляет 1.57 Å согласно квантово-химическим расчетам).

4.3.6. Особенности молекулярного и электронного строения соединений ряда $C_{70}(CF_3)_8[X]$, $X=CF_2, CH_2, NBn, O$ в нейтральном и анионном состоянии

Разработка региоселективных методов синтеза ряда новых производных $C_{70}(CF_3)_8[X]$, X – дифторметиленовая, метиленовая, азиридиновая и эпоксидная группы, позволили выполнить систематический анализ влияния природы мостиковой группы на особенности молекулярного и электронного строения этих соединений.

Было установлено, что присоединение мостиковых фрагментов к околоэкваториальной [5,6]-связи происходит с сохранением одинарной С–С связи во всех синтезированных соединениях (r_{C-C} 1.57–1.68 Å), за исключением $C_5-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (**I**), где связь оказывается разорванной (r_{C-C} 2.09 Å). Образование такого типа [5,6]-закрытых фрагментов $C_{карк}-X-C_{карк}$ приводит к разделению единой 62π-электронной сопряженной системы на 32- и 28π-электронные фрагменты (Рис. 70, а, б), что может оказать существенное влияние на электронные и оптические свойства молекулы (энергетический зазор между ВЗМО и НВМО, величина сродства к электрону, потенциалы восстановления и окисления и др.).

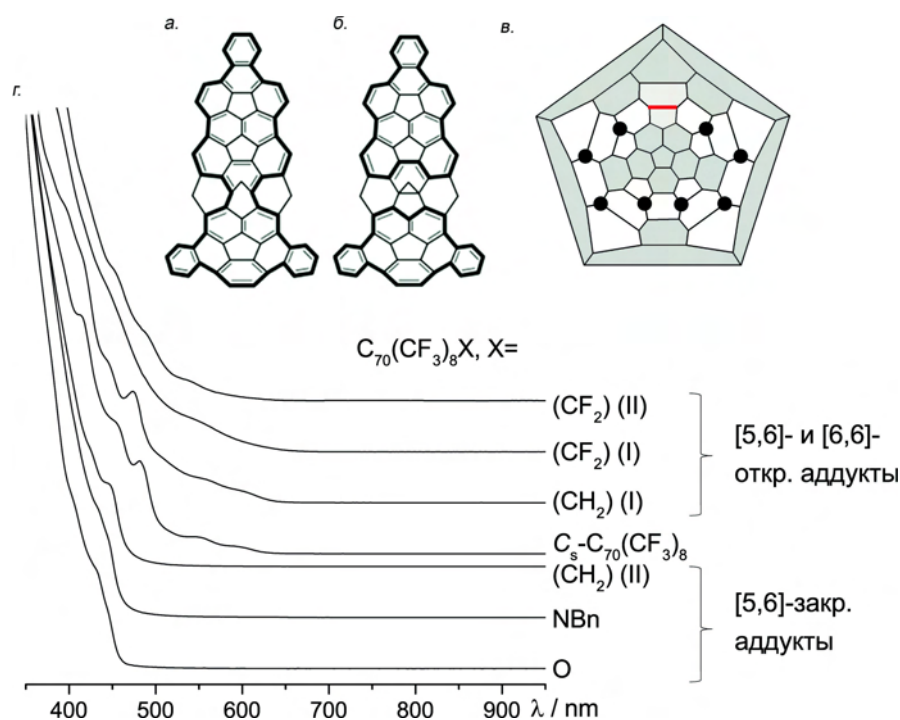


Рис. 70. Фрагменты единой 62π-электронной (а) и разделенных 32- и 28π-электронных систем (б) $C_5-C_{70}(CF_3)_8X$, $X=CF_2, CH_2, O, NBn$. Диаграмма Шлегеля $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ (красной линией отмечена околоэкваториальная [5,6]-связь) (в). Спектры поглощения $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ и $C_{70}(CF_3)_8X$ (г).

Оптический зазор оказывается минимальным для [5,6]-открытого $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (**I**) (1.98 эВ), а для [5,6]-закрытых производных $C_{70}(CF_3)_8[X]$, $X=CH_2$ (**II**), O и NBn на 0.7 эВ больше (2.5–2.7 эВ, Табл. 15). Примечательно, что [6,6]-открытый $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (**I**) и [6,6]-аддукт $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (**II**) с очень удлиненной С–С связью (1.77 Å) также имеют узкий оптический зазор (1.94 и 2.04

эВ), что свидетельствует о сохранении 62 π -электронной системы в этих соединениях.

Табл. 15. Сродство к электрону, энергии граничных МО и энергетический зазор НСМО–ВЗМО (E_G^{DFT}), оптический зазор (E_G^{Opt}) C_s - $C_{70}(CF_3)_8$ (**I**) и $C_{70}(CF_3)_8[X]$, $X=CF_2, CH_2, NBn, O, DPM$.

$C_{70}(CF_3)_8X$, $X=$	r_{C-C} , ^[a] Å	Расчет. данные, ^[b] эВ				Эксп. данные
		СЭ	ВЗМО	НВМО	E_G^{DFT}	E_G^{Opt} , эВ
– (I)	1.418(6)	2.95	–6.26	–4.56	1.71	1.94
CF ₂ (I)	2.099(4)	3.13	–6.39	–4.60	1.79	1.98
CF ₂ (II)	1.774(8)	3.06	–6.29	–4.61	1.68	2.04
CH ₂ (I)	[2.17]	2.82	–6.07	–4.40	1.67	1.94
CH ₂ (II)	1.683(8)	2.82	–6.37	–4.11	2.26	2.53
NBn	[1.66]	2.89	–6.32	–4.10	2.22	2.67
O	[1.57]	2.94	–6.56	–4.29	2.27	2.70

^[a] Данные РСА, в скобках даны данные ТФП (РВЕ/ТЗ2Р). ^[b] ТФП, РВЕ/ТЗ2Р.

Электронные спектры поглощения новых производных $C_{70}(CF_3)_8X$, представленные на Рис. 70, оказываются заметно различными для [5,6]-открытых и [5,6]-закрытых производных $C_{70}(CF_3)_8X$. В случае последних, в области длин волн 350–500 нм вид спектров поглощения совпадает для C_s - $C_{70}(CF_3)_8X$, $X=CH_2$ (**II**), O, NBn, DPM. Край поглощения сильно сдвинут в коротковолновую область (460–500 нм) по сравнению со спектральной картиной для открытых аддуктов и самого фуллерена C_s - $C_{70}(CF_3)_8$, где край поглощения наблюдается в области 600–650 нм. Спектр поглощения [5,6]-открытого изомера C_s - $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ более напоминает исходный C_s - $C_{70}(CF_3)_8$, откуда можно сделать вывод, что сопряженная π -система значительно менее возмущена по сравнению с закрытыми циклоаддуктами. Действительно, в случае последних функционализация околоэкваториальной [5,6]-связи приводит к разделению единой 62 π -электронной системы на две подсистемы из 32 и 28 π -электронов, связанные мостиком из двух sp^3 -гибридизованных атомов углерода.

Наблюдаемое сходство спектров поглощения родственных производных C_s - $C_{70}(CF_3)_8$ может служить косвенным свидетельством сходного строения новых соединений. Так, в области длин волн 350–500 нм число полос поглощения и их положение совпадает для $C_{70}(CF_3)_8NBn$, $C_{70}(CF_3)_8O$, строение которых предложено на основании данных спектроскопии ЯМР и квантово-химических расчетов, и [5,6]-закрытого C_s - $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (**II**) строение которого однозначно установлено методом РСА.

4.3.6.1. Электрохимические свойства

К настоящему моменту достаточно подробно изучено электрохимическое поведение фторсодержащих производных фуллеренов [28,63,75]. Установлено, что восстановление

дифторметано- и трифторметилпроизводных фуллеренов в большинстве случаев идет обратимо и наблюдается от двух до трех обратимых процессов переноса электрона. В ходе этих исследований было установлено, что диапазон значений первого потенциала восстановления для трифторметилпроизводных фуллерена C_{70} зависит не только от числа присоединенных групп CF_3 , но и от мотива расположения групп на фуллереновом каркасе (для изомеров с одинаковым числом присоединенных групп), и может составлять до 0.45 В. Например, для изомеров C_s - и C_2 - $C_{70}(CF_3)_8$, отличающихся лишь в положении одной группы CF_3 , разница значений первого потенциала восстановления составляет 0.27 В [75].

В данной работе методом циклической вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение синтезированных производных трифторметилфуллерена C_s - $C_{70}(CF_3)_8$, имеющих не только разное строение при мостиковой группе, но и отличающихся природой присоединенной группы.

На *Рис. 71* представлены циклические вольтамперограммы (ЦВА) изомеров [5,6]- $C_{70}(CF_3)_8[X]$, $X=CF_2$ (I), CH_2 (II), O, NBn, а также C_s - $C_{70}(CF_3)_8$ и изомеров C_1 - $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (II), C_1 - $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (I).

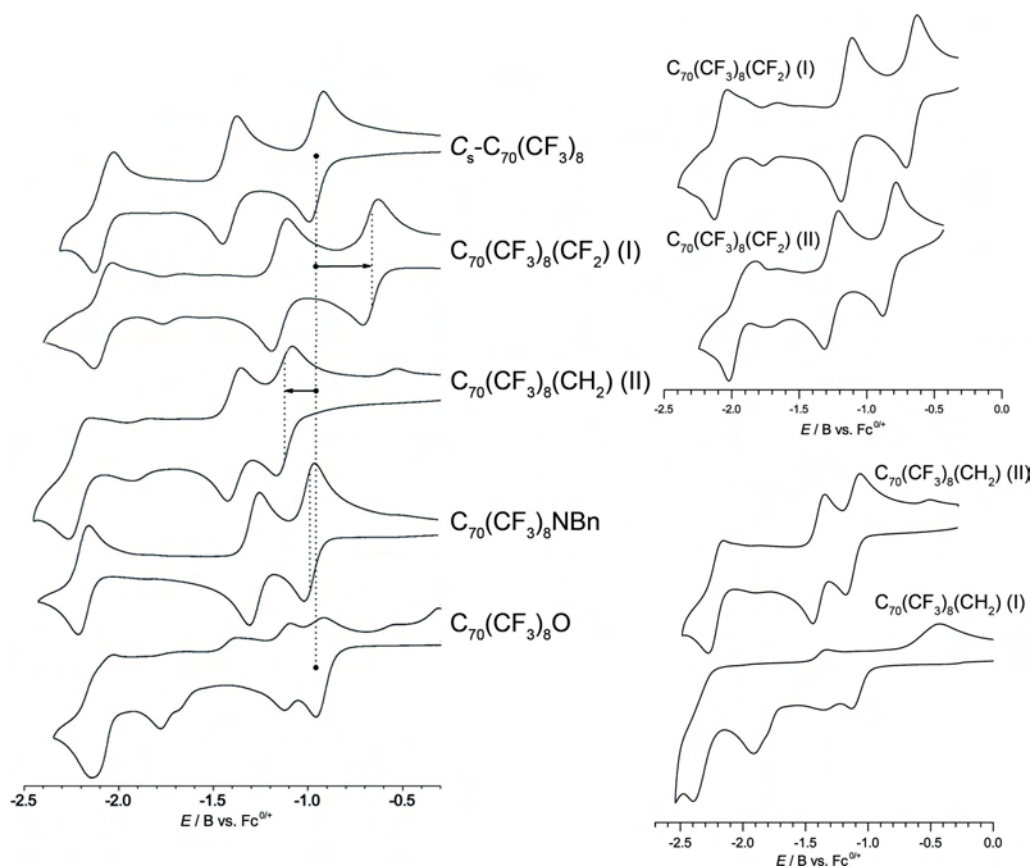


Рис. 71. ЦВА кривые для C_s - $C_{70}(CF_3)_8$ и $C_{70}(CF_3)_8[X]$, $X=CF_2$, CH_2 , O, NBn, 100 мВ/с, 0.15М (н-Бу)₄NBF₄, о-ДХБ, отн. $Fc^{0/+}$.

Восстановление большинства исследованных производных протекает электрохимически

обратимо вплоть до трианиона. Исключение составляют $C_5-C_{70}(CF_3)_8O$ и асимметричный [6,6]-открытый изомер $C_1-C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (I), демонстрирующие сложное поведение при восстановлении. Интересно, что ЦВА кривые для обоих соединений похожи: перенос первого электрона инициирует химические превращения, ведущие к появлению серии пиков как при более отрицательных, так и более положительных потенциалах (Рис. 71). Вероятно, восстановление данных соединений приводит к диссоциации ковалентной связи между мостиковой группой и каркасным атомом углерода. Образующийся анионный интермедиат $C_{70}(CF_3)_8-X^-$, в котором отрицательный заряд сосредоточен на группе X, является сильным нуклеофилом и атакует нейтральную молекулу $C_{70}(CF_3)_8[X]$ с образованием двусферных соединений, наличие которых осложняет электрохимическое поведение. Схожий эффект был недавно обнаружен для родственного соединения $C_1-p^7mp-C_{70}(CF_3)_{10}$ [122], а также сообщался для эпоксида $C_{60}O$ [123]. Однако для метанофуллеренов подобное явление не было показано ранее и, очевидно, связано с легкостью диссоциации связи $C-CH_2$ в [6,6]-открытом изомере $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (I).

Табл. 16. Электрохимические данные ЦВА для $C_5-C_{70}(CF_3)_8$, $C_{70}(CF_3)_8X$, $X=CF_2$, CH_2 , NBn , O , (100 мВ/с, 0.15 М (n-Bu)₄NBF₄, о-ДХБ, отн. Fc^{0/+}).

Соединение	Процесс	$(E_{pc}+E_{pa})/2$, В		ΔE , мВ
		отн. Fc ^{0/+}	отн. 1 ^{-n/(n+1)}	
$C_5-C_{70}(CF_3)_8$ (I)	0/1-	-0.96	-	65
	1-/2-	-1.41	-	65
	2-/3-	-2.08	-	68
$C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (I)	0/1-	-0.66	0.30	62
	1-/2-	-1.15	0.26	61
	2-/3-	-2.08	0.00	62
$C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (II)	0/1-	-0.83	0.13	65
	1-/2-	-1.26	0.15	68
	2-/3-	[-2.00]	-	-
$C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (II)	0/1-	-1.13	-0.17	60
	1-/2-	-1.39	0.02	60
	2-/3-	-2.21	-0.13	66
$C_{70}(CF_3)_8NBn$	0/1-	-1.00	-0.04	57
	1-/2-	-1.29	0.12	56
	2-/3-	-2.19	-0.11	59
$C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (I)	0/1-	[-1.07]	-	-
$C_{70}(CF_3)_8O$	0/1-	[-0.92]	-	-

Известно, что перевод sp^2 -гибридизованных атомов углерода в sp^3 -гибридизованное

состояние снижает акцепторные свойства фуллереновых соединений, что было ранее продемонстрировано на примере $C_{60}(CH_2)$. Потенциал восстановления [6,6]-закрытого изомера $C_{60}(CH_2)$ смещен на 0.1 В в область более отрицательных потенциалов относительно C_{60} [21]. Аналогично, [5,6]-закрытый аддукт $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (**II**), имеющий разделенную π -электронную систему sp^3 -гибридизованными атомами углерода на изолированные 32- и 28 π -электронные подсистемы, восстанавливается при более отрицательных потенциалах, чем $C_s-C_{70}(CF_3)_8$. Первый потенциал восстановления $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (**II**) сдвинут на 0.17 В в область более отрицательных потенциалов относительно фуллерена $C_s-C_{70}(CF_3)_8$, что хорошо иллюстрирует снижение акцепторных свойств молекулы $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (**II**). Такое же поведение проявляет известный [5,6]-закрытый и $C_{70}(CF_3)_8DPM$.

Восстановление еще одного [5,6]-закрытого аддукта $C_s-C_{70}(CF_3)_8NBn$ происходит при потенциале сравнимом с $C_s-C_{70}(CF_3)_8$. Это вероятно, связано с тем, что отрицательный индуктивный эффект аннелированного гетероатома компенсирует понижение акцепторных свойств молекулы из-за уменьшения π -системы вследствие изменения гибридизации атомов углерода $C_{карк}-X-C_{карк}$ из sp^2 в sp^3 .

В то же время, в случае [5,6]-открытого гомофуллерена $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ сохраняется сопряженная 62 π -электронная система исходного фуллерена $C_s-C_{70}(CF_3)_8$. Следовательно, введение группы CF_2 приводит к заметному усилению акцепторных свойств молекул, что подтверждается сдвигом первого потенциала восстановления на 0.30 В в область более положительных потенциалов по сравнению с $C_s-C_{70}(CF_3)_8$.

С этими результатами согласуются теоретически полученные данные, согласно которым происходит повышение сродства электрона на 0.2 эВ для $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (**I**), а для $C_{70}(CF_3)_8NBn$, $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (**II**) уменьшение на 0.06–0.13 эВ (Табл. 18).

4.3.6.2. Особенности строения $C_{70}(CF_3)_8[X]$, $X=CF_2, CH_2, NBn, O$, в зависимости от зарядового состояния

В связи с обнаружением не только ярко выраженных структурных отличий новых производных [5,6]-закрытых и открытых аддуктов $C_{70}(CF_3)_8[X]$, $X=CF_2, CH_2, NBn, O$, но и влиянии этих отличий на электронные свойства молекул, рассмотрим взаимосвязь зарядового состояния и молекулярного строения указанных соединений. В Главе IV.1., путем анализа сечений ППЭ молекул $C_{70}(CF_2)$ (I) в нейтральном и моноанионном состоянии было показано

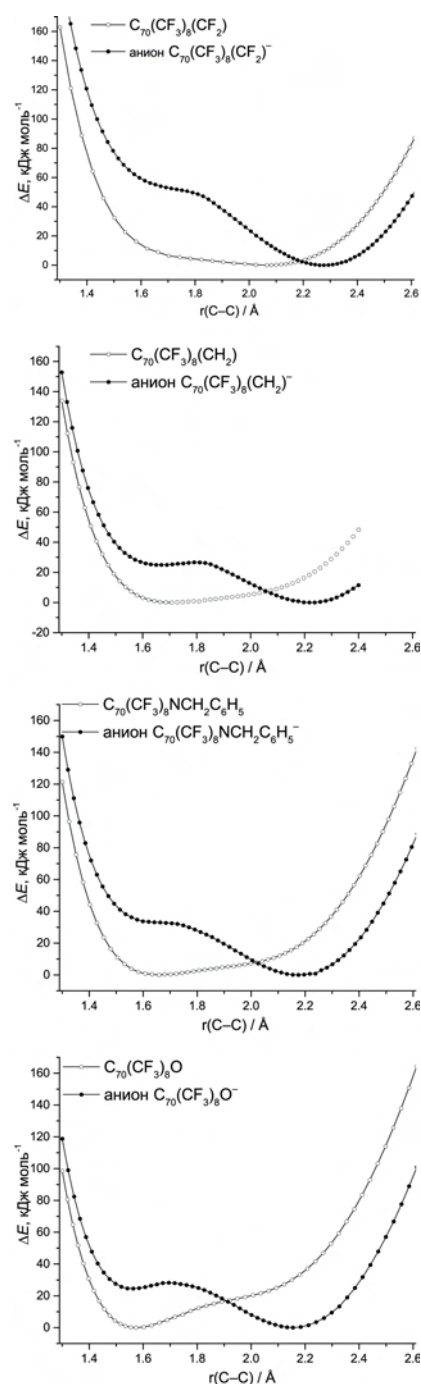


Рис. 72. Сечения ППЭ вдоль координаты r_{C-C} для $C_{70}(CF_3)_8X$, $X=CF_2, CH_2, NBn, O$.

направление трансформации углеродного каркаса в результате одноэлектронного восстановления. На основании ЭПР спектроскопических исследований совместно с квантово-химическими расчетами сделан вывод о разрыве связи между атомами углерода, несущими мостиковую группу CF_2 , в ходе переноса электрона. Данный подход к изучению строения и зарядового состояния применен и к сложным полипроизводным $C_{70}(CF_3)_8[X]$.

Для [5,6]-аддуктов $C_s-C_{70}(CF_3)_8[X]$, $X=CF_2, CH_2, NBn, O$, были построены сечения поверхности потенциальной энергии вдоль координаты, соединяющей два атома углерода мостикового фрагмента $C_{карк}-X-C_{карк}$ на фуллереновой сфере (r_{C-C}) (Рис. 72).

Для нейтральной формы $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (I) сечение ППЭ является пологим: в области от 1.67 до 2.28 Å энергия изменяется в пределах 10 кДж моль⁻¹, причем минимум потенциальной энергии отвечает открытой конфигурации фрагмента $C_{карк}-X-C_{карк}$ (r_{C-C} 2.06 Å).

В случае аниона $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)^-$ наблюдается выраженный минимум потенциальной энергии при r_{C-C} 2.28 Å, что соответствует удлинению расстояния между атомами углерода, несущими группу CF_2 , на

наблюдается выраженный минимум потенциальной энергии при r_{C-C} 2.28 Å, что соответствует удлинению расстояния между атомами углерода, несущими группу CF_2 , на

Табл. 17. Расстояния между атомами углерода, несущих мостиковый фрагмент X, в $C_{70}(CF_3)_8[X]$.

$C_{70}(CF_3)_8X$, X=	$r_{C-C}, \text{Å}$		
	нейтр.		анион*
	эксп.	теор*	
CF_2	2.09	2.06	2.28
CH_2	1.68	1.69	2.22
O	–	1.57	2.15
NBn	–	1.66	2.18

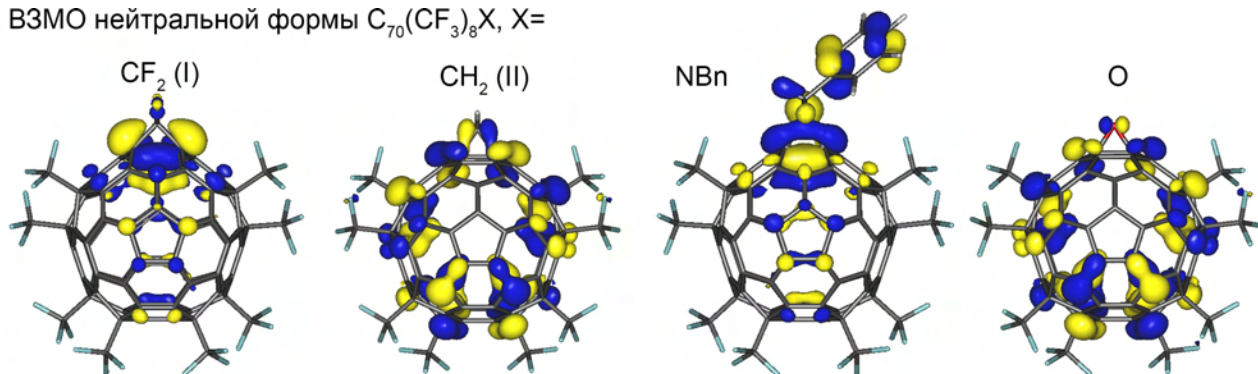
*ТФП, РВЕ/ТЗЗР

0.22 Å по сравнению с нейтральной молекулой.

Сечения ППЭ для нейтральных молекул $C_{70}(CF_3)_8[X]$, $X=CH_2, NBn, O$, демонстрируют минимум при r_{C-C} 1.57–1.69 Å, отвечающий закрытой конфигурации структурного фрагмента $C_{карк}-X-C_{карк}$. Однако в случае анион-радикалов $C_{70}(CF_3)_8[X]^-$, $X=CH_2, NBn, O$, ситуация меняется. Для анионного состояния наблюдаются два минимума: минимумы при r_{C-C} 2.15–2.22 Å соответствуют [5,6]-открытой конфигурации фрагмента $C_{карк}-X-C_{карк}$ данных соединений, а вторые минимумы (выше по энергии на 25–33 кДж моль⁻¹) при r_{C-C} 1.56–1.67 Å отвечают закрытой конфигурации. Таким образом, для ряда производных $C_s-C_{70}(CF_3)_8X$, $X=CF_2, CH_2, NBn, O$, можно ожидать не только удлинение связи между атомами углерода, связанными с мостиковой группой, но и ее разрыв в результате процесса одноэлектронного переноса.

Обратимся к анализу распределения граничных МО молекул $C_{70}(CF_3)_8[X]$, $X=CF_2, CH_2, NBn, O$, представленных на *Рис. 73*. ВЗМО $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (I) локализована, главным образом, в области присоединенного дифторметиленового фрагмента. ВЗМО $C_{70}(CF_3)_8NBn$ локализована как в области азиридиновой группы, так и на самой бензольной группе. В отличие от этого, ВЗМО в соединениях $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (II) и $C_{70}(CF_3)_8O$ локализованы как в близости циклопропановой группы, так и по всему фуллереновому каркасу.

а. ВЗМО нейтральной формы $C_{70}(CF_3)_8X$, $X=$



б. ВЗМО анионной формы $C_{70}(CF_3)_8X^-$, $X=$

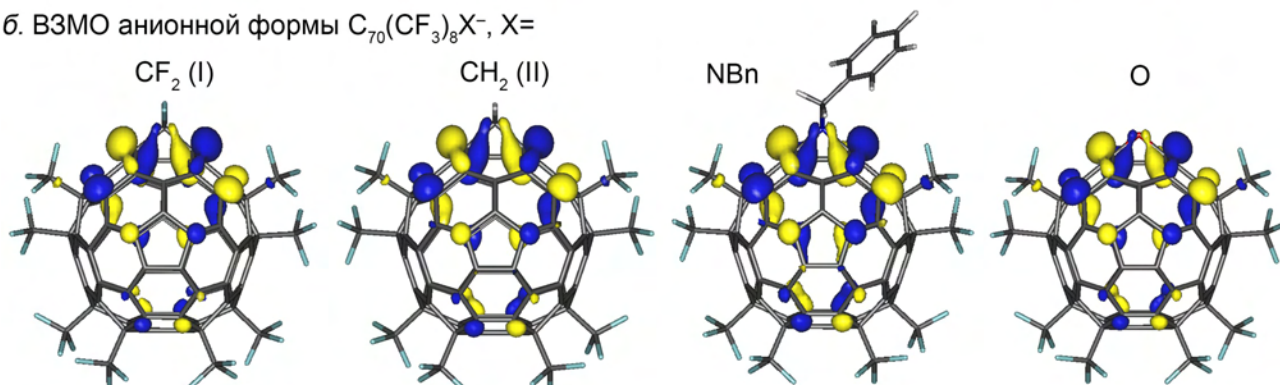


Рис. 73. Боковые проекции распределения плотности граничных МО в [5,6]-аддуктах $C_{70}(CF_3)_8X$, $X=CF_2, CH_2, NBn, O$, в нейтральном (а) и анионном состояниях (б). Поверхности уровня плотности для значений 0.03–0.04 е Å⁻³.

Рассмотрение НВМО в молекулах $C_{70}(CF_3)_8[X]$ может указать на локализацию избыточного

отрицательного заряда на атомах углерода в соответствующих анионах $C_{70}(CF_3)_8[X]^-$. Однако, согласно данным расчета ППЭ, перенос электрона на молекулу $C_{70}(CF_3)_8[X]$ приводит к изменению ее геометрии, в большей степени, к увеличению расстояния между атомами углерода в основании мостикового фрагмента. Поэтому мы рассмотрели анионы $C_{70}(CF_3)_8[X]^-$ с оптимизированной молекулярной геометрией, отвечающей минимуму потенциальной энергии на соответствующих сечениях ППЭ, и распределение плотности ВЗМО в них (Рис. 73). ВЗМО во всех $C_{70}(CF_3)_8[X]^-$ локализована на атомах углерода, несущих мостиковые группы X и имеет разрыхляющий характер вдоль координаты $C_{\text{карк}}-X$. Поэтому для данных анионов $C_{70}(CF_3)_8[X]^-$ можно ожидать локализацию избыточного отрицательного заряда на указанных атомах. Это приводит к увеличению расстояния между этими атомами углерода из-за разрыхляющего характера орбитали ВЗМО и кулоновского отталкивания. Данное предположение подтверждают результаты расчетов равновесных геометрий соединений $C_{70}(CF_3)_8[X]$, $X=CF_2$, CH_2 , NBn , O , в нейтральном и анионном состояниях (Табл. 17).

Как показано в Главе IV.I. на примере дифторметанопроизводных $C_{70}(CF_2)$ (I) и (II), исследование анион-радикальных частиц $C_{70}(CF_2)^-$ методом спектроскопии ЭПР является подходящим методом для определения открытой/закрытой конфигураций мостикового фрагмента в анионном состоянии молекулы. В случае [5,6]-аддуктов $C_{70}(CF_3)_8[X]$, для электрохимического эксперимента были выбраны два соединения [5,6]-открытый $C_{70}(CF_3)(CF_2)$ (I) и [5,6]-закрытый $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (II), для анион-радикальных частиц которых был проведен анализ методом спектроскопии ЭПР.

Экспериментально отсутствие [5,6]-связи в радикал-анионах $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)^{\cdot-}$ (I) и $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CH_2)^{\cdot-}$ (II) было доказано методом *in situ* ЭПР электрохимии. Зарегистрированные спектры электрохимически генерируемых анион-радикалов $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)^{\cdot-}$ (I) и $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)^{\cdot-}$ (II) демонстрируют хорошо разрешенную тонкую структуру, что их отличает от $C_s-C_{70}(CF_3)_8^{\cdot-}$, представленный широким синглетным сигналом (Рис. 74).

Полученные данные свидетельствуют, что спиновая плотность в анион-радикалах мостиковых производных оказывается более локализованной по сравнению с анион-радикалом $C_s-C_{70}(CF_3)_8$. Действительно, согласно данным квантово-химических расчетов спиновая плотность $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)^{\cdot-}$ (I) и $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)^{\cdot-}$ (II) оказывается локализованной на атомах углерода, несущих мостиковую группу X, в отличие от $C_s-C_{70}(CF_3)_8^{\cdot-}$, где спиновая плотность делокализована в околоэкваториальной и приполярной областях (Рис. 74, з).

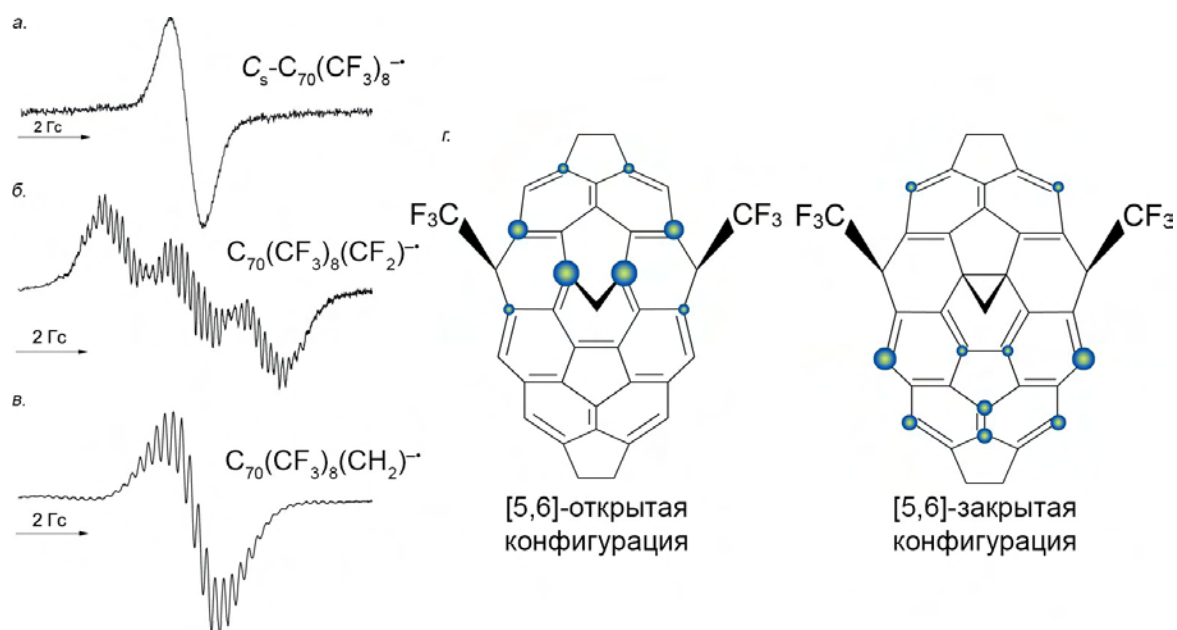


Рис. 74. Спектры ЭПР $C_s-C_{70}(CF_3)_8^{\bullet-}$ (а) и $C_s-C_{70}(CF_3)_8[X]^{\bullet-}$, $X=CF_2$ (I) (б), CH_2 (II) (в) и распределение спиновой плотности для [5,6]-закрытых и открытых мостиковых фрагментов $C_{70}(CF_3)_8[X]^{\bullet-}$ (г).

Из спектров ЭПР были установлены изотропные константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) для анион-радикалов $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)^{\bullet-}$ (I) и $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)^{\bullet-}$ (II) (Табл. 18). В случае $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)^{\bullet-}$ (I) максимальные константы СТВ наблюдаются для ядер фтора мостикового фрагмента и ближайшей пары групп CF_3 . Для радикал-аниона $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)^{\bullet-}$ (II) наблюдаются лишь константы СТС взаимодействия с ядрами фтора групп CF_3 . Экспериментальные значения констант СТВ находятся в хорошем согласии с данными квантово-химического моделирования анион-радикалов в конфигурации с диссоциированной [5,6]-связью.

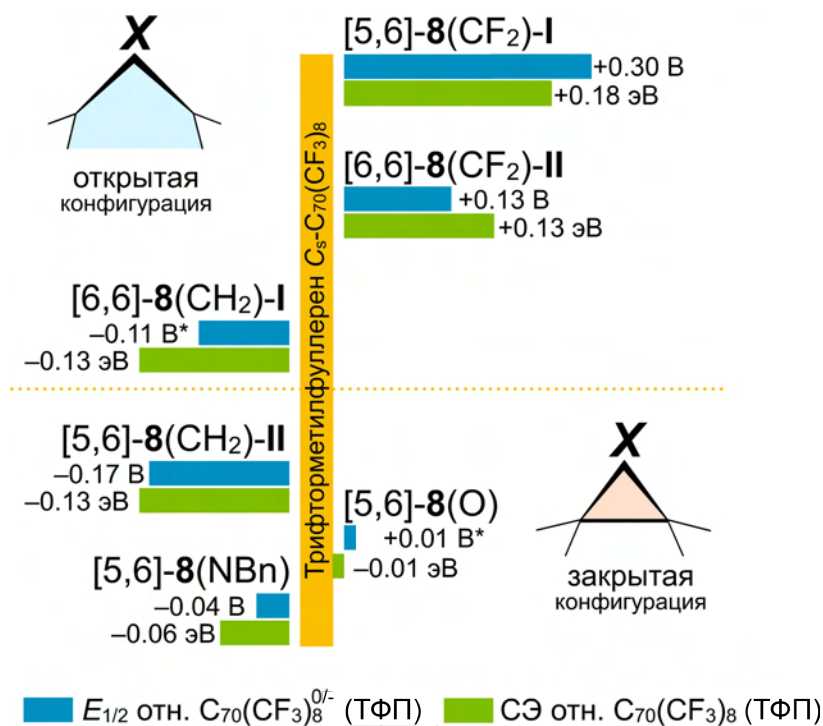
Табл. 18. Экспериментальные и теоретические параметры ЭПР для $C_s-C_{70}(CF_3)_8^{\bullet-}$ и $C_s-C_{70}(CF_3)_8[X]^{\bullet-}$, $X=CF_2$ (I), CH_2 (II).

Анион	g-фактор	Тип a_F	Константа СТВ (a_F) / Гс	
			Эксп.	Теор.
$C_{70}(CF_3)_8^{\bullet-}$	2.0026	a (24F, 8CF ₃)	–	0.09–0.24
$C_{70}(CF_3)_8(CF_2)^{\bullet-}$ (I)	2.0026	a_1 (1F, CF ₂)	2.322(1)	2.49
		a_2 (1F, CF ₂)	1.379(1)	1.07
		a_3 (6F, 2CF ₃)	0.493(1)	0.47
		a_4 (6F, 2CF ₃)	0.152(5)	0.16
		a_5 (6F, 2CF ₃)	0.151(5)	0.05
$C_{70}(CF_3)_8(CH_2)^{\bullet-}$ (II)		a_1 (1H, CH ₂)	–	0.07
		a_2 (1H, CH ₂)	–	0.03
		a_3 (6F, 2CF ₃)	0.51	0.67
		a_4 (6F, 2CF ₃)	0.42	0.27
		a_5 (6F, 2CF ₃)	0.22	0.15

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют об обратимой трансформации углеродного каркаса соединения $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (II) в результате одноэлектронного переноса, в частности, о диссоциации связи между атомами углерода, несущими мостиковую группу, и о неизменной структуре молекулы в случае $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (I).

В случае $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (II), в результате диссоциации [5,6]-околоэкваториальной связи происходит формирование единой сопряженной π -электронной системы в молекуле, что увеличивает ее акцепторные свойства. В частности это проявляется в сближении первого и второго потенциалов восстановления для $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ (II) (0.26 В) по сравнению с C_s - $C_{70}(CF_3)_8$ и [5,6]-открытым $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (I), в которых подобной трансформации не происходит (0.45–0.49 В).

Таким образом, на примере ряда родственных мостиковых производных [5,6]- $C_{70}(CF_3)_8[X]$, $X=CF_2, CH_2, NBn, O$, показано, что различие в размере и связности сопряженных π -электронных систем приводит к значительной вариации электроноакцепторных свойств, что представлено на следующей схеме:

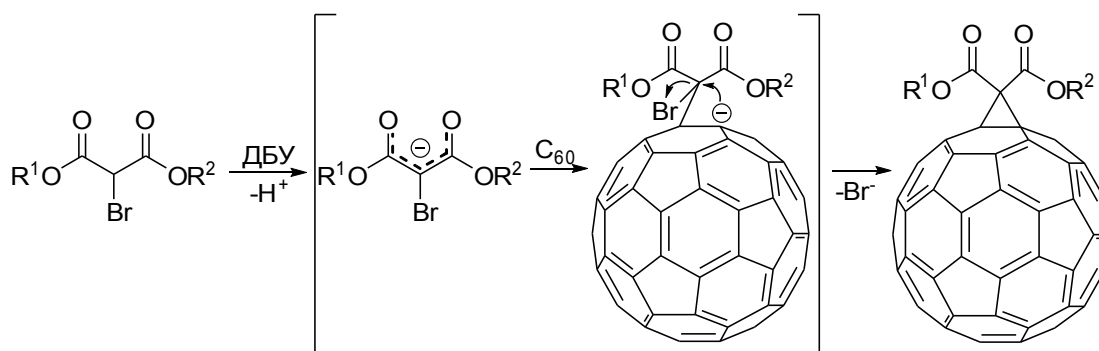


4.3.7. Нуклеофильное циклопропанирование и гидрирование $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (I)

Как было показано выше, введение в каркас мостиковых фрагментов может сопровождаться трансформацией углеродного каркаса и изменением строения граничных молекулярных орбиталей. Это должно также приводить к изменению химических свойств соединений. На примере [5,6]-открытого $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (I) были исследованы особенности химических свойств мостиковых производных в реакциях нуклеофильного циклопропанирования и гидрирования, являющихся широко используемыми методами функционализации фуллеренов.

4.3.7.1. Реакция Бингеля с $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$

В настоящей работе реакция Бингеля была проведена согласно известной в литературе методике, представляющей собой взаимодействие фуллерена с бромдиэтилмалонатом в присутствии основания [9,51,124]. Реакция протекает как первоначальная нуклеофильная атака фуллеренового каркаса стабилизированным галогенкарбанионом с последующим внутримолекулярным замещением галогена анионным центром, генерируемым на сфере, которое приводит к аннелированию циклопропанового фрагмента:



Взаимодействие $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (I) с бромдиэтилмалонатом, предварительно синтезированным и выделенном в чистом виде, было осуществлено в присутствии основания *t*-BuOK при комнатной температуре в инертной атмосфере. В качестве основания был выбран *t*-BuOK вместо ДБУ по причине возможного образования ионных/радикальных пар последнего с фуллереном, что затруднит проведение реакции [125].

Динамику изменения состава реакционной смеси проводили с помощью метода ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол–гексан 1:1, 1 мл мин⁻¹). Установлено, что через 15 минут содержание продуктов реакции составляет 54 % и остается 46 % непрореагировавшего $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (I), а через 30 минут наблюдается полная конверсия исходного субстрата (Рис. 75, а).

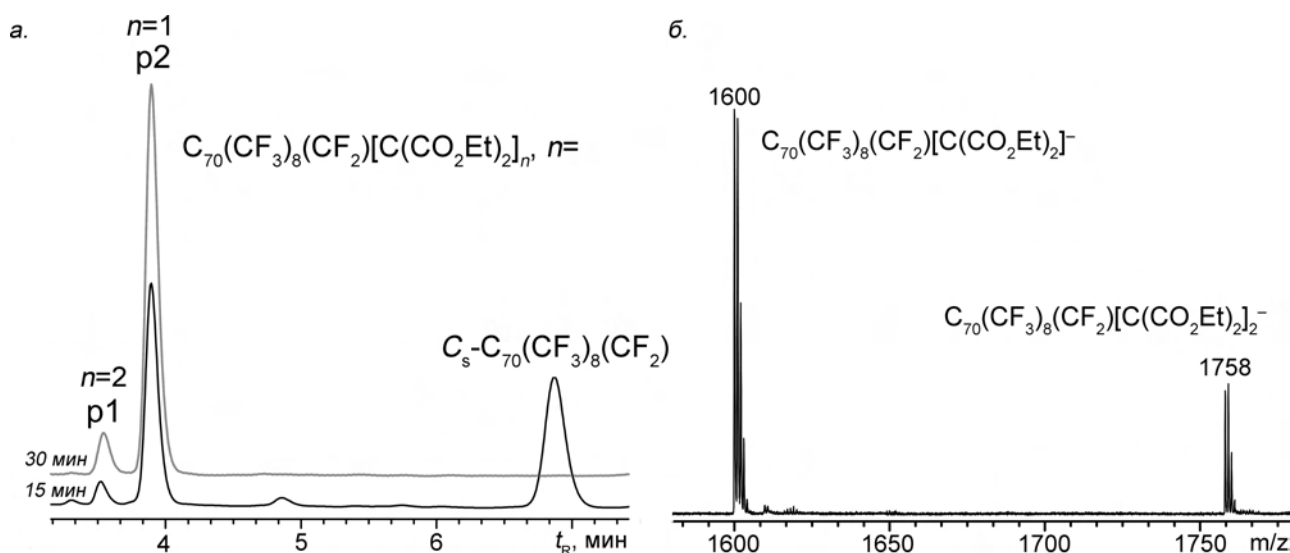


Рис. 75. Хроматограммы реакционной смеси C_s - $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (**I**) с бромодиэтилмалонатом спустя 15 и 30 минут (*Cosmosil Buckyrep*, 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол-гексан 1:1, 1 мл мин⁻¹) (а) и масс-спектр МАЛДИ отрицательных ионов реакционной смеси спустя 30 минут (б).

Согласно данным масс-спектрометрии МАЛДИ полученная реакционная смесь содержит продукты присоединения одной и двух диэтилмалонатных групп $[C(CO_2Et)_2]$ (Рис. 75, б). Методом полупрепаративной ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyrep* 10 мм в.д. × 25 см, толуол-гексан 1:1, 4.6 мл мин⁻¹) было выделено две фракции **p1** и **p2**, которые, согласно МС МАЛДИ, содержат один изомер бисаддукта состава $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)[C(CO_2Et)_2]_2$ и один изомер моноаддукта $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)[C(CO_2Et)_2]$, соответственно.

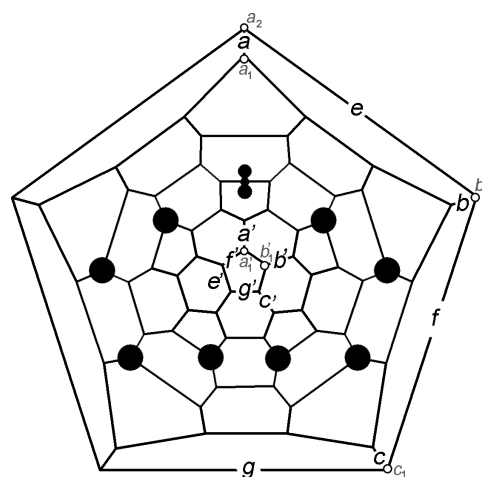
Реакция Бингеля с фуллереном C_s - $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ приводит к образованию моноаддукта $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)[C(CO_2Et)_2]$ с высокой региоселективностью (выход 90 %), а выход бисаддукта $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)[C(CO_2Et)_2]_2$ составил 8 %.

Для предсказания возможных продуктов изучаемой реакции методом ТФП были рассчитаны относительные энергии образования и равновесные молекулярные геометрии всех возможных изомеров моноаддукта $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)[C(CO_2Et)_2]$ (Табл. 19). Как следует из данных Табл. 19, наиболее энергетически выгодными изомерами являются аддукты присоединения по связям **a** и **c'**. Циклопропанирование по остальным связям приводит к образованию изомеров, расположенных выше по энергии на >8 кДж моль⁻¹.

Поскольку реакция Бингеля проходит первоначально как нуклеофильная атака бромодиэтилмалонатным карбанионом фуллеренового каркаса, для изучения состава продуктов исследуемой реакции были также рассчитаны относительные энергии образования различных изомеров анионных интермедиатов $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)[CBr(CO_2Et)_2]^-$.

Табл. 19. Относительные энергии образования изомеров моноаддукта $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)[C(CO_2Et)_2]$ в интервале до 25 кДж моль^{-1} и соответствующих анионных интермедиатов $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)[CBr(CO_2Et)_2]^-$ (ТФП, РВЕ/ТЗР). Обозначение связей приведены на диаграмме Шлегеля. Буквами **a-g** и **a'-g'** обозначены связи, а **a₁-g₁** и **a'₁-g'₁** обозначены атомы. Черными кружками и гантелью отмечены места присоединения групп CF_3 и CF_2 , соответственно.

№ изомера	Моноаддукт		Интермедиат	
	по связи	$\Delta E, \text{ кДж моль}^{-1}$	по атому	$\Delta E, \text{ кДж моль}^{-1}$
1	a	0	a₁	20
			a₂	7
2	c'	1	c'₁	32
3	c	9	c₁	29
4	b	10	b₁	19
5	b'	15	b'₁	0
6-11	e-g'	16-23	e₁-g'₁	>50
12	a'	25	a'₁	54



Из полученных данных следует, что присоединение аниона $[CBr(CO_2Et)_2]^-$ наиболее предпочтительно по углеродному атому **b'₁**. А интермедиаты, ведущие к образованию наиболее энергетически предпочтительного изомера по связи **a**, лежат значительно выше по энергии (интермедиаты по атомам **a₁** и **a₂**, 20 и 7 кДж/моль, соответственно). Таким образом, если реакция Бингеля с $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (**I**) протекает в условиях термодинамического контроля, можно ожидать образование изомера $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)[C(CO_2Et)_2]$ по связи **a** в результате эксперимента.

Для моноаддукта $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)[C(CO_2Et)_2]$, выделенного в индивидуальном виде, были зарегистрированы спектры ЯМР 1H и ^{19}F . В спектре ЯМР 1H соединения $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)[C(CO_2Et)_2]$ присутствуют квартетный сигнал от метиленового фрагмента CH_2 при δ_H 4.38 м.д. с $^3J_{HH}=7.1$ Гц и триплетный сигнал от фрагмента CH_3 при δ_H 1.34 м.д. с $^3J_{HH}=7.1$ Гц, что свидетельствует о симметричной эквивалентности этильных групп фрагмента $[C(CO_2Et)_2]$ (Рис. 76, а). В спектре ЯМР ^{19}F соединения в области характерной для групп CF_3 присутствуют 4 сигнала в интервале δ_F от -60.3 до -64.9 м.д., соответствующие восьми группам CF_3 , что свидетельствует о наличие в молекуле плоскости симметрии. Квартетный сигнал при δ_F -64.9 м.д. (J_{FF} 15.6 Гц) отвечает двум эквивалентным терминальным группам CF_3 (**A**). Неэквивалентные атомы фтора группы CF_2 представлены в спектре двумя дублетными сигналами при δ_F -121.3 (J_{FF} 175.1 Гц) и -127.0 м.д. (J_{FF} 175.9 Гц) (Рис. 76, б).

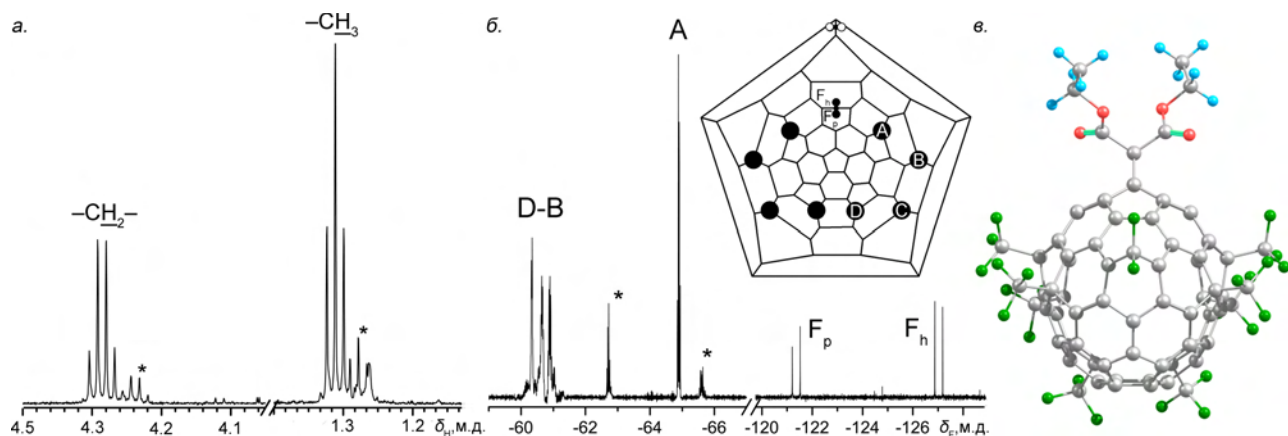


Рис. 76. Спектры ЯМР ^1H (а) и ^{19}F (б) $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)[\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2]$ и пространственное строение (в). Звездочками в спектре обозначены сигналы от примесных соединений.

Согласно данным спектроскопии ЯМР группы C_2H_5 из фрагмента $[\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2]$ и группы CF_3 симметрично эквивалентны, что говорит о наличии плоскости зеркального отражения в молекуле $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)[\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2]$, как и в исходном $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)$ (I). Такое сохранение симметрии возможно лишь в случаях циклопропанирования $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)$ по связям *a* и *a'* (изомеры **1** и **12**, соответственно, Табл. 19). Для определения связи, по которой присоединяется диэтилмалонатный фрагмент, были рассчитаны химические сдвиги атомов фтора группы CF_2 для изомеров **1** и **12** (Табл. 20).

Табл. 20. Экспериментальные и рассчитанные значения химических сдвигов δ_{F} атомов фтора группы CF_2 для изомеров $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)[\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2]$ (ТФП, РВЕ/ТЗ2Р).

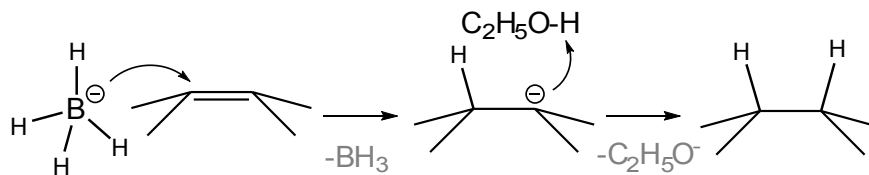
Изомер	Моноаддукт по связи	Теор. δ_{F}		Эксп. δ_{F}	
		F_p	F_h	F_p	F_h
1	<i>a</i>	-117	-124	-121	-127
12	<i>a'</i>	-120	-126		

Согласно полученным данным, экспериментально наблюдаемые значения химических сдвигов хорошо согласуются с теоретически рассчитанными как для изомера **1**, так и для изомера **12**. Поскольку из данных квантово-химических расчетов следует, что в случае циклоприсоединения по связи *a'* образующиеся интермедиат и моноаддукт являются термодинамически невыгодными (54 и 25 кДж моль $^{-1}$, соответственно), образование аддукта по данной связи следует исключить. К тому же циклоприсоединение по связи *a'*, расположенной вблизи группы CF_2 , может быть затруднено по стерическим причинам. Таким образом, экспериментально обнаруженный моноаддукт $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)[\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2]$ соответствует изомеру **1**, аддукту присоединения диэтилмалонатной группы по связи *a* (Рис. 76).

4.3.7.2. Гидрирование $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)$ (I)

Гидрирование фуллерена $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)$ (I) проводили по реакции с борогидридом натрия

в присутствии этанола в инертной атмосфере в среде толуола. Данный подход был ранее осуществлен для фуллерена C_{60} , согласно которому была получен гидрид $C_{60}H_2$ с выходом 50-60% [126].



Проведение реакции при комнатной температуре в течение 30 минут ($NaBH_4$ в виде суспензии в этаноле вносили порционно через 10 минут) приводит к почти полной конверсии исходного фуллерена **I** (95 %).

Доминирующий компонент реакционной смеси был выделен методом полупрепаративной ВЭЖХ и идентифицирован методом масс-спектрометрии с методами ионизации МАЛДИ и ФИАД как продукт присоединения двух атомов водорода $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H_2$.

Стоит отметить, что как для $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ анализа реакционной смеси в ходе реакции, так и для ее разделения методом ВЭЖХ, была использована другая хроматографическая колонка. В случае колонки *Cosmosil Buckyprep*, использованной во всех ранее описанных случаях, исходный фуллерен $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ и продукт его гидрирования $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ элюируют с одним временем удерживанием при использовании толуола как элюента. Применение

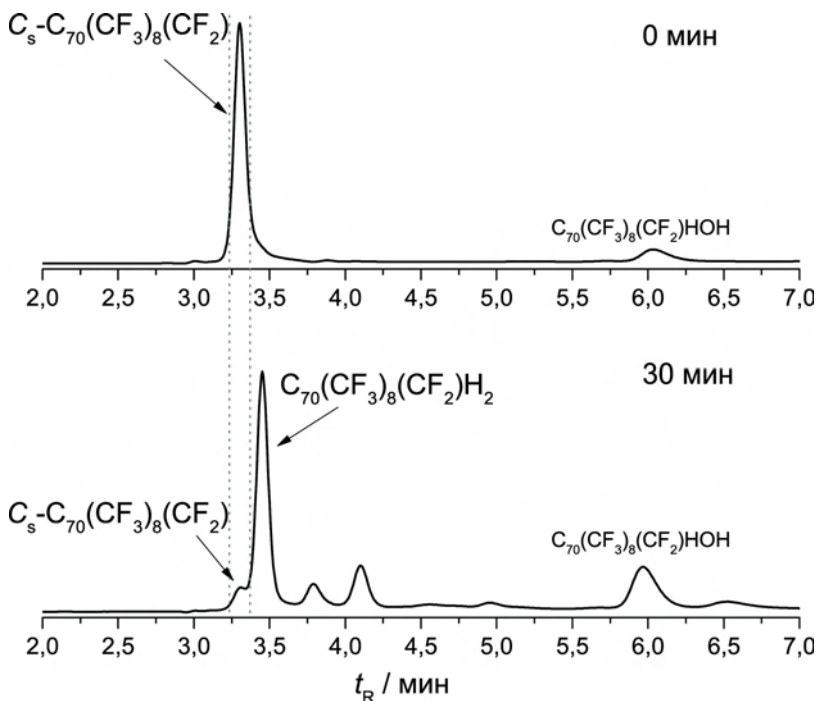


Рис. 77. Хроматограммы (*Cosmosil Buckyprep-D* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹) $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ до (вверху) и после гидрирования в инертной атмосфере (внизу).

же смесей растворителей (толуол-гексан в разном объемном отношении) приводит к заметному увеличению времени анализа. Поэтому для хроматографического анализа была выбрана колонка *Cosmosil Buckyprep-D*, отличающаяся от первой модификатором поверхности силикагеля. Кроме продукта гидрирования $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H_2$ в полученной смеси присутствовал $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H(OH)$, образование которого резко увеличивается, если реакцию проводить не в инертной атмосфере или в присутствии следов воды. Повышенная реакционная способность $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ к гидратации была ранее

описана в разделе IV.3.2.

Строение $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H_2$ было предложено на основании данных спектроскопии ЯМР ^{19}F , 1H с привлечением квантово-химических расчетов. Спектр ЯМР 1H (Рис. 78, в) содержит сигнал при δ_H 5.37 м.д., представленный дублетом дублетов с константами спин-спинового взаимодействия 2.4 Гц и 11.6 Гц, который возникает за счет расщепления сигнала протонов, расположенных на фуллереновом каркасе, на двух неэквивалентных атомах фтора группы CF_2 . Величина КССВ 11.6 Гц близка к КССВ для взаимодействия атомов H и F в фуллерене $C_{60}(CF_2)H_2$ ($^3J_{HF}$ 9.18 Гц), в котором атомы водорода присоединены по атомам углерода, несущим группу CF_2 [62]. Полученные данные свидетельствуют о сохранении C_s -симметрии в молекуле гидрида и о близком расположении атомов водорода и группы CF_2 .

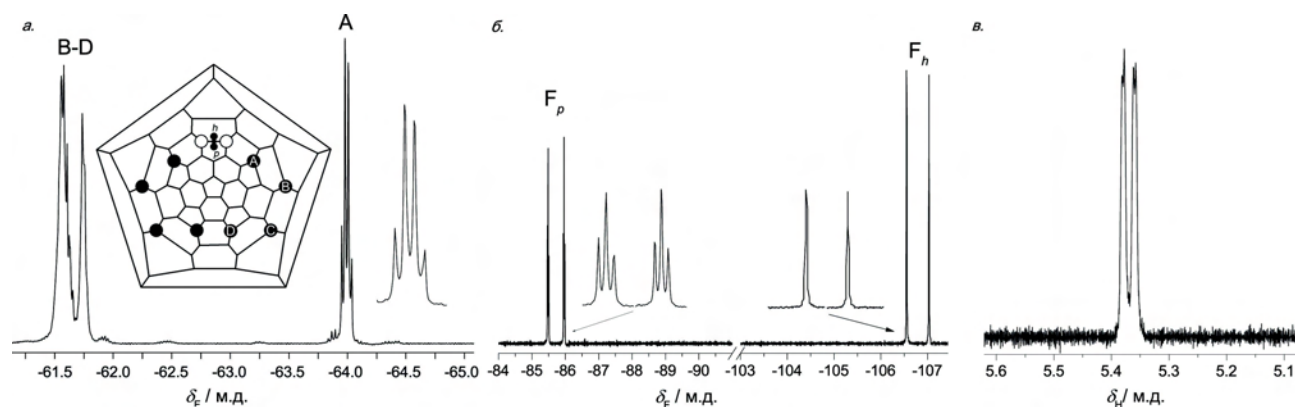


Рис. 78. Спектры ЯМР ^{19}F (а, б) и 1H (в) соединения $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H_2$.

Спектр ЯМР 1H согласуется с данными спектра ^{19}F (Рис. 78, а, б) $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H_2$, в котором неэквивалентные атомы фтора группы CF_2 представлены в спектре сигналами типа дублет триплетов при $-\delta_F$ 85.7 м.д. (J_{FF} 268.7 Гц, $^3J_{HF}$ 12.4 Гц) и дублетом неразрешенных триплетов при $-\delta_F$ 106.8 м.д. (J_{FF} 270.5 Гц), соответственно. В области характерной для групп CF_3 присутствуют три сигнала с интегральной интенсивностью 2:1:1 в интервале $-\delta_F$ 61.4–64.1 м.д., что также говорит о наличии C_s -симметрии в молекуле. Квартетный сигнал при $-\delta_F$ 63.9 м.д. отвечает двум эквивалентным терминальным группам CF_3 (А).

Табл. 21. Экспериментальные и расчетные данные (ТФП, РВЕ/ТЗ2Р) химических сдвигов ядер H, F соединений C_s - $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (I) и $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H_2$.

Соединение	δ_H , м.д.		$-\delta_F(CF_2)$, м.д.				$-\delta_F(CF_3(A))$, м.д.	
	эксп.	теор.	F_p		F_h		эксп.	теор.
			эксп.	теор.	эксп.	теор.		
$C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H_2$	5.37	5.6	85.73	85.1	106.79	107.6	63.99	64.6
C_s - $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (I)	—		118.7	—	127.2	—	66.4	—

Сравнение спектров ЯМР на ядрах ^{19}F для C_s - $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (I) и $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H_2$ показывает, что как квартетный сигнал атомов фторов терминальных групп CF_3 , так и сигналы

атомов фтора группы CF_2 в $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)\text{H}_2$, сдвинуты в область более слабого поля на 2.4 и 20–33 м.д., соответственно (Табл. 21). Это свидетельствует о близости присоединенных атомов водорода к терминальным группам CF_3 и группе CF_2 .

Подобным особенностям спектров ЯМР ^1H и ^{19}F

удовлетворяет единственный изомер $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)\text{H}_2$, в котором атомы водорода присоединяются по атомам углерода, несущим группу CF_2 (диаграмма Шлегеля на Рис. 78). Экспериментальные и расчетные значения химических сдвигов ядер H и F находятся в хорошем согласии для данного изомера (Табл. 21). Таким образом, первую группу сигналов в спектре ЯМР ^{19}F (из дублета триплетов при $\delta_{\text{F}} -85.73$ и $\delta_{\text{F}} -106.79$ м.д.) следует отнести к атому фтора, расположенному над пятиугольным (F_p), вторую – над шестиугольным (F_h) циклами углеродного каркаса.

Гидрирование $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)$ (I) приводит к увеличению расстояния между атомами углерода, несущими группу CF_2 , в гидриде $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)\text{H}_2$: 2.56 Å, по сравнению с 2.06 Å в исходной молекуле $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)$ (Рис. 80).

Разработанный метод региоселективного гидрирования

трифторметилфуллерена $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)$ (I) является удобным путем для генерации дианионов производных фуллеренов, что может быть использовано в качестве субстрата для создания новых функциональных материалов. В частности, на примере простейшего дифторметанопроизводного $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$ был разработан метод его региоселективного алкилирования путем обработки активированным алкил галогенидом дианиона $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)^{2-}$, полученного депротонированием гидрида $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{H}_2$ [127]. Показано, что алкилирование в этих условиях идет исключительно по атомам углерода, несущим мостиковую группу CF_2 . Разработанный метод позволил синтезировать в препаративном масштабе ряд алкилпроизводных $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{R}_2$ (R=аллил, бензил, метил, пентафторбензил, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$),

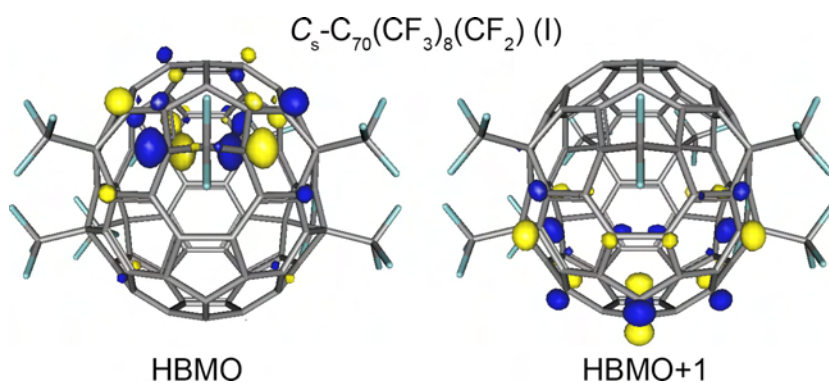


Рис. 79. Боковые проекции распределения плотности граничных МО в $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)$. Поверхности уровня плотности для значений $0.06 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$.

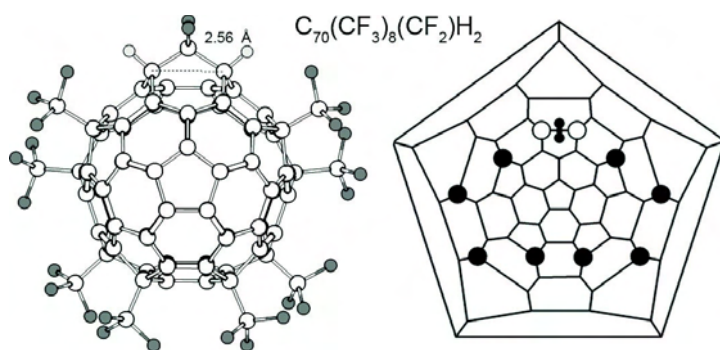


Рис. 80. Пространственное строение и диаграмма Шлегеля $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)\text{H}_2$.

исследовать их электрохимические свойства и провести их тестирование в качестве акцепторного материала с электронной проводимостью для создания фотовольтаических устройств.

4.3.7.3. Закономерности региоселективной функционализации $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (I)

Наблюдаемую высокую региоселективность в реакции Бингеля и гидрирования $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (I) можно объяснить путем анализа реакционной способности различных углеродных атомов каркаса. В реакции, где атакующая частица является анионом, наибольшая реакционная способность того или иного атома углерода обусловлена локализацией на нем наибольшей плотности НВМО. Две нижние граничные МО $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ (I), главным образом, локализованы на атомах углерода, несущих группу CF_2 , и атомах углерода фуллеренового каркаса в полюсной области (преимущественно по связи **a**, Табл. 19) (Рис. 79). В силу стерических затруднений, атака объемного карбаниона $[CBr(CO_2Et)_2]^-$ по позиции атомов углерода $\underline{C}_{\text{карк}}-CF_2-\underline{C}_{\text{карк}}$ затруднена и наиболее реакционноспособной оказывается позиция по связи **a**, расположенной на полюсе фуллеренового каркаса. Напротив, в случае реакции гидрирования, где атакующей частицей является менее стерически затрудненной, наиболее реакционноспособными атомами углерода являются атомы углерода, несущие группу CF_2 , что совпадает со строением экспериментально обнаруженного продукта $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H_2$.

4.4. Строение и гидрирование фуллерена *цис*-2-C₆₀(CF₂)₂

Представленные в данной главе основные результаты, связанные с особенностями синтеза и строением гидридов дифторметанофуллерена *цис*-2-C₆₀(CF₂)₂, могут быть найдены в следующей публикации [128].

Дифторметанопроизводное *цис*-2-C₆₀(CF₂)₂ является интересным объектом изучения, что связано с особенностями его строения. Данное соединение отличается смешанной [6,6]-открытой/закрытой конфигурацией мостиковых фрагментов (r_{C-C} 1.979(5) и 1.726(5) Å при 100 К, соответственно, данные РСА). Однако при комнатной температуре переходы между этими конфигурациями происходят достаточно быстро, что приводит к кажущейся C_s-симметричности молекулы в спектрах ЯМР. В настоящей работе были получены теоретические и экспериментальные данные, объясняющие наблюдаемую структурную таутомерию *цис*-2-C₆₀(CF₂)₂.

4.4.1. Строение *цис*-2-C₆₀(CF₂)₂

Синтез дифторметанопроизводных C₆₀ был проведен по методике, описанной в [26] согласно которой C₆₀ в растворе *о*-ДХБ кипятили с пятикратным избытком дифторхлорацетата натрия CF₂ClCOONa в присутствии каталитических количеств 18-краун-6 эфира в течение 1 часа. Минорный компонент полученной смеси был выделен методом препаративной ВЭЖХ и идентифицирован методами МС, электронной спектроскопии поглощения и спектроскопии ЯМР ¹³C, ¹⁹F как *цис*-2-C₆₀(CF₂)₂

В настоящей работе получен спектр ЯМР ¹³C для *цис*-2-C₆₀(CF₂)₂, который кроме 28 сигналов в области характерной для *sp*²-гибридизованных атомов углерода (δ_C 135–147 м.д.) содержит три триплетных сигнала при δ_C 109.0 (¹J_{CF}=278.4 Гц) и 98.4 и 88.2 м.д. (²J_{CF}=27.5 Гц) (Рис. Р4). Последние отнесены к атомам углерода группы CF₂ и двум атомам углерода в основании мостиковой группы CF₂, соответственно. Химические сдвиги δ_C атомов углерода, несущих группу CF₂, и δ_F атомов фтора группы CF₂ имеют промежуточные значения для закрытых (δ_C 68–80 м.д.; $-\delta_F$ 124–128 м.д.) и открытых структур (δ_C 98–119 м.д.; $-\delta_F$ 112–118 м.д.). Полученные данные говорят о C_s-симметрии молекулы *цис*-2-C₆₀(CF₂)₂ при комнатной температуре в растворе и не позволяют сделать соотнесения к какой-либо структуре.

Для подробного изучения наблюдаемой структурной таутомерной перегруппировки *цис*-2-C₆₀(CF₂)₂ было построено сечение ППЭ вдоль изменения расстояния между атомами углерода, несущими одну из двух CF₂ групп при оптимизации прочих степеней свободы. Видно, что два минимума, соответствующих энантиомерной паре *цис*-2-C₆₀(CF₂)₂ с [6,6]-открытой/закрытой конфигурацией, разделены незначительным барьером (2.5 кДж моль⁻¹). Также наблюдается

крайне малый минимум на сечение ППЭ, соответствующий расстоянию 1.73 Å для обеих мостиковых групп. Это объясняет наблюдаемую C_s -симметрию молекулы *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$ при комнатной температуре в ходе ЯМР эксперимента.

Однако перевод *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$ в анионное состояние приводит к значительному увеличению барьера (до 30 кДж моль⁻¹), и отличие расстояний между атомами углерода, несущих группу CF_2 , в двух фрагментах $C_{карк}-CF_2-C_{карк}$ становится заметнее: 1.63 и 2.31 Å. Таким образом, в анионном состоянии явно выражено, что один фрагмент $C_{карк}-CF_2-C_{карк}$ имеет закрытое строение, а второй – открытое. Показано, что отрицательный заряд оказывается локализован на паре атомов углерода $C_{карк}$ мостикового фрагмента с открытой конфигурацией (Рис. 85). Такая асимметрия молекулы *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2^{2-}$ способствует региоселективности протонирования (или атаки другого стерически незатрудненного электрофила). Для иллюстрации этого эффекта была осуществлена реакция гидрирования *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$.

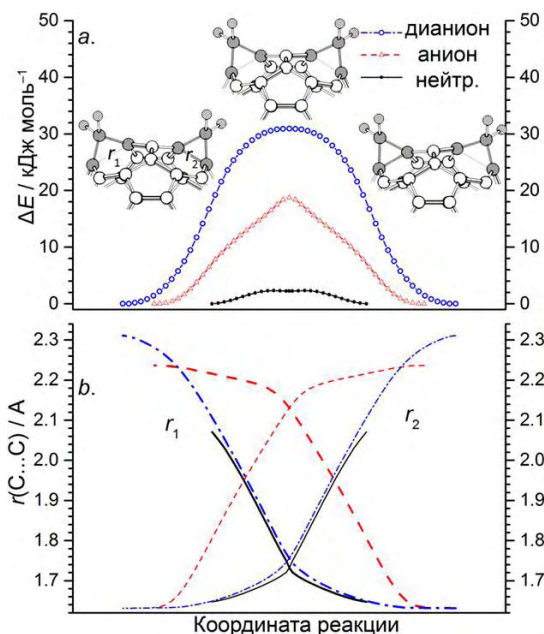


Рис. 81. Таутомеризация *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$ в нейтральном и анионном состояниях.

4.4.2. Реакция гидрирования *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$ и строение гидридов $C_{60}(CF_2)_2H_2$ и $C_{60}(CF_2)_2H_4$

За основу реакции гидрирования *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$ был взят метод получения гидридов фуллерена $C_{60}(CF_2)$ путем восстановления с последующим протонированием с помощью цинк-медной пары в присутствии воды [62]. Процесс гидрирования фуллерена рассматривают как последовательную серию процессов переноса электрона на фуллереновый субстрат с образованием анионов и последующей атаки электрофила [93,129].

Для гидрирования была использована смесь диформетанопроизводных фуллерена C_{60} , в которой содержание *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$ составляло 70% (Рис. 82, а). Реакцию проводили с использованием цинк-медной пары в среде толуол–вода в инертной атмосфере при комнатной температуре. Состав реакционной смеси контролировали методами ВЭЖХ и МС МАЛДИ. Существенное изменение состава реакционной смеси методом ВЭЖХ было зафиксировано спустя 30 минут после начала реакции. Замечено, что при почти полной конверсии исходного фуллеренового субстрата образуется преимущественно один продукт реакции, идентифицированный методом МС МАЛДИ как дигидрид $C_{60}(CF_2)_2H_2$. Проведение реакции в течение следующих 30 минут приводит к уменьшению содержания $C_{60}(CF_2)_2H_2$ и к росту нового

компонента, соответствующего тетрагидриду $C_{60}(CF_2)_2H_4$ (Рис. 82, а).

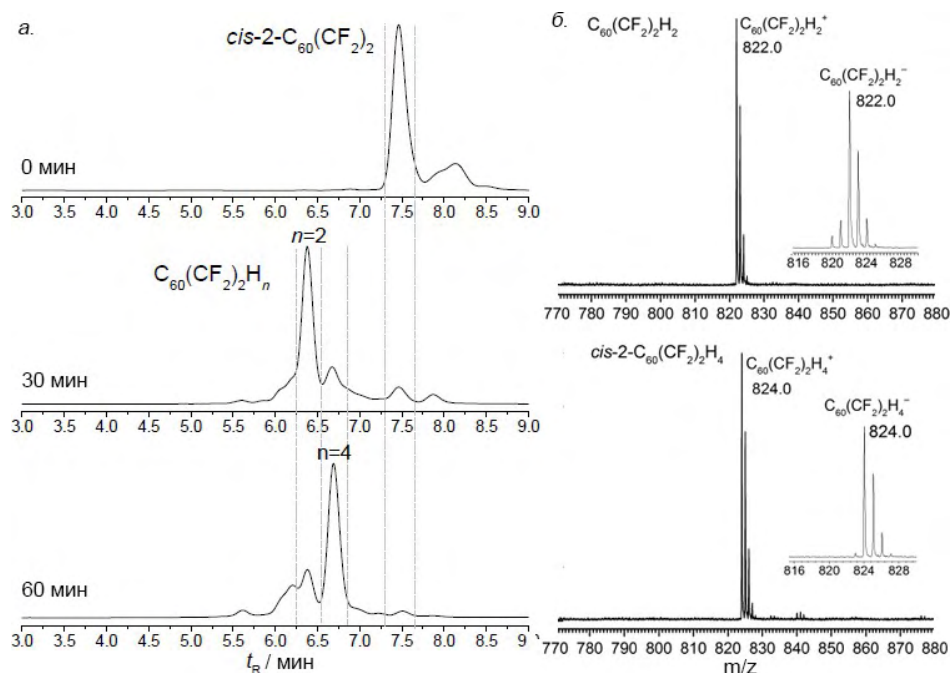


Рис. 82. Хроматограммы (Cosmosil Вискупрег 4.6 mm I.D. × 25 cm, толуол, 1 мл мин⁻¹) реакционной смеси в ходе гидрирования цис-2- $C_{60}(CF_2)_2$ в начале реакции, спустя 30 и 60 мин (а). Масс-спектры МАЛДИ отрицательных и положительных ионов соединений $C_{60}(CF_2)_2H_2$ и $C_{60}(CF_2)_2H_4$ (б).

Масс-спектры положительных ионов полученных соединений $C_{60}(CF_2)_2H_2$ и $C_{60}(CF_2)_2H_4$ содержат исключительно сигналы, относящиеся к молекулярным ионам, в то время как, в масс-спектрах отрицательных ионов дополнительно наблюдаются сигналы, относящиеся к продуктам депротонирования нейтральной молекулы (Рис. 82, б).

Для тетрагидрида $C_{60}(CF_2)_2H_4$ были получены монокристаллы путем медленного испарения растворителя $CDCl_3$ из раствора, находящегося в ампуле для проведения анализа спектроскопией ЯМР, что позволило установить строение соединения методом РСА.

Рентгеноструктурные данные указывают на присоединение атомов водорода к атомам углерода, несущих группы CF_2 , обоих фрагментов $C_{карк}-CF_2-C_{карк}$ с $C_{60}(CF_2)H_4$

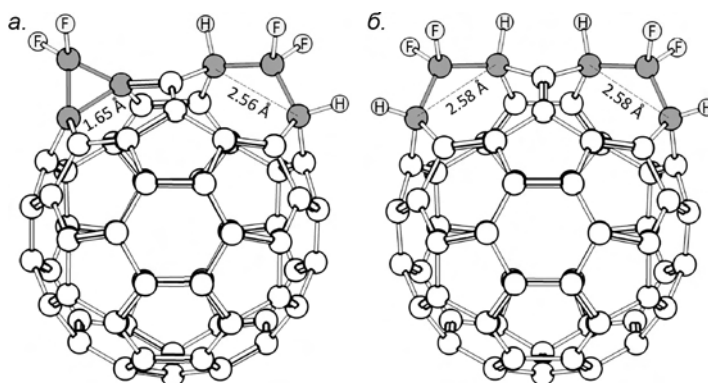


Рис. 83. Пространственное строение $C_{60}(CF_2)H_2$ и $C_{60}(CF_2)H_4$ образованием C_s -симметричной молекулы (Рис. 83, б). Расстояние между атомами углерода, несущих диформетиленовую группу, составляет 2.580(12) Å для обоих фрагментов.

Для определения строения дигидрида $C_{60}(CF_2)_2H_2$ были зарегистрированы его спектры ЯМР 1H и ^{19}F , а также для $C_{60}(CF_2)_2H_4$.

Спектр ЯМР ^{19}F тетрагидрида $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2\text{H}_4$ содержит сигнал при $-\delta_{\text{F}}$ 88.2 и 85.1 м.д. с КССВ $^2J_{\text{FF}} = 284$ Гц, $^3J_{\text{HF}} = 11.5$ и 7.4 Гц, представленный спиновой системой типа АВ дублет дублетов (Рис. 84, а). В спектре ЯМР ^1H содержатся два мультиплетных сигнала равной интегральной интенсивности типа дублет дублетов дублетов при δ_{H} 5.28 (H_a) и 6.13 (H_b) м.д. (Рис. 84, б). Константы спин-спинового взаимодействия включают выше указанные $^3J_{\text{HF}} = 11.5$ и 7.4 Гц, а также $^4J_{\text{HH}} = 5.1$ Гц.

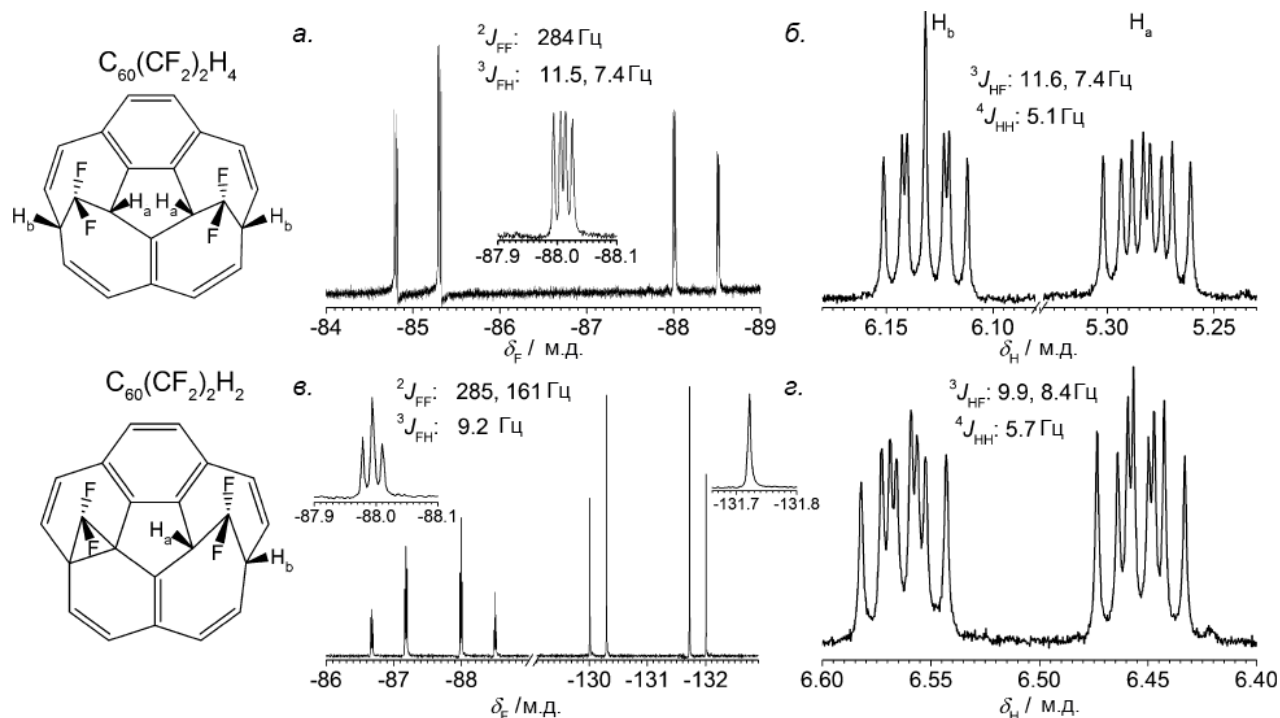


Рис. 84. Фрагменты структур и спектры ЯМР ^{19}F и ^1H соединений $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2\text{H}_2$ (в, г) и $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2\text{H}_4$ (а, б).

Спектр ЯМР ^{19}F $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2\text{H}_2$ содержит две группы сигналов равной интегральной интенсивности (Рис. 84, в). Одна группа сигналов представлена спиновой системой АВ триплетов при $-\delta_{\text{F}}$ 88.2 и 87.0 м.д. ($^2J_{\text{FF}} = 285.5$ Гц и $^3J_{\text{HF}} = 9.2$ Гц). Подобные сигналы наблюдались для $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2\text{H}_2$ [62] и описанного выше $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2\text{H}_4$, поэтому данные сигналы можно отнести к фрагменту $\text{HC}_{\text{карк}}-\text{CF}_2-\text{C}_{\text{карк}}\text{H}$. Вторая группа сигналов представляет собой спиновой систему типа АВ при $-\delta_{\text{F}}$ 131.8 и 130.2 м.д. ($^2J_{\text{FF}} = 161.4$ Гц), что соответствует второй группе CF_2 . Положение химического сдвига δ_{F} дифторметиленовой группы в фуллеренах является довольно чувствительным к локальному окружению: в случае [6,6]-открытых $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$ и $\text{C}_{70}(\text{CF}_2)$ (II) δ_{F} составляет -119.2 и -111.9 м.д., в то время как для [6,6]-закрытого $\text{C}_{70}(\text{CF}_2)$ (I) $\delta_{\text{F}} = -126.4$ м.д., а в случае $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2\text{H}_2$ присоединение атомов водорода к атомам углерода, несущим группу CF_2 , приводит к смещению δ_{F} в область -87.4 м.д. Таким образом, из полученных данных следует, что дигидрирование *цис*-2- $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2$ приводит к присоединению двух атомов водорода по атомам углерода, несущим одну мостиковую группу CF_2 , при этом вторая группа CF_2 имеет циклопропановую конфигурацию.

Спектр ЯМР ^1H находится в согласии с этими данными: в нем присутствуют два равных по интегральной интенсивности сигнала с δ_{H} 6.56 и 6.45 м.д. ($^4J_{\text{HH}}=5.7$ Гц, $^3J_{\text{HF}}=8.4$ Гц, $^3J_{\text{HF}}=9.9$ Гц), каждый из которых представлен дублетом дублетов дублетов (*Рис. 84, з*). КССВ $^3J_{\text{HF}}=9.9$ Гц близка к наблюдаемой в спектре ^{19}F $^3J_{\text{HF}}=9.2$ Гц.

Дополнительно, химические сдвиги δ_{C} атомов углерода мотива $\text{HC}_{\text{карк}}-\text{CF}_2-\text{C}_{\text{карк}}\text{H}$ дигидрида $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2\text{H}_2$ были определены из спектра ЯМР $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ НМВС. Сигналы при δ_{C} 56, 119 и 132 м.д. были отнесены к атомам углерода $\text{C}_{\text{карк}}(\text{H})$, группы CF_2 и к sp^2 -гидридизованному атому углерода фуллереновой сферы, соответственно. Также были найдены сигналы при δ_{C} 138 и 151 м.д., отнесенные к другим sp^2 -гидридизованным атомам углерода фуллереновой сферы. Полученный спектр ЯМР $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ НМВС схож со спектром, полученным для $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2\text{H}_2$ ($\delta_{\text{C}}=55.3, 120.7, 134-149$, соответственно).

Согласно оптимизированной молекулярной геометрии $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2\text{H}_2$ (ТФП, РВЕ/TZ2P) расстояния между атомами углерода, несущими группу CF_2 и принадлежащими фрагменту $\text{HC}_{\text{карк}}-\text{CF}_2-\text{C}_{\text{карк}}\text{H}$, составляют 1.65 и 2.56 Å, соответственно (*Рис. 83, а*).

Для объяснения состава полученных продуктов по реакция гидрирования *цис*-2- $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2$ рассмотрены возможные изомеры анионных интермедиатов $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2\text{H}^-$ и продуктов $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2\text{H}_2$ и рассчитаны их относительные энергии образования. Наиболее энергетически выгодные изомеры $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2\text{H}^-$ представлены на *Рис. 85*. Наиболее термодинамически выгодным является изомер $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2\text{H}^-$, в котором С–Н связь образует один из атомов углерода, несущих группу CF_2 . Среди продуктов дигидрирования *цис*-2- $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2$ наиболее термодинамически стабильными оказываются два изомера: с присоединением водорода по атомам углерода, несущим один и тот же мостиковый фрагмент, и с присоединением по ближайшей [6,6]-связи в плоскости симметрии. Как видно из схемы (*Рис. 85*), хотя среди продуктов дигидрирования присутствует два изоэнергетических изомера, ведущие к ним пути оказываются неравноценными. Наиболее выгодный изомер анионного интермедиата $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2\text{H}^-$ ведет к изомеру $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2\text{H}_2$, в котором атомы водорода присоединяются по атомам углерода, несущим одну мостиковую группу CF_2 , в то время как, другой изомерный интермедиат, ведущий к альтернативному дигидриду $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2\text{H}_2$, лежит на 12 кДж моль $^{-1}$ выше по энергии. Таким образом, согласно принципу Белла-Эванса-Поляни, с наибольшей скоростью будет происходить образование энергетически наиболее предпочтительного изомера, что объясняет образование экспериментально полученного дигидрида.

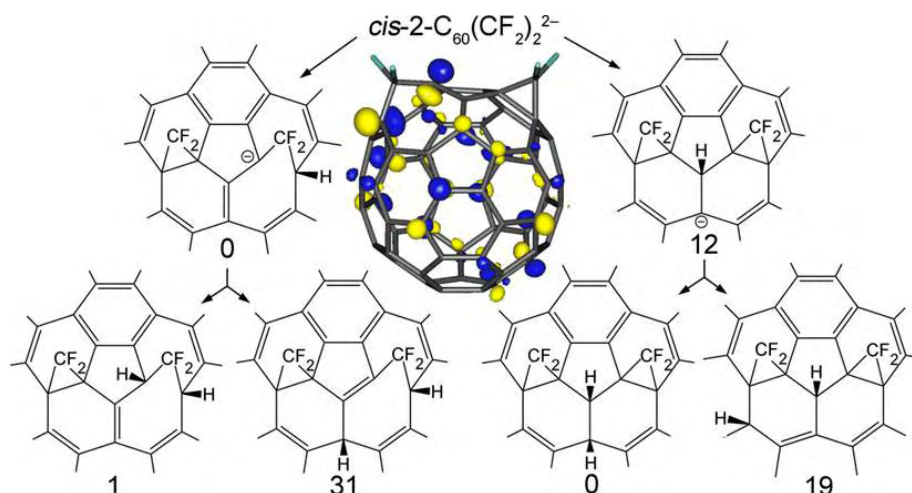


Рис. 85. Наиболее энергетически предпочтительные изомеры $C_{60}(CF_2)_2H^-$ и $C_{60}(CF_2)_2H_2$ и их относительные энергии образования (кДж моль⁻¹, PBE/TZ2P). Проекция распределения плотности ВЗМО в $C_{60}(CF_2)_2^{2-}$. Поверхности уровня плотности для значений 0.05 е \AA^{-3} .

С другой стороны, распределение ВЗМО в дианионе $cis\text{-}2\text{-}C_{60}(CF_2)_2^{2-}$ показывает, что избыточная зарядовая плотность локализована на паре атомов углерода, несущих один из двух дифторметиленовых фрагментов (Рис. 85), что предопределяет позиции присоединения электрофильных частиц.

5. Основные результаты

В работе синтезирован ряд мостиковых производных фуллерена C_{70} , эндоэдральных металлофуллеренов и $C_s\text{-}C_{70}(CF_3)_8$, на примере которых были исследованы закономерности трансформации углеродного каркаса и установлено влияние природы мостикового фрагмента на особенности молекулярного и электронного строения соединений. Показано, что наличие атомов фтора в мостиковой группе способствует образованию открытой конфигурации, в то время как электронодонорные заместители обеспечивают закрытую конфигурацию. Важной находкой стало обнаружение зарядово-контролируемой трансформации углеродного каркаса, приводящей к «переключению» между закрытыми и открытыми конфигурациями мостикового фрагмента. Подобный процесс перестройки углеродного скелета фуллерена сопровождается изменением размера и связности сопряженной π -системы фуллеренового каркаса, что может быть использовано для дизайна молекулярных переключателей и создания полевых транзисторов на органической основе. Введение мостиковых групп активирует несущие их атомы углерода, что открывает возможность получения новых функциональных материалов на основе фуллеренов с модифицированным углеродным скелетом.

6. Выводы

1. Впервые спектрально и структурно охарактеризованы три изомера $C_{70}(CF_2)$, а также производные эндоэдральных металлофуллеренов $Sc_3N@C_{80}(CF_2)$ и $Sc_3N@C_{78}(CF_2)$. Показано, что в зависимости от позиции присоединения группы CF_2 аддукты имеют [6,6]-закрытую, [5,6]-открытую конфигурации, а также нетипичную в химии фуллеренов [6,6]-открытую конфигурацию. Показано, что трансформация углеродного каркаса внедрением группы CF_2 приводит к увеличению электроноакцепторных свойств молекулы.
2. Методом РСА установлено строение комплексов трифторметилфуллеренов $C_{70}(CF_3)_n$, $n=2, 4$ и 8 , с октаэтилпорфирином никеля(II).
3. Установлено строение ряда новых мостиковых производных $C_s-C_{70}(CF_3)_8$, несущих мостиковые группы CF_2 (2 изомера), CH_2 (2 изомера), $NCH_2C_6H_5$ и O . Присоединение донорного или слабоакцепторного адденда по околоэкваториальной [5,6]-связи идет с образованием [5,6]-закрытых аддуктов. Напротив, присоединение наиболее электроноакцепторного адденда CF_2 приводит к образованию [5,6]-открытого $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$. Такое различие в конфигурации мостиковой группы оказывает влияние на оптические и электронные свойства соединения: разница первых потенциалов восстановления, а также энергетических зазоров ВЗМО–НВМО достигают 0.4 В и 0.7 эВ, соответственно.
4. Методом *in situ* спектроскопии ЭПР и на основании квантово-химических расчетов показано, что [6,6]-закрытый $C_{70}(CF_2)$ и [5,6]-закрытый $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ претерпевают обратимое превращение между закрытой и открытой конфигурациями, контролируемое зарядовым состоянием молекулы.
5. Введение мостиковых фрагментов в фуллереновый каркас позволяет активировать несущие их атомы углерода, как это было показано на примере региоселективного гидрирования и гидроксирования *cis*-2- $C_{60}(CF_2)_2$ и [5,6]- $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$. Наличие структурных напряжений в [6,6]-открытом изомере $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ обеспечивает его фотоиндуцируемую трансформацию в [5,6]-закрытый изомер.

7. Библиография

- [1] Powell W.H., Cozzi F., Moss G.P., Thilgen C., Hwu R.J.-R., Yerin A. Nomenclature for the C_{60} - I_h and C_{70} - $D_{5h}(6)$ fullerenes // *Pure Appl. Chem.* – 2002. – V. 74. – P. 629–695.
- [2] Троянов С.И., Кемниц Э. Строение фуллерена C_{60} в кристаллическом аддукте $C_{60} \cdot TiCl_4$ // *Журн. неорг. химии.* – 2001. – Т. 46. – С. 1704–1709.
- [3] Троянов С.И. Строение фуллерена C_{70} в кристаллическом аддукте $C_{70} \cdot 2TiCl_4$ // *Журн. неорг. химии.* – 2001. – Т. 46. – С. 1778–1783.
- [4] Lee K.H., Lee C., Kang J., Park S.S., Lee J., Lee S.K., Bohme D.K. Preferential Site of Attack on Fullerene Cations: Frontier Orbitals and Rate Coefficients // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – V. 110. – P. 11730–11733.
- [5] Spielmann H.P., Wang G.-W., Meier M.S., Weedon B.R. Preparation of $C_{70}H_2$, $C_{70}H_4$, and $C_{70}H_8$: Three Independent Reduction Manifolds in the Zn(Cu) Reduction of C_{70} // *J. Org. Chem.* – 1998. – V. 63. – P. 9865–9871.
- [6] Smith A.B. III., Strongin R.M., Brard L., Furst G.T., Romanow W.J., Owens K.G., Goldschmidt R.J., King R.C. Synthesis of Prototypical Fullerene Cyclopropanes and Annulenes. Isomer Differentiation via NMR and UV Spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117. – P. 5492–5502.
- [7] Mutig T., Kemnitz E., Troyanov S.I. Trifluoromethyl derivatives of fullerene C_{70} , $C_{70}(CF_3)_2$, $C_{70}(CF_3)_8$ and $C_{70}(CF_3)_{14}$ // *Mendeleev Commun.* – 2009. – V. 19. – P. 30–31.
- [8] Dorozhkin E.I., Ignat'eva D.V., Tamm N.B., Goryunkov A.A., Khavrel P.A., Ioffe I.N., Popov A.A., Kuvychko I.V., Streletskiy A.V., Markov V.Y., Spandal J., Strauss S.H., Boltalina O.V. Synthesis, Characterization, and Theoretical Study of Stable Isomers of $C_{70}(CF_3)_n$ ($n = 2, 4, 6, 8, 10$) // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12. – P. 3876–3889.
- [9] Bingel C. Cyclopropanierung von Fullerenen // *Chem. Ber.* – 1993. – V. 126. – P. 1957–1959.
- [10] Wang Z., Meier M.S. Monoalkylation of C_{60} and C_{70} with Zn and active alkyl bromides // *J. Org. Chem.* – 2003. – V. 68. – P. 3043–3048.
- [11] Smith A.B. III, Strongin R.M., Brard L., Furst G.T., Romanow W.J., Owens K.G., King R.C. 1,2-Methanobuckminsterfullerene ($C_{61}H_2$), the parent fullerene cyclopropane: synthesis and structure // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – P. 5829–5830.
- [12] Hummelen J.C., Knight B.W., LePeq F., Wudl F. Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives // *J. Org. Chem.* – 1995. – V. 60. – P. 532–538.
- [13] Hirsch A., Lamparth I., Karfunkel H.R. Fullerene Chemistry in Three Dimensions: Isolation of Seven Regioisomeric Bisadducts and Chiral Trisadducts of C_{60} and Di(ethoxycarbonyl)methylene //

Angew. Chem. Int. Ed. – 1994. – V. 33. – P. 437–438.

[14] Camps X., Hirsch A. Efficient cyclopropanation of C₆₀ starting from malonates // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 1997. – P. 1595–1596.

[15] Yinghuai Z. Application of ultrasound technique in the synthesis of methanofullerene derivatives // J. Phys. Chem. Solids. – 2004. – V. 65. – P. 349–353.

[16] Ishida T., Furudate T., Nogami T., Kubota M., Hirano T., Ohashi M. Synthesis and Mass Spectral Analysis of C₆₀-Dihalocarbene Adducts // Fuller. Nanotub. Car. N. – 1995. – V. 3. – P. 399–409.

[17] Gao X., Ishimura K., Nagase S., Chen Z. Dichlorocarbene Addition to C₆₀ from the Trichloromethyl Anion: Carbene Mechanism or Bingel Mechanism? // J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 113. – № 15. – P. 3673–3676.

[18] Apenova M.G., Akhmetov V.A., Belov N.M., Goryunkov A.A., Ioffe I.N., Lukonina N.S., Markov V. Yu., Sidorov L.N. // Alkali-Metal Trichloroacetates for Dichloromethylenation of Fullerenes: Nucleophilic Addition-Substitution Route // Asian J. Chem. – 2014. – V. 9. – P. 915 – 923.

[19] Kiely A.F., Haddon R.C., Meier M.S., Selegue J.P., Brock C.P., Patrick B.O., Wang G.-W., Chen Y. The First Structurally Characterized Homofullerene (fulleroid) // J. Am. Chem. Soc. – 1999. – V. 121. – P. 7971–7972.

[20] Kiely A.F., Meier M.S., Patrick B.O., Selegue J.P., Brock C.P. 7,8-(dichloromethano)homo[70]fullerene, an unusual, but unexceptional, methanofullerene // Helv. Chim. Acta. – 2003. – V. 86. – P. 1140–1151.

[21] Suzuki T., Li Q., Khemani K.C., Wudl F. Dihydrofulleroid H₂C₆₁: synthesis and properties of the parent fulleroid // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – V. 114. – P. 7301–7302.

[22] Haldimann R.F., Klarner F.-G., Diederich F. Reactions of C_{2n}-symmetrical C₆₀ pentakis-adducts with diazomethane: regioselective formation of hexakis- to octakis-adducts and mechanism of methanofullerene formation by addition of diazomethane followed by dinitrogen extrusion // Chem. Commun. – 1997. – P. 237–238.

[23] Averdung J., Mattay J. Exohedral functionalization of [60]fullerene by [3+2] cycloadditions: Syntheses and chemical properties of triazolino-[60]fullerenes and 1,2-(3,4-dihydro-2H-pyrrolo)-[60]fullerenes // Tetrahedron. – 1996. – V. 52. – № 15. – P. 5407–5420.

[24] Tsuda M., Ishida T., Nogami T., Kurono S., Ohashi M. C₆₁Cl₂. Synthesis and Characterization of Dichlorocarbene Adducts of C₆₀ // Tetrahedron Lett. – 1993. – V. 34. –P. 6911–6912.

[25] Choi C.H., Kertesz M. New Interpretation of the Valence Tautomerism of 1,6-Methano[10]annulenes and Its Application to Fullerene Derivatives // J. Phys. Chem. A. – 1998. – V. 102. – P. 3429–3437.

- [26] Pimenova A.S., Kozlov A.A., Goryunkov A.A., Markov V.Y., Khavrel P.A., Avdoshenko S.M., Ioffe I.N., Sakharov S.G., Troyanov S.I., Sidorov L.N. Synthesis and characterization of difluoromethylene-homo[60]fullerene, $C_{60}(CF_2)$ // Chem. Commun. – 2007. – P. 374–376.
- [27] Pimenova A.S., Kozlov A.A., Goryunkov A.A., Markov V.Y., Khavrel P.A., Avdoshenko S.M., Vorobiev V.A., Ioffe I.N., Sakharov S.G., Troyanov S.I., Sidorov L.N. Preparation and structures of [6,6]-open difluoromethylene[60]fullerenes: $C_{60}(CF_2)$ and $C_{60}(CF_2)_2$ // Dalton Trans. – 2007. – P. 5322–5328.
- [28] Goryunkov A.A., Kornienko E.S., Magdesieva T.V., Kozlov A.A., Vorobiev V.A., Avdoshenko S.M., Ioffe I.N., Nikitin O.M., Markov V.Y., Khavrel P.A., Vorobiev A.K., Sidorov L.N. Electrochemical, ESR and theoretical studies of [6,6]-opened $C_{60}(CF_2)$, *cis*-2- $C_{60}(CF_2)_2$ and their anions // Dalton Trans. – 2008. – P. 6886–6893.
- [29] Popov A.A., Tarábek J., Kareev I.E., Lebedkin S.F., Strauss S.H., Boltalina O.V., Dunsch L. Poly(trifluoromethyl)fullerene Radical Anions. An ESR/Vis-NIR Spectroelectrochemical Study of $C_{60}F_{2,4}$ and $C_{60}(CF_3)_{2,10}$ // J. Phys. Chem. A. – 2005. – V. 109. – P. 9709–9711.
- [30] Kareev I.E., Kuvychko I.V., Popov A.A., Lebedkin S.F., Miller S.M., Anderson O.P., Strauss S.H., Boltalina O.V. High-Temperature Synthesis of the Surprisingly Stable C_1 - $C_{70}(CF_3)_{10}$ Isomer with a *para*⁷-*meta*-*para* Ribbon of Nine $C_6(CF_3)_2$ Edge-Sharing Hexagons // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – V. 44. – P. 7984–7987.
- [31] Birkett P.R., Avent A.G., Darwish A.D., Kroto H.W., Taylor R., Walton D.R.M. Preparation and ¹³C NMR spectroscopic characterization of $C_{60}Cl_6$ // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1993. – P. 1230–1232.
- [32] Kuvychko I.V., Popov A.A., Streletskii A.V., Nye L.C., Drewello T., Strauss S.H., Boltalina O.V. Dynamic HPLC study of C_{70} chlorination reveals a surprisingly selective synthesis of $C_{70}Cl_8$ // Chem. Commun. – 2010. – P. 8204–8206.
- [33] Горюнков А.А., Овчинникова Н.С., Трушков И.В., Юровская М.А. Методы синтеза, строение и реакционная способность полигалоген[60]фуллеренов // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – С. 323–347.
- [34] Avent A.G., Birkett P.R., Darwish A.D., Kroto H.W., Taylor R., Walton D.R.M. Formation of $C_{70}Ph_{10}$ and $C_{70}Ph_8$ from the Electrophile $C_{70}Cl_{10}$ // Tetrahedron. – 1996. – V. 52. – № 14. – P. 5235–5246.
- [35] Avent A.G., Birkett P.R., Darwish A.D., Kroto H.W., Taylor R., Walton D.R.M. Preparation and characterisation of two [70]fullerene diols, $C_{70}Ph_8(OH)_2$ // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 2001. – № 1. – P. 68–72.
- [36] Узких И.С., Дорожкин Е.И., Болтали́на О.В., Болталин А.И. Новый метод синтеза

- перфторалкильных производных фуллеренов // Докл. АН. – 2001. – Т. 379. – № 3. – С. 344–347.
- [37] Goryunkov A.A., Kuvychko I.V., Ioffe I.N., Dick D.L., Sidorov L.N., Strauss S.H., Boltalina O.V. Isolation of $C_{60}(CF_3)_n$ ($n = 2, 4, 6, 8, 10$) with high compositional purity // J. Fluorine Chem. – 2003. – V. 124. – P. 61–64.
- [38] Kareev I.E., Kuvychko I.V., Lebedkin S.F., Miller S.M., Anderson O.P., Seppelt K., Strauss S.H., Boltalina O.V. Synthesis, structure, and ^{19}F NMR spectra of 1,3,7,10,14,17,23,28,31,40- $C_{60}(CF_3)_{10}$ // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V. 127. – № 23. – P. 8362–8375.
- [39] Ignat'eva D.V., Goryunkov A.A., Tamm N.B., Ioffe I.N., Avdoshenko S.M., Sidorov L.N., Dimitrov A., Kemnitz E., Troyanov S.I. Preparation, crystallographic characterization and theoretical study of the two isomers of $C_{70}(CF_3)_{12}$ // Chem. Commun. – 2006. – P. 1778–1780.
- [40] Troyanov S.I., Dimitrov A., Kemnitz E. Selective Synthesis of a Trifluoromethylated Fullerene and the Crystal Structure of $C_{60}(CF_3)_{12}$ // Angew. Chem. Int. Ed. – 2006. – V. 45. – P. 1971–1974.
- [41] Mutig T., Ioffe I.N., Kemnitz E., Troyanov S.I. Crystal and molecular structures of $C_2-C_{70}(CF_3)_8 \cdot 1.5 PhMe$ // Mendeleev Commun. – 2008. – V. 18. – P. 73–75.
- [42] Darwish A.D., de Guio P., Taylor R. The single crystal x-ray structure of $C_{70}Me_8$; The origin of the fullerene addition patterns for bulky groups // Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct. – 2002. – V. 10. – № 4. – P. 261–272.
- [43] Goryunkov A.A., Dorozhkin E.I., Ignat'eva D.V., Sidorov L.N., Kemnitz E., Sheldrick G., Troyanov S.I. Crystal and molecular structures of $C_{70}(CF_3)_8 \cdot PhMe$ // Mendeleev Commun. – 2005. – V. 15. – P. 225–227.
- [44] Ovchinnikova N.S., Ignateva D.V., Tamm N.B., Avdoshenko S.M., Goryunkov A.A., Ioffe I.N., Markov V.Y., Troyanov S.I., Sidorov L.N., Yurovskaya M.A., Kemnitz E. Regioselective synthesis and crystal structure of $C_{70}(CF_3)_{10}[C(CO_2Et)_2]$ // New J. Chem. – 2008. – V. 32. – P. 89–93.
- [45] Takano Y., Herranz M.A., Kareev I.E., Strauss S.H., Boltalina O.V., Akasaka T., Martin N. Efficient Regioselective [4+2] Cycloaddition of *o*-Quinodimethane to $C_{70}(CF_3)_{10}$ // J. Org. Chem. – 2009. – V. 74. – P. 6902–6905.
- [46] Goryunkov A.A., Samokhvalova N.A., Khavrel P.A., Belov N.M., Markov V.Y., Sidorov L.N., Troyanov S.I. Regioselective near-equatorial chlorination of $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ // New J. Chem. – 2011. – V. 35. – P. 32–35.
- [47] Brotsman V.A., Bogdanov V.P., Rybalchenko A.V., Galanicheva E.P., Belov N.M., Markov V.Y., Lukonina N.S., Ioffe I.N., Troyanov S.I., Kemnitz E., Goryunkov A.A. Reductive hydrogenation of $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ and $C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$ // Asian J. Chem. – 2016. – V. 11. – № 13. – P. 1945–1954.
- [48] Cliekeman T.T., Kuvychko I.V., Shustova N.B., Chen Y.-S., Popov A.A., Boltalina O.V., Strauss S.H. Regioselective Sequential Additions of Nucleophiles and Electrophiles to

Perfluoroalkylfullerenes: Which Cage C Atoms Are the Most Reactive and Why? // *Chem. Eur. J.* – 2013. – V. 19. – P. 5070–5080.

[49] Ovchinnikova N.S., Goryunkov A.A., Khavrel P.A., Belov N.M., Apenova M.G., Ioffe I.N., Yurovskaya M.A., Troyanov S.I., Sidorov L.N., Kemnitz E. Unexpected fullerene dimerization via [5,6]-bond upon functionalization of $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ by the Bingel reaction // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40. – P. 959–965.

[50] Rybalchenko A.V., Apenova M.G., Semivrazhskaya O.O., Belov N.M., Markov V.Y., Troyanov S.I., Ioffe I.N., Lukonina N.S., Sidorov L.N., Magdesieva T.V., Goryunkov A.A. Electron affinities of [5,6]-open and [5,6]-closed adducts of trifluoromethylfullerene $C_5-C_{70}(CF_3)_8$: even one bond matters! // *Electrochim. Acta.* – 2016. – V. 191. – P. 980–986.

[51] Apenova M.G., Semivrazhskaya O.O., Borkovskaya E.V., Belov N.M., Ioffe I.N., Markov V.Y., Troyanov S.I., Lukonina N.S., Sidorov L.N., Goryunkov A.A. Orienting Effect of the Cage Addends: The Case of Nucleophilic Cyclopropanation of $C_2-C_{70}(CF_3)_8$ // *Asian J. Chem.* – 2015. – V. 10. – P. 1370–1378.

[52] Prato M., Lucchini V., Maggini M., Stimfl E., Scorrano G., Eiermann M., Suzuki T., Wudl F. Energetic preference in 5,6 and 6,6 ring junction adducts of C_{60} : fulleroids and methanofullerenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – P. 8479–8480.

[53] Yamada M., Akasaka T., Nagase S. Carbene Additions to Fullerenes // *Chem. Rev.* – 2013. – V. 113. – P. 7209–7264.

[54] Diederich F., Isaacs L., Philp D. Valence isomerism and rearrangements in methanofullerenes // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1994. – № 3. – P. 391.

[55] Isaacs L., Wehrsig A., Diederich F. Improved Purification of C_{60} and Formation of σ - and π -Homoaromatic methano-bridged fullerenes by reaction with alkyl diazoacetates // *Helv. Chim. Acta.* – 1993. – V. 76. – P. 1231–1250.

[56] Janssen R.A.J., Hummelen J.C., Wudl F. Photochemical Fulleroid to Methanofullerene Conversion via the Di-z-methane (Zimmerman) Rearrangement // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – № 117. – P. 544–545.

[57] Eiermann M., Wudl F., Prato M., Maggini M. Electrochemically Induced Isomerization of a Fulleroid to a Methanofullerene // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116. – P. 8364–8365.

[58] Nakahodo T., Okada M., Morita H., Yoshimura T., Ishitsuka M.O., Tsuchiya T., Maeda Y., Fujihara H., Akasaka T., Gao X., Nagase S. [2+1] Cycloaddition of Nitrene onto C_{60} Revisited: Interconversion between an Aziridinofullerene and an Azafulleroid // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – № 7. – P. 1298–1300.

[59] Banks M.R., Cadogan J.I.G., Gosney I., Henderson A.J., Hodgson P.K.G., Kerr W.G., Kerth A.,

- Langridge-Smith P.R.R., Millar J.R.A., Mount A.R., Parkinson J.A., Taylor A.T., Thornburn P. Unprecedented ring expansion of [60]fullerene: incorporation of nitrogen at an open 6,6-ring juncture by regiospecific reduction of oxycarbonylaziridino-[2,3:1,2][60]fullerenes. Synthesis of 1a-aza-1(6a)-homo[60]fullerene, C₆₀H₂NH // Chem. Commun. – 1996. – P. 507–408.
- [60] Sternfeld T., Thilgen C., Hoffman R.E., Heras M.R.C., Diederich F., Wudl F., Scott L.T., Mack J., Rabinovitz M. An Insight into the Aromaticity of Fullerene Anions: Experimental Evidence for Diamagnetic Ring Currents in the Five-Membered Rings of C₆₀⁽⁶⁻⁾ and C₇₀⁽⁶⁻⁾ // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – V. 124. – P. 5734–5738.
- [61] Allemand P.-M., Srdanov G., Koch A., Khemani K., Wudl F., Rubin Y., Diederich F., Alvarez M.M., Anz S.J., Whetten R.L. The Unusual Electron Spin Resonance of Fullerene C₆₀⁽¹⁻⁾ // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – V. 113. – P. 2780–2781.
- [62] Rybalchenko A.V., Magdesieva T.V., Brotsman V.A., Belov N.M., Markov V.Y., Ioffe I.N., Ruff A., Schuler P., Speiser B., Heinze J., Sidorov L.N., Goryunkov A.A. The first representative of a new family of the bridgehead-modified difluoromethylenated homofullerenes: electrochemical properties and synthetic availability // Electrochim. Acta. – 2015. – V. 174. – P. 143–154.
- [63] Boltalina O.V., Popov A.A., Kuvychko I.V., Shustova N.B., Strauss S.H. Perfluoroalkylfullerenes // Chem. Rev. – 2015. – V. 115. – № 2. – P. 1051–1105.
- [64] Popov A.A., Kareev I.E., Shustova N.B., Strauss S.H., Boltalina O.V., Dunsch L. Unraveling the Electron Spin Resonance Pattern of Nonsymmetric Radicals with 30 Fluorine Atoms: Electron Spin Resonance and Vis-Near-Infrared Spectroelectrochemistry of the Anion Radicals and Dianions of C₆₀(CF₃)_{2n} (2n = 2-10) Derivatives and Density // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132. – P. 11709–11721.
- [65] Popov A.A., Shustova N.B., Boltalina O.V., Strauss S.H., Dunsch L. ESR-Vis-NIR Spectroelectrochemical Study of C₇₀(CF₃)₂⁽⁻⁾ and C₇₀(C₂F₅)₂⁽⁻⁾ Radical Anions // Chem. Phys. Chem. – 2008. – P. 431–438.
- [66] Zhou F., Van Berkel G.J., Donovan B.T. Electron-transfer reaction of C₆₀F₄₈ // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – V. 116. – P. 5485–5486.
- [67] Keshavarz-K M., Knight B., Srdanov G., Wudl F. Cyanodihydrofullerenes and Dicyanodihydrofullerene: The First Polar Solid Based on C₆₀ // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – V. 117. – P. 11371–11372.
- [68] Keshavarz-K M., Knight B., Haddon R.C., Wudl F. Linear free energy relation of methanofullerene C₆₁-substituents with cyclic voltammetry: Strong electron withdrawal anomaly // Tetrahedron. – 1996. – V. 52. – P. 5149–5159.
- [69] Da Ros T., Prato M., Carano M., Ceroni P., Paolucci F., Roffia S. Enhanced Acceptor Character

- in Fullerene Derivatives. Synthesis and Electrochemical Properties of Fulleropyrrolidinium Salts // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120. – P. 11645–11648.
- [70] Langa F., Oswald F. Pyrazolino [60]fullerenes: synthesis and properties // *C. R. Chim.* – 2006. – № 9. – P. 1058–1074.
- [71] Hummelen J.C., Knight B., Pavlovich J., González R., Wudl F. Isolation of the Heterofullerene $C_{59}N$ as Its Dimer $(C_{59}N)_2$ // *Science.* – 1995. – V. 269. – P. 1554–1556.
- [72] Nagatsuka J., Sugitani S., Kako M., Nakahodo T., Mizorogi N., Ishitsuka M.O., Maeda Y., Tsuchiya T., Akasaka T., Gao X., Nagase S. Photochemical Addition of C_{60} with Siliranes: Synthesis and Characterization of Carbosilylated and Hydrosilylated C_{60} Derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – № 34. – P. 12106–12120.
- [73] Brink C., Andersen L.H., Hvelplund P., Mathur D., Volstad J.D. Laser photodetachment of C_{60}^- and C_{70}^- ions cooled in a storage ring // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – V. 233. – P. 52–56.
- [74] Popov A.A., Kareev I.E., Shustova N.B., Stukalin E.B., Lebedkin S.F., Seppelt K., Strauss S.H., Boltalina O.V., Dunsch L. Electrochemical, Spectroscopic, and DFT Study of $C_{60}(CF_3)_n$ Frontier Orbitals ($n = 2-18$): The Link between Double Bonds in Pentagons and Reduction Potentials // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – P. 11551–11568.
- [75] Popov A.A., Kareev I.E., Shustova N.B., Lebedkin S.F., Strauss S.H., Boltalina O.V., Dunsch L. Synthesis, Spectroscopic and Electrochemical Characterization, and DFT Study of Seventeen $C_{70}(CF_3)_n$ Derivatives ($n=2, 4, 6, 8, 10, 12$) // *Chem. Eur. J.* – 2008. – V. 14. – P. 107–121.
- [76] Meier M.S., Bergosh R.G., Gallagher M.E., Spielmann H.P., Wang Z. Alkylation of Dihydrofullerenes // *J. Org. Chem.* – 2002. – V. 67. – P. 5946–5952.
- [77] Sheldrick G.M. SHELXS-97, Program for Solution of Crystal Structures from Diffraction Data, Universität Göttingen, Germany, 1997.
- [78] Sheldrick G.M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, Germany, 1997.
- [79] Duling D.R. Simulation of Multiple Isotropic Spin Trap EPR Spectra // *J. Magn. Reson., Ser B.* – 1994. – V. 104. – P. 105–110.
- [80] TINKER molecular modeling software v. 4.2 // <http://dasher.wustl.edu/tinker/index.html>. – 2004.
- [81] Granovsky A.A. Firefly version 7.1.G // <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
- [82] Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* – 1993. – V. 14. – P. 1347–1363.
- [83] Laikov D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations

of molecules // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – V. 416. – P. 116–120.

[84] Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V. 281. – P. 151–156.

[85] Allouche A.R. Gabedit—A graphical user interface for computational chemistry softwares // *Comput. Chem.* – 2011. – V. 32. – P. 174–182.

[86] Li B., Shu C., Lu X., Dunsch L., Chen Z., Dennis T.J.S., Shi Z., Jiang L., Wang T., Xu W., Wang C. Addition of Carbene to the Equator of C_{70} To Produce the Most Stable $C_{71}H_2$ Isomer: $2aH-2(12)a$ -Homo($C_{70}-D_{5h(6)}$)[5,6]fullerene // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V. 49. – P. 962–966.

[87] Arndt F. Diazomethane // *Org. Synth.* – 1935. – V. 15. – P. 3.

[88] Arndt F. Nitrosomethylurea // *Org. Synth.* – 1935. – V. 15. – P. 48.

[89] Samoylova N.A., Belov N.M., Brotsman V.A., Ioffe I.N., Lukonina N.S., Markov V.Y., Ruff A., Rybalchenko A.V., Schuler P., Semivrazhskaya O.O., Speiser B., Troyanov S.I., Magdesieva T.V., Goryunkov A.A. [6,6]-open and [6,6]-closed isomers of $C_{70}(CF_2)$: synthesis, electrochemical and quantum chemical investigation // *Chem. Eur. J.* – 2013. – V. 19. – P. 17969–17979.

[90] Samoylova N.A., Rybalchenko A.V., Semivrazhskaya O.O., Belov N.M., Nikitin O.M., Ovchinnikova N.S., Magdesieva T.V., Speiser B., Goryunkov A.A. Structures and spectroscopy of neutral and charged forms of [6,6]-closed and [6,6]-open fullerene CF_2 -derivatives // 11-th International Conference “Advanced Carbon Nanostructures”. – Санкт-Петербург, Россия. – 2013. – P. 162.

[91] Goryunkov A., Apenova M., Borkovskaya E., Brotsman V., Belov N., Ioffe I., Ioutsi V., Lukonina N., Markov V., Rybalchenko A., Semivrazhskaya O. Fluorinated fullerene derivatives: synthesis, structure, and electronic properties // *The Eighth International Conference Material Technologies and Modeling, Ariel University.* – Ariel, Israel. – 2014. – P. 2.26-2.37.

[92] Feng J., Li F., Jin P., Liao Y., Chen Z. Searching For New Members Of C_{70} Homofullerenes By First-principles Computations: Bent’S Rule At Work On C_{70} Surface // *J. Theor. Comput. Chem.* – 2013. – V. 12. – P. 1250097/1-1250097/8.

[93] Reed C.A., Bolskar R.D. Discrete Fulleride Anions and Fullerenium Cations // *Chem. Rev.* – 2000. – V. 100. – P. 1075–1120.

[94] Popov A.A., Yang S., Dunsch L. Endohedral Fullerenes // *Chem. Rev.* – 2013. – V. 113. – P. 5989–6113.

[95] Iezzi E.B., Duchamp J.C., Harich K., Glass T.E., Lee H.M., Olmstead M.M., Balch A.L., Dorn H.C. A Symmetric Derivative of the Trimetallic Nitride Endohedral Metallofullerene, $Sc_3N@C_{80}$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – № 4. – P. 524–525.

- [96] Pinzón J.R., Zuo T., Echegoyen L. Synthesis and Electrochemical Studies of Bingel–Hirsch Derivatives of $M_3N@I_h-C_{80}$ (M=Sc, Lu) // *Chem. Eur. J.* – 2010. – V. 16. – № 16. – P. 4864–4869.
- [97] Li F.-F., Pinzón J.R., Mercado B.Q., Olmstead M.M., Balch A.L., Echegoyen L. [2 + 2] Cycloaddition Reaction to $Sc_3N@I_h-C_{80}$. The Formation of Very Stable [5,6]- and [6,6]-Adducts // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – № 5. – P. 1563–1571.
- [98] Liu T.-X., Wei T., Zhu S.-E., Wang G.-W., Jiao M., Yang S., Bowles F.L., Olmstead M.M., Balch A.L. Azide Addition to an Endohedral Metallofullerene: Formation of Azafulleroids of $Sc_3N@I_h-C_{80}$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – № 29. – P. 11956–11959.
- [99] Shu C., Xu W., Slebodnick C., Champion H., Fu W., Reid J.E., Azurmendi H., Wang C., Harich K., Dorn H.C., Gibson H.W. Syntheses and Structures of Phenyl- C_{81} -Butyric Acid Methyl Esters (PCBMs) from $M_3N@C_{80}$ // *Org. Lett.* – 2009. – V. 11. – № 8. – P. 1753–1756.
- [100] Wei T., Tamm N.B., Yang S., Troyanov S.I. New Trifluoromethylated Derivatives of Metal Nitride Clusterfullerenes: $Sc_3N@I_h-C_{80}(CF_3)_{14}$ and $Sc_3N@D_{5h}-C_{80}(CF_3)_{16}$ // *Asian J. Chem.* – 2014. – V. 9. – № 9. – P. 2449–2452.
- [101] Cai T., Xu L., Shu C., Champion H.A., Reid J.E., Anklin C., Anderson M.R., Gibson H.W., Dorn H.C. Selective Formation of a Symmetric $Sc_3N@C_{78}$ Bisadduct: Adduct Docking Controlled by an Internal Trimetallic Nitride Cluster // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – № 7. – P. 2136–2137.
- [102] Cardona C.M., Kitaygorodskiy A., Echegoyen L. Trimetallic Nitride Endohedral Metallofullerenes: Reactivity Dictated by the Encapsulated Metal Cluster // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 10448–10453.
- [103] Cardona C.M., Kitaygorodskiy A., Ortiz A., Herranz M.A., Echegoyen L. The first fulleropyrrolidine derivative of $Sc_3N@C_{80}$: pronounced chemical shift differences of the geminal protons on the pyrrolidine ring // *J. Org. Chem.* – 2005. – Vol. 70. – № 13. – P. 5092–5097.
- [104] Lee H.M., Olmstead M.M., Iezzi E.B., Duchamp J.C., Dorn H.C., Balch A.L. Crystallographic Characterization and Structural Analysis of the First Organic Functionalization Product of the Endohedral Fullerene $Sc_3N@C_{80}$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 3494–3495.
- [105] Shu C., Cai T., Xu L., Zuo T., Reid J., Harich K., Dorn H.C., Gibson H.W. Manganese(III)-Catalyzed Free Radical Reactions on Trimetallic Nitride Endohedral Metallofullerenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 15710–15717.
- [106] Wang X., Zuo T., Olmstead M.M., Duchamp J.C., Glass T.E., Cromer F., Balch A.L., Dorn H.C. Preparation and Structure of $CeSc_2N@C_{80}$: An Icosahedral Carbon Cage Enclosing an Acentric $CeSc_2N$ Unit with Buried f Electron Spin // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – № 27. – P. 8884–8889.
- [107] Semivrazhskaya O.O., Lukonina N.S., Belov N.M., Apenova M.G., Troyanov S.I., Goryunkov

- A.A. High Regioselective Fullerene Cage Difluoromethylenation: the Case of C_5 - $C_{70}(\text{CF}_3)_8$ // 21st International Symposium on Fluorine Chemistry & 6th International Symposium on Fluorous Technologies (21st ISFC&ISOFT'15). – Como, Italy. – 2015. – P. 385.
- [108] Semivrazhskaya O.O., Belov N.M., Goryunkov A.A. Non-rigid methylene derivatives of poly(trifluoromethyl)fullerene C_5 - $C_{70}(\text{CF}_3)_8$ // XI Всероссийская конференция с международным участием «Химия фтора». – Москва, Россия. – 2016. – С. 118.
- [109] Markov V.Y., Borschevsky A.Y., Sidorov L.N. MALDI mass spectrometry of fullerene derivatives // Int. J. Mass Spectrom. – 2012. – V. 325. – P. 100–112.
- [110] Belov N.M., Apenova M.G., Rybalchenko A.V., Borkovskaya E.V., Lukonina N.S., Goryunkov A.A., Ioffe I.N., Troyanov S.I., Sidorov L.N. Transalkylation of higher trifluoromethylated fullerenes with C_{70} : a pathway to new addition patterns of $C_{70}(\text{CF}_3)_8$ // Chem. Eur. J. – 2014. – V. 20. – P. 1126–1133.
- [111] Dorozhkin E.I., Ignat'eva D.V., Tamm N.B., Vasilyuk N.V., Goryunkov A.A., Avdoshenko S.M., Ioffe I.N., Sidorov L.N., Pattison P., Kemnitz E., Troyanov S.I. Structure of 1,4,10,19,25,41- $C_{70}(\text{CF}_3)_6$, isomer with unique arrangement of addends // J. Fluorine Chem. – 2006. – V. 127. – P. 1344–1348.
- [112] Burley G.A., Darwish A.D., Street J.M., Taylor R. Novel formation of a fluorinated aziridino[60]fullerene // Tetrahedron Lett. – 2004. – Vol. 45. – P. 3617–3619.
- [113] Robert A M., Min Z., Karsten K.-J. The trichloromethide and Bromodichloromethide Carbanions // Org. Lett. – 2009. – V. 11. – № 24. – P. 5702–5704.
- [114] Averdung J., Mattay J., Jacobi D., Abraham W. Addition of photochemically generated acylnitrenes to C_{60} . Synthesis of fulleroaziridines and thermal rearrangement to fullerooxazoles // Tetrahedron. – 1995. – V. 51. – № 9. – P. 2543–2552.
- [115] Averdung J., Wolff C., Mattay J. Syntheses of urethano-, amido- and sulfonamido-[60]fullerenes by nucleophilic substitutions with 1,2-(2,3-dihydro-1H-azirino)-[60]fullerene // Tetrahedron Lett. – 1996. – V. 37. – № 27. – P. 4683–4684.
- [116] Соколов С.А. Введение атомов азота в каркас фуллерена для настройки электронных характеристик. – дипл. хим. – 2014.
- [117] Dong G., Li J., Ji G. Synthesis of fullerene C_{60} derivatives by one-pot procedure // Chem. Res. Chin. Univ. – 1996. – V. 12. – № 2. – P. 131–135.
- [118] Murray R.W., Iyanar K. Oxidation of [60]fullerene by the methyltrioxorhenium-hydrogen peroxide system // Tetrahedron Lett. – 1997. – V. 38. – P. 335–338.
- [119] Weisman R.B., Heymann D., Bachilo S.M. Synthesis and Characterization of the “Missing”

- Oxide of C₆₀: [5,6]-Open C₆₀O // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – V. 123. – P. 9720–9721.
- [120] Elemen Y., Silverman S.K., Sheu C., Kao M., Foote C.S., Alvarez M.M., Whetten R.L. Reaction of C₆₀ with Dimethyldioxirane—Formation of an Epoxide and a 1,3-Dioxolane Derivative // Angew. Chem. Int. Ed. – 1992. – V. 31. – P. 351–353.
- [121] Balch A.L., Costa D.A., Noll B.C., Olmstead M.M. Oxidation of Buckminsterfullerene with m-Chloroperoxybenzoic Acid. Characterization of a C_s Isomer of the Diepoxide C₆₀O₂ // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – V. 117. – P. 8926–8932.
- [122] Zalibera M., Machata P., Clikeman T.T., Rosenkranz M., Strauss S.H., Boltalina O.V., Popov A.A. ESR-, and vis-NIR-spectroelectrochemical study of the unconventional reduction behaviour of perfluoroalkylated fullerene: dimerization of the C₇₀(CF₃)₁₀⁻ radical anion // Analyst. – 2015. – V. 140. – P. 7209–7216.
- [123] Fedurco M., Costa D.A., Balch A.L., Fawcett W.R. Electrochemical Synthesis of a Redox-Active Polymer Based on Buckminsterfullerene Epoxide // Angew. Chem. Int. Ed. – 1995. – V. 34. – P. 194–196.
- [124] Semivrazhskaya O.O., Apenova M.G., Lukonina N.S., Belov N.M., Troyanov S.I., Goryunkov A.A. Regioselective nucleophilic cyclopropanation and alkylation of C₂-C₇₀(CF₃)₈ // 12th International Conference Advanced Carbon NanoStructures (ACNS'15). – St. Petersburg, Russia. – 2015. – P. 87.
- [125] Skiebe A., Hirsch A., Klos H., Gotschy B. [DBU]C₆₀. Spin pairing in a fullerene salt // Chem. Phys. Lett. – 1994. – V. 220. – P. 138–140.
- [126] Wang G.-W., Li Y.-J., Li F.-B., Liu Y.-C. A Simple Preparation of Dihydrofullerene and Its Reversion to Fullerene (C₆₀) // Lett. Org. – 2005. – V. 2. – P. 595–598.
- [127] Brotsman V.A., Ioutsi V.A., Rybalchenko A.V., Bogdanov V.P., Sokolov S.A., Belov N.M., Lukonina N.S., Markov V.Y., Ioffe I.N., Troyanov S.I., Magdesieva T.V., Trukhanov V.A., Paraschuk D.Y., Goryunkov A.A. Alkylated [6,6]-open difluoromethanofullerenes C₆₀(CF₂)R₂: Facile synthesis, electrochemical behavior and photovoltaic applications // Electrochim. Acta. – 2016. – P. 130–142.
- [128] Bogdanov V.P., Semivrazhskaya O.O., Belov N.M., Troyanov S.I., Markov V.Y., Ioffe I.N., Kemnitz E., Goryunkov A.A. Stepwise Regioselective Hydrogenation of *cis*-2-C₆₀(CF₂)₂ Homofullerene with [6,6]-Open/Closed Valence Tautomerism // Chem. Eur. J. – 2016. – Vol. 22. – P. 15485–15490.
- [129] Bergosh R.G., Meier M.S., Laske Cooke J.A., Spielmann H.P., Weedon B.R. Dissolving Metal Reductions of Fullerenes // J. Org. Chem. – 1997. – Vol. 62. – P. 7667–7672.

8. Приложения

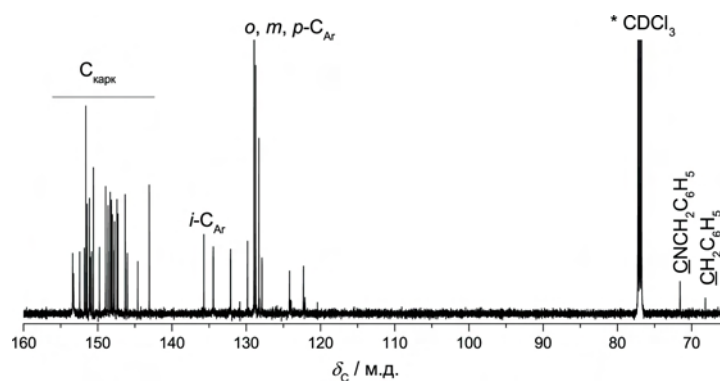


Рис. P1. Спектр ЯМР ^{13}C соединения $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8\text{NBn}$.

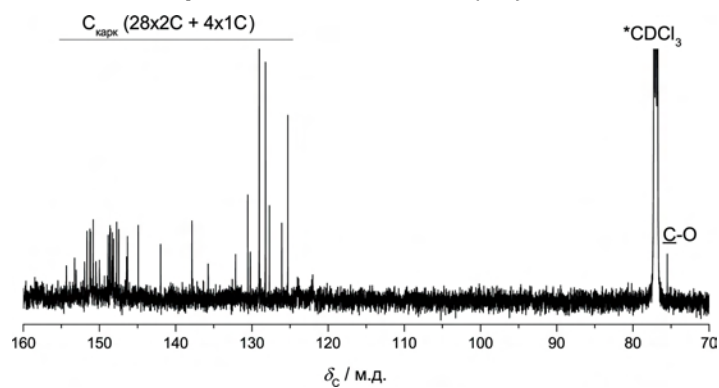


Рис. P2. Спектр ЯМР ^{13}C соединения $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8\text{O}$

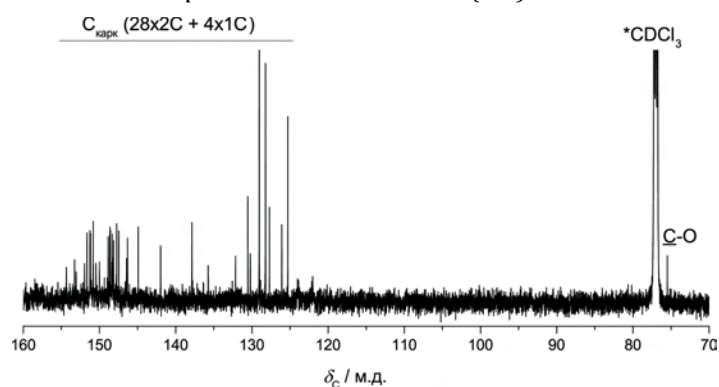


Рис. P3. Спектр ЯМР ^{13}C соединения $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}(\text{CF}_2)$.

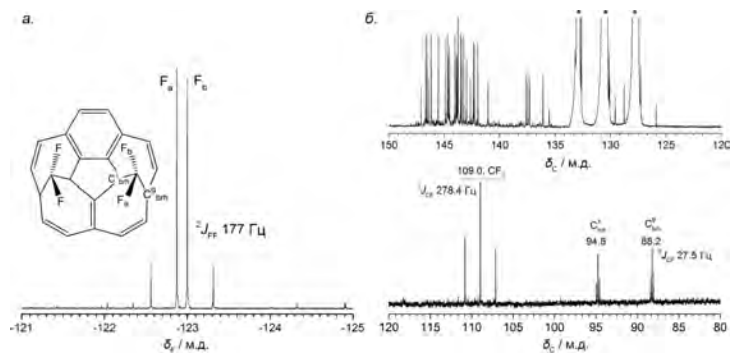


Рис. P4. Спектр ЯМР ^{19}F (а) и ^{13}C (б) соединения *цис*-2- $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2$.