

*На правах рукописи*



Семивражская Олеся Олеговна

**Мостиковые производные фуллеренов: трансформация углеродного  
каркаса и химические превращения**

02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в лаборатории термохимии кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова

Научный руководитель: **Горюнков Алексей Анатольевич**, д.х.н., в.н.с.  
Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова

Официальные оппоненты: **Конарев Дмитрий Валентинович**, д.х.н., зав. лаб.  
Институт проблем химической физики РАН

**Пржевальский Николай Михайлович**, д.х.н., проф.  
Российский государственный аграрный университет –  
МСХА имени К. А. Тимирязева

Ведущая организация: **ФГБУН Институт элементоорганических соединений  
имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук  
(ИНЭОС РАН)**

Защита диссертации состоится 9 июня 2017 года в 14.00 на заседании диссертационного совета Д 501.001.90 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке МГУ имени М. В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова: [www.chem.msu.ru](http://www.chem.msu.ru).

Автореферат диссертации размещен на сайте ВАК ([www.vak.ed.gov.ru](http://www.vak.ed.gov.ru)) и на сайте химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова ([www.chem.msu.ru](http://www.chem.msu.ru)).

Автореферат разослан «    » апреля 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
Д 501.001.90 при МГУ имени М. В. Ломоносова,  
кандидат химических наук



Шилина М. И.

# **I. Общая характеристика работы**

## ***I.1. 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.

## ***I.2. Цели и задачи работы***

Целью настоящей работы стало установление закономерностей трансформации углеродного каркаса пустых фуллеренов и их эндо- и экзоэдральных 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 фуллера  $C_{70}$  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.

### **1.3. 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 дифторметиленирование 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  $\pi$ -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]- $C_{70}(CF_2)$  и [5,6]- $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ .

6. На примере производных *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$  и  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  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.

#### **1.4. Положения, выносимые на защиту**

1. Особенности молекулярного и электронного строения дифторметанопроизводных фуллерена  $C_{70}$  и эндоэдральных металлофуллеренов  $Sc_3N@C_{80-I_h}$  и  $Sc_3N@C_{78-D_{3h}}$ .

2. Строение мостиковых производных  $C_{70}(CF_3)_8[X]$ ,  $X=CF_2$ ,  $CH_2$ ,  $NBn$ ,  $O$ , и его влияние на оптические и электронные свойства соединений.

3. Закономерности трансформации углеродного каркаса, индуцируемой электронным переносом, на примере [6,6]-закрытого  $C_{70}(CF_2)$  и [5,6]-закрытого  $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ .

4. Особенности влияния мостиковых групп на химическую активность производных фуллеренов на примере  $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ .

#### **1.5. Практическая значимость**

Разработанные методики региоселективного синтеза новых мостиковых производных фуллеренов позволили расширить класс синтетически доступных производных эндо- и экзоэдральных производных фуллеренов, перспективных для фотофизических и спектроскопических исследований. На примере фуллеренов [6,6]- $C_{70}(CF_2)$  и [5,6]- $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$  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  $\pi$ -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).

### **1.6. 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 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. Иоутси. 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. В. Рыбальченко, к.х.н. А. В. Богдановым, к.х.н. Т. С. Янковой и исследования этих соединений методом ЦВА выполнены А. В. Рыбальченко. Гидрирование *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$  выполнено совместно с В. П. Богдановым. Исследование диформетанопроизводных  $C_{70}(CF_2)$  и  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  выполнено совместно с Н. А. Самойловой и к.х.н. М. Г. Апеневой, соответственно. Рентгеноструктурный анализ проведен проф., д.х.н. С. И. Трояновым.

### **1.7. 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 международные конференции «Углеродные наноструктуры» (2013, 2015, 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).

## **I.8. Публикации**

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

## **I.9. Структура и объем диссертации**

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

**Во введении** обоснована актуальность исследований, сформулированы основные цели, научная новизна, представлены практическая значимость и апробация материалов диссертационной работы.

**Вторая глава** посвящена обзору литературы. В ней кратко освещены вопросы основных понятий и номенклатуры фуллеренов и их производных, необходимые для корректного понимания материала. Кроме того, представлена информация о методах функционализации фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Уделено внимание известным к настоящему моменту методам региоселективной функционализации фуллеренов, возможным процессам трансформации их углеродного каркаса, а также некоторым спектральным и электронным свойствам производных фуллеренов.

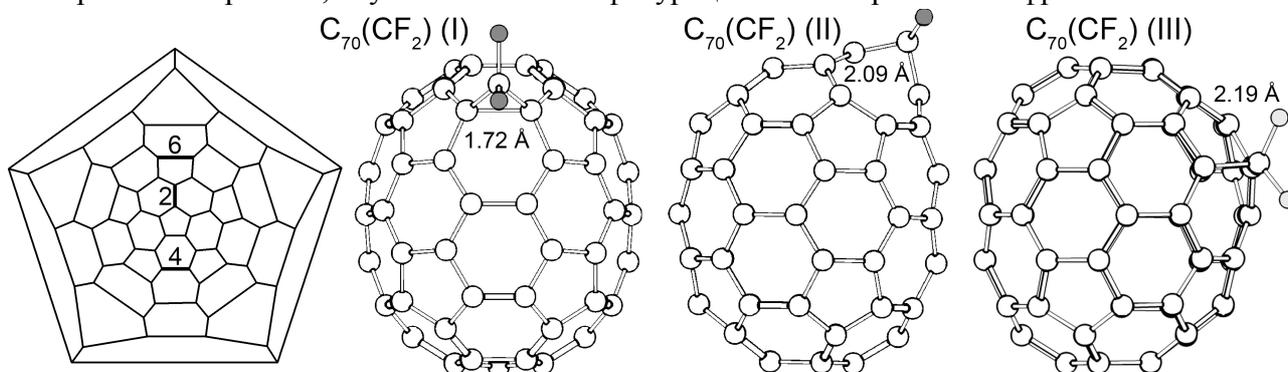
**В экспериментальной части** приведен перечень используемых в работе реактивов и материалов, характеристики использованного оборудования, методики проведения синтетических работ и экспериментов, а также спектральные и кристаллографические характеристики впервые синтезированных соединений. Приведены методические описания проведения квантово-химического моделирования.

## **II. Основное содержание работы**

В четвертой главе диссертации изложены результаты экспериментальных и теоретических исследований дифторметанопроизводных фуллеренов  $C_{70}$  и  $Sc_3N@C_{78}-D_{3h}$ ,  $Sc_nEr_{n-3}N@C_{80}-I_h$  ( $n=1-3$ ), а также производных  $C_s-C_{70}(CF_3)_8$  с различными мостиковыми группами  $CF_2$ ,  $CH_2$ ,  $NBn$  и  $O$ . На примере полученных соединений изучены закономерности региоселективной функционализации фуллеренового каркаса, а также взаимосвязи молекулярного и электронного строения. Также рассмотрены особенности реакций нуклеофильного циклоприсоединения и гидрирования с фуллеренами  $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  и *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$ .

## II.1. Дифторметановые производные фуллерена $C_{70}$

Для синтеза дифторметанофуллеренов использована реакция термолиза  $CF_2ClCOONa$  при  $180\text{ }^\circ\text{C}$  в присутствии фуллерена  $C_{70}$  и каталитических количеств 18-краун-6. В качестве основных продуктов реакции были выделены три изомера  $C_{70}(CF_2)$  (**I**, **II**, **III**), строение которых было предложено на основании данных спектроскопии ЯМР, а в случае изомера **I** также доказано методом РСА. Доминирующие изомеры  $C_{70}(CF_2)$  (**I** и **II**) соответствуют присоединению группы  $CF_2$  по наиболее реакционноспособным связям **4** и **2**, соответственно, а минорный изомер  $C_{70}(CF_2)$  (**III**) является аддуктом по связи **6** (Рис. 1). Присоединение группы  $CF_2$  сопровождается диссоциацией  $C-C$  связи в случае изомеров **II** и **III** ( $r_{C-C}$  2.09 и 2.19 Å, данные ТФП), а в случае изомера **I** – эта связь сохраняется ( $r_{C-C}$  1.72 Å), что делает эти изомерные соединения удобным объектом для выявления особенностей электронного строения, обусловленных конфигурацией аннелированного фрагмента.



**Рис. 1.** Диаграмма Шлегеля  $C_{70}$  (цифрами отмечены места присоединения группы  $CF_2$ ) и строение изомеров  $C_{70}(CF_2)$ .

Электрохимические свойства изомеров  $C_{70}(CF_2)$  (**I**) и (**II**) были исследованы методом ЦВА. Оба моноаддукта претерпевают 3 последовательных одноэлектронных процесса восстановления. Первые потенциалы восстановления изомера **I** и  $C_{70}$  совпадают, что свидетельствует о взаимной компенсации отрицательного индуктивного эффекта введенной группы  $CF_2$  и уменьшения размера сопряженной  $\pi$ -системы. В случае изомера  $C_{70}(CF_2)$  (**II**), в котором сохраняется размер  $\pi$ -сопряженной системы, введение группы  $CF_2$  приводит к заметному усилению электроноакцепторных свойств молекулы, о чем свидетельствует смещение первого потенциала восстановления на 0.15 В в область положительных потенциалов по сравнению с  $C_{70}$ .

Для нейтральной и анионной форм изомеров  $C_{70}(CF_2)$  (**I**, **II**) методом ТФП были построены сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) вдоль координаты, соединяющей два атома углерода ( $r_{C-C}$ ), несущих группу  $CF_2$  (Рис. 2, б, г). В нейтральном состоянии изомеры  $C_{70}(CF_2)$  характеризуются весьма пологим сечением ППЭ и вариация расстояния  $r_{C-C}$  от 1.6 до 2.2 Å приводит к изменению энергии менее чем на  $10\text{ кДж моль}^{-1}$ .

Для моноанион-радикала  $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$  (II) равновесное расстояние  $r_{C-C}$  возрастает с 2.09 Å до 2.27 Å, а характер сечения ППЭ становится более крутым.

Сечение ППЭ для анион-радикала  $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$  (I) содержит два минимума, соответствующих [6,6]-открытой ( $r_{C-C}$  2.17 Å) и [6,6]-закрытой конфигурациям ( $r_{C-C}$  1.73 Å, локальный минимум 1 кДж моль<sup>-1</sup>) (Рис. 2, з). Таким образом, можно ожидать явление обратимой трансформации [6,6]-закрытой конфигурации в [6,6]-открытую для моноанион-радикала  $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$  (I).

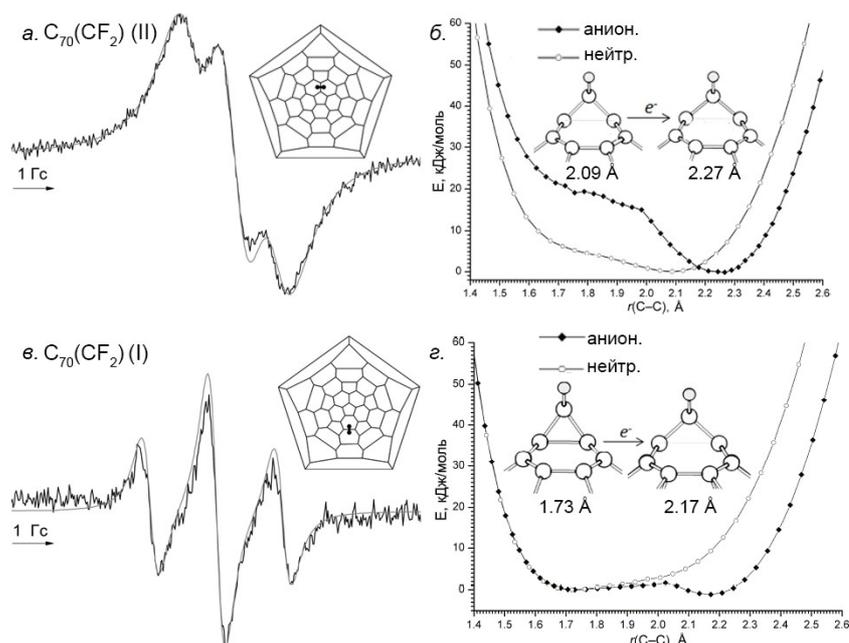
Для получения

экспериментальных свидетельств о свойствах и строении анион-радикальных частиц  $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$  (I) и  $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$  (II) было проведено их исследование методом спектроскопии ЭПР. Для *in situ* электрохимически сгенерированных анион-радикалов  $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$  (I) и  $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$  (II) были зарегистрированы спектры ЭПР (Рис. 2, а, в), определены величины изотропных констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) на атомах фтора ( $a_F$ ) и  $g$ -фактора. Для того, чтобы определить, какая из конфигураций  $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$  (I) реализуется в условиях данного эксперимента, был проведен расчет изотропных констант СТВ  $a_F$  для закрытой и открытой конфигураций  $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$  (I), а также усредненной величины в предположении быстрого взаимопревращения этих конфигураций.

**Табл. 1.** Экспериментальные и теоретические параметры ЭПР для изомеров  $C_{70}(CF_2)$ .

Анион	$g$ -фактор	Эксперимент	Константа СТВ ( $a_F$ ) / Гс		
			ТФП (РВЕ/QZ3P)		
			[6,6]-откр.	[6,6]-закр.	Равнов.
$C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$ (I)	2.0010(2)	1.62	1.66	0.27	0.68
		1.61	1.64	0.17	0.37
$C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$ (II)	2.0026(2)	1.01	0.99	—	—

Результаты, представленные в Табл. 1, демонстрируют хорошее совпадение теоретически рассчитанных величин для [6,6]-открытой конфигурации  $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$  (I) с экспериментальными данными, что указывает на существование моноанион-радикала  $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$  (I) в открытой



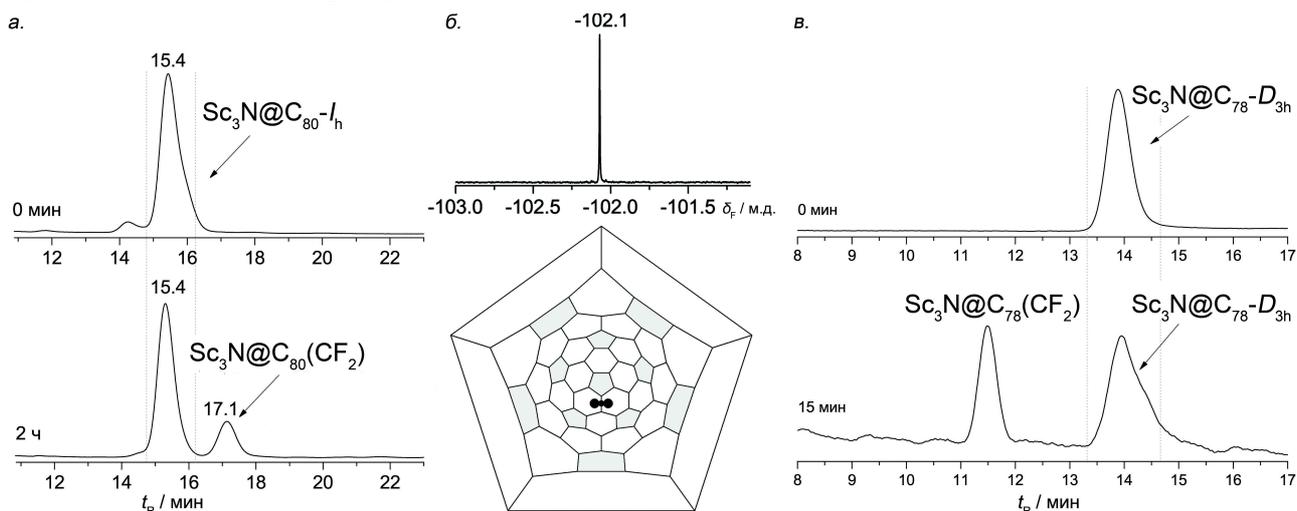
**Рис. 2.** Экспериментальные и смоделированные спектры ЭПР  $C_{70}(CF_2)^{\cdot-}$  (II) и (I) (а, в). Сечения ППЭ для изомеров  $C_{70}(CF_2)$  в нейтральной и анионных формах (ТФП, РВЕ/TZ2P) (б, з).

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  $\text{CF}_2$ .

## II.2. Дифторметанопроизводные эндоэдральных металлофуллеренов

Третьим по синтетической доступности после фуллеренов  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$  является эндоэдральный металлофуллерен (ЭМФ)  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}-I_h$ , наиболее распространенный представитель класса ЭМФ, содержащий кластер нитрида скандия внутри фуллеренового каркаса. В отличие от пустых фуллеренов, где химия предопределяется лишь строением фуллеренового каркаса, в случае ЭМФ происходит частичный перенос заряда с эндоэдрального кластера на фуллереновый каркас, что меняет строение и энергию граничных молекулярных орбиталей. Поэтому химическое поведение и физико-химические свойства ЭМФ и пустых фуллеренов различаются.

В настоящей работе на примере  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}-D_{3h}$  и  $\text{Sc}_n\text{Er}_{3-n}\text{N}@C_{80}-I_h$  ( $n=1-3$ ) была исследована возможность синтеза дифторметанопроизводных ЭМФ путем термолиза дифторхлорацетатов щелочных металлов. Было установлено, что  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}-I_h$  не вступает в реакцию при нагревании в течение 2 ч при температуре  $180^\circ\text{C}$ , в то время  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}-D_{3h}$  уже через 15 мин в этих условиях реагирует с образованием  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}(\text{CF}_2)$  с выходом около 40%. При проведении реакции с  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}-I_h$  при более высокой температуре в высококипящем 1,2,4-трихлорбензоле ( $t_{\text{кип}} 214^\circ\text{C}$ ) удалось синтезировать  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}(\text{CF}_2)$  с выходом около 20%. Однако получить дифторметанопроизводные  $\text{Sc}_n\text{Er}_{3-n}\text{N}@C_{80}-I_h$  ( $n=1-2$ ) не удалось даже при повышенной температуре.



**Рис. 3.** Хроматограммы (*Cosmosil Вискупрег 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 2 мл мин<sup>-1</sup>*) реакционных смесей  $\text{CF}_2\text{ClCO}_2\text{Na}$  с  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}-I_h$  (в начале реакции и спустя 2 ч) (а) и  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}-D_{3h}$  (в начале реакции и спустя 15 мин) (в). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  и диаграмма Шлегеля соединения  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}(\text{CF}_2)$  (б).

В результате дифторметиленирования  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}-I_h$  и  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}-D_{3h}$  образуются

моноаддукты  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}(\text{CF}_2)$  и  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}(\text{CF}_2)$ , которые были выделены методом ВЭЖХ и спектрально охарактеризованы (Рис. 3, а, в). [6,6]-Закрытое строение  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}(\text{CF}_2)$  было предложено на основании сопоставления спектральных данных с известными производными  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}-D_{3h}$ . К сожалению, из-за низкой стабильности  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}(\text{CF}_2)$  не удалось зарегистрировать спектры ЯМР, которые позволили бы сделать более надежные выводы. Строение производного  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}(\text{CF}_2)$  было предложено на основании данных спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{19}\text{F}$  и  $^{13}\text{C}$ . Присутствие единственного синглетного сигнала в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  при  $\delta_{\text{F}} -102.1$  м.д. свидетельствует об эквивалентности атомов фтора группы  $\text{CF}_2$  (Рис. 3, б), что возможно лишь в случае присоединения группы  $\text{CF}_2$  по [6,6]-связи  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$  (благодаря высокой симметрии углеродного каркаса  $C_{80}-I_h$  и свободному вращению эндоэдрального кластера в молекуле  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}-I_h$  присутствуют лишь два неэквивалентных типа связей С–С: [6,6]- и [5,6]-связи). Согласно данным ТФП, такое соединение имеет [6,6]-открытую конфигурацию (расстояние между атомами углерода, несущими мостиковую группу  $\text{CF}_2$ , составляет 2.23 Å). Для  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}(\text{CF}_2)$  были также зарегистрированы спектры ЯМР  $^{45}\text{Sc}$  в интервале температур 258–318 К, спектры электронного поглощения в УФ и видимом диапазоне, а также спектры фотолюминесценции. Полученные данные указывают на затрудненное вращение кластера  $\text{Sc}_3\text{N}$  внутри углеродного каркаса по сравнению с  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}-I_h$ .

### II.3. Мостиковые производные $C_{70}(\text{CF}_3)_8[\text{X}]$ , $\text{X}=\text{CF}_2, \text{CH}_2, \text{NBn}, \text{O}$

Хотя для дифторметанофуллерена  $C_{70}(\text{CF}_2)$  (I) была обнаружена обратимая трансформация фуллеренового каркаса, контролируемая зарядовым состоянием молекулы, она не приводит к сильным изменениям её электронного строения. Более сильных изменений электронных, оптических и химических свойств соответственно.

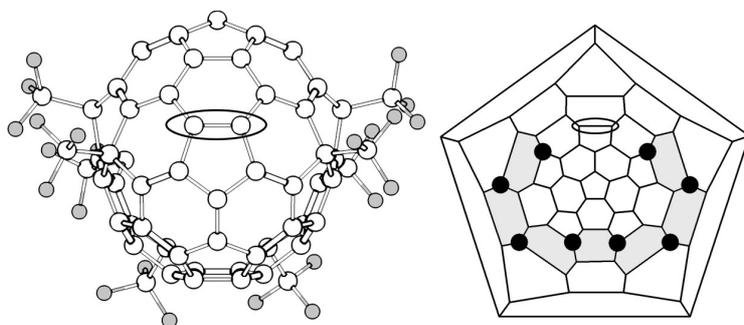


Рис. 4. Боковая проекция  $C_5-C_{70}(\text{CF}_3)_8$  вдоль плоскости симметрии и диаграмма Шлегеля. Позиции присоединения групп  $\text{CF}_3$  и [5,6]-околоэкваториальная С–С связь отмечены черными кружками и овалом, соответственно.

при подобных трансформациях можно ожидать в случае аналогичных мостиковых производных полиаддуктов фуллеренов, в которых мотив расположения аддендов предопределяет более значительную перестройку  $\pi$ -системы. В качестве примера такого производного был выбран синтетически легкодоступный поли(трифторметил)фуллерен

$C_s-C_{70}(CF_3)_8$ , расположение групп  $CF_3$  в котором приводит к активации [5,6]-околоэкваториальной С–С связи, проявляющей двойной характер, и к разделению единой фуллереновой  $62\pi$ -системы на две сопряженные  $\pi$ -системы из 32 и 28  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода, связанных между собой двумя  $sp^2$ -гибридизованными атомами углерода [5,6]-околоэкваториальной связи (Рис. 4). На основе  $C_s-C_{70}(CF_3)_8$  были синтезированы мостиковые производные  $C_{70}(CF_3)_8[X]$ , где  $X=CF_2, CH_2, NBn, O$ , и исследованы особенности их молекулярного строения и свойства, предопределяемые природой мостиковой группы.

Трифторметилфуллерен  $C_s-C_{70}(CF_3)_8$  был синтезирован с использованием известной двустадийной методики путем взаимодействия фуллерена  $C_{70}$  с  $CF_3I$ . Данный подход позволяет получить смесь трифторметилфуллеренов состава  $C_{70}(CF_3)_n$  ( $n=2-10$ ), с доминированием среди продуктов  $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ . В результате многостадийного хроматографического разделения помимо  $C_s-C_{70}(CF_3)_8$  были также выделены другие изомеры трифторметилфуллеренов  $C_{70}(CF_3)_n$  ( $n=2-10$ ). В результате сокристаллизации этих соединений с октаэтилпорфирином никеля(II) удалось вырастить монокристаллы и впервые получить рентгеноструктурные данные для изомеров  $C_{70}(CF_3)_4$  и  $C_{70}(CF_3)_8$ , а также уточнить структурные данные для  $C_{70}(CF_3)_2$  (Рис. 5).

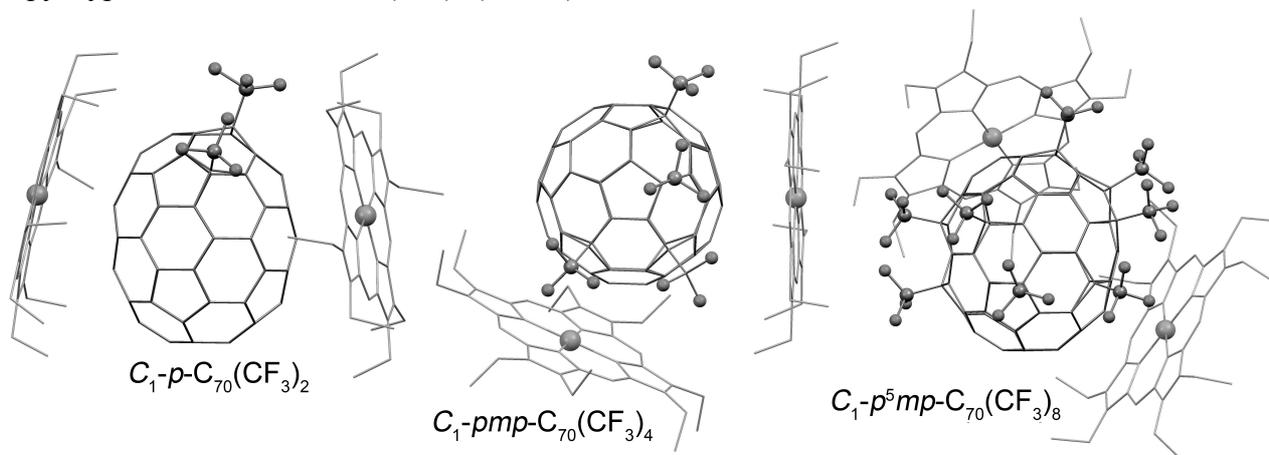


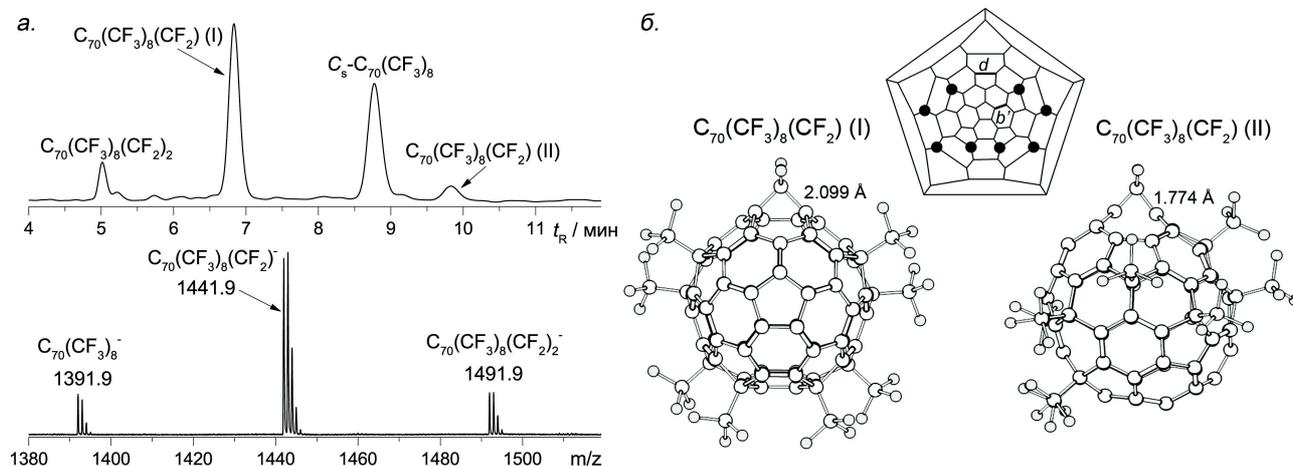
Рис. 5. Структуры трифторметилфуллеренов  $C_{70}(CF_3)_n$  ( $n=2, 4, 8$ ) с октаэтилпорфирином Ni(II).

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

Синтез дифторметанопроизводных  $C_s-C_{70}(CF_3)_8$  проводили термолизом  $CF_2ClCOONa$  в *o*-ДХБ в присутствии 18-краун-6 в качестве катализатора в инертной атмосфере в течение 2.5 ч. Реакция приводит к преимущественному образованию моноаддукта  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  (I), а также минорных количеств  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)_2$  и второго изомера  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  (II) (Рис. 6, а).

Строение обоих изомеров  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  было предложено на основании данных спектроскопии ЯМР и РСА. Доминирующий изомер  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  (I) является продуктом присоединения группы  $CF_2$  по околоэкваториальной [5,6]-связи *d* с образованием

околоэкваториального пояса из фторсодержащих групп (Рис. 6, б). Расстояние между атомами углерода, несущими группу  $\text{CF}_2$ , составляет  $2.099(4) \text{ \AA}$ , что свидетельствует об отсутствии связи между ними. В случае  $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)$  (II) группа  $\text{CF}_2$  присоединена по приполюсной [6,6]-связи  $b'$ , причем расстояние между атомами углерода, связывающими мостиговую группу  $\text{CF}_2$ , составляет  $1.774(8) \text{ \AA}$  (Рис. 6, б).



**Рис. 6.** Хроматограмма (Cosmosil Вискупрег, 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол-гексан 1:1, 1 мл мин<sup>-1</sup>) и масс-спектр МАЛДИ реакционной смеси  $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8$  с  $\text{CF}_2\text{ClCOONa}$  спустя 2.5 ч (а). Строение  $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)$  (I, II) (б).

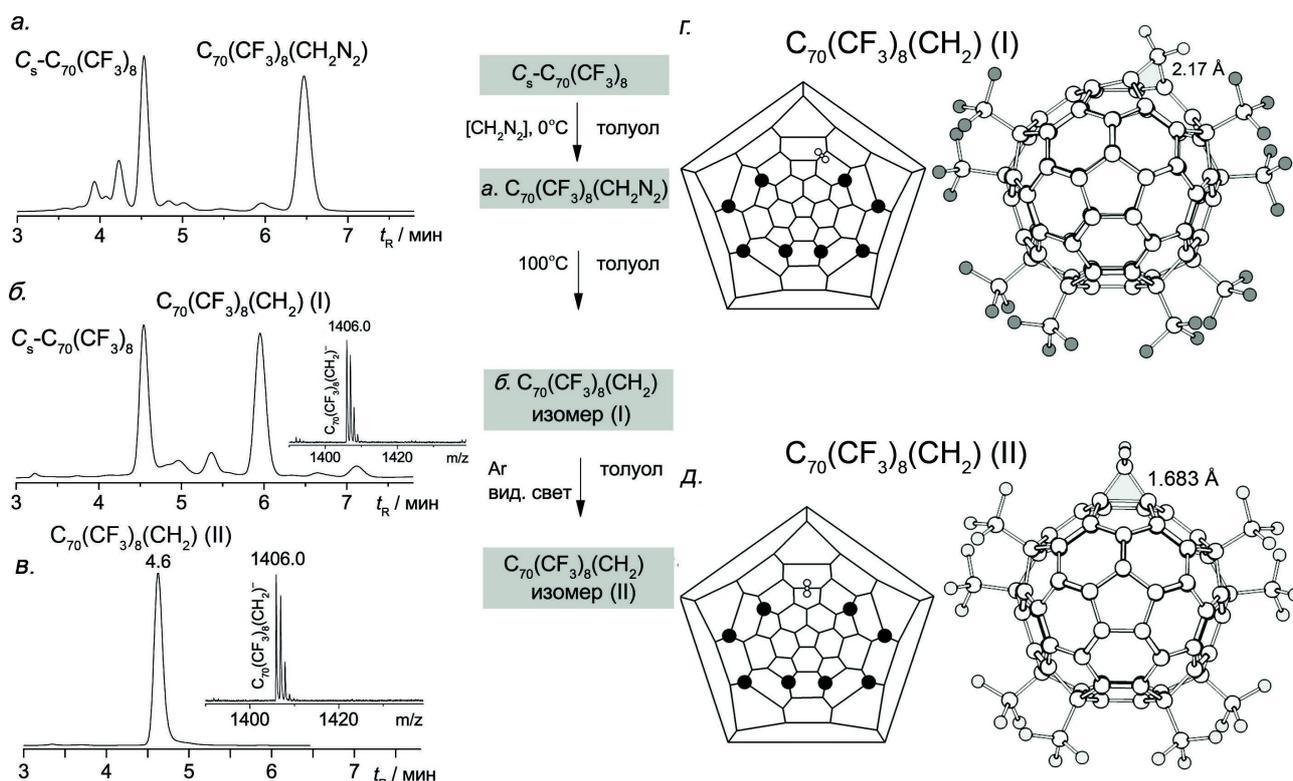
В предположении, что процесс образования дифторметаносодержащих производных фуллерена  $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8$  может протекать как по карбеновому механизму, так и по механизму нуклеофильного циклопропанирования, методом ТФП были рассчитаны относительные энергии образования всех возможных анионных интермедиатов  $\{\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8[\text{CF}_2\text{Cl}]\}^-$  и моноаддуктов  $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)$ . Наиболее термодинамически предпочтительными оказались интермедиаты, ведущие к экспериментально обнаруженным моноаддуктам  $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)$  (I) и (II), при этом среди моноаддуктов наиболее термодинамически выгодным является доминирующий изомер  $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)$  (I).

### Метанофуллерены $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2)$

Для введения метиленового мостика была исследована реакция фуллерена  $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8$  с диазометаном, ранее апробированная лишь для нефункционализированных фуллеренов. Реакция  $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8$  с диазометаном при  $0^\circ\text{C}$  легко протекает с образованием термически неустойчивого пиразолинового интермедиата  $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2\text{N}_2)$ . Нагрев реакционной смеси до  $100^\circ\text{C}$  приводит к образованию единственного изомера  $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2)$  (I) (Рис. 7, а, б). Неожиданным стало то, что экспозиция на дневном свету раствора изомера  $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2)$  (I) в течение 4–6 дней приводит к количественному его превращению в другой изомер  $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2)$  (II) (Рис. 7, в).

Строение изомеров  $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2)$  (I, II) было установлено на основании данных

спектроскопии ЯМР, а в случае изомера  $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$  (II) предложенное строение было подтверждено методом РСА.



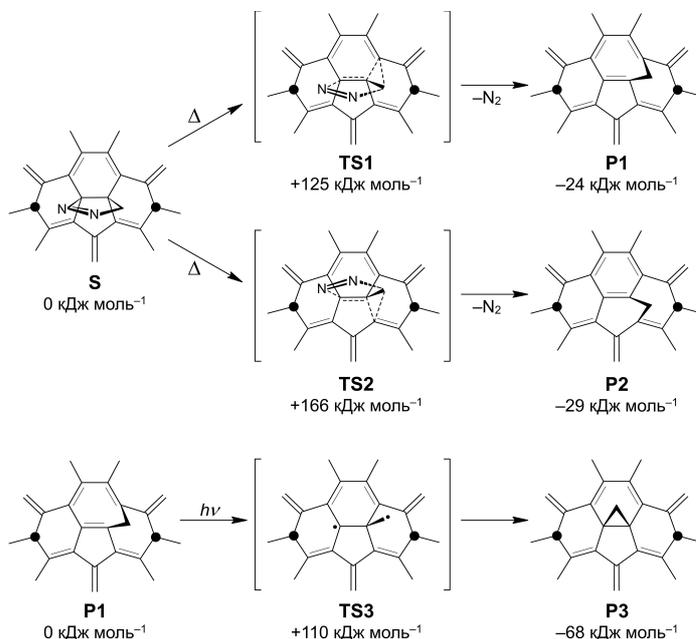
**Рис. 7.** Хроматограммы (*Cosmosil Вискупрег*, 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин<sup>-1</sup>) реакционных смесей  $C_s-C_{70}(CF_3)_8$  с диазометаном до (а) и после нагрева (б) (на вставке масс-спектр МАЛДИ  $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$  (I)). Хроматограмма и масс-спектр отрицательных ионов  $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$  (II) (в). Диаграмма Шлегеля и пространственные структуры изомеров I (г) и II (д).

Изомер II является продуктом присоединения группы  $CH_2$  по околоэкваториальной [5,6]-связи (Рис. 7, д). Циклопропанирование [5,6]-связи  $C_s-C_{70}(CF_3)_8$  приводит к её удлинению с 1.418(6) до 1.683(8) Å. 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. 7, г. Причем присоединение метиленового мостика сопровождается диссоциацией данной связи, что было установлено из данных спектроскопии ЯМР и результатов квантово-химических расчетов: в оптимизированной геометрии расстояние между атомами углерода, несущими метиленовую группу, составляет 2.17 Å.

Таким образом, присоединение диазометана к  $C_s-C_{70}(CF_3)_8$  происходит по околоэкваториальной [5,6]-связи с образованием нестабильного пиразолинового интермедиата. Его термоллиз ведет к региоселективному образованию асимметричного [6,6]-открытого изомера  $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$  (I), который при облучении дневным светом количественно переходит в  $C_s$ -симметричный [5,6]-закрытый изомер  $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$  (II). Стоит отметить, что наблюдаемый процесс изомеризации [6,6]-открытого  $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$  (I) в [5,6]-закрытый изомер II является первым примером такого рода изомеризации для метанофуллеренов.

Причины региоселективного образования изомеров  $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$  (I) и (II) были объяснены анализом на уровне ТФП 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. 8).

Установлено, что распад пиразолинового аддукта по околэкваториальной [5,6]-связи  $C_s-C_{70}(CF_3)_8$  с отрывом  $N_2$  и образованием [6,6]-открытого изомера  $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$  (I) протекает как согласованный процесс с энергией активации  $125 \text{ кДж моль}^{-1}$  и сопровождается небольшим экзотермическим эффектом ( $-24 \text{ кДж моль}^{-1}$ ). При этом замыкание фрагмента  $CH_2$  по [5,6]-околэкваториальной связи оказывается невозможным без нарушения орбитальной симметрии процесса, а также осложняется стерическим влиянием уходящей молекулы  $N_2$ .



**Рис. 8.** Возможные пути термоллиза пиразолинового интермедиата с образованием  $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$  (I) (а) и изомеризации  $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$  (б). Показаны относительные энергии образования исходных субстратов (S) и продуктов (P1–3), а также переходных состояний (TS1–3, ТФП, РВЕ/ТЗ2Р).

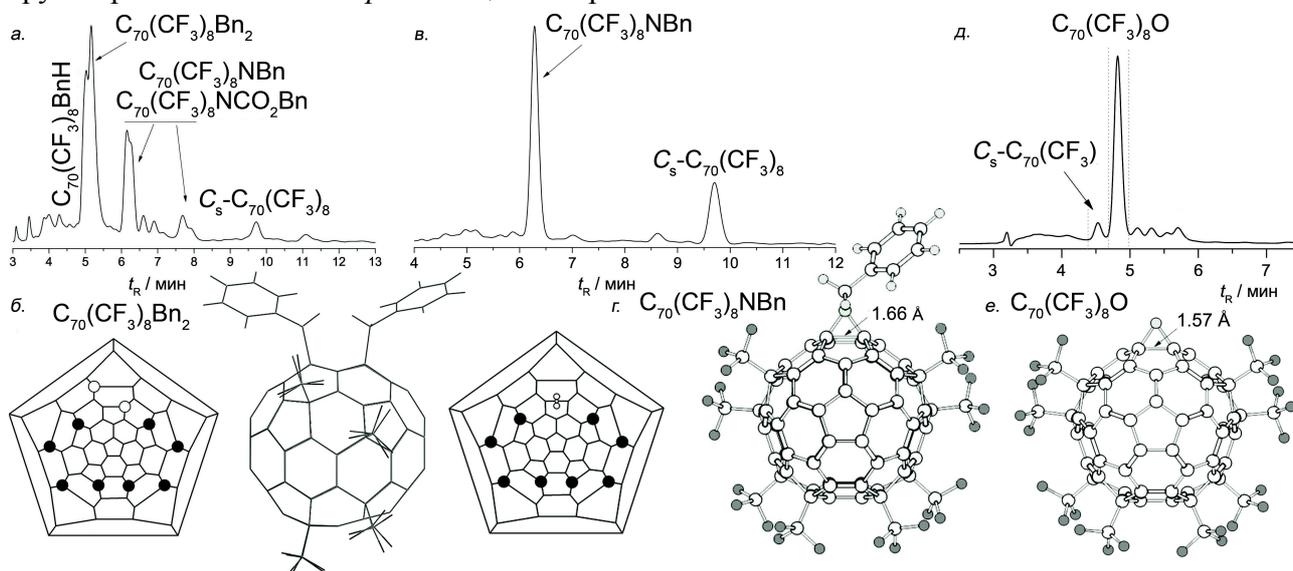
Альтернативный путь реакции, ведущий к присоединению группы  $CH_2$  по второй соседствующей связи, не реализуется, т. к. характеризуется более высокой энергией активации ( $166 \text{ кДж моль}^{-1}$ ) при сравнимом тепловом эффекте ( $-29 \text{ кДж моль}^{-1}$ ).

Изомеризация  $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$  (I) в  $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$  (II) обусловлена высоким экзотермическим эффектом превращения ( $-68 \text{ кДж моль}^{-1}$ ). Вероятно, реакция протекает как постадийный процесс: первоначально происходит диссоциация связи  $C-CH_2$  с образованием бирадикального интермедиата в триплетном состоянии ( $+110 \text{ кДж моль}^{-1}$ ), который далее замыкается по [5,6]-околэкваториальной связи с образованием изомера  $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$  (II), что сопровождается значительным тепловым эффектом.

#### Азиридино- и эпоксипроизводные $C_s-C_{70}(CF_3)_8$

Для введения азиридиновой мостиковой группы были проведены реакции  $C_s-C_{70}(CF_3)_8$  с бензилазидокарбонатом ( $C_6H_5CH_2CO_2N_3$ ,  $CbzN_3$ ) и бензилазидом ( $C_6H_5CH_2N_3$ ,  $VnN_3$ ), которые позволяют аннелировать азиридиновый фрагмент к фуллереновому каркасу. Оказалось, что реакция  $C_s-C_{70}(CF_3)_8$  с бензилазидокарбонатом протекает неклассическим путем с

образованием бензилпроизводных  $C_{70}(CF_3)_8BnH$  и  $C_{70}(CF_3)_8Bn_2$  в качестве основных продуктов и азиридинопроизводных  $C_{70}(CF_3)_8NCbz$  и  $C_{70}(CF_3)_8NBn$  в качестве минорных (Рис. 9, а). Структура основного продукта реакции  $C_{70}(CF_3)_8Bn_2$  была предложена на основании данных спектроскопии ЯМР и подтверждено методом РСА (Рис. 9, б). Присоединение первой бензильной группы идет по околоэкваториальной [5,6]-связи, а вторая группа располагается в *пара*-позиции к первой.



**Рис. 9.** Хроматограммы реакционных смесей  $C_5-C_{70}(CF_3)_8$  с  $CbzN_3$  (а),  $BnN_3$  (в),  $mCPBA$  (д). Структура  $C_{70}(CF_3)_8Bn_2$  (РСА) (б),  $C_{70}(CF_3)_8NBn$  (г),  $C_{70}(CF_3)_8O$  (е).

Требуемые азиридинофуллерены удалось синтезировать в реакции  $C_5-C_{70}(CF_3)_8$  с бензилазидом. Реакцию проводили в инертной атмосфере при кипячении смеси  $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ , бензилбромида и  $NaN_3$  в *о*-ДХБ в присутствии 18-краун-6 в качестве катализатора межфазного переноса. Спустя 2 ч конверсия исходного субстрата достигает 70%, причем единственным продуктом является  $C_{70}(CF_3)_8NBn$  (Рис. 9, в). С помощью данных спектроскопии ЯМР было показано, что аннелирование идет по околоэкваториальной [5,6]-связи с образованием закрытой конфигурации ( $r_{C-C}$  1.66 Å, данные ТФП) (Рис. 9, г).

Эпоксидирование фуллерена  $C_5-C_{70}(CF_3)_8$  было осуществлено его обработкой *мета*-хлорнадбензойной кислотой (*mCPBA*) в *о*-ДХБ при 50 °С (Рис. 9, д). Основным продуктом реакции является моноэпоксипроизводное  $C_{70}(CF_3)_8O$ , которое образуется с высоким выходом (70%). На основании данных спектроскопии ЯМР было установлено, что эпоксидная группа присоединена по околоэкваториальной [5,6]-связи, причем атомы углерода, несущие атом кислорода, являются  $sp^3$ -гибридизированными, что свидетельствует о [5,6]-закрытой конфигурации  $C_{70}(CF_3)_8O$ . Согласно данным квантово-химического моделирования длина связи между атомами углерода, несущими эпоксидную группу, составляет 1.57 Å (данные ТФП) (Рис. 9, е).

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

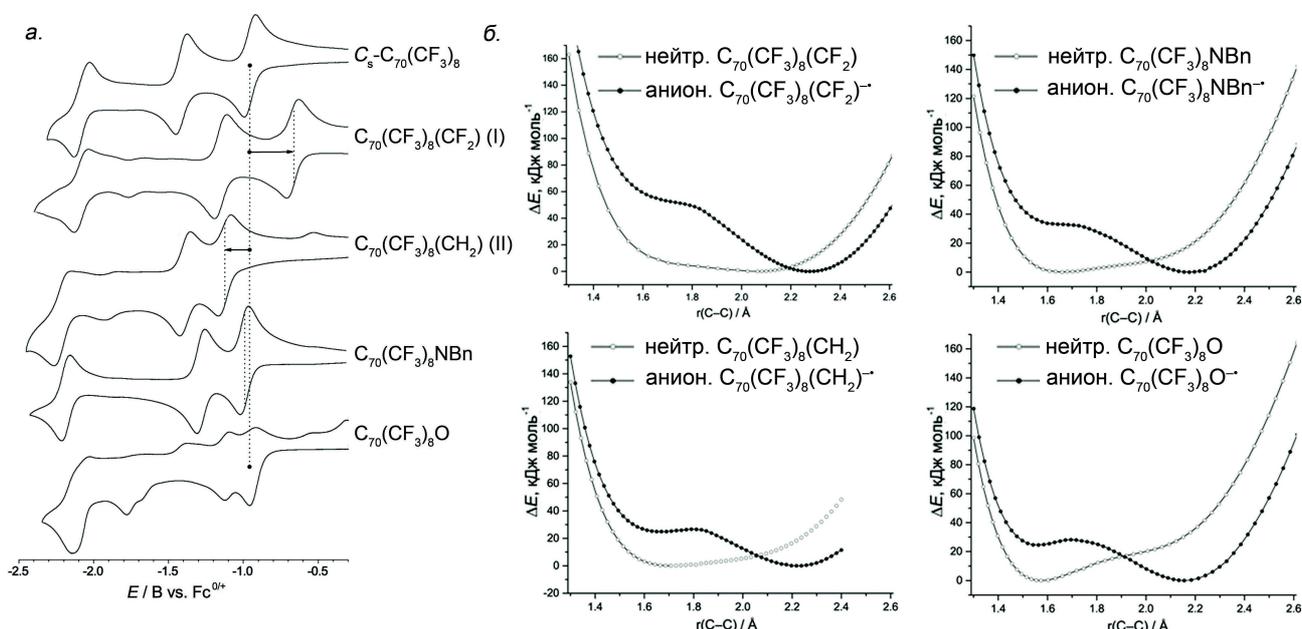
Разработка региоселективных методов синтеза и структурная характеристика ряда новых производных  $C_{70}(CF_3)_8[X]$ , где мостиковая группа  $X = CF_2, CH_2, NBn, O$  присоединена по околоэкваториальной [5,6]-связи, позволили выполнить систематический анализ влияния природы мостиковой группы на особенности молекулярного и электронного строения этих соединений. В случае электроноакцепторной группы  $CF_2$  присоединение сопровождается диссоциацией [5,6]-околоэкваториальной C–C связи (расстояние  $r_{C-C}$  между атомами углерода, несущими группу  $CF_2$ , составляет 2.10 Å). При присоединении донорных и слабоакцепторных мостиковых фрагментов  $CH_2, NBn$  и  $O$  данная связь C–C сохраняется ( $r_{C-C}$  1.57–1.68 Å). Наличие [5,6]-закрытых мостиковых фрагментов приводит к разделению единой сопряженной 62π-электронной системы на два изолированных 32π- и 26π-электронных фрагмента. Уменьшение размера π-сопряженной системы может приводить к увеличению ширины энергетического зазора между ВЗМО и НВМО, а также к снижению электроноакцепторных свойств. Действительно, 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. 2). 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) также имеют узкий оптический зазор (1.94 и 2.04 эВ), что свидетельствует о сохранении 62π-электронной системы в этих соединениях. Аналогичную тенденцию демонстрируют и расчетные данные, согласно которым ширины энергетических зазоров НВМО–ВЗМО для 62π- и (32+28)π-электронных систем различаются на 0.4–0.5 эВ

**Табл. 2.** Сродство к электрону, энергии граничных МО и энергетический зазор НВМО–ВЗМО ( $E_G^{DFT}$ ), оптический зазор ( $E_G^{Opt}$ ) и первые потенциалы восстановления соединений  $C_s-C_{70}(CF_3)_8$  (I) и  $C_{70}(CF_3)_8[X]$ ,  $X=CF_2, CH_2, NBn, O$ .

$C_{70}(CF_3)_8X$ , $X=$	$r_{C-C}$ , <sup>[a]</sup> Å	Расчет. данные, <sup>[6]</sup> эВ				Эксп. данные		
		СЭ	ВЗМО	НВМО	$E_G^{DFT}$	$E_G^{Opt}$ , эВ	$(E_{pc}^1 + E_{pa}^1)/2$ , <sup>[b]</sup> В	
							отн. $Fe^{0/+}$	отн. $1^{-n/(n+1)}$
– (I)	1.418(6)	2.95	–6.26	–4.56	1.71	1.94	–0.96	–
$CF_2$ (I)	2.099(4)	3.13	–6.39	–4.60	1.79	1.98	–0.66	0.30
$CF_2$ (II)	1.774(8)	3.06	–6.29	–4.61	1.68	2.04	–0.83	0.13
$CH_2$ (I)	[2.17]	2.82	–6.07	–4.40	1.67	1.94	[–1.07]	[–0.11]
$CH_2$ (II)	1.683(8)	2.82	–6.37	–4.11	2.26	2.53	–1.13	–0.17
NBn	[1.66]	2.89	–6.32	–4.10	2.22	2.67	–1.00	–0.04
O	[1.57]	2.94	–6.56	–4.29	2.27	2.70	[–0.92]	[0.04]

<sup>[a]</sup> Данные РСА, в скобках даны данные ТФП, РВЕ/ТЗЗЕ. <sup>[b]</sup> ТФП, РВЕ/ТЗЗЕ. <sup>[6]</sup> 100 мВ с<sup>–1</sup>, 0.15 М (n-Bu)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, o-ДХБ.

Для определения влияния природы мостиковой группы на электроноакцепторные свойства молекулы полученные соединения  $C_{70}(CF_3)_8[X]$  были исследованы методом циклической вольтамперометрии (ЦВА, *Рис. 10, а*). Восстановление большинства исследованных производных протекает обратимо вплоть до трианиона. Исключение составляют  $C_s-C_{70}(CF_3)_8O$  и асимметричный [6,6]-открытый изомер  $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$  (I), демонстрирующие сложное поведение при восстановлении. Образование соответствующих моноанионов сопровождается химическими превращениями, ведущими к появлению серии пиков как при более отрицательных, так и более положительных потенциалах. Сдвиг первых потенциалов восстановления  $[5,6]-C_{70}(CF_3)_8[X]$  относительно первого потенциала  $C_s-C_{70}(CF_3)_8^{0/-}$  хорошо иллюстрирует изменение электроноакцепторных свойств соединений в зависимости от природы мостиковой группы (*Табл. 2*).



**Рис. 10.** ЦВА кривые для  $C_s-C_{70}(CF_3)_8$  и  $[5,6]-C_{70}(CF_3)_8[X]$ ,  $X = CF_2, CH_2, O, NBn$  ( $100 \text{ мВ с}^{-1}$ ,  $0.15 \text{ М (н-Bu)}_4\text{NBF}_4$ , о-ДХБ, отн.  $Fc^{0/+}$ ) (а). Сечения ППЭ вдоль координаты  $r_{C-C}$  для  $[5,6]-C_{70}(CF_3)_8[X]$ ,  $X = CF_2, CH_2, NBn, O$  (б).

Циклопропанирование приводит к смещению первого потенциала восстановления на  $-0.17 \text{ В}$ , в то время как введение группы  $CF_2$ , сохраняющей сопряженную  $62\pi$ -электронную систему, сопровождается положительным сдвигом первого потенциала восстановления на  $0.30 \text{ В}$ . Восстановление  $C_s-C_{70}(CF_3)_8NBn$  и  $C_s-C_{70}(CF_3)_8O$  происходит при потенциалах, близких к таковым для  $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ . Очевидно, это связано с тем, что отрицательный индуктивный эффект аннелированного гетероатома компенсирует понижение акцепторных свойств молекулы из-за уменьшения размера сопряженной  $\pi$ -системы. С экспериментальными результатами согласуются расчетные данные, согласно которым сродство к электрону (СЭ) увеличивается на  $0.2 \text{ эВ}$  для [5,6]-открытого  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  (I), а для [5,6]-закрытых  $C_{70}(CF_3)_8O$ ,  $C_{70}(CF_3)_8NBn$  и  $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$  (II) уменьшается на  $0.1 \text{ эВ}$  по

сравнению со СЭ для  $C_s$ - $C_{70}(CF_3)_8$ .

Для [5,6]-аддуктов  $C_{70}(CF_3)_8[X]$ , находящихся в нейтральном и анион-радикальном состояниях, были рассчитаны сечения ППЭ вдоль координаты  $r_{C-C}$ , соединяющей два атома углерода, несущих мостиковую группу (Рис. 10, б). Для [5,6]- $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  в нейтральном состоянии наблюдается пологое сечение ППЭ с единственным минимумом энергии при  $r_{C-C}$  2.06 Å. В случае  $C_{70}(CF_3)_8[X]$ ,  $X=CH_2$ , NBn и O, единственный минимум соответствует [5,6]-закрытой конфигурации с  $r_{C-C} \sim 1.6$  Å. Однако в случае анион-радикалов  $C_{70}(CF_3)_8[X]^-$  ситуация меняется. Для [5,6]- $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)^-$  сечение ППЭ становится более крутым и происходит увеличение расстояния между атомами углерода, несущими группу  $CF_2$  ( $r_{C-C}$  2.28 Å). Для анион-радикалов  $C_{70}(CF_3)_8[X]^-$ ,  $X=CH_2$ , NBn, O, наблюдаются два минимума: глобальные минимумы соответствуют [5,6]-открытой конфигурации фрагмента  $C_{карк}-X-C_{карк}$  ( $r_{C-C}$  2.15–2.22 Å), а локальные (выше по энергии на 25–33 кДж моль<sup>-1</sup>) соответствуют закрытой конфигурации фрагмента ( $r_{C-C}$  1.56–1.67 Å). Таким образом, для производных [5,6]- $C_{70}(CF_3)_8[X]$ , где  $X=CH_2$ , NBn, O, можно ожидать диссоциацию С–С связи при переводе соединений в анионное состояние.

Анализ распределения ВЗМО для [5,6]-открытых анион-радикалов  $C_{70}(CF_3)_8[X]^-$ ,  $X=CF_2$ ,  $CH_2$ , NBn, O, выявил, что ВЗМО во всех  $C_{70}(CF_3)_8[X]^-$  локализована на атомах углерода, несущих мостиковую группу X. В то же время, для [5,6]-закрытых конфигураций анион-радикалов  $C_{70}(CF_3)_8[X]^-$  ВЗМО делокализована в приполярном регионе фуллеренового остова. Различие в распределении зарядовой и спиновой плотности в анион-радикалах  $C_{70}(CF_3)_8[X]^-$  может служить полезным диагностическим критерием для определения, в какой из двух – [5,6]-открытой или [5,6]-закрытой конфигурации – преимущественно находится данный анион.

Соединения  $C_s$ - $C_{70}(CF_3)_8^-$ , [5,6]- $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)^-$  (I) и [5,6]- $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)^-$  (II) были исследованы методом *in situ* спектроскопии ЭПР. Зарегистрированные спектры электрохимически генерируемых анион-радикалов  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)^-$  (I) и  $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)^-$  (II) демонстрируют хорошо разрешенную сверхтонкую структуру, что их отличает от  $C_s$ - $C_{70}(CF_3)_8^-$ , который представлен широким синглетным сигналом (Рис. 11). Полученные данные свидетельствуют, что спиновая плотность в анион-радикалах мостиковых производных оказывается более локализованной по сравнению с анион-радикалом  $C_s$ - $C_{70}(CF_3)_8$ .

Из спектров были установлены изотропные константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ). Для анион-радикала  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)^{\cdot-}$  (I):  $a_1$  (1F<sub>a</sub>, CF<sub>2</sub>) 2.322,  $a_2$  (1F<sub>b</sub>, CF<sub>2</sub>) 1.379,  $a_3$  (6F, 2CF<sub>3</sub>) 0.493,  $a_4$  (6F, 2CF<sub>3</sub>) 0.152 и  $a_5$  (6F, 2CF<sub>3</sub>) 0.151 Гс. Наибольшие константы СТВ наблюдаются для ядер фтора мостикового фрагмента и ближайшей пары групп CF<sub>3</sub>. Для радикал-аниона  $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)^{\cdot-}$  (II) наблюдаются лишь константы СТВ взаимодействия с ядрами фтора групп CF<sub>3</sub>:  $a_1$  (6F, 2CF<sub>3</sub>) 0.51,  $a_2$  (6F, 2CF<sub>3</sub>) 0.42 и  $a_3$  (6F, 2CF<sub>3</sub>) 0.22 Гс. Экспериментальные значения констант СТВ находятся в хорошем согласии с данными квантово-химического моделирования анион-радикалов в конфигурации с диссоциированной [5,6]-связью. Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют об обратимой трансформации углеродного каркаса соединения  $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$  (II) при переводе его в анионное

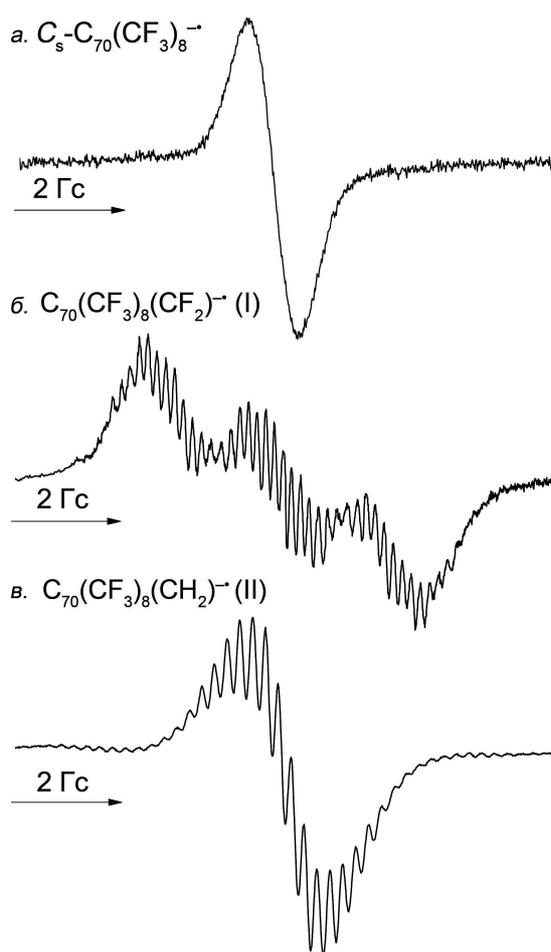


Рис. 11. Спектры ЭПР  $C_s-C_{70}(CF_3)_8^{\cdot-}$  и  $C_{70}(CF_3)_8[X]^{\cdot-}$ ,  $X=CF_2$  (I),  $CH_2$  (II).

### 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) исследованы особенности химических свойств мостиковых производных в реакциях нуклеофильного циклопропанирования и гидрирования, являющихся широко используемыми методами функционализации фуллеренов.

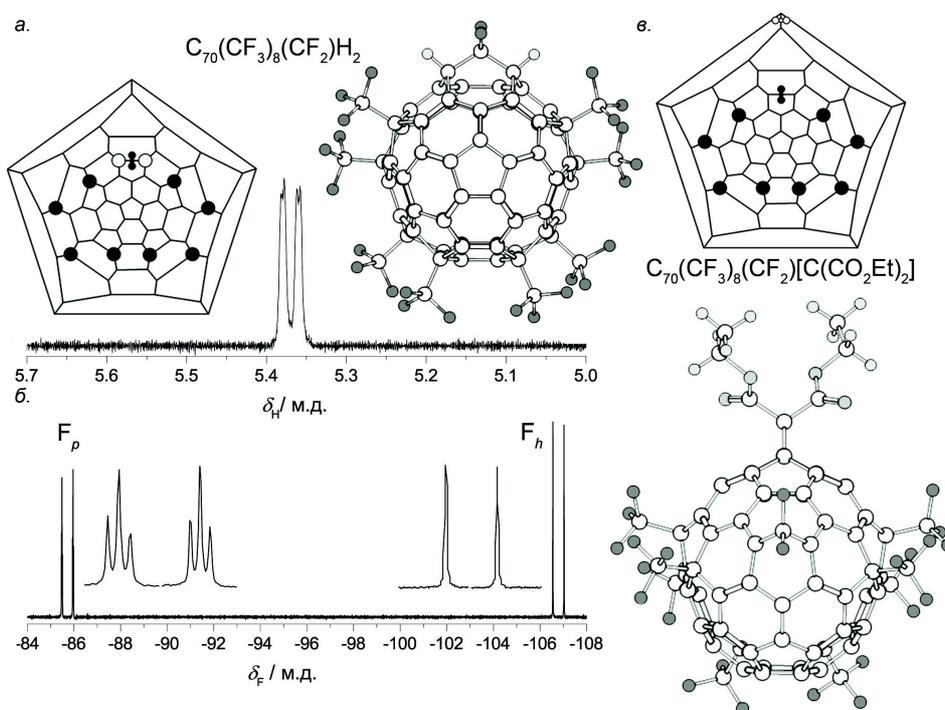
Введение группы CF<sub>2</sub> приводит к активации атомов углерода, несущих эту группу. В частности, в отличие от  $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ ,  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  (I) демонстрирует повышенную активность к присутствию следов воды. Методом РСА было показано, что кристаллизация  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  медленным испарением растворителя на воздухе осложнена образованием продуктов присоединения групп Н и ОН по атомам углерода, несущих группу CF<sub>2</sub>,

$C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H(OH)$  и  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)(OH)_2$ . Таким образом, можно ожидать легкость введения небольших аддендов, например, атомов водорода в результате реакции гидрирования.

Гидрирование фуллерена  $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  (**I**) проводили в реакции с борогидридом натрия в присутствии этанола в инертной атмосфере в среде толуола. Гидрирование протекает с высоким выходом с образованием единственного продукта  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H_2$ .

Строение продукта предложено на основании данных спектроскопии ЯМР (Рис. 12, а, б). Атомы водорода присоединены по атомам углерода, несущим мостиковую группу  $CF_2$ .

Спектр ЯМР на ядрах  $^1H$  содержит единственный сигнал при  $\delta_H$  5.37 м.д., представленный дублетом дублетов



**Рис. 12.** Спектр ЯМР  $^1H$  (а),  $^{19}F$  (б) и строение  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H_2$ . Строение  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)[C(CO_2Et)_2]$  (в).

( $^3J_{HF}$  2.4 Гц и 11.6 Гц), который возникает за счет расщепления сигнала протонов, расположенных на фуллереновом каркасе, на двух неэквивалентных атомах фтора группы  $CF_2$ . Это согласуется с данными спектра ЯМР на ядрах  $^{19}F$ , в котором неэквивалентные атомы фтора группы  $CF_2$  представлены в спектре сигналами типа дублет триплетов при  $-\delta_F$  85.7 м.д. ( $J_{FF}$  270 Гц,  $^3J_{HF}$  12 Гц) и дублетом неразрешенных триплетов при  $-\delta_F$  106.8 м.д. ( $J_{FF}$  270 Гц), соответственно. Согласно данным ТФП, гидрирование  $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  (**I**) приводит к увеличению расстояния между атомами углерода, несущими группу  $CF_2$ , до 2.56 Å.

Реакцию Бингеля проводили путем взаимодействия фуллерена  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  (**I**) с бромодиэтилмалонатом в присутствии основания *t*-BuOK при комнатной температуре в инертной атмосфере. Уже через 30 мин наблюдается полная конверсия исходного субстрата с образованием моноаддукта  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)[C(CO_2Et)_2]$  в качестве основного продукта. Строение аддукта, предложенное на основании данных спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1H$  и  $^{19}F$ , показано на Рис. 12. Циклопропанирование  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  (**I**) идет исключительно по

стерически наиболее доступной приполярной [6,6]-связи с образованием  $C_s$ -симметричного продукта.

Таким образом, в зависимости от размера присоединяемой группы возможна региоселективная функционализация околоэкваториальной или приполярной области молекулы. Наблюдаемая региоселективность хорошо согласуется с распределением граничных МО. Орбитали НВМО и НВМО+1  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  (**I**) локализованы на атомах углерода, несущих группу  $CF_2$ , и атомах углерода приполярной [6,6]-связи фуллеренового каркаса. В силу стерических затруднений атака объемного карбаниона  $[CBr(CO_2Et)_2]^-$  по позиции атомов углерода  $\underline{C}_{\text{карк}}-CF_2-\underline{C}_{\text{карк}}$  исключена, и присоединение идет по приполярной [6,6]-связи. Напротив, в случае реакции гидрирования стерические затруднения отсутствуют, и присоединение идет по наиболее реакционноспособным атомам углерода, несущим группу  $CF_2$ .

#### II.4. Гидрирование фуллерена *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$

Интересным объектом изучения является дифторметанопроизводное *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$ . Его структурной особенностью является смешанная [6,6]-открытая/закрытая конфигурация 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  $C_s$ -симметрии молекулы в спектрах ЯМР. Это подтверждает вид сечения ППЭ, построенной вдоль изменения расстояния между атомами углерода, несущими одну из двух  $CF_2$  групп при оптимизации прочих степеней

свободы (Рис. 13, а). Видно, что два минимума, соответствующих энантимерной паре *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$  с [6,6]-открытой/закрытой конфигурацией, разделены незначительным барьером (2.5 кДж моль<sup>-1</sup>). Однако перевод в анионное состояние приводит к значительному увеличению барьера

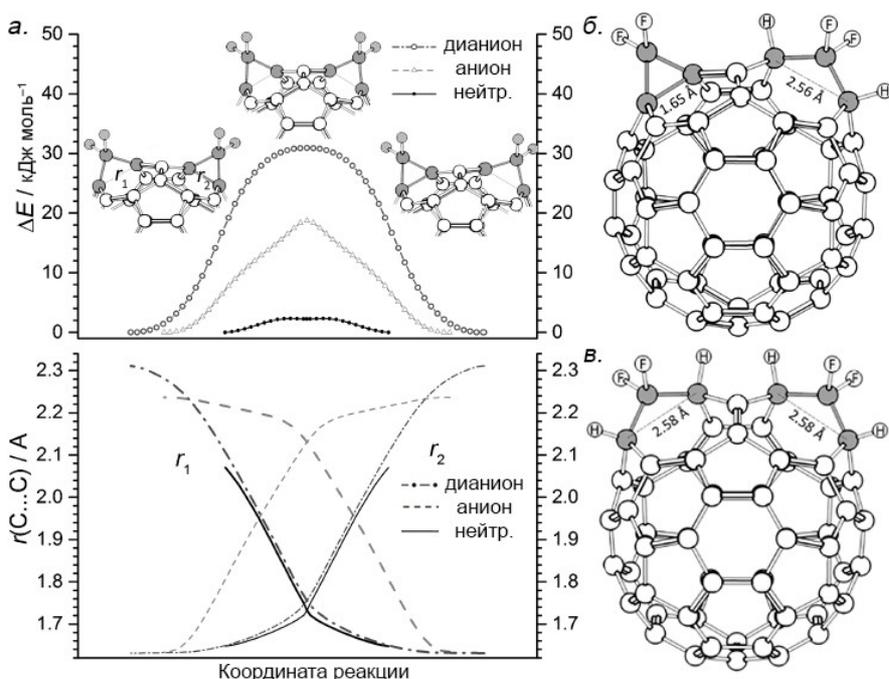


Рис. 13. Сечение ППЭ *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$  (а). Пространственное строение  $C_{60}(CF_2)_2H_2$  (б) и  $C_{60}(CF_2)_2H_4$  (в).

(до 30 кДж моль<sup>-1</sup>), причем отрицательный заряд оказывается локализован на паре атомов углерода с [6,6]-конфигурацией. Такая асимметрия способствует региоселективности протонирования (или атаки другой стерически незатрудненной частицей).

Для иллюстрации этого эффекта было осуществлено гидрирование *cis*-2-C<sub>60</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> под действием Zn/Cu-пары в среде толуол-вода в инертной атмосфере. Методами ВЭЖХ и МС МАЛДИ показано, что реакция протекает последовательно с образованием на первом этапе C<sub>60</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и тетрагидрида C<sub>60</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>4</sub> на втором. Строение полученных соединений установлено методом спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F, а также методом РСА для C<sub>60</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. В случае C<sub>60</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub> пара атомов водорода присоединяется к атомам углерода, несущим группу CF<sub>2</sub>. При этом вторая группа CF<sub>2</sub> принимает [6,6]-закрытую конфигурацию (Рис. 13, б). Присоединение второй пары атомов водорода происходит по атомам углерода, связанных со второй группой CF<sub>2</sub>, и сопровождается диссоциацией каркасной С–С связи с образованием C<sub>s</sub>-симметричного продукта C<sub>60</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (Рис. 13, в). Помимо кинетических факторов региоселективность гидрирования также обеспечивается предпочтительностью образования связи С–Н атомом углерода, несущим группу CF<sub>2</sub>, что обусловлено снижением стерических напряжений при переходе данного атома углерода в sp<sup>3</sup>-гибридное состояние.

## II.5. Заключение

В работе был синтезирован ряд мостиковых производных фуллерена C<sub>70</sub>, эндодральных металлофуллеренов и C<sub>s</sub>-C<sub>70</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>8</sub>, 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.

## II.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  $C_1-C_{70}(CF_3)_n$  ( $n=2, 4$  и  $8$ ) с октаэтилпорфирином никеля(II).
3. Установлено строение ряда новых мостиковых производных  $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ , 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  $C_{70}(CF_2)$ , а также [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.

## II.7. Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. Rybalchenko A.V., Apenova M.G., Semivrazhskaya O.O., Belov N.M., Markov V.Yu., 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.
2. Bogdanov V. F., Semivrazhskaya O. O., Belov N. M., Troyanov S. I., Markov V. Yu., Ioffe I. N., Kemnitz E., Goryunkov A. A. *Stepwise Regioselective Hydrogenation of *cis*-2- $C_{60}(CF_2)_2$*

*Homofullerene with [6,6]-Open/Closed Valence Tautomerism* // **Chem. Eur. J.** – 2016. – V.22. – P. 15485-15490.

3. Apenova M. G., Semivrazhskaya O. O., Borkovskaya E. V., Belov N. M., Ioffe I. N., Markov V. Yu., 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. – №. 6. – P.1370-1378.

4. Samoylova N.A., Belov N.M., Brotsman V.A., Ioffe I.N., Lukonina N.S., Markov V.Yu., Ruff A., Rybalchenko A.V., Schuler F., 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. – № 52. – P. 17969-17979.

5. Semivrazhskaya O.O., Belov N.M., Goryunkov A.A. *Non-rigid methylene derivatives of poly(trifluoromethyl)fullerene  $C_s-C_{70}(CF_3)_8$*  // **XI Всероссийская конференция с международным участием «Химия фтора»**, Москва, Россия, 2016. С. 118.

6. Semivrazhskaya O.O., Apenova M.G., Lukonina N.S., Belov N.M., Troyanov S.I., Goryunkov A.A. *High Regioselective Fullerene Cage Difluoromethylation: the Case of  $C_s-C_{70}(CF_3)_8$*  // **21<sup>st</sup> International Symposium on Fluorine Chemistry & 6<sup>th</sup> International Symposium on Fluorous Technologies (21<sup>st</sup> ISFC&ISOFT'15)**, Como, Italy, 2015. P. 385.

7. Semivrazhskaya O.O., Apenova M.G., Lukonina N.S., Belov N.M., Troyanov S.I., Goryunkov A.A. *Regioselective nucleophilic cyclopropanation and alkylation of  $C_2-C_{70}(CF_3)_8$*  // **12<sup>th</sup> International Conference Advanced Carbon NanoStructures (ACNS'15)**, Saint-Petersburg, Russia, 2015. P. 87.

8. Goryunkov A.A., Apenova M.G., Borkovskaya E.V., Brotsman V.A., Belov N.M., Ioffe I.N., Ioutsi V.A., Lukonina N.S., Markov V. Yu., Rybalchenko A.V., Semivrazhskaya O.O. *Fluorinated fullerene derivatives: synthesis, structure, and electronic properties* // **The 8<sup>th</sup> International Conference Material Technologies and Modeling**, Ariel, Israel, 2014. P. 2.26-2.37.

9. 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<sup>th</sup> International Conference Advanced Carbon NanoStructures (ACNS'13)**, Saint-Petersburg, Russia, 2013. P. 162.

*Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Горюнкову А. А. и всему коллективу лаборатории термохимии кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова.*

*Для заметок*