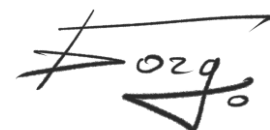


МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



БОГДАНОВ ВИКТОР ПАВЛОВИЧ

**Анионы перфторалкилфуллеренов: путь к новым соединениям с
настраиваемыми оптоэлектронными свойствами**

1.4.4 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2022

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

Научный руководитель

Горюнков Алексей Анатольевич

доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты

Морозов Игорь Викторович

доктор химических наук, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, кафедра неорганической химии, профессор

Попов Алексей Александрович

кандидат химических наук, Дрезденский Институт твердого тела и материалов им. Лейбница, отдел нанохимии, руководитель научной группы

Пшеничнюк Станислав Анатольевич

Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение ФГБНУ УФИЦ РАН, дирекция, и.о. директора

Защита диссертации состоится «18» ноября 2022 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.014.3(МГУ.02.04) Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория СХА (преп.).

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/491260353/>.

Автореферат разослан «__» октября 2022 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат химических наук, доцент

М.И. Шилина



Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования и степень её разработанности

Перфторалкилфуллерены к настоящему моменту представлены в литературе десятками соединений с самыми разнообразными мотивами присоединения перфторалкильных групп. Как следствие, их свойства меняются в широких пределах в зависимости от типа, числа и мотива присоединения перфторалкильных аддендов. Однако, основным препятствием на пути к практическому использованию материалов на основе перфторалкилфуллеренов является сложность в получении – а главное, в изоляции – наиболее перспективных изомеров для того или иного приложения в связи со сложным изомерным составом получаемых реакционных смесей.

За три десятилетия изучения фуллереновых производных в литературе накоплен корпус информации, позволяющий предсказывать для того или иного соединения его свойства, релевантные для практического использования. В частности, сложилось понимание, что для различных приложений фуллереновых производных принципиальное значение имеет не только их композиционная, но и изомерная чистота. Для получения фуллереновых препаратов высокой степени чистоты могут быть использованы методы жидкостной хроматографии, однако более рациональным подходом является развитие методов их региоселективного синтеза.

Для развития инструментария методов синтеза производных фуллеренов с заданным строением с predetermined физико-химическими свойствами необходимо глубокое понимание закономерностей и механизмов процессов химических превращений фуллеренов и их производных. Среди многочисленных методов функционализации фуллеренов наибольшее внимание было уделено разнообразным реакциям присоединения к фуллеренам в нейтральной форме. Благодаря высокому сродству к электрону, фуллерены и их производные образуют устойчивые анионы, которые могут быть использованы в качестве субстратов для дальнейшей электрофильной функционализации. Этот подход в достаточной мере изучен для фуллеренов, значительно меньше данных известно для производных

фуллеренов. Практически не уделено внимания закономерностям и механизмам электрофильной функционализации анионов фторсодержащих производных фуллеренов, характеризующихся экстраординарным изомерным и композиционным разнообразием, высокой химической и термической стабильностью, а также перспективных в оптоэлектронных приложениях. Представленная работа направлена на устранение данного недостатка и посвящена определению закономерностей и вероятных механизмов электрофильной функционализации стабильных анионов дифторметиленовых и трифторметильных производных фуллеренов C_{60} и C_{70} для разработки региоселективных методов получения фторпроизводных фуллеренов, недоступных прямыми методами.

Целью настоящей работы является установление закономерностей и механизмов реакций протонирования и электрофильного алкилирования анионов дифторметиленовых и трифторметильных производных фуллеренов для разработки физико-химических основ направленного синтеза алкилированных фторсодержащих производных фуллеренов, обладающих перспективными электронными свойствами.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие **задачи**:

1. Установить закономерности нуклеофильного трифторметилирования и дифторметилирования фуллеренов в реакции с трифторацетатами щелочных металлов. Определить строение продуктов функционализации фуллеренов и вероятные механизмы их образования в зависимости от природы щелочного металла.
2. Разработать методы получения анионов производных фуллеренов, содержащих группы CF_2 и/или CF_3 , в реакциях нуклеофильного трифторметилирования фуллеренов, а также депротонированием соответствующих гидридов фторсодержащих производных фуллеренов.
3. Систематически исследовать реакции анионов $C_{60}(CF_2)^{2-}$ и $C_{60}(CF_2)R^-$ с алкилгалогенидами различного состава и строения. Определить состав и строение продуктов реакций. На основании кинетических экспериментов определить константы скоростей и вероятные механизмы реакций.

4. Методом циклической вольтамперометрии определить электрохимические свойства изомеров $C_{60}(CF_2)R_2$ и установить влияние трехкоординированных мостиконесущих атомов углерода на электроноакцепторные свойства соединений.
5. Установить закономерности моно- и диалкилирования $C_s-C_{70}(CF_3)_8^{2-}$ в реакциях с различными алкилгалогенидами. Установить строение продуктов $C_{70}(CF_3)_8RH$ и $C_{70}(CF_3)_8R_2$, а также определить влияние природы присоединяемой группы на композиционный и изомерный состав продуктов. Определить наличие взаимосвязи между мотивом расположения аддендов и флуоресцентными свойствами изомеров $C_{70}(CF_3)_8R_2$.
6. Сформулировать основные физико-химические принципы региоселективной функционализации анионов дифторметиленовых и трифторметильных производных фуллеренов в реакциях электрофильного присоединения.

Объектом исследования являются анионы трифторметильных и дифторметиленовых производных фуллеренов C_{60} и C_{70} , а также их гидриды и алкилированные производные. **Предметом исследования** – установление закономерностей и вероятных механизмов протонирования и электрофильного алкилирования анионов фторпроизводных фуллеренов для разработки физико-химических основ региоселективного синтеза их производных с заданными физико-химическими свойствами.

Научная новизна

В работе впервые были получены следующие результаты:

1. Разработан метод нуклеофильного введения трифторметильной группы на фуллереновый каркас путем термического разложения трифторацетатов щелочных металлов в присутствии фуллеренового субстрата в растворе. Реакция успешно апробирована на фуллеренах C_{60} и C_{70} . На примере фуллерена C_{60} определены закономерности протекания данного процесса в зависимости от природы щелочного металла. Разработан метод

- препаративного синтеза гидрида $C_{60}(CF_3)H$, что позволило его впервые спектрально и структурно полностью охарактеризовать.
2. Разработан метод региоселективного получения дифторметиленфуллеренов на примере дифторметиленирования аниона $C_{60}(CF_3)^-$ в ходе термолиза трифторацетата щелочного металла в растворе. Определены закономерности протекания данного процесса, изолированы, спектрально и структурно охарактеризованы соединения состава $C_{60}(CF_2)(CF_3)H$, ставшими первыми представителями производных дифторметиленфуллеренов с трехкоординированным мостиконесущим атомом углерода.
 3. Проведено исследование кинетики алкилирования анионов $C_{60}(CF_2)^{2-}$ и $C_{60}(CF_2)R^-$, установлены кинетические законы и определены константы скорости алкилирования. Показано, что для данных субстратов реакция идет по механизму нуклеофильного замещения второго порядка, что объясняет их высокую региоселективность данных процессов.
 4. Предложен метод региоселективного электрофильного алкилирования анионов $C_{60}(CF_3)(CF_2)^-$, что позволило впервые синтезировать, структурно и спектрально охарактеризовать метилпроизводные $C_{60}(CF_3)(CF_2)Me$ с трехкоординированным мостиконесущим атомом углерода. Высокая региоселективность данного процесса объяснена протеканием реакции по S_N2 механизму с чем согласуются результаты квантово-химического моделирования.
 5. Методом циклической вольтамперометрии установлены электрохимические свойства изомеров $C_{60}(CF_2)RR'$ с трехкоординированным мостиконесущим атомом углерода. Показано определяющее его влияние на высокую электроноакцепторность соединений.
 6. Установлены ключевые закономерности электрофильного моно- и диалкилирования дианиона $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ алкилгалогенидами. Синтезированы, спектрально и структурно охарактеризованы моно- и диалкилпроизводные $C_s-C_{70}(CF_3)_8$. Выявленные закономерности

электрофильного алкилирования анионов $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ интерпретированы с привлечением данных квантово-химического моделирования. Выявлены особенности флуоресцентных свойств данных соединений и определено влияние на них мотива расположения аддендов.

7. Выведены общие закономерности алкилирования анионов трифторметильных и дифторметиленовых производных фуллеренов C_{60} и C_{70} . Наличие хорошего согласия между теоретически ожидаемым и экспериментально обнаруженным изомерным составом продуктов реакций свидетельствует о возможности рационального дизайна новых методов региоселективного синтеза производных фуллеренов содержащих функциональные группы различной природы.

Теоретическая и практическая значимость работы

Установленные физико-химические закономерности и более глубокое понимание механизмов реакций электрофильного алкилирования анионов дифторметиленовых и трифторметильных производных фуллеренов создают основу для развития новых региоселективных методов функционализации производных фуллеренов и получения новых соединений с требуемыми электронными и оптическими характеристиками, которые недоступны в реакциях прямого присоединения. Следует ожидать, что обнаруженные закономерности в значительной мере могут быть перенесены на нефторсодержащие полипроизводные фуллереновые субстраты при условии существования их в форме стабильных анионов.

Разработанные методики трифторметилирования, региоселективного дифторметилирования и алкилирования позволили расширить спектр доступных для практического синтеза фторсодержащих производных фуллеренов, в том числе обладающих повышенной электронакцепторностью [например, $C_{60}(CF_2)(CF_3)Me$] и сравнительно высоким квантовым выходом флуоресценции [*para*-аддукты $C_{70}(CF_3)_8R_2$].

Выявленные физико-химические закономерности и механизмы протекания изученных реакций позволяют производить предварительное квантово-химическое моделирование для поиска перспективных путей функционализации в реакции

электрофильного присоединения или замещения с анионами производных фуллерена и предсказания вероятного изомерного состава продуктов реакций.

Методология и методы исследования включают как экспериментальные, так и квантово-химические и теоретические методы описания исследуемых соединений и процессов.

Работу с химически активными анионами производных фуллеренов проводили в условиях инертной атмосферы с использованием линии Шленка и перчаточного бокса с инертной контролируемой атмосферой. Индивидуальные соединения были очищены методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), их состав и строение было определено методами масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллических образцов. Электрохимические свойства соединений определены методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Кинетические эксперименты выполнены, наблюдая динамику изменения спектров поглощения реакционной смеси. Флуоресцентные свойства соединения определены с помощью спектроскопии поглощения и испускания в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах. Квантово-химическое моделирование исследуемых процессов проведено с помощью теории функционала плотности.

Положения, выносимые на защиту

1. В соответствии с теорией «жестких» и «мягких» кислот и оснований природа щелочного металла определяет путь образования и состав продуктов термолитического разложения трифторацетатов щелочных металлов в присутствии фуллерена в растворе: участие катионов «мягких» щелочных металлов ведет к преимущественному образованию $C_{60}(CF_3)^-$, а участие «жестких» катионов щелочных металлов – к образованию $C_{60}(CF_2)$.
2. Термолитическое разложение трифторацетатов калия и цезия в присутствии аниона $C_{60}(CF_3)^-$ приводит к его региоселективному дифторметиленированию в *пара*-положение с образованием соответствующих солей анионов двух изомерных продуктов состава $C_{60}(CF_3)(CF_2)^-$ с мостиковой группой CF_2 , присоединенной по [5,6]- или [6,6]-связи.

3. Акилирование дианиона $C_{60}(CF_2)^{2-}$ при его обработке алкилгалогенидом идет по механизму нуклеофильного замещения второго порядка (S_N2) на обеих стадиях алкилирования для стерически незатрудненных алкилгалогенидов. Для объемных алкилгалогенидов, где атака по мостиконесущему атому углерода стерически невозможна, процесс протекает преимущественно по механизму одноэлектронного переноса с образованием сложной изомерной смеси продуктов.
4. Протонирование анионов фторсодержащих производных фуллеренов $C_{60}(CF_2)^{2-}$, $C_{60}(CF_2)R^-$, $C_{60}(CF_3)^-$, $C_{60}(CF_2)(CF_3)^-$, $(C_s-C_{70}(CF_3)_8)^{2-}$, $C_{70}(CF_3)_8R^-$ и их изомеров является кинетически контролируемым процессом и происходит региоселективно по стерически доступным атомам углерода фуллеренового остова, несущим наибольший отрицательный заряд. Гидриды фторсодержащих производных фуллеренов склонны к кислотно-основным перегруппировкам, приводящим к накоплению термодинамически наиболее предпочтительному изомеру.
5. Квантово-химическое моделирование алкилирования анионов $C_{60}(CF_3)(CF_2)^-$, $C_{70}(CF_3)_8^{2-}$, $C_{70}(CF_3)_8R^-$ на уровне теории функционала плотности с использованием обобщенного-градиентного функционала PBE с базисным набором TZ2p позволяет корректно предсказать региохимию данных процессов.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в сборе, анализе и систематизации литературных данных по теме работы, формулировании гипотез, подготовке и проведении экспериментов, включая синтетическую работу, анализ реакционных смесей методами ВЭЖХ, ВЭЖХ-МС/МС, выделении индивидуальных соединений методом ВЭЖХ, проведении масс-спектрального анализа высокого разрешения этих соединений методом фотоионизации при атмосферном давлении, проведении кинетических экспериментов и их обработке, квантово-химических расчетов, обработке и анализе спектральных и расчетных данных, подготовке публикаций по

данным работы. В работах, опубликованных в соавторства, вклад автора является решающим.

Регистрация масс-спектров МАЛДИ выполнена доцентом д.х.н. В.Ю. Марковым, регистрация спектров ЯМР проведена Н.М. Беловым. Работа над алкилированием $C_{60}(CF_2)^{2-}$, $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ проведена совместно с в.н.с. к.х.н. В.А. Броцманом (в части разработки синтетических методик и спектральной характеристики). Электрохимические эксперименты выполнены н.с. А.В. Рыбальченко. Разработка метода нуклеофильного трифторметилирования, работы по исследованию дифторметилирования $C_{60}(CF_3)^-$ проведены совместно с В.А. Дмитриевой. Рентгеноструктурный анализ проведен проф. д.х.н. С.И. Трояновым.

Степень достоверности обеспечивается применением современного экспериментального оборудования, использованием современных пакетов квантово-химического моделирования, согласием экспериментальных и теоретических результатов, полученных различными физико-химическими методами, хорошо себя зарекомендовавшими в химии фуллереновых систем, а также публикациями в рецензируемых научных журналах и обсуждением на российских и международных научных конференциях.

Публикации и сведения об апробации результатов

Основное содержание работы в полной мере изложено в 6 публикациях, из них: 3 статьи в научных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – «Физическая химия» и 3 тезиса докладов на международных конференциях: X Международная научная конференция «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах», Минск, Беларусь (2018), международная конференция «Advanced Carbon Nanostructures» (ACNS), Санкт Петербург, Россия (2019), международная конференция «Chemistry Conference for Young Scientists 2020 (ChemCYS 2020)», Бланкенберге, Бельгия, 2020.

Структура и объем диссертационной работы

Работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения полученных результатов (глава 3), заключения, выводов, списка литературы, состоящего из 112 наименований. Материалы диссертационной работы изложены на 140 страницах, содержат 61 рисунок и 26 таблиц.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность исследований, сформулированы цели, описана научная новизна, представлены практическая значимость и данные об апробации материалов работы.

Первая глава представляет собой обзор литературы, где рассмотрены методики синтеза перфтоалкилфуллеренов, строение известных соединений, особенности их электронного строения и электрохимических свойств. Детально обсуждены доступные в значимых количествах трифторметилфуллерены и дифторметилфуллерены, для которых рассмотрено влияние мотива расположения аддендов и строения дифторметилового мостика на флуоресцентные и электронакцепторные свойства. Также описаны методы функционализации фуллеренов по анионному пути, рассмотрены механизмы данных превращений. Наконец, в данной главе дана информация о термоллизе трифторацетатов щелочных металлов, которые являются перспективными источниками CF_3^- в растворе, что релевантно в дальнейших главах.

Экспериментальная часть содержит перечень используемых в работе реактивов и материалов, характеристики оборудования, методики синтеза и проведения кинетических экспериментов, методы квантово-химических расчетов, приведены спектральные и кристаллографические данные полученных в работе соединений.

Третья глава содержит обсуждение результатов исследований и состоит из девяти разделов. В первых двух разделах внимание уделено процессу нуклеофильного трифторметилирования фуллеренов на примере фуллеренов C_{60} и C_{70} с помощью разложения трифторацетатов щелочных металлов. Для первого

детально рассмотрены закономерности данного процесса в зависимости от используемого растворителя и природы щелочного металла. В третьем разделе детально рассмотрен процесс региоселективного электрофильного дитрифторметилирования аниона $C_{60}(CF_3)^-$. Четвертый и пятый и шестой разделы посвящены алкилированию анионов $C_{60}(CF_2)(CF_3)^-$, $C_{60}(CF_2)^{2-}$ и $(C_5-C_{70}(CF_3)_8)^{2-}$. Для всех соединений рассмотрены строения получающихся алкилпроизводных, и определено влияние функционализации на изменение электрохимических (для производных C_{60}) и флуоресцентных (для производных C_{70}) свойств. Для $C_{60}(CF_2)^{2-}$ на основе кинетических данных первой и второй стадии алкилирования определён механизм данного процесса. Наконец, в восьмом и девятом разделах показаны общие закономерности протонирования и алкилирования анионов перфторалкилфуллеренов, на основании данных о механизме алкилирования для $C_{60}(CF_2)^{2-}$ предложен метод предсказания продуктов алкилирования, согласующийся с приведенными в работе экспериментальными данными.

Нуклеофильное трифторметилирование фуллеренов C_{60} и C_{70}

При термоллизе трифторацетата цезия в присутствии раствора C_{60} в *орто*-дихлорбензоле, в течение двух минут после начала кипения растворителя (около 180 °С) цвет раствора резко изменяется с фиолетового, соответствующего раствору исходного C_{60} , на черный (темно-зеленый при разбавлении), что, как известно, указывает на образование анионных моноаддуктов $C_{60}R^-$. ВЭЖХ анализ подкисленной смеси выявил основной продукт 1,7- $C_{60}(CF_3)H$ (Рисунок 1), который был выделен и спектрально охарактеризован.

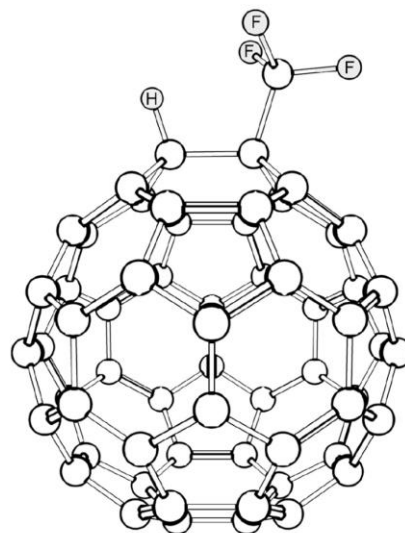


Рисунок 1 Строение $C_{60}(CF_3)H$

Условия протекания данного процесса (время синтеза, инертность атмосферы, растворитель) были оптимизированы с целью получения наибольшего выхода $C_{60}(CF_3)H$. Оптимальными условиями оказался синтез в инертной атмосфере в

течение 6-10 минут в смеси *o*-ДХБ:PhCN в соотношении 8:2 по объему, которая позволяет достичь не только высокой температуры синтеза, необходимой для термического разложения трифторацетата но и высокой растворимости исходного фуллера за счет *o*-ДХБ, а также адекватной стабилизации ионных интермедиатов за счёт полярного бензонитрила.

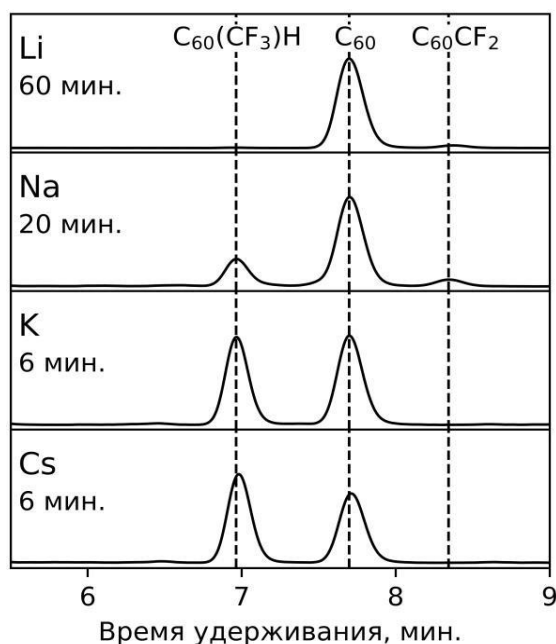


Рисунок 2 Хроматограммы реакционных смесей при термолизе трифторацетатов щелочных металлов в присутствии раствора C_{60} . (Cosmosil Вискупрег, 4.6 мм в.д. x 25 см, толуол, 1 мл/мин)

В условиях, аналогичных реакции с трифторацетатом цезия, был проведен термолиз других трифторацетатов щелочных металлов. (Рисунок 2) Было установлено, что состав продуктов этой реакции зависит от природы катиона: при переходе от трифторацетатов цезия и калия, дающих в этой реакции исключительно $C_{60}(CF_3)H$ в течение нескольких минут, к солям натрия и лития скорость конверсии фуллера сильно уменьшается, а среди продуктов увеличивается доля $C_{60}(CF_2)$, причем для термолиза трифторацетата лития это вещество оказывается единственным продуктом.

Возможным объяснением обнаруженной закономерности является следующее. В то время как в случае катионов Cs^+ и K^+ время жизни промежуточного продукта декарбоксилирования ацетата CF_3M достаточно велико, чтобы прошла реакция с C_{60} , в случае Na^+ и, особенно, Li^+ наблюдается повышенная скорость разложения в сторону реакции $MCF_3 = :CF_2 + MF$ с образованием дифторкарбена $:CF_2$, и,

соответственно, образуется $C_{60}(CF_2)$. Наблюдаемое поведение трифторацетатов щелочных металлов можно объяснить с точки зрения теории «жестких» и «мягких» кислот и оснований (ЖМКО, см. Рисунок 3).

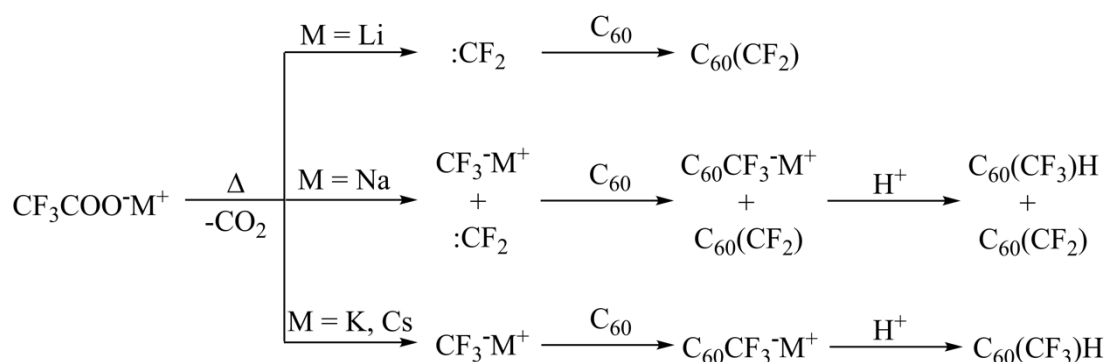


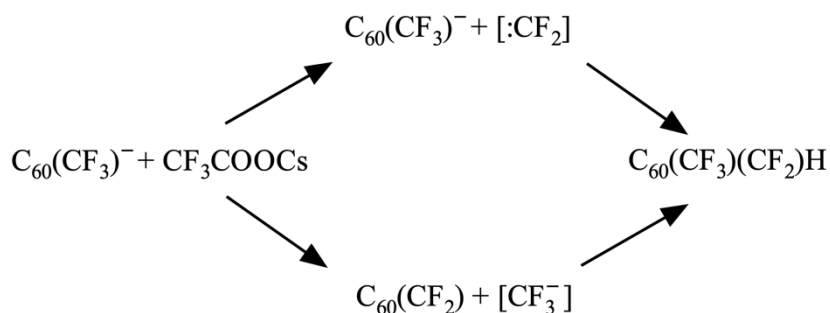
Рисунок 3 Схема термоллиза трифторацетатов лития, натрия, калия и цезия в присутствии C_{60}

Предложенный способ нуклеофильного трифторметилирования был распространен на случай и менее симметричного фуллерена C_{70} , для которого ранее было показано протекание реакции с CCl_3COOK при осторожном нагревании в растворе до $50\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием четырех изомеров состава $C_{70}(CCl_3)H$, строение которых было установлено на основании данных спектроскопии ЯМР и спектров поглощения.

Электрофильное дифторметилирование аниона $C_{60}(CF_3)^-$

Согласно данным, приведенным в **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, увеличение времени реакции C_{60} с трифторацетатом цезия до 30 минут приводит к падению выхода основного продукта, аниона $C_{60}(CF_3)^-$, что свидетельствует о протекании его дальнейших превращений. Масс-хроматографический анализ продуктов реакции (после кислотной обработки) показывает появление трех новых соединений, отношение массы к заряду протонированной формы которых равно 840 Да, отвечающей брутто-формуле $C_{62}F_5H$.

Для объяснения данного процесса было рассмотрено два механизма:



В первом случае имеет место присоединение к аниону $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)^-$ дифторкарбена, образующегося при термоллизе трифторацетата цезия. Во втором случае происходит элиминирование от $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)^-$ фторид иона с образованием $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$, который подвергается последующему нуклеофильному трифторметилированию.

Для дифференцировки между данными механизмами были проведены два сравнительных эксперимента, моделирующие каждый из них (Рисунок 4). Как видно из рисунка, среди продуктов длительного термоллиза C_{60} с CF_3COOCs присутствует три соединения I–III, образующие молекулярные ионы с массовым числом 840 Да.

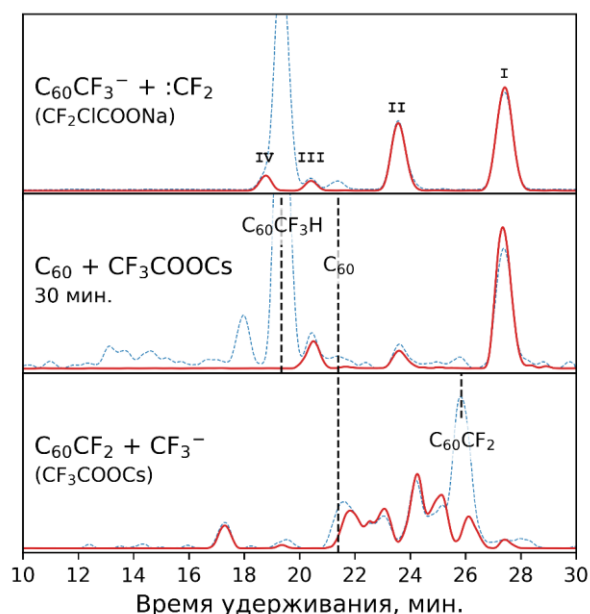


Рисунок 4 Масс-хроматограммы по основному (пунктиром) и выбранному ионному току (840 Да) для подкисленных реакционных смесей, полученных в реакциях аниона $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)^-$ с дифторхлорацетатом натрия (сверху), длительного термоллиза CF_3COOCs с C_{60} (в центре) и нуклеофильного трифторметилирования $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$ (снизу). Римскими цифрами обозначены изомеры соединений состава $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2)\text{H}$ (Cosmosil Вискупрег 4.6 мм в.д. × 250 мм, толуол:гексан 1:1, 1 мл/мин.)

Состав продуктов реакции $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$ с CF_3COOCs значительно отличается от продуктов длительного термоллиза CF_3COOCs с C_{60} . В результате реакции термоллиза

трифторацетата цезия в присутствии $C_{60}(CF_2)$ образуется большое количество продуктов, с отношением массы к заряду равным 840 Да (Рисунок 4, снизу). Напротив, на масс-хроматограмме продуктов реакции аниона $C_{60}(CF_3)^-$ (получен депротонированием $C_{60}(CF_3)H$) и дифторхлорацетата натрия (Рисунок 4, сверху) можно наблюдать четыре основных продукта с $m/z = 840$ Да, три из которых по спектрам поглощения и временам удерживания совпадают с продуктами I, II и III, обнаруженными в ходе длительного термолиза CF_3COOCs с C_{60} . (Рисунок 4, в центре). Сходство масс-хроматограмм продуктов реакций $C_{60}+CF_3COOCs$ и $C_{60}(CF_3)^- + CF_2COONa$, в частности, доминирование основного продукта $C_{60}(CF_3)(CF_2)H$ (изомер I), свидетельствует о схожести механизмов этих процессов, то есть, предположительно, имеет место присоединение синглетного дифторкарбена к аниону $C_{60}(CF_3)^-$ согласно Рисунок 5.

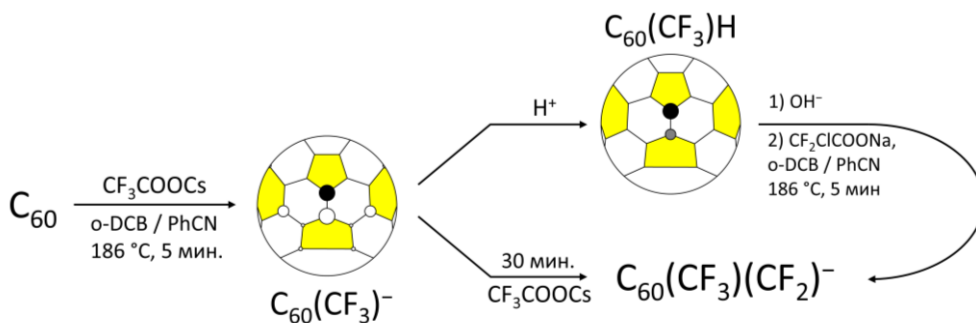
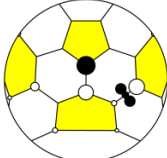
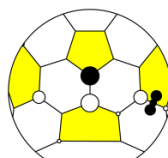
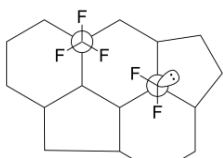
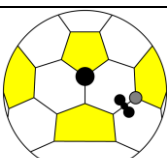
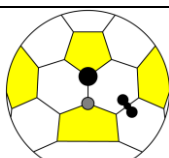
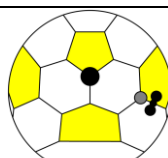
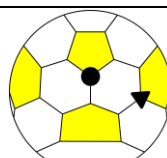


Рисунок 5 Схема процессов, приводящих к образованию анионов состава $C_{60}(CF_3)(CF_2)^-$

Изомеры I-IV были выделены с помощью ВЭЖХ и охарактеризованы с помощью спектроскопии поглощения, масс-спектрометрии высокого разрешения и спектроскопии ЯМР на ядрах ^{19}F , 1H , а также корреляционной спектроскопии ЯМР 1H - ^{13}C НМВС, на основании чего было установлено их строение и строение предшествующих им анионам (Таблица 1).

Таблица 1 Фрагменты диаграммы Шлегеля, показывающих строение гидридов $C_{60}(CF_3)(CF_2)H$ и соответствующих им анионов $C_{60}(CF_3)(CF_2)^{-}[a]$, относительные энергии образования соответствующих изомеров (PBE/TZ2P, кДж/моль)

Анионы $C_{60}(CF_3)(CF_2)^{-}$			
p_A		p_B	p_Int
18 кДж/моль		0 кДж/моль	153 кДж/моль
			
			
41 кДж/моль	13 кДж/моль	0 кДж/моль	-23 кДж/моль
I	II	III	IV
Гидриды $C_{60}(CF_3)(CF_2)H$ I–III и диалкилфуллерен $C_{60}(CF_3)(CF_2H)$ IV			

[a] Черный круг соответствует позиции группы CF_3 , треугольник – CF_2H , маленький серый круг – атома водорода. Для анионных интермедиатов не закрашенными кругами показана локализация избыточной зарядовой плотности (размером круга отражает её величину, данные расчетов методом ТФП PBE/tz2p)

Для того, чтобы объяснить наблюдаемый изомерный состав продуктов было проведено квантово-химическое моделирование методом теории функционала плотности (ТФП, PBE/TZ2P) присоединения синглетного дифторкарбена к $C_{60}(CF_3)^{-}$. Первоначально были исследованы сечения поверхности потенциальной энергии вдоль координаты присоединения карбена CF_2 к атомам углерода соединения $C_{60}(CF_3)^{-}$ на которых локализована максимальная избыточная зарядовая плотность (т.е. к орто- и пара-положениям по отношению к трифторметильной группе). В обоих случаях были найдены интермедиаты $C_{60}(CF_3)(CF_2)^{-}$ с одной диссоциированной связью $C-CF_2$ и несвязывающей электронной парой (и избыточным зарядом) на группе CF_2 (p_Int и o_Int, соответственно). Кроме того, были рассмотрены разные

возможные ориентации синглетного дифторкарбена при электрофильной атаке $C_{60}(CF_3)^-$, приводящие к разным конформациям аддукта (Таблица 2)

Таблица 2 Рассмотренные конформации незамкнутого $C_{60}(CF_3)(CF_2)^-$.

Орто- (o_Int)		пара- (p_Int)		
o_66	o_56	p_56in	p_66	p_56out

Установлено, что присоединение CF_2 в стерически затрудненную орто-позицию $C_{60}(CF_3)^-$ характеризуется энергетическим барьером порядка 10 кДж/моль, в то время как присоединение в пара-позицию, приводящее к образованию соединения p_Int в конформациях p_66 и p_56out , идет безбарьерно (Рисунок 6а) в рамках рассмотренного теоретического подхода.

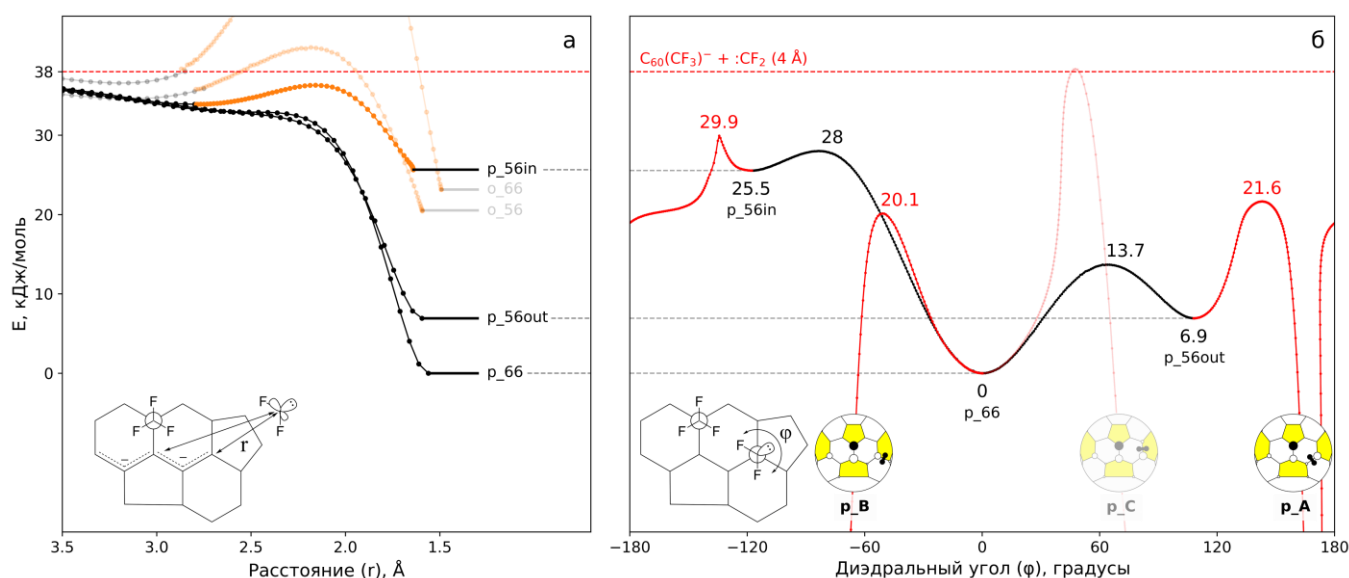


Рисунок 6 Сечения ППЭ для (а) присоединения синглетного CF_2 карбена к аниону $C_{60}(CF_3)^-$ вдоль расстояния между группой CF_2 и атакуемым атомом углерода $C_{60}(CF_3)^-$ и (б) замыкания мостикового фрагмента в интермедиате p_Int при повороте CF_2 фрагмента. Красные линии показывают сечения ППЭ приводящие к замыканию цикла. Горизонтальная линия показывает относительную энергию системы из удаленных на 4 Å реагентов.

Эти данные хорошо согласуются со строением идентифицированных соединений, в которых не наблюдается расположения CF_2 мостика в *орто*-позиции к CF_3 группе. Образование диалкилфуллерена $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2\text{H})$ **IV** (Рисунок 7) же напрямую свидетельствует об образовании незамкнутого *para*- $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2)^-$ интермедиата с достаточным большим временем жизни, чтобы быть изолированным в качестве одного из продуктов синтеза после обработки реакционной смеси кислотой.

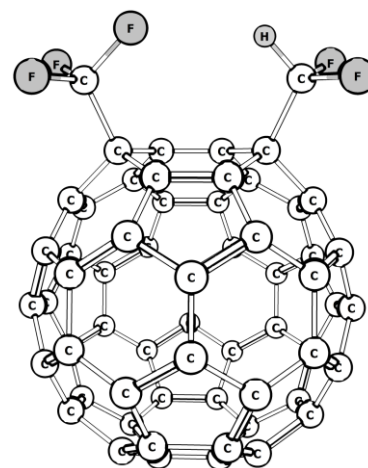


Рисунок 7 Структура (PBE/TZ2P) изомера **IV**, $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2\text{H})$

Дальнейшее моделирование показало, что внутреннее вращение группы CF_2^- в интермедиате **p_Int** может приводить как к конформационным переходам, так и к замыканию мостикового фрагмента с образованием анионов **p_A**, **p_B** и **p_C** по механизму внутримолекулярного нуклеофильного присоединения (Рисунок 6б). Образование аниона **p_C** конкурирует с конформационным переходом **p_66** в **p_56**, причем переходное состояние конформационного перехода лежит на 25 кДж/моль ниже переходного состояния замыкания, что объясняет отсутствие продуктов протонирования аниона **p_C** в реакционной смеси.

Доминирование продуктов протонирования аниона **p_A** в реакционной смеси можно на качественном уровне объяснить меньшей энергией активацией замыкания из конформации **p_56out** (15 кДж/моль) по сравнению с замыканием в анион **p_B** из конформации **p_66** (20 кДж/моль) в предположении близких скоростей образования обоих конформеров из $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)^-$.

Установление механизма алкилирования дианиона $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)^{2-}$

Для установления механизма двух стадий алкилирования $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)^{2-}$ (с образованием $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{RH}$ и $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{R}_2$, в которых алкильные группы и протон располагаются на мостиконесущих атомах углерода) были запланированы и проведены кинетические эксперименты со спектрофотометрическим по

мониторингом реакций дианиона $C_{60}(CF_2)^{2-}$ и моноаниона $C_{60}(CF_2)Allyl^-$ с различными алкилгалогенидами, в результате которых были измерены константы скорости этих процессов в условиях квази-первого порядка реакции с большим (> 100 кратным) избытком алкилгалогенида.

Полученные константы скорости были сравнены с литературными для двухстадийного алкилирования C_{60}^{2-} , которое, как известно, протекает по механизму одноэлектронного переноса (SET) на первой стадии и нуклеофильного замещения второго порядка (S_N2) на второй. (Таблица 3)

Таблица 3 Константы скорости реакций алкилирования в бензонитриле

RHal	$C_{60}(CF_2)^{2-}$	$C_{60}(CF_2)Allyl^-$	C_{60}^{2-}	$C_{60}(t-Bu)^-$
	$k_1, M^{-1}s^{-1}$	$k_2, M^{-1}s^{-1}$	$k_{lit}, M^{-1}s^{-1}$	$k_{lit}, M^{-1}s^{-1}$
CCl_4	4.6	—	130	$3.0 \cdot 10^{-5}$
$CH_2=CHCH_2I$	67	$6.9 \cdot 10^{-1}$	50	$2.7 \cdot 10^{-2}$
$Me_2C=CHCH_2Br$	60	$7.3 \cdot 10^{-1}$	32	$4.2 \cdot 10^{-2}$
$o-C_6H_4(CH_2Br)_2$	1.6	—	8	—
$PhCH_2Br$	3.5	$3.1 \cdot 10^{-3}$	2.5	$2.9 \cdot 10^{-3}$
$CH_2=CHCH_2Br$	1.5	$1.9 \cdot 10^{-3}$	2.2	$4.0 \cdot 10^{-3}$
CH_3I	1.1	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$3.5 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$
$Me_2C=CHCH_2Cl$	$1.6 \cdot 10^{-1}$	—	$5.1 \cdot 10^{-2}$	—
EtI	$4.8 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$9.7 \cdot 10^{-5}$
$n-PrI$	$2.7 \cdot 10^{-2}$	$4.3 \cdot 10^{-5}$	$7.3 \cdot 10^{-3}$	$7.4 \cdot 10^{-5}$
$n-BuI$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$8.7 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-5}$
$s-BuI$	$9.1 \cdot 10^{-3}$	—	$2.2 \cdot 10^{-2}$	0
$PhCH_2Cl$	$7.0 \cdot 10^{-3}$	—	$2.3 \cdot 10^{-3}$	—
$i-PrI$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	—	$1.2 \cdot 10^{-2}$	—

На основании теории Маркуса и разности вторых потенциалов восстановления между C_{60} и $C_{60}(CF_2)$ была проведена оценка отношения констант скорости переноса электрона между этими соединениями: в силу большей электронакцепторности $C_{60}(CF_2)^{2-}$ константа скорость переноса электрона с него на алкилгалогениды рассмотренного ряда ожидается порядка 1/50 от соответствующей константы для C_{60}^{2-} .

Константы скорости алкилирования для $C_{60}(CF_2)^{2-}$ в целом заметно выше, чем оценка согласно теории Маркуса. (Рисунок 8, слева) При этом для реакций взаимодействия $C_{60}(CF_2)^{2-}$ с различными алкилгалогенидами наблюдается явная зависимости константы скорости реакции от стерической затрудненности RHal. Так, константы скорости для первичных алкилгалогенидов в целом приблизительно соответствуют таковым для аналогичной реакции с C_{60}^{2-} , тогда как константа скорости реакции с MeI значительно выше таковой для C_{60}^{2-} , а константы скорости реакций с более стерически затрудненными RHal заметно ближе к оценке, получаемой согласно теории Маркуса. На основании этих данных можно сделать вывод о S_N2 механизме алкилирования $C_{60}(CF_2)^{2-}$ стерически незатрудненными алкилгалогенидами - чем, в свою очередь, можно объяснить региоселективность данного процесса.

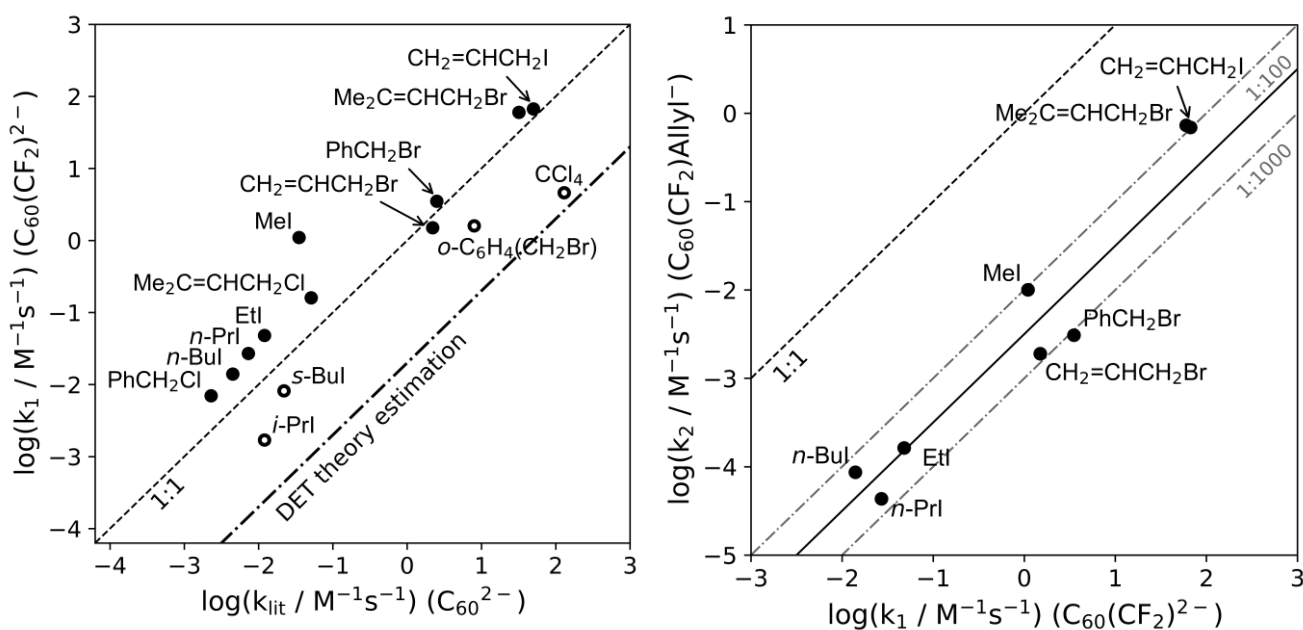


Рисунок 8 Корреляционная зависимость между константами алкилирования $C_{60}(CF_2)^{2-}$ и C_{60}^{2-} (слева) и $C_{60}(CF_2)Allyl^-$ и $C_{60}(CF_2)^{2-}$ (справа) в двойных логарифмических координатах

Сравнивая константы скорости алкилирования $C_{60}(CF_2)^{2-}$ и $C_{60}(CF_2)Allyl^-$, в среднем константы скорости алкилирования на второй стадии на 2–3 порядка меньше, чем на первой, однако, наблюдается линейная корреляция констант скорости между первой и второй стадией (Рисунок 8, справа), что вкупе с аналогичной региоселективностью, свидетельствует о схожести механизмов этих процессов.

Разница в скорости этих процессов в рамках механизма нуклеофильного замещения была объяснена с привлечением квантово-химических расчетов.

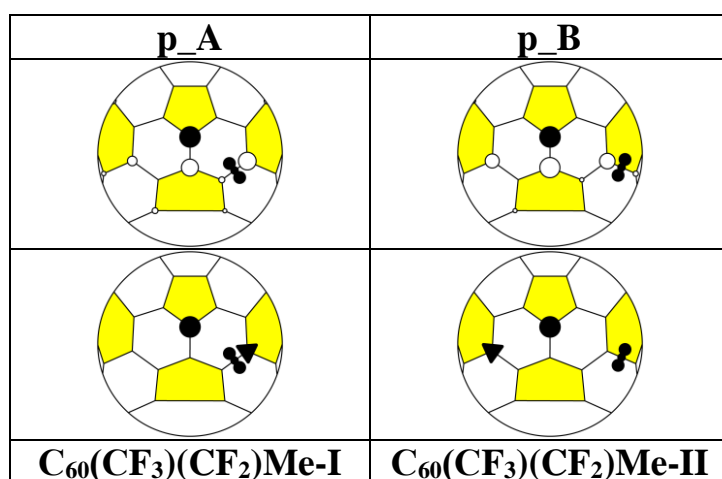
Таким образом, алкилирование $C_{60}(CF_2)^{2-}$ стерически незатрудненными алкилгалогенидами происходит в две стадии, обе из которых протекают по механизму нуклеофильного замещения второго порядка региоселективно по мостиконесущим атомам.

Электрохимические свойства изомеров $C_{60}(CF_2)R_2$

При использовании метилиодида вместо трифторуксусной кислоты для нейтрализации анионной смеси при длительном кипячении C_{60} с трифторацетатом цезия (Рисунок 4, по центру) было обнаружено образование продуктов $C_{60}(CF_3)CH_3$ и $C_{60}(CF_3)(CF_2)CH_3$, являющимися продуктами присоединения метильной группы к анионам $C_{60}(CF_3)^-$ и $C_{60}(CF_3)(CF_2)^-$, соответственно. Из данной смеси были выделены и охарактеризованы два изомера состава $C_{60}(CF_3)(CF_2)Me$ (Таблица 4), изомер **I** из которых является изомером ранее описанных $C_{60}(CF_2)R_2$ по положению аддендов относительно гомофуллерена [6,6]- $C_{60}(CF_2)$.

Таблица 4 Производные $C_{60}(CF_3)(CF_2)Me$ и соответствующие им анионы $C_{60}(CF_3)(CF_2)^-$.

Черный круг соответствует CF_3 , треугольник – CH_3 , незакрашенные круги – локализация избыточной зарядовой плотности в анионе (ТФП, РВЕ/-TZ2P)



В частности, первый потенциал восстановления $C_{60}(CF_2)$ смещен на 0.15 В относительно C_{60}^{0-} в область более положительных потенциалов, однако гидрирование или алкилирование мостиконесущих атомов углерода нивелирует этот

эффект. Ранее для изомеров $1,9\text{-C}_{60}(\text{CF}_2)\text{R}_2$ было показано, что, с одной стороны, первый потенциал восстановления слабо зависит от индуктивного эффекта заместителя R, а с другой, на примере $1,9\text{-C}_{60}(\text{CF}_2)\text{Vn}_2$ несущественно отличается от такового для $1,9\text{-C}_{60}\text{Vn}_2$. Эти данные согласуются с наблюдаемой для дифторметиленфуллеренов закономерностью о слабом влиянии дифторметиленовых фрагментов с закрытой конфигурацией на первый потенциал восстановления.

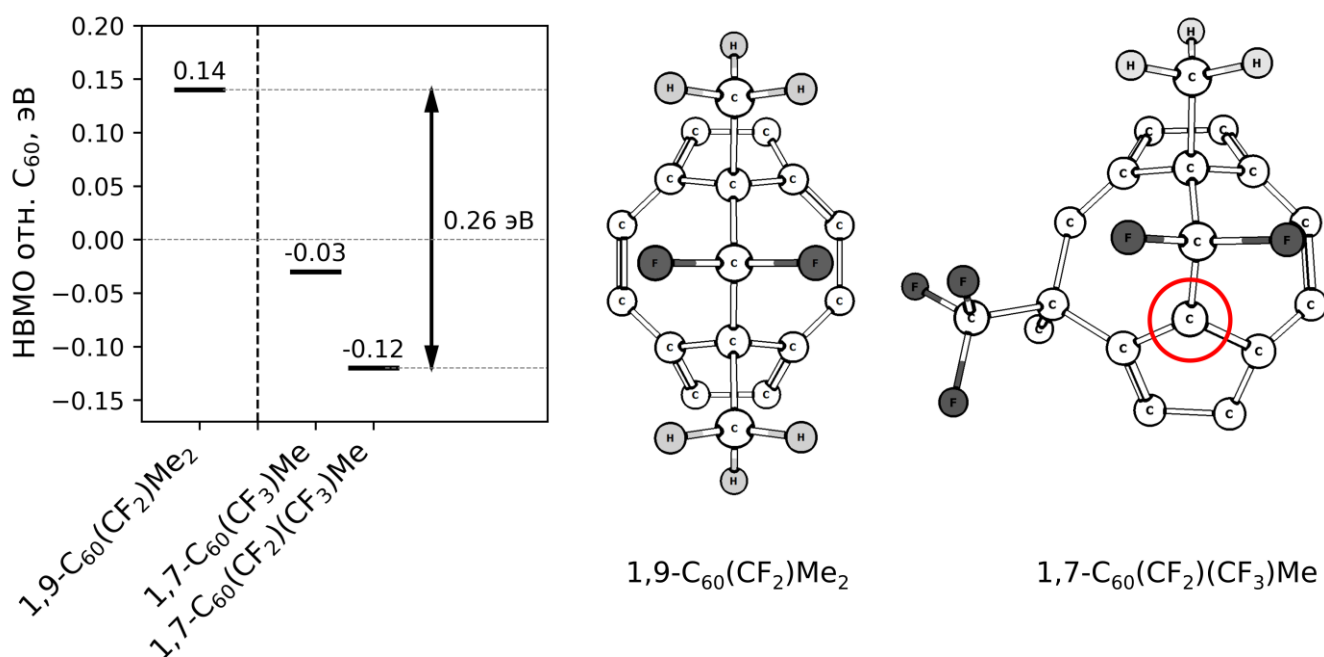


Рисунок 9 Сравнение экспериментальных энергий НВМО для рассмотренных соединений относительно C_{60} и фрагменты их структур. Трёхкоординированный мостконесущий атом выделен красным кругом

Теоретическое сравнение 1,7- и 1,9-изомеров $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{R}_2$ показывает снижение энергий уровней НВМО на 0.06-0.11 эВ для аддуктов со свободным от аддендов мостиконесущим атомом углерода что согласуется с гипотезой об их определяющем влиянии на высокую электронакцепторность дифторметиленсодержащих производных фуллеренов. Экспериментальная энергия НВМО для $1,7\text{-C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{CF}_3)\text{Me}$ снижение на 0.26 эВ относительно $1,9\text{-C}_{60}(\text{CF}_2)\text{Me}$ в согласии с данной гипотезой.

Сравнение экспериментальных энергий НВМО для $1,7\text{-C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{CF}_3)\text{Me}$ и $1,7\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)\text{Me}$ показывает снижение таковой на 0.09 эВ, что подтверждает на имеющемся экспериментальном уровне гипотезу об определяющем влиянии

трехкоординированного мостиконесущего атома на высокую электронакцепторность изомеров $C_{60}(CF_2)R_2$.

Общие закономерности протонирования и алкилирования анионов ПФАФ

Для определения общих закономерностей протонирования и алкилирования анионов ПФАФ были смоделированы распределения зарядовой плотности в анионах. Для тех атомов, на которых, относительно среднего распределения по аниону, была показана локализация зарядовой плотности, были далее рассчитаны относительные энтальпии образования гидридов и смоделированы переходные состояния алкилирования по механизму S_N2 .

Согласно полученным данным, протонирование анионов перфторалкилфуллеренов контролируется кинетически и происходит по стерически доступным атомам сферы, несущим наибольший отрицательный заряд. Однако, для гидридов $C_{60}(CF_2)(CF_3)H$ (изомеры I и II) показана изомеризация в растворе, которая происходит по кислотно-основному механизму в сторону накопления наиболее термодинамически выгодного изомера.

Для всех рассмотренных в работе случаев расчет относительных энергий переходных состояний в предположении механизма S_N2 (Рисунок 10) хорошо согласуется с экспериментальными данными: во всех случаях основным изомером в реакции алкилирования является изомер с наименьшей относительной энергией переходного состояния. Также можно отметить, что все экспериментально наблюдаемые изомеры имеют относительную энергию переходного состояния ниже, чем 4 кДж/моль (красная линия на Рисунок 10).

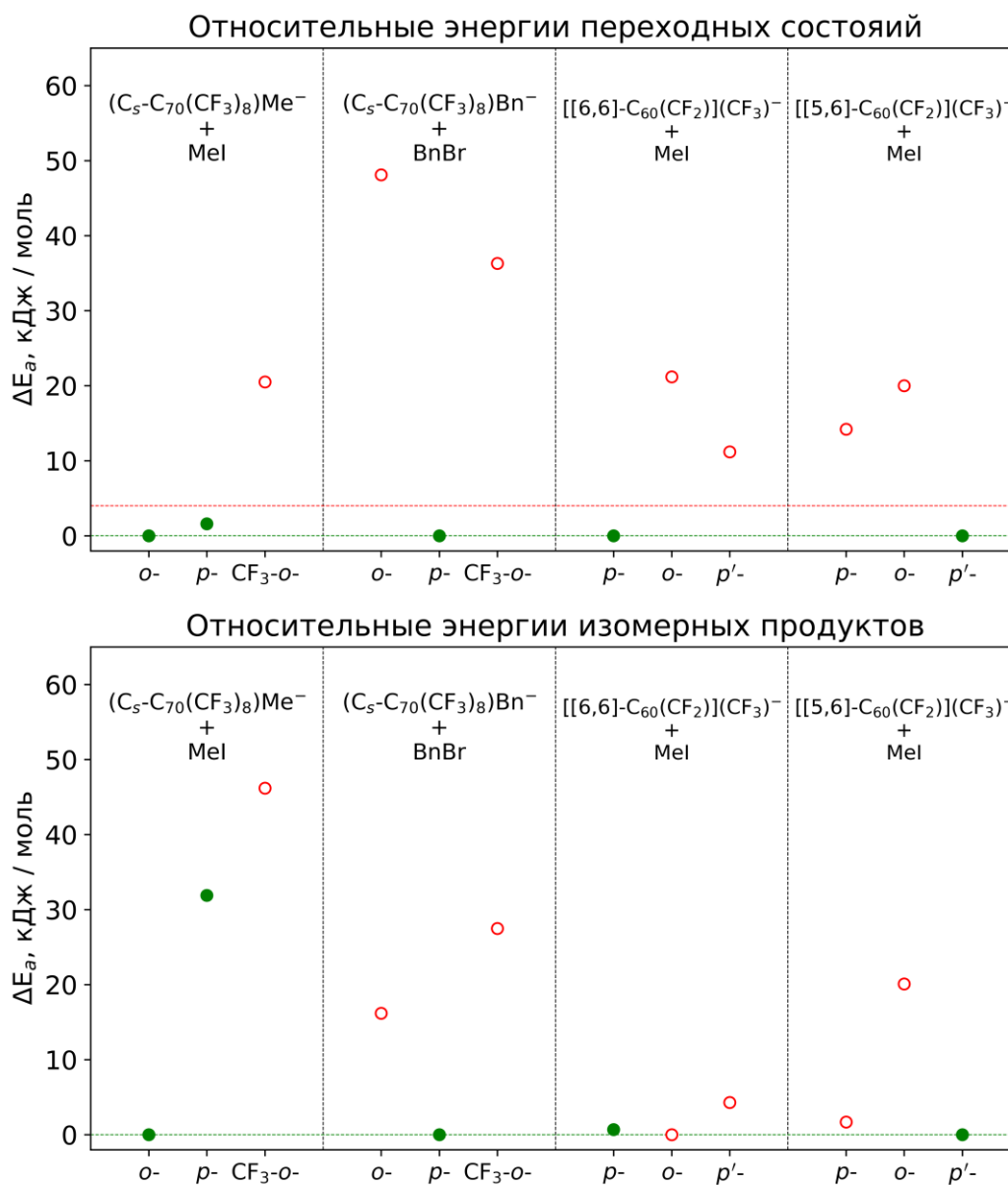


Рисунок 10 Расчетные (PBE/TZ2P) относительные энергии переходных состояний и изомерных продуктов для различных рассмотренных в работе процессов алкилирования анионов ПФАФ. Закрашенные точки соответствуют экспериментально охарактеризованным изомерам.

Выводы

1. Состав продуктов термоллиза трифторацетатов щелочных металлов в присутствии фуллерена C_{60} при переходе от литиевой к цезиевой соли меняется от $C_{60}(CF_2)$, к смеси $C_{60}(CF_2)$ и $C_{60}(CF_3)H$, к единственному продукту $C_{60}(CF_3)H$, что согласуется с теорией жестких и мягких кислот и оснований.
2. Длительный термоллиз трифторацетата цезия или дифторхлорацетата натрия в присутствии аниона $C_{60}(CF_3)^-$ приводит к его региоселективному дифторметиленированию по стерически доступному атому углерода, несущему наибольший отрицательный заряд с образованием изомерных анионов $C_{60}(CF_2)(CF_3)^-$.
3. Алкилирование дианиона $C_{60}(CF_2)^{2-}$ идет региоселективно по механизму нуклеофильного замещения S_N2 для стерически незатрудненных алкилгалогенидов на обеих стадиях. Разница в константах скорости алкилирования на первой и второй стадиях согласуется с расчетом переходных состояний нуклеофильного замещения с помощью квантово-химических методов.
4. Наличие одного мостиконесущего атома углерода в трехкоординированном состоянии приводит к росту первого потенциала восстановления на 0.1 В.
5. Для всех рассмотренных моно- и дианионов перфторалкилфуллеренов протонирование происходит региоселективно по атомам углерода, несущим наибольший отрицательный заряд. В предположении S_N2 механизма алкилирования анализ энергий изомерных переходных состояний позволяет предсказать экспериментально зарегистрированные продукты, что свидетельствует о кинетическом контроле реакции.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ РАБОТ

Публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

1. V. P. Bogdanov, V. A. Dmitrieva, V. A. Ioutsi, N. M. Belov, A. A. Goryunkov Alkali metal trifluoroacetates for the nucleophilic trifluoromethylation of fullerenes // Journal of Fluorine Chemistry. — 2019. — Vol. 226. — P. 109344. (Импакт-фактор WoS 2019 2.33)
2. V. P. Bogdanov, V. A. Brotsman, N. M. Belov, A. V. Rybalchenko, V. Yu. Markov, S. I. Troyanov, A. A. Goryunkov Regioselective mono- and dialkylation of [6,6]-open $C_{60}(CF_2)$: synthetic and kinetic aspects // Chemistry - An Asian Journal. — 2020. — Vol. 15, no. 11. — P. 1701–1708. (Импакт-фактор WoS 2020 4.568)
3. V. P. Bogdanov, V. A. Dmitrieva, A. V. Rybalchenko, T. S. Yankova, M. P. Kosaya, N. A. Romanova, N. M. Belov, N. E. Borisova, S. I. Troyanov, A. A. Goryunkov Para- $C_{60}(CF_2)(CF_3)R$: a family of chiral electron accepting compounds accessible through a facile one-pot synthesis // European Journal of Organic Chemistry. — 2021. — P. 5147. (Импакт-фактор WoS 2021 3.021)

Тезисы конференций:

4. V. P. Bogdanov Perfluoroalkylfullerene anions: pathway to new fluorescent materials // X Международная научная конференция "фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах", г. Минск, Беларусь, 20-23 августа 2018
5. V. P. Bogdanov, V. A. Dmitrieva Electrophilic trifluoromethylation of fullerene anions: simple, selective, efficient. // 14th International Conference "Advanced Carbon NanoStructures" (ACNS'2019), г. Санкт-Петербург, Россия, 1-5 июля 2019
6. V. P. Bogdanov, V. A. Dmitrieva, A. V. Rybalchenko, N. M. Belov, A. A. Goryunkov Tunable difluoromethylenated fullerene derivatives with mixed sp^2/sp^3 hybridization of the bridgehead atoms: increased electron affinity and simple one-pot synthesis from bare fullerenes // Chemistry Conference for Young Scientists 2020 (ChemCYS 2020), г. Бланкенберге, Бельгия, 19-21 февраля 2020