

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Богданов Виктор Павлович

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

1.4.4 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., доцент Горюнков А.А.

Москва – 2022

Оглавление

Особенности номенклатуры	5
Введение	6
1. Литературный обзор	14
1.1. Синтез и строение перфторалкилфуллеренов.....	14
1.2. Особенности электронного строения дифторметиленфуллеренов.....	17
1.3. Люминесцентные свойства трифтометилфуллеренов.....	19
1.4. Методы функционализации фуллеренов по анионному пути.....	21
1.4.1. Электрофильный путь	21
1.4.2. Нуклеофильный путь.....	29
1.5. Термолиз галодифторацетатов щелочных металлов	31
1.6. Заключение к обзору литературы.....	32
2. Экспериментальная часть.....	34
2.1. Реактивы, приборы и экспериментальное оборудование	34
2.1.1. Реактивы и растворители	34
3.1.2 Очистка реактивов и растворителей	34
2.1.2. Высокоэффективная жидкостная хроматография	35
2.1.3. Масс-спектрометрия и жидкостная хроматография/масс-спектрометрия.....	35
2.1.4. Спектрофотометрические и флуоресцентные исследования	36
2.1.5. Спектроскопия в ИК-диапазоне	37
2.1.6. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	37
2.1.7. Рентгеноструктурный анализ	37
3.1.7 Квантово-химические расчеты	38
2.1.8. Электрохимические исследования	39
2.1.9. Проведение кинетического эксперимента.....	39
2.1.10. Математическое моделирование кинетики алкилирования $C_{60}(CF_2)^-$ и $C_{60}(CF_2)Allyl^-$	40
2.2. Синтетические методики.....	42
2.2.1. Синтез трифторацетатов щелочных металлов	42
2.2.2. Синтез трифтометилфуллерена $C_{60}(CF_3)H$	43
2.2.3. Синтез соединений состава $C_{60}(CF_2)(CF_3)X$, где $X = H, CH_3$	44
2.2.4. Реакция $C_{60}(CF_2)$ с трифторацетатом цезия	47

2.2.5.	Реакция аниона $C_{60}(CF_3)^-$ с дифторхлорацетатом натрия.....	47
2.2.6.	Гидрирование $C_5-C_{70}(CF_3)_8$	49
2.2.7.	Моноалкилирование $C_5-C_{70}(CF_3)_8$	49
2.2.8.	Синтез диалкилпроизводных $C_5-C_{70}(CF_3)_8$	50
2.2.9.	Синтез дифторметиленовых производных C_{60}	51
2.2.10.	Приготовление цинк-медной пары	52
2.2.11.	Гидрирование дифторметиленовых производных C_{60}	52
2.2.12.	Синтез $C_{60}(CF_2)(C_3H_5)H$ и $C_{60}(CF_2)(C_3H_5)_2$	53
3.	Обсуждение результатов	55
3.1.	Нуклеофильное трифторметилирование фуллерена C_{60}	55
3.1.1.	Термолиз трифторацетата цезия в присутствии C_{60}	55
3.1.2.	Строение $C_{60}(CF_3)H$	57
3.1.3.	Закономерности реакции C_{60} с CF_3COOM ($M = Li, Na, K, Cs$)	59
3.2.	Нуклеофильное трифторметилирование фуллерена C_{70}	62
3.3.	Электрофильное дифторметиленирование $C_{60}(CF_3)^-$	64
3.3.1.	Длительный термолиз трифторацетата цезия в присутствии C_{60}	64
3.3.2.	Механизм образования аниона $C_{60}(CF_3)(CF_2)^-$	66
3.3.3.	Строение изомеров $C_{60}(CF_3)(CF_2)H$	69
3.3.4.	Квантово-химическое моделирование дифторметиленирования $C_{60}(CF_3)^-$...	77
3.4.	Алкилирование анионов $C_{60}(CF_2)(CF_3)^-$	80
3.4.1.	Строение изомеров $C_{60}(CF_3)(CF_2)CH_3$	80
3.5.	Алкилирование дианиона $C_{60}(CF_2)^{2-}$	85
3.5.1.	Строение моноалкилпроизводных $C_{60}(CF_2)RH$	85
3.5.2.	Депротонирование $C_{60}(CF_2)H_2$, предварительные кинетические эксперименты.....	87
3.5.3.	Экспериментальная проверка кинетической модели	91
3.5.4.	Механизм алкилирования $C_{60}(CF_2)^{2-}$	93
3.6.	Электрохимические свойства $C_{60}(CF_2)R_2$	97
3.7.	Алкилирование дианиона $(C_5-C_{70}(CF_3)_8)^{2-}$	101
3.7.1.	Депротонирование $C_5-C_{70}(CF_3)_8H_2$, предварительные эксперименты	101
3.7.2.	Синтез и строение моноалкилпроизводных $C_{70}(CF_3)_8RH$	103
3.7.3.	Синтез и строение диалкилпроизводных $C_{70}(CF_3)_8R_2$	106

3.7.4.	Флуоресцентные свойства алкилпроизводных $C_5-C_{70}(CF_3)_8$	110
3.8.	Общие закономерности протонирования анионов ПФАФ	113
3.9.	Общие закономерности алкилирования анионов ПФАФ	119
4.	Выводы.....	128
5.	Список литературы	129
	Список сокращений.....	139

Особенности номенклатуры

Для схематичного изображения молекулы фуллерена используется диаграмма Шлегеля – проекция каркаса на плоскость, где отрезками обозначают С–С связи, а их пересечениями – атомы углерода. Проекции удобно строить вдоль осей симметрии каркаса. На Рисунок 1 изображены диаграммы Шлегеля C_{60} и C_{70} вдоль осей пятого порядка. Для обозначения позиции в фуллерене, согласно рекомендациям IUPAC [1], принято нумеровать атомы углерода по спирали так, чтобы обойти все атомы молекулы непрерывной цепочкой.

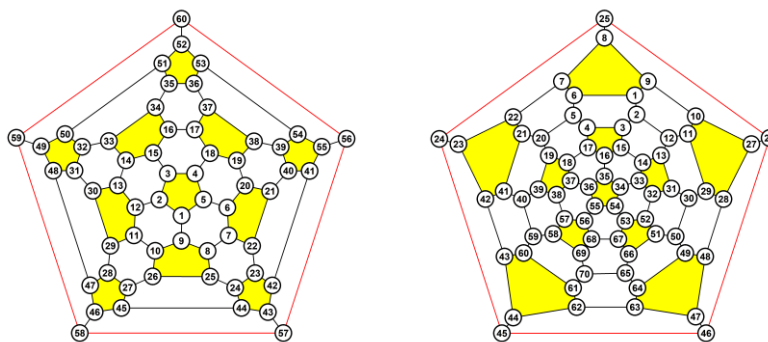


Рисунок 1 Нумерация фуллеренов C_{60} и C_{70} на диаграммах

Продукты присоединения водорода к фуллеренам в номенклатуре IUPAC представляются аналогично номенклатуре для ароматических соединений: так, при присоединении двух атомов водорода по [6,6]-связи в позиции 1 и 9, продукт будет называться 1,9-дигидро(C_{60} - I_h)фуллерен. Остальные производные фуллерена называются как замещенные соответствующие гидриды: например, соединение, в положении 1 которого находится трифторметильная группа, а в положении 9 – атом водорода, будет называться 1-трифторметил-1,9-дигидро(C_{60} - I_h)фуллерен.

Продукты присоединения метиленовой группы к фуллерену (например, CF_2 карбена), описываются так: если при присоединении образуется циклопропановый фрагмент, то цикл нумеруется, начиная от фуллерена, а сам цикл обозначается словом «циклопропа» и индексами атомов, по которым он присоединен: продукт присоединения CF_2 по 1,9-связи будет называться 3',3'-дифторо-3'*H*-циклопропа[1,9](C_{60} - I_h)[5,6]фуллерен. При разрыве связи в таком цикле правила меняются, и то же соединение будет называться 1a,1a-дифторо-1a*H*-1(9)a-гомо(C_{60} - I_h)[5,6]фуллерен. Префикс «гомо» обозначает принадлежность соединения гомологическому ряду, а дополнительный атом на сфере получает сложный индекс (в примере выше – 1(9)a), составленный из индексов связанных с ним атомов углерода фуллеренового остова и английской буквы *a*, *b* и тд. (в зависимости от числа присоединенных таким образом метиленовых групп. [1])

Введение

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, как было отмечено в недавней обзорной статье [2], 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 методам циклоприсоединения, радикального, нуклеофильного и электрофильного 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 [3–6]. 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 [2]. 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.

Цели и задачи работы

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 дифторметиленирования 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 гидроксида $C_{60}(CF_3)H$, 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 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 $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ алкилгалогенидами. Синтезированы, спектрально и структурно охарактеризованы моно- и диалкилпроизводные $C_5-C_{70}(CF_3)_8$. 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*-изомеры $C_{70}(CF_3)_8R_2$).

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 были определены методами масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллических образцов. Электрохимические свойства соединений определены методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Кинетические эксперименты выполнены с наблюдением динамики 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 *para*-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. Алкилирование 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 $C_{60}(CF_2)^{2-}$, $C_{60}(CF_2)R^-$, $C_{60}(CF_3)^-$, $C_{60}(CF_2)(CF_3)^-$, $(C_5-C_{70}(CF_3)_8)^{2-}$, $C_{70}(CF_3)_8R^-$ 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 предпочтительного изомера.
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.

Апробация работы

Основные результаты данной работы представлены в виде устных и стендовых докладах 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.

Публикации по теме диссертации

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»:

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 C₆₀(CF₂): 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-C₆₀(CF₂)(CF₃)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)

3 тезиса докладов на международных конференциях:

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 sp²/sp³ 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

Структура и объем диссертации

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.

1. Литературный обзор

1.1. Синтез и строение перфторалкилфуллеренов

Из доступных в литературе источников, наиболее полным образом более чем четвертьвековая история исследования перфторалкилфуллеренов описывается в обзорной статье [2]. Подавляющее большинство методик получения перфтоалкилфуллеренов основывается на генерации перфторалкильного радикала в присутствии фуллеренового субстрата. Ожидаемо, что наиболее синтетически доступным алкильным радикалом в такой ситуации является $\cdot\text{CF}_3$, а среди охарактеризованных перфторалкилфуллеренов большую часть занимают трифторметильные производные.

Среди методик радикального трифторметилирования стандартом де-факто является гетерогенное трифторметилирование твердых фуллеренов газообразным CF_3I в запаянной ампуле при нагревании в градиентной печи (с последующим переалкилированием при необходимости) или в ходе пропускания газообразного CF_3I над разогретым фуллереном, находящимся в проточном трубчатом реакторе. В случае ампульного синтеза, впервые описанного в работе [7], первая стадия приводит к образованию смеси т.н. «высших» трифторметилфуллеренов (ТФМФ): $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_n$ ($n = 8-18$) [8] и $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_n$ ($n = 12-20$) [9]. Вторая стадия, в которой спекают смеси «высших» ТФМФ и немодифицированного фуллерена, приводит к переалкилированию, сопровождающемуся перераспределением трифторметильных групп с образованием т.н. «низших» ТФМФ: $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_n$ ($n = 2-10$) [10] и $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_n$ ($n = 2-14$) [11,12]

Присоединение групп CF_3 к фуллереновому каркасу происходит преимущественно по атомам углерода, лежащим на сочленении двух шестичленных и одного пятичленного циклов в *пара*- и *мета*-позиции относительно друг друга. По мере увеличения числа присоединенных групп наблюдается образование более близких контактов между группами CF_3 : так изомеры с *орто*-контактом становятся превалирующими над другими изомерами, начиная с $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{16}$ [13].

Основной проблемой методов синтеза ТФМФ с использованием *in-situ* генерируемых радикалов $\text{CF}_3\cdot$ является их низкая селективность, в результате чего доступными в сколько-нибудь существенных количествах оказываются только некоторые из них. Для C_{60} такими соединениями являются 1,7- $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_2$ и $\text{S}_6\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$, причем последний легко отделяется от побочных продуктов за счет низкой растворимости по сравнению с исходным фуллереном и иными ТФМФ в органических растворителях. Для C_{70} наиболее синтетически доступными ТФМФ являются $\text{C}_5\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8$ (70-8-1) и один из

изомеров $C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$ (70-10-1) [2,14], что связано с кинетическими и термодинамическими факторами, благоприятствующими образованию данных соединений.

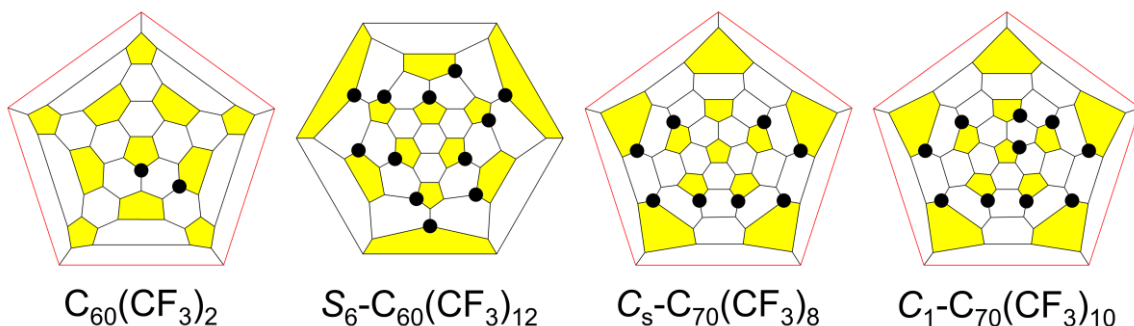


Рисунок 2 Наиболее синтетически доступные трифторметилпроизводные C_{60} и C_{70}

Помимо трифторметильных производных, важной группой фторсодержащих производных фуллеренов являются дифторметиленфуллерены (ДФМФ). Начиная с самой первой работы [15] дифтометиленфуллерены в литературе получали при кипячении раствора фуллерена с избытком дифторхлорацетата натрия в орто-дихлорбензоле (*o*-ДХБ, $t_{кип} = 180^\circ C$) в присутствии катализатора межфазного переноса 18-краун-6.

В работе [15] такой метод был применен в отношении C_{60} , в результате чего была получена смесь соединений состава $C_{60}(CF_2)_n$ с числом присоединенных групп от 1 до 3. Из этой смеси в индивидуальном виде были выделены и охарактеризованы $C_{60}(CF_2)$ и *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$. В дальнейшем этот метод синтеза был применен к менее симметричным C_{70} [16,17] и $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ [18,19], в результате чего были выделены и охарактеризованы ещё 5 представителей семейства дифторметиленфуллеренов. (Таблица 1) Эта методика дифторметиленирования была успешна применена к эндоэдральным фуллеренам $Sc_3N@C_{78}$ [20] и $Sc_3N@C_{80}$ [21], в результате чего были региоселективно получены $(Sc_3N@C_{78})CF_2$ и $(Sc_3N@C_{80})CF_2$, чем показано направляющее действие эндоэдральной структуры по отношению к реакции дифторметиленирования. Применение иных методик дифторметиленирования по отношению к фуллеренам и их производным в литературе в настоящий момент не описаны.

Отличительная черта ДФМФ по сравнению с другими дигалогенметиленовыми производными фуллеренов, например, дихлорметиленфуллеренами, связана с наблюдаемым для некоторых производных разрывом мостиконесущей связи циклопропанового фрагмента. Метиленпроизводные фуллерена, где эта связь сохранена называются «закрытыми» (или метанофуллеренами), а с её отсутствием – «открытыми» (или гомофуллеренами). Информация о конфигурации мостиковой группы для ДФМФ из Таблица 1 вместе с соответствующими спектральными данными приведена в Таблица 2.

Таблица 1 Диаграммы Шлегеля охарактеризованных в литературе ДФМФ

$C_{60}(CF_2)$	$cis-2-C_{60}(CF_2)_2$	$C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$	$C_1-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$
$C_{70}(CF_2) \text{ (I)}$	$C_{70}(CF_2) \text{ (II)}$	$C_{70}(CF_2) \text{ (III)}$	

Таблица 2 Расстояния между мостиконесущими атомами углерода и химические сдвиги группы CF_2 известных ДФМФ.

Соединение	Конфигурация CF_2 -мостика	Расстояние $C...C^{[a]}$, Å	Данные ЯМР ^[6] / м.д.		Ссылки
			δ_C	$-\delta_F$	
$C_{60}(CF_2)$	открытый	[2.06]	110.5 (t)	118.4 (s)	[22]
$cis-2-C_{60}(CF_2)_2$	открытый, закрытый	1.979(5), 1.726(5) [2.08;1.72]	94.8 (t), 88.2 (t)	122.7, 123.2 (ABq)	[22]
$C_{70}(CF_2) \text{ (I)}$	закрытый	1.708(9) [1.72]	69.4 (t)	126.4 (ABq)	[16,17]
$C_{70}(CF_2) \text{ (II)}$	открытый	[2.09]	99.2 (t), 98.2 (t)	111.9 (s)	[16,17]
$C_{70}(CF_2) \text{ (III)}$	открытый	[2.19]	110.7 (dd)	92.4, 121.6 (ABq)	[17]
$C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$	открытый	2.099(4) [2.28]	96.8 (dd)	123.0, 127.2 (ABq)	[18]
$C_1-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$	закрытый	1.774(8) [2.09]	-	118.0, 122.0 (ABq)	[19]

[a] Расстояния между мостиконесущими атомами углерода даны, согласно данным РСА, в квадратных скобках указаны расчетные данные (ТФИ, РВЕ/ТЗ2Р). [б] Химические сдвиги ядер ^{13}C и ^{19}F ЯМР, в скобках указана мультиплетность сигнала.

Помимо рентгеноструктурного анализа, который позволяет напрямую определить расстояние между мостиконесущими атомами, конфигурацию мостикового фрагмента можно косвенно определить из данных спектроскопии ЯМР на ядрах ^{19}F и ^{13}C . Так, в

спектрах ^{19}F ЯМР закрытых дифторметиленфуллеренов сигналы атомов фтора лежат в области $-\delta_{\text{F}} = 115\text{--}128$ м.д., для открытых производных характерным диапазоном является $-\delta_{\text{F}} = 90\text{--}122$ м.д. (см. Таблица 2).

Характерные признаки, проявляющиеся в спектрах ЯМР на ядрах ^{13}C , связаны с гибридизацией атомов углерода, к которым присоединена группа CF_2 . При наличии связи между мостиконесущими атомами углерода их гибридизация меняется с sp^2 на sp^3 , а при отсутствии – гибридизация сохраняется и электронная π -система не нарушается. Сигналы, соответствующие sp^2 - и sp^3 -гибридизованным атомам углерода, лежат в разных областях спектра ЯМР: к примеру, в спектре ЯМР ^{13}C закрытого $\text{C}_{70}(\text{CF}_2)$ наблюдается триплетный сигнал при $\delta_{\text{C}} = 69.4$ м.д. – сигналы, наблюдаемые в 68–80 м.д. диапазоне, типичны для мостиконесущих атомов углерода в метанофуллеренах, как следует из литературных данных, полученных для [6,6]-закрытых $\text{C}_{60}(\text{CR}_2)$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [23–25] и $\text{C}_{70}(\text{CCl}_2)$. [26] Сигналы атомов углерода, несущих присоединенную группу, в «открытых» ДФМФ сдвинуты в сторону слабого поля на 30 м.д. относительно сигналов в «закрытых», в область 98–119 м.д.. Подобный эффект наблюдается в литературе и для мостиконесущих атомов иных гомофуллеренов, таких как [5,6]- $\text{C}_{70}(\text{CCl}_2)$. [26]

1.2. Особенности электронного строения дифторметиленфуллеренов

Введение электроноакцепторных групп в молекулу в большинстве случаев приводит к повышению ее сродства к электрону. Не исключение и присоединение метиленовых фрагментов. При открытой конфигурации метиленового фрагмента в гомофуллеренах сохраняется исходная π -электронная система, а при закрытой конфигурации в метанофуллеренах целостность π -электронной системы нарушается. Различие в электронном строении приводит к разнице электронных свойств этих изомерных соединений, в частности, на величину первого потенциала восстановления.

В работе [27] были исследованы электрохимические свойства $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$ и *цис*-2- $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2$ методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). В ходе экспериментов было установлено, что первые потенциалы восстановления $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$ и *цис*-2- $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2$ сдвинуты в сторону более положительных потенциалов относительно C_{60} на 0.15 и 0.14 В, соответственно, что свидетельствует об усилении электроноакцепторных свойств молекул при наличии дифторметиленового фрагмента с открытой геометрией. С учетом того, что в *цис*-2- $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2$ одна дифторметиленовая группа имеет открытую конфигурацию, а вторая – закрытую, можно заключить, что появление дифторметиленового фрагмента в закрытой конфигурации не меняет первый потенциал восстановления. Проследим в таб. 3, наблюдается ли такая закономерность для других дифторметиленфуллеренов.

Таблица 3 Описанные в литературе дифторметиленовые производные фуллеренов и их первые формальные потенциалы восстановления.^[a]

Соединение	Характер CF ₂ -мостика	E _{1/2} (0/–), В	Относительно (0/–)	Ссылки
C ₆₀ (CF ₂)	открытый	0.15	C ₆₀	[28]
цис-2-C ₆₀ (CF ₂) ₂	открытый, закрытый [29]	-0.01	C ₆₀ (CF ₂)	[28]
C ₇₀ (CF ₂) (I)	закрытый	0.01	C ₇₀	[16]
C ₇₀ (CF ₂) (II)	открытый	0.15	C ₇₀	[16]
C _s -C ₇₀ (CF ₃) ₈ (CF ₂)	открытый	0.30	C _s -C ₇₀ (CF ₃) ₈	[18]

[a] ЦВА зарегистрированы в одинаковых условиях: Pt, Bu₄NBF₄, орто-дихлорбензол, 100 мВ с⁻¹.

Из этих данных заметно, что для соединений с закрытой конфигурацией CF₂-фрагмента первый потенциал восстановления действительно мало отличается от первого потенциала восстановления исходного соединения без группы CF₂. Такая особенность объясняется компенсацией двух противоположно направленных эффектов: отрицательным индуктивным эффектом группы CF₂ (который обеспечивает рост сродства к электрону фуллеренового остова) и сокращением размера сопряженной π-системы при исключении из него двух атомов углерода, участвующих в образовании циклопропанового фрагмента (что должно уменьшать электроноакцепторность фуллеренового остова). Аналогичная ситуация была обнаружена для [6,6]-закрытого изомера C₆₀(CCl₂), чей формальный потенциал восстановления совпадает с потенциалом восстановления C₆₀. [30] Наличие же открытого дифторметиленового фрагмента во всех известных в литературе случаях увеличивает первый потенциал восстановления на 0.15–0.30 В.

1.3. Люминесцентные свойства трифторметилфуллеренов

Фуллерены C_{60} и C_{70} имеют дипольно-запрещенные S_0-S_1 переходы [31], которые приводят к небольшим значениям констант испускания (например $k_F = 2.7 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$ для C_{60} и $8.8 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$ для C_{70}). Кроме того, оба фуллерена показывают высокие скорости синглет-триплетного перехода с почти количественным образованием триплетного состояния. Эти два фактора приводят к коротким временам жизни флуоресценции ($\tau_F = 1,2 \text{ нс}$ для C_{60} и $0,7 \text{ нс}$ для C_{70}) и очень низким квантовым выходам флуоресценции (например, $\Phi_F = 0.00003$ для C_{60} и около 0.00006 для C_{70} в толуоле). [32][33][34]

Функционализация фуллеренов уменьшает симметрию и изменяет их π -систему, что приводит к дипольному разрешению поглощения и, следовательно, более высоким значениям k_F . Однако относительно небольшое возмущение π -системы на ранних стадиях функционализации сохраняет низкие интенсивности поглощения S_0-S_1 . Более обширная функционализация, в некоторых случаях, кардинально меняет π -систему, что приводит к гораздо более высоким значениям квантового выхода Φ_F . Например, в работе [35] сообщалось о значении $\Phi_F = 0.24$ для $C_{60}Ph_{10}(CH_2Ph)_3Me_2H$, что заметно выше, чем для ранее описанных производных фуллеренов.

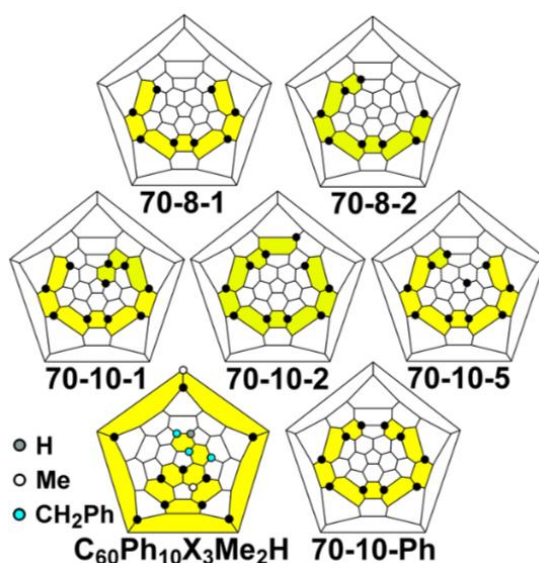


Рисунок 3 Диаграммы Шлегеля для производных фуллеренов, флуоресцентные свойства которых описаны в литературе [36]

В работе [36] сообщается о первых фотофизических исследованиях производных $C_{70}(CF_3)_n$. В ней было показано, что изомеры $C_{70}(CF_3)_8$ и $C_{70}(CF_3)_{10}$ с разным расположением аддендов обладают сильно отличающимися друг от друга фотофизическими свойствами. (Рисунок 4) Изомеры, отличающиеся расположением только одной CF_3 группы, имеют

значительно различающиеся значения Φ_F : 70-10-5 имеет значение $\Phi_F = 0.68$ в толуоле, что делает его самым ярким флуорофором на фуллереновой основе из когда-либо изучавшихся.

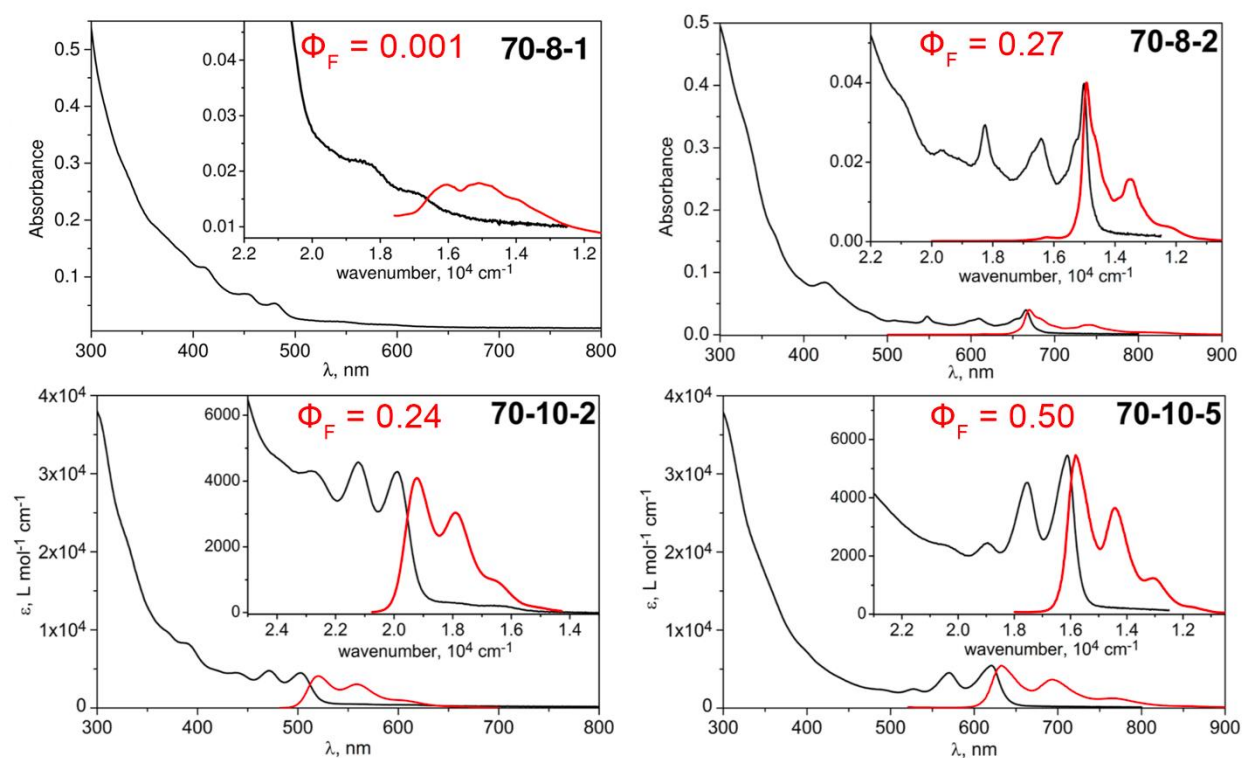
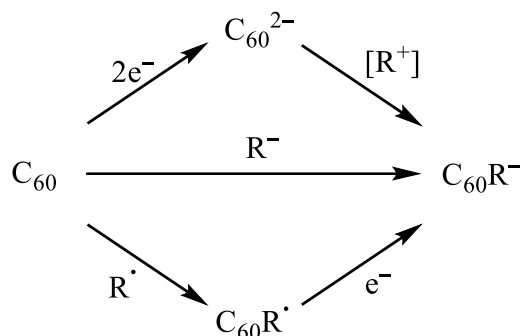


Рисунок 4 Абсорбционные (черные) и флуоресцентные (красные) спектры 70-8-1 ($\lambda_{ex} = 570 \text{ нм}$), 70-8-2 ($\lambda_{ex} = 444 \text{ нм}$), 70-10-2 ($\lambda_{ex} = 468 \text{ нм}$) и 70-10-5 ($\lambda_{ex} = 570 \text{ нм}$).

1.4. Методы функционализации фуллеренов по анионному пути

Краеугольным камнем функционализации фуллеренов и их производных по анионному пути является получение анионов фуллеренов. В настоящей работе сфокусируемся на методах получения синглетных анионов вида [фуллерен] R^- . Получение таких анионов, на примере фуллерена C_{60} , можно схематично представить тремя путями – электрофильным, радикальным и нуклеофильным – в зависимости от того, в каком виде происходит присоединение группы R:



В первом случае, который будем условно называть «электрофильным» происходит присоединение электрофильного $[R^+]$ к дианиону фуллерена. К данному механизму можно условно отнести хорошо описанные в литературе методы алкилирования с помощью алкилгалогенидов, которые в этой реакции выступают в качестве такого $[R^+]$.

Другой путь, который назовем «нуклеофильным», основан на свойстве фуллерена вести себя как электронодефицитный олефин [37] и присоединять нуклеофильные частицы, стабилизируя заряд его распределением по π -электронной системе.

Третий путь заключается в присоединении алкильного радикала к фуллереновой сфере с последующим восстановлением получающегося радикала. Основным недостатком данного пути является низкая региоселективность радикальных реакций с фуллеренами и их производными, в связи с чем опустим их рассмотрение в настоящей работе и рассмотрим электрофильный и нуклеофильный пути более детально.

1.4.1. Электрофильный путь

Вследствие высокой электроотрицательности фуллерены и их производные проявляют окислительные свойства и способны принимать до шести электронов в растворах. Наиболее общим методом генерации анионов фуллеренов и их производных является электрохимическое восстановление. С помощью данного метода можно генерировать анионы *in situ* из индивидуальных соединений, причем варьированием прикладываемого потенциала можно получить весь набор устойчивых анионов. К примеру,

в работе [38] методом циклической вольтамперометрии были получены моно-, ди-, три-, тетра-, пента- и гексаанионы фуллерена C_{60} . Однако метод электрохимической генерации анионов обладает рядом недостатков - получение анионов из исходного соединения в макроколичествах занимает длительное время и требует наличие фонового электролита.

Альтернативным методом химической генерации анионов является восстановление фуллереновых производных в апротонной среде в присутствии доноров электронов. Получение анионов фуллерена C_{60} осуществлялось, например, восстановлением пропантиолом и карбонатом калия в ДМФА [39], метантиолатом натрия в ацетонитриле [40], анионом-радикалом нафталина в бензонитриле [3], нафталинидом калия [41] или металлическим цинком [6]. Фуллерены и их производные могут быть легко восстановлены щелочными и щёлочноземельными металлами в ТГФ или жидком аммиаке [42], однако, при использовании данного метода оказывается сложно контролировать количественное соотношение реагентов, в результате чего образуется смесь различных полианионов C_{60}^{n-} .

Этого можно избежать, используя в качестве восстановителя вместо чистых щелочных металлов их нафталиниды [43,44] или коранулениды [45]. Таким способом, при использовании строго стехиометрических количеств нафталинида натрия или калия можно селективно получить соли AC_{60} , A_2C_{60} или A_3C_{60} ($A = Na, K$) [41,46].

Удобным методом получения анионов фуллеренов является депротонирование гидридов фуллеренов. К примеру, дигидрид $C_{60}H_2$ может быть переведен в дианион C_{60}^{2-} в препаративных количествах при взаимодействии с основаниями. [5]

Дианион C_{60}^{2-} вступает в реакцию с алкилгалогенидами, в результате чего последовательно образуется продукт моноалкилирования $C_{60}R^-$, который далее может подвергнуться следующей стадии алкилирования с образованием диалкильных производных $C_{60}R_2$. [5,47,48] В работе [3] был исследован механизм этого взаимодействия. Для установления возможного механизма реакции константы скорости алкилирования дианиона C_{60}^{2-} сравнивались с константами скорости переноса электрона к тем же алкилгалогенидам от анион-радикала тетраметилсемихинона $Me_4Q^{\cdot-}$. Анион-радикал тетраметилсемихинона был выбран в связи с близостью его окислительно-восстановительного потенциала с таковым для C_{60}^{2-} и с его склонностью вступать в реакции с алкилгалогенидами по механизму одноэлектронного переноса (SET). Было показано, что для всех рассмотренных алкилгалогенидов вне зависимости от стерического фактора константы скорости коррелируют в соотношении 1:1 и находятся в хорошем согласии с теорией Маркуса (Рисунок 5), на основании чего был сделан вывод о протекании первой стадии алкилирования C_{60}^{2-} по механизму одноэлектронного переноса.

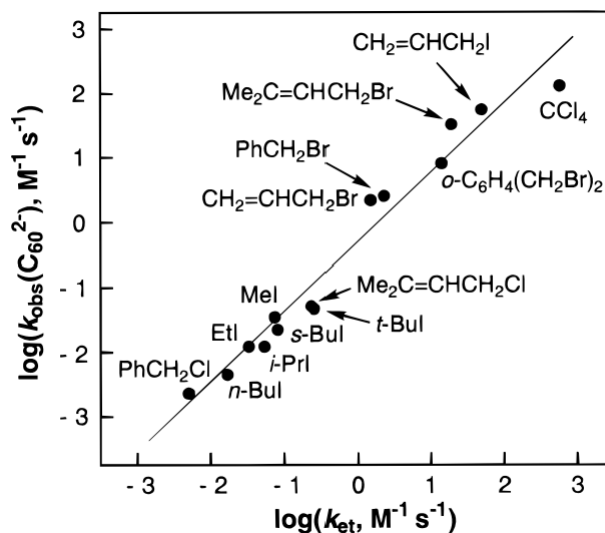
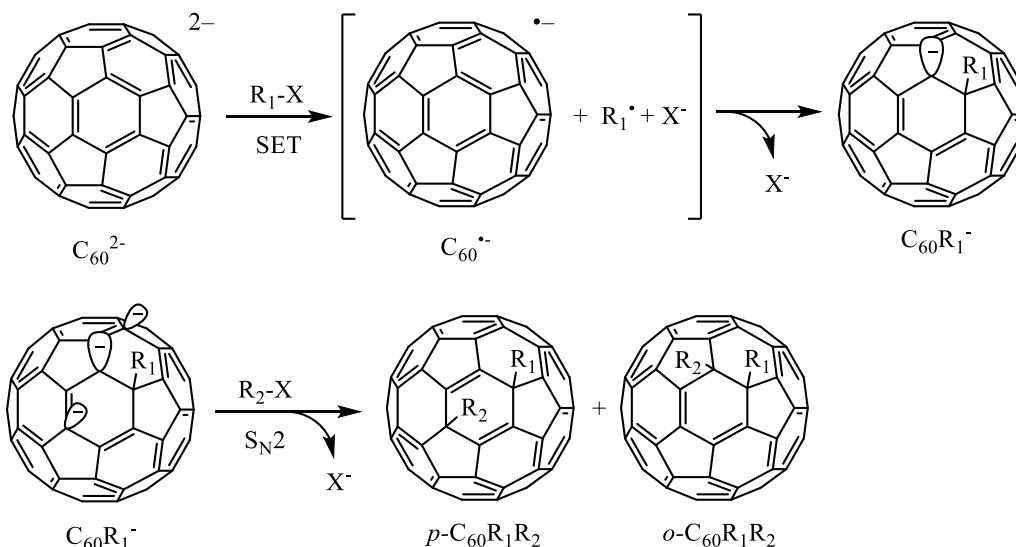


Рисунок 5 Корреляция между константами скорости реакции C_{60}^{2-} и $Me_4Q^{\bullet}$ с различными алкилгалогенидами (в двойных логарифмических координатах). [34]

В той же самой работе было показано, что кинетика алкилирования $C_{60}R^-$ (на примере $C_{60}(t-Bu)^-$) разительно отличается от кинетики алкилирования C_{60}^{2-} . Так, для алкилирования $C_{60}(t-Bu)^-$ наблюдается явная зависимость от объемности алкильной группы алкилгалогенида: соотношение констант скоростей взаимодействия с метил иодидом (MeI) и этил иодидом (EtI) k_{MeI}/k_{EtI} составляет 15 (это отношение для C_{60}^{2-} и $Me_4Q^{\bullet}$ – 2.9 и 2.3, соответственно), а для стерически затрудненных $s-BuI$ и $t-BuI$ взаимодействие с $C_{60}(t-Bu)^-$ вообще не наблюдается. На основании чего в данной работе был сделан вывод о том, что реакция алкилирования C_{60}^{2-} протекает по механизму одноэлектронного переноса на первой стадии и механизму нуклеофильного замещения S_N2 на второй, согласно схеме:



Региохимия алкилирования хорошо согласуются с распределением зарядовой плотности в анионах C_{60}^{2-} и $C_{60}R^-$, полученной путем квантово-химического моделирования. В случае дианиона отрицательный заряд равномерно распределен по углеродному каркасу, наибольший эффективный заряд на отдельном атоме углерода равен -0.06 , что объясняет низкую нуклеофильность C_{60}^{2-} . В случае аниона $C_{60}R^-$ наблюдается иная картина: наибольший эффективный заряд (-0.33) сосредоточен на атоме углерода, находящемся в *орто*-положении относительно заместителя по [6,6]-связи. Следующими по величине эффективного заряда (-0.15) являются атомы углерода в *пара*-положении к месту присоединения алкильной группы. Из-за локализации заряда нуклеофильная активность $C_{60}R^-$ значительно выше, чем дианиона C_{60}^{2-} , и присоединение электрофильной частицы селективно идет или в *орто*-положение, где наиболее сосредоточен заряд, или в более стерически доступное *пара*-положение. Отметим, что соотношение *орто*- и *пара*-изомеров напрямую зависит от стерической затрудненности аддендов: тогда как при реакции $C_{60}Me^-$ с метилиодидом, по разным данным, получается от 60 до 90% *орто*-аддукта [47,49], при диалкилировании другими первичными алкилгалогенидами доля *пара*-аддукта составляет порядка 90% [49,50], тогда как при алкилировании $C_{60}(t-Bu)^-$ *пара*-аддукт является единственным продуктом реакции. [3]

Для перфторалкилфуллеренов в литературе также описаны примеры функционализации по анионному пути – восстановительное гидрирование (для наиболее синтетически доступных ТФМФ и ДФМФ) и алкилирование анионов с помощью алкилгалогенидов (для диалкилирования $C_{60}(CF_2)$). Остановимся на этих примерах подробнее.

1.4.1.1. Синтез и строение гидридов и алкильных производных ДФМФ

Наличие диформетиленовой группы в составе фуллереновой сферы ожидаемо приводит к локализации избыточной зарядовой плотности в анионах этих веществ на мостиконесущих атомах углерода, что было отмечено в работе [28]. В ней было показано, что при протонировании электрохимически генерируемого анион-радикала $C_{60}(CF_2)^{\bullet-}$ образуется соединение состава $C_{60}(CF_2)H_2$, в котором атомы водорода присоединены по мостиконесущим атомам углерода. В дальнейшем в работе [51] был предложен более практичный метод синтеза этого гидрида при восстановлении $C_{60}(CF_2)$ цинк-медной парой и протонировании водой *in situ*. Наконец, в работе [52] с использованием этого синтетического метода были получены ди- и тетрагидриды *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$, в которых атомы водорода также связаны с мостиконесущими атомами углерода. Также, в литературе описаны спонтанные гидратация и окисление в мягких условиях по несущим CF_2 -группу

атомам углерода соединения $C_5-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ с образованием $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H(OH)$ и $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)(OH)_2$. [19] Гидриды дифторметиленфуллеренов иного строения (с присоединением атомов водорода не по мостиконесущим атомам) в литературе не описаны.

В работе [53] было показано, что диалкилирование $C_{60}(CF_2)^{2-}$ идёт региоселективно по тем же положениям, что и протонирование. В работе отмечено, что присоединение первой алкильной группы к дианиону происходит существенно быстрее, чем второй – закономерность, характерная и для описанного выше диалкилирования C_{60}^{2-} , протекающего по разным механизмам – одноэлектронный перенос и нуклеофильное замещение второго порядка – на первой и второй стадиях соответственно. Однако, если предположить аналогичный механизм для алкилирования дианиона $C_{60}(CF_2)^{2-}$, остается непонятной причина исключительно высокой региоселективности присоединения первого алкильного адденда.

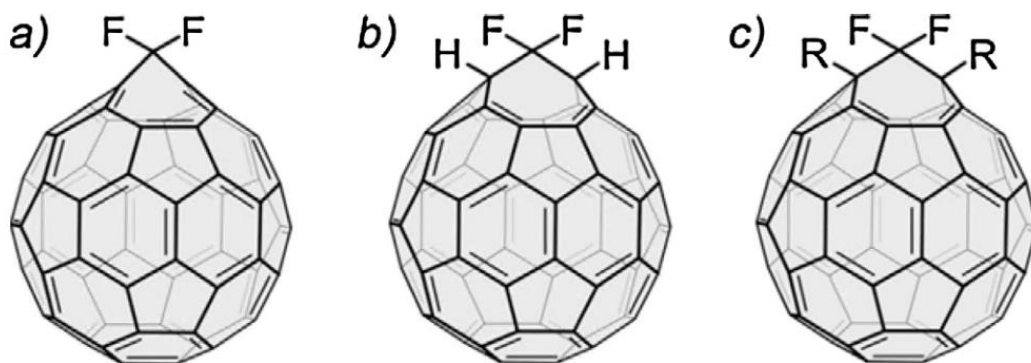


Рисунок 6 Гомофуллерены (a) $C_{60}(CF_2)$, (b) $1,9-C_{60}(CF_2)H_2$, (c) $1,9-C_{60}(CF_2)R_2$, где R – алкильный заместитель [53]

Анализируя строение $1,9-C_{60}(CF_2)R_2$ (Рисунок 6), во всех случаях вполне ожидаемо наблюдается увеличение расстояния между мостиконесущими атомами, что позволяет отнести гидрированные и алкилированные производные к классу производных фуллеренов с «открытых» конфигурацией метиленовой группы, однако, в отличие от «открытых» немодифицированных ДФМФ гибридизация мостиконесущих атомов углерода в них уже sp^3 , а не sp^2 . Проследим в Таблица 4, как эта особенность проявляется в данных спектроскопии ЯМР на ядрах ^{19}F и ^{13}C .

Таблица 4 Данные спектроскопии ЯМР для алкилированных и гидрированных производных ДФМФ.^[a]

Соединение	Расстояние (РСА), Å	δ_C , м.д.	$-\delta_F$, м.д.	Ссылки
$C_{60}(CF_2)H_2$	-	56 (t)	87 (t)	[28,51]
$C_{60}(CF_2)R_2$	2.648(3) (R = Allyl)	64 (t)	95 (s/t)	[53]
$[цис-2-C_{60}(CF_2)_2]H_2$	-	56 (^1H - ^{13}C HMBC)	88.2, 87.0 (ABdt) 131.87, 130.13 (ABd)	[52]
$[цис-2-C_{60}(CF_2)_2]H_4$	2.580(12)	-	88.2, 85.1 (ABq)	[52]

[a] Химические сдвиги для алкильных производных усреднены^[a] в силу малой вариации в зависимости от адденда R (δ_C = 64-65 м.д., $-\delta_F$ = 90-92 м.д. для $C_{60}(CF_2)RH$ и 94-95 м.д. для $C_{60}(CF_2)R_2$)

Сигналы ^{13}C мостиконесущих атомов углерода, по которым произошло гидрирование или алкилирование в производных ДФМФ, смещены в область сильного поля на 40–50 м.д. относительно немодифицированного $C_{60}(CF_2)$ (δ_C = 110 м.д.) и наблюдаются в диапазоне δ_C 50–70 м.д. Этот диапазон характерен для сигналов sp^3 -гибридизированных атомов углерода фуллеренового каркаса, например, в закрытых метанофуллеренах. [23,54] Расстояния между мостиконесущими атомами углерода по данным РСА лежат в диапазоне 2.5–2.7 Å. Аналогично, появление четырехкоординированного мостиконесущего атома углерода отражается на химических сдвигах атомов фтора группы CF_2 , которые смещаются в более слабое поле ($-\delta_F$ 85–95 м.д.).

В работах [51,53] было изучено электрохимическое поведение производных $C_{60}(CF_2)H_2$ и $C_{60}(CF_2)R_2$, первые потенциалы восстановления которых представлены в Таблице 5. Электрохимическое восстановление всех исследованных соединений протекает как серия из трех (в ряде случаев четырех) последовательных обратимых одноэлектронных процессов, отстоящих друг от друга на 0.3–0.6 В. Также в работе [53] показана возможность использования $C_{60}(CF_2)R_2$ в качестве электроноакцепторного материала для создания фотовольтаических устройств.

Таблица 5 Первые потенциалы восстановления^[a] $C_{60}(CF_2)R_2$ и родственных им соединений

Соединение	$E_{1/2}(0/-)$, В относительно $C_{60}^{0/-}$	Ссылки
$C_{60}(CF_2)$	0.15	[28,53]
$C_{60}(CF_2)H_2$	-0.06	[51]
$C_{60}(CF_2)(CH_3)_2$	-0.09	[53]
$C_{60}(CF_2)(CH_2C_6H_5)_2$	-0.08	[53]
$C_{60}(CF_2)(CH_2C_6F_5)_2$	-0.01	[53]
$C_{60}(CF_2)(CH_2COOEt)_2$	-0.04	[53]

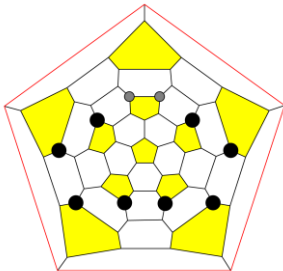
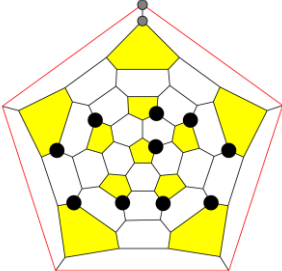
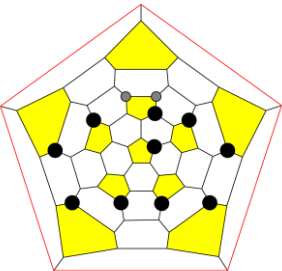
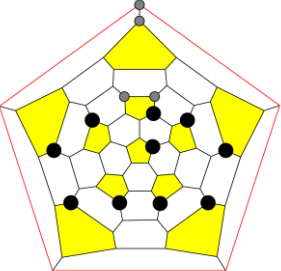
[a] Электрохимические измерения проведены в схожих условиях (Pt, $(n-Bu)_4NBF_4$, *o*-ДХБ, 100 мВ s^{-1} , 25–30 °C, потенциалы измерены относительно $Fc^{+/0}$).

При анализе данных таблицы 5 можно заметить смещение первого потенциала восстановления $C_{60}(CF_2)R_2$ в область более отрицательных потенциалов на 0.2 В, что свидетельствует о снижении электроноакцепторных свойств относительно исходного [6,6]-открытого $C_{60}(CF_2)$. Так, дибензильное производное $C_{60}(CF_2)(CH_2C_6H_5)_2$ имеет первый потенциал восстановления значительно ближе к аналогичному по расположению алкильных групп на каркасе *орто*- $C_{60}(CH_2C_6H_5)_2$ (–0.11 В относительно C_{60} [55]), чем к исходному $C_{60}(CF_2)$ или даже C_{60} . Снижение электроноакцепторных свойств из-за алкилирования мостиконесущих sp^2 -атомов углерода частично компенсируется индуктивным эффектом электроноакцепторных алкильных групп, таких как пентафторбензил. Однако даже в этом случае первый потенциал восстановления меньше, чем у C_{60} . Из этих данных, вкупе с отсутствием значимого изменения первого потенциала восстановления для ДФМФ с закрытым строением диформетиленового мостика, можно предположить, что определяющее влияние на электроноакцепторные свойства ДФМФ оказывает sp^2 -гибридное состояние мостиконесущих атомов углерода каркаса.

1.4.1.2. Синтез и строение гидридов синтетически доступных ТФМФ

Для синтетически наиболее доступных ТФМФ – $Cs-C_{70}(CF_3)_8$ и $C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$ – в работе [56] описано дигидрирование с помощью цинк-медной пары с образованием одного изомера $C_{70}(CF_3)_8H_2$ и двух изомеров $C_{70}(CF_3)_{10}H_2$. Также для $C_{70}(CF_3)_{10}H_2$ показано дальнейшее гидрирование с образованием единственного изомера $C_{70}(CF_3)_{10}H_4$.

Таблица 6 Диаграммы Шлегеля охарактеризованных гидридов ТФМФ

			
$C_{70}(CF_3)_8H_2$	$C_{70}(CF_3)_{10}H_2-I$	$C_{70}(CF_3)_{10}H_2-II$	$C_{70}(CF_3)_{10}H_4$

Селективное образование изомеров $C_{70}(CF_3)_8H_2$, $C_{70}(CF_3)_8H_2-II$ и $C_{70}(CF_3)_8H_4$ было объяснено как следствие максимальной локализации плотности распределения орбиталей НВМО и НВМО+1 в нейтральных молекулах данных трифторметилфуллеренов и, как следствие, локализации максимальной зарядовой плотности в соответствующих анионах (Рисунок 7). Однако данное объяснение не позволяет понять причину образования $C_{70}(CF_3)_8H_2-I$. В этой работе его образование объясняется первичной димеризацией анион-радикала $C_1-C_{70}(CF_3)_{10}^{\bullet-}$ по полюсным атомам углерода с образованием дианиона $[C_{70}(CF_3)_{10}]_2^{2-}$. Такая димеризация приводит к локализации зарядовой плотности в димере на приполярном атоме углерода, что, в свою очередь, приводит к его протонированию. Последующее восстановление $[C_{70}(CF_3)_{10}H]_2$ ведет к его диссоциации до мономера $C_{70}(CF_3)_{10}H^-$, протонирование которого приводит к образованию изомера $C_{70}(CF_3)_8H_2-I$ с расположением атомов водорода на полюсе.

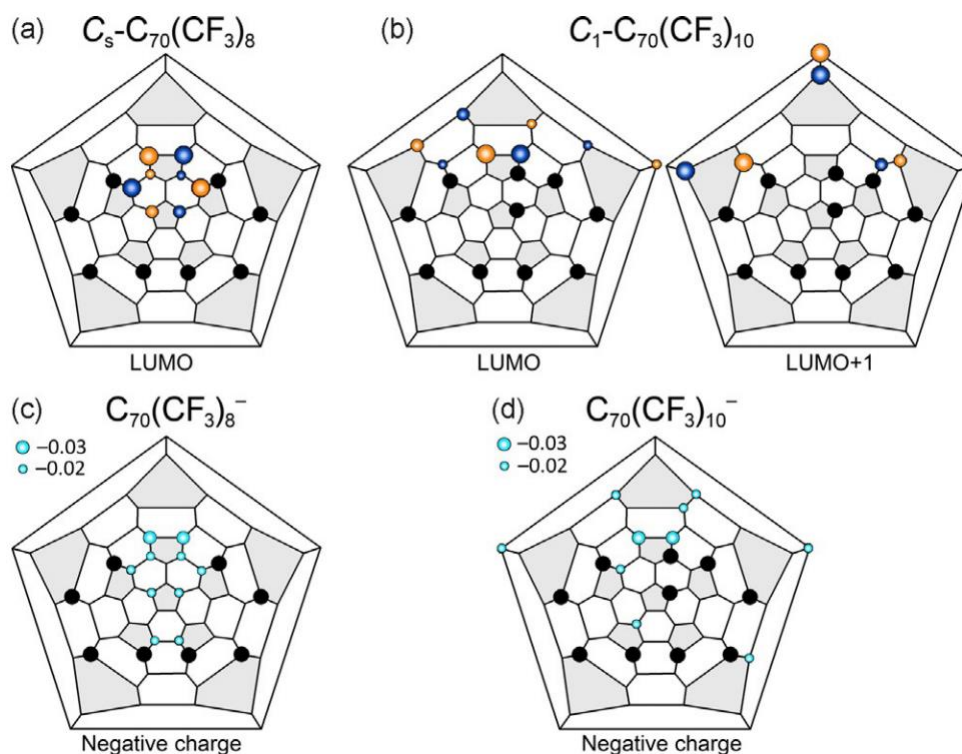


Рисунок 7 Распределение орбитальной плотности НВМО и НВМО+1 для рассмотренных изомеров C₇₀(CF₃)₈ (a) и C₇₀(CF₃)₁₀ (b), распределение зарядовой плотности (PBE/TZ2P) в анионах C₇₀(CF₃)₈⁻ (c) и C₇₀(CF₃)₁₀⁻ (d) [56]

Таким образом, можно сделать вывод, что при *in-situ* протонировании анионов ТФМФ, генерируемых восстановлением цинк-медной парой, региоселективно образуются гидриды с расположением протонов, соответствующим наибольшей локализации зарядовой плотности на фуллереновом каркасе.

1.4.2. Нуклеофильный путь

Одним из хорошо изученных способов нуклеофильного алкилирования фуллеренов является реакция Бингеля, относящаяся к реакциям нуклеофильного циклопропанирования.

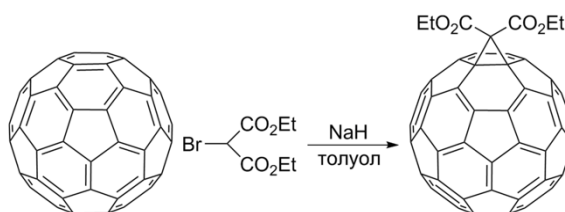


Рисунок 8 Реакция Бингеля с C₆₀

Стандартный ее вариант состоит в обработке фуллерена C₆₀ диэтиловым эфиром 2-броммалоновой кислоты в присутствии основания NaH. [4] Депротонирование эфира

2-броммалоновой кислоты приводит к образованию стабилизированного α -галогенкарбаниона, который вступает в реакцию нуклеофильного присоединения к фуллерену с последующим внутримолекулярным замещением атома галогена анионным центром, возникшим на фуллереновом каркасе, и образованием аннелированного циклопропанового фрагмента. В дальнейшем методика проведения реакции была модифицирована А. Хиршем (т.н. реакция Бингеля-Хирша) – была реализована генерация 2-броммалонового эфира *in situ* в реакционной смеси в результате действия на диалкилмалонат тетрабромметана в присутствии основания ДБУ. [57]

Следует отметить, что приложение реакции Бингеля-Хирша к наиболее синтетически доступным $C_{50}(CF_3)_8$ и $C_{70}(CF_3)_{10}$, хорошо описано в литературе. Функционализация $C_{50}(CF_3)_8$ происходит региоселективно по околоэкваториальной связи с соответствующим образованием циклоаддукта.

Родственной реакции Бингеля является реакция трихлорметилирования фуллерена C_{60} в результате взаимодействия с продуктами разложения трихлорацетата натрия, описанная в работе [58]. Показано, что при таком процессе получается анион $C_{60}(CCl_3)^-$, продукт протонирования которого - *орто*- $C_{60}(CCl_3)H$ - был выделен и охарактеризован методами спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C . За счет большей длины связи $C-H$ по сравнению со связью $C-N$ и большего размера атома, группа $CNaI_3$ может быть перспективна

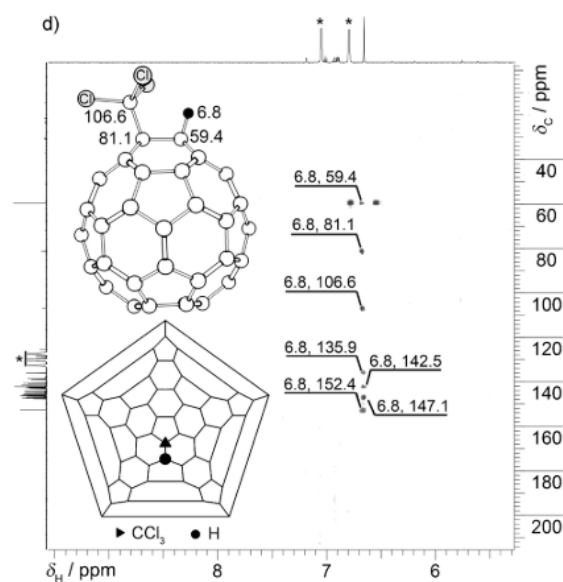


Рисунок 9 Строение, диаграмма Шлегеля и спектр ^1H - ^{13}C НМВС для $C_{60}(CCl_3)H$ [58]

в качестве объемного R в $C_{60}R^-$. К сожалению, в той же работе было показано, что $C_{60}(CCl_3)^-$ характеризуется низкой термической стабильностью: нагревание $C_{60}(CCl_3)^-$ выше $80^\circ C$ ведет к внутримолекулярному замещению с образованием $C_{60}(CCl_2)$, что ограничивает дальнейшее использование $C_{60}(CCl_3)^-$ в синтетической практике. В этой связи интересным становится использование трифторметильных анионов, для которых не описана циклизация с экструзией фтора несмотря на большое количество исследований за последние 20 лет. [2] При этом в литературе нет упоминаний о получении $C_{60}(CF_3)^-$, равно как и – по аналогии с получением $C_{60}(CCl_3)^-$ – о реакциях термического разложения трифторацетатов щелочных металлов в присутствии фуллерена C_{60} . Существующие в литературе работы по взаимодействию фуллеренов с трифторацетатами металлов ограничены солями переходных металлов и

были выполнены в условиях высокотемпературного твердофазного синтеза, приводящего к декарбоксилированию трифторацетатов с генерацией радикалов CF_3 , дающих сложную смесь низших трифторметилфуллеренов [59,60].

В качестве источников алкильных нуклеофилов также могут быть использованы реактивы Гриньяра или литийорганические соединения. Важная особенность нуклеофильных реакций с использованием металлоорганических реагентов (в отсутствие окислителей) заключается в моноприсоединении алкильных групп без перехода к стадиям полиприсоединения. В большинстве случаев раствор органометаллического соединения в ТГФ добавляется к фуллерену C_{60} , растворенному в толуоле или бензоле, или при титровании [61], или весь объем сразу [62]. Преимущество метода титрования заключается в минимизации параллельно протекающего образования продуктов с большим количеством присоединенных групп. Присоединение нуклеофила к фуллереновому каркасу приводит к выпадению в осадок фуллерида $\text{RC}_{60}^-\text{M}^+$, в результате протонирования которого образуется алкилгидрид фуллерена C_{60}RH , где $\text{R} = \text{Me}, t\text{-Bu}, \text{Et}, i\text{-Pr}$ из $\text{MeLi}, t\text{-BuLi}, \text{EtMgBr}, i\text{-PrMgBr}$ соответственно [63].

1.5. Термолиз галодифторацетатов щелочных металлов

Поскольку термолиз галодифторацетатов щелочных металлов является основой существенной части описываемых далее процессов функционализации фуллерена C_{60} , остановимся на данном процессе подробнее.

Общеизвестно, что разложение галодифторацетатов щелочных металлов происходит через декарбоксилирование с образованием анионного интермедиата CF_2X^- , который чаще всего подвергается дальнейшему элиминированию аниона галогена с образованием дифторкарбена. [64] Целью большинства синтетических методик, основанных на разложении дифторгалоацетатов, как правило являются именно дифторметилпроизводные алкенов, включая описанные выше ДФМФ, в связи с чем в литературе наиболее часто упоминается использование термолиза дифторхлор- [64,65] и дифторбромацетатов [66] щелочных металлов в присутствии катализатора межфазного переноса.

Помимо использования источника дифторкарбена для функционализации непредельных соединений, стоит отметить в целом частое использование дифторкарбенового пути для региоселективной функционализации анионов. Такой подход позволяет получать дифторметилэфир спиртов и фенолов [67–69], тиолов и селенолов [68,70]. Также существуют литературные примеры присоединения дифторкарбена к стабилизированным карбанионам, таким как ацетилениды [71–73] и

малонаты [74,75]. Исходя из этих данных разумно ожидать присоединения синглетного дифторкарбена и к фуллереновым анионам – несмотря на то, что такой путь ранее не был исследован в литературе.

Трифторацетаты, в отличие других галодифторацетатов, чаще используются для трифторметиленирования органических субстратов, нежели в качестве источника дифторкарбена. Так, использование трифторацетатов щелочных металлов описано для трифторметилирования арилгалогенидов и карбонильных соединений. [76–79] Данные процессы, как правило, проводятся в неполярных апротонных растворителях в присутствии иодида меди(I) в качестве катализатора и стабилизатора анионного интермедиата.

Стоит отметить, однако, что процессы дифторметиленирования алкенов с использованием трифторацетатов щелочных металлов также описаны в литературе [80], что свидетельствует о дальнейшей генерации дифторкарбена при разложении трифторметильного интермедиата. Один из таких интермедиатов состава $K(18\text{-краун-6})CF_3$ был зафиксирован при температуре $-78^\circ C$ и описан в статье [81]. Процесс его разложения с элиминированием фторида калия был также описан в той же статье при повышении температуры реакционной смеси до $-35^\circ C$.

1.6. Заключение к обзору литературы

Среди перфторалкилфуллеренов наилучшим образом исследованы трифторметилфуллерены, однако среди всего семейства доступны в препаративных количествах только некоторые, наиболее термодинамически стабильные соединения, такие как $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ и $C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$. Другой любопытный класс, дифторметиленфуллерены, исследован значительно в меньшей степени. И хотя термодинамическая стабильность фторсодержащих производных фуллеренов и их электроакцепторные свойства делают их перспективными кандидатами для практического использования в органической оптоэлектронике, для наиболее эффективного использования соединений этого класса необходима разработка региоселективных методов как синтеза, так и функционализации перфторалкилфуллеренов.

Данные по гидрированию и алкилированию анионов дифторметиленфуллеренов показывают направляющее влияние фрагмента CF_2 на региоселективность процесса. Согласно данным работы [53], электрофильное алкилирование дианиона $C_{60}(CF_2)^{2-}$ идет исключительно региоселективно по мостиконесущим атомам углерода, несущим избыточный отрицательный заряд. Однако остаются не ясными причины необъяснимо высокой региоселективности алкилирования на первой стадии процесса, если первая стадия реакции протекает по механизму одноэлектронного переноса, как это происходит в случае

C_{60}^{2-} . Для ответа на вопрос о механизме алкилирования $C_{60}(CF_2)^{2-}$ требуются дополнительные кинетические эксперименты, которые могут пролить свет на особенности реакционной способности анионов всего ряда дифторметиленпроизводных фуллеренов, а также родственных гомофуллеренов.

Кроме того, анализируя существующие данные о определяющей роли зарядовой плотности в анионах производных фуллеренах на региохимию электрофильного присоединения, кажется возможным получать алкилпроизводные дифторметиленфуллеренов иного строения. Например, по аналогии с алкилированием $C_{60}R^-$ [3,5] можно ожидать, что дифторметиленирование присоединение электрофильного дифторкабена $:CF_2$ к аниону $C_{60}R^-$ будет идти региоселективно в стерически наиболее доступную *пара*-позицию на которой локализована избыточная зарядовая плотность. Таким образом могут быть получены соединения вида $C_{60}(CF_2)R_2$, в которых по крайней мере один из мостиконесущих атомов углерода остается трехкоординированным, что может обеспечить высокие электроноакцепторные свойства молекулы. Получение таких производных фуллеренов позволит экспериментально проверить гипотезу о ярко выраженных электроноакцепторных свойствах этих соединений при сохранении sp^2 -гибридного состояния хотя бы одним из мостиконесущих атомов углерода каркаса. Детальное исследование такой возможности потребовало определение закономерностей и механизмов реакций электрофильного алкилирования анионов дифторметиленовых и трифторметильных производных фуллеренов, а также разработки удобных подходов синтеза анионов трифторметиленфуллеренов, в т.ч. и стабильных анионов с нечетным числом аддендов.

2. Экспериментальная часть

2.1. Реактивы, приборы и экспериментальное оборудование

2.1.1. Реактивы и растворители

В работе были использованы следующие коммерчески доступные реактивы: фуллерен C_{60} (99.8%, «Fullerene centre»), трифторуксусная кислота (99+%, Sigma Aldrich), муравьиная кислота (LC-MS, Carrie Fisher Scientific), 14-краун-4 (98%, Sigma Aldrich), 15-краун-5 (98%, Sigma-Aldrich), 18-краун-6 (99%, Acros Organics), M_2CO_3 ($M = Li, Na, K, Cs$; 98%, Реахим), дифторхлорацетат натрия (96%, Sigma Aldrich), *трет*-бутилат калия (97%, Реахим), метилиодид (99%, Sigma Aldrich), бензилбромид, (98%, Sigma Aldrich), аллилбромид (99%, Sigma Aldrich), пентафторбензилбромид (98%, Sigma Aldrich).

В качестве растворителей и элюентов были использованы *орто*-дихлорбензол (99%, abcr), бензонитрил (99%, Sigma Aldrich), толуол (99.8%, Химмед), гексан (х.ч., Химмед), тетрагидрофуран (х.ч., Химмед), предварительно осушенные и очищенные дистилляцией, если

Все реагенты и растворители, использованные в ходе спектрофотометрических экспериментов, были предварительно дегазированы и выдержаны в атмосфере аргона для предотвращения влияния адсорбированного кислорода на кинетику исследуемых реакций. 1,2-ди(бромметил)бензол использован в качестве раствора в бензонитриле (0.35 М), который был предварительно приготовлен в сухой камере из навески.

3.1.2 Очистка реактивов и растворителей

Орто-дихлорбензол перегоняли при пониженном давлении (15 мм. рт. ст.) с гидридом кальция, собирая фракцию с $t_{кип} = 68^{\circ}C$. Бензонитрил перегоняли при пониженном давлении (15 мм. рт. ст.) с гидридом кальция, собирая фракцию с $t_{кип} = 87-88^{\circ}C$. Тoluол кипятили в течение двух-трех часов с металлическим натрием, затем перегоняли при атмосферном давлении (760 мм. рт. ст.), собирая фракцию с $t_{кип} = 110-111^{\circ}C$. Гексан перегоняли над оксидом фосфора P_2O_5 при атмосферном давлении (760 мм. рт. ст.), собирая фракцию с $t_{кип} 68-69^{\circ}C$.

2.1.2. Высокоэффективная жидкостная хроматография

Хроматографический анализ образцов проводили с использованием высокоэффективного жидкостного хроматографа *Agilent 1100*, оснащенного четырехканальным градиентным насосом (максимальная скорость потока 5 мл/мин), термостатируемым колоночным отделением, диодноматричным детектором поглощения УФ и видимого диапазонов (190–950 нм) с оптическим разрешением 2 нм, инжектором с объемом петли для ввода образца 20 мкл и аналитической ВЭЖХ колонкой *Cosmosil Buckyprep* и *Cosmosil Buckyprep-D* 4.6 мм в.д. × 250 мм (*Nacalai Tesque, Inc.*), содержащей в качестве стационарной фазы силикагель, модифицированный пиренилпропиловыми и нитрокарбазольными группами, соответственно.

Хроматографическое разделение реакционных смесей и выделение индивидуальных соединений проводили с помощью высокоэффективного жидкостного хроматографа *Waters*, оборудованного изократическим ВЭЖХ насосом (максимальная скорость потока 10 мл/мин), двухволновым детектором поглощения УФ и видимого диапазона (190–700 нм), инжектором с объемом петли для ввода образца от 2 до 5 мл и полупрепаративной ВЭЖХ колонкой *Cosmosil Buckyprep* 10 мм в.д. × 250 мм, содержащей в качестве стационарной фазы силикагель, модифицированный пиренилпропиловыми группами. В качестве элюентов использовали толуол и смеси толуол/гексан в соотношении 6:4 и 1:1 по объёму.

2.1.3. Масс-спектрометрия и жидкостная хроматография/масс-спектрометрия

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

Масс-хроматографический анализ образцов проводили с использованием упомянутого аналитического высокоэффективного жидкостного хроматографа с трехквадрупольным масс-спектрометром *Agilent 6410* в режиме регистрации положительных ионов.

Масс-спектры высокого разрешения ($> 40\,000$) были сняты на приборе AB Sciex TripleTOF 5600+, оснащенным источником фотоионизации (ФИАД) при следующих условиях: положительная мода, поток газа-распылителя 40 psi, поток защитного газа УФ-лампы 20 psi, поток газа-завесы 20 psi, температура нагревателя 400°C, для калибровки по массам использовалась смесь фуллеренов C₆₀ и C₇₀ и их трифторметильных производных с числом присоединенных групп от 2 до 20.

2.1.4. Спектрофотометрические и флуоресцентные исследования

Спектрофотометрические исследования проводили в диапазоне 190–1100 нм с использованием оптоволоконного спектрофотометра AvaSpec-2048 (Avantes B.V., Нидерланды), оснащенного диодно-матричным детектором. Спектрофотометр построен на основе симметричной схемы Черни-Тёрнера с фокальным расстоянием 75 мм и 2048 элементной CCD детекторной матрицы. Дифракционная решетка с плотностью 300 штрихов на 1 мм. Оптическое разрешение спектрофотометра составляло 2,4 нм (входная оптическая щель 50 мкм), соотношение сигнал/шум 200:1.

В качестве источника излучения в диапазоне 200–2500 нм был использован комбинированный дейтериевый и галогеновый источник AvaLight-DHc (Avantes B.V., Нидерланды) со стабильностью $\pm 1\%$. Для возбуждения флуоресценции использовали светодиодный источник AvaLED (Avantes B.V., Нидерланды) со светодиодом с длиной волны излучения 355 нм.

Для проведения всех измерений были использованы кварцевые кюветы (Quartz SUPRASIL, Hellma Analytics, Германия) с длиной оптического пути 1 см.

Квантовый выход флуоресценции определяли относительным способом, в качестве стандарта был выбран раствор антрацена в циклогексане ($\Phi_F = 0.36 \pm 0.02$). Для определения значения квантового выхода для каждой концентрации стандарта/аналита измеряли спектр поглощения и флуоресценции, причем поглощение при длине волны возбуждения поддерживали ниже 0.1. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Квантовые выходы флуоресценции были рассчитаны с использованием уравнения:

$$\Phi_x = \Phi_{std} \left(\frac{I_{F_x}}{I_{F_{std}}} \right) \left(\frac{1 - 10^{-A_{std}}}{1 - 10^{-A_x}} \right) \left(\frac{\eta_x^2}{\eta_{std}^2} \right)$$

Где x - обозначение образца, std обозначение стандарта, Φ – квантовый выход, I_{F_x} – интегральная интенсивность флуоресценции, A - поглощение на длине волны возбуждения, η – показатель преломления растворителя при 293.15 К для длины волны 589 нм.

2.1.5. Спектроскопия в ИК-диапазоне

Для регистрации спектров ИК был использован ИК-Фурье спектрометр *Shimadzu FTIR IRAffinity-1* со спектральным диапазоном 450–4500 см^{-1} (разрешение 2 см^{-1}), оснащенный высокочувствительным термостабилизированным детектором DLATGS, приставкой НПВО *MIRacle ATR (Pike Technologies)* с рабочей поверхностью из кристаллического ZnSe, покрытым слоем поликристаллического алмаза.

2.1.6. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Спектры ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{19}F были зарегистрированы при помощи спектрометров *Bruker Avance-400, 500* и *600*. В качестве растворителя использовали CDCl_3 и *о*-ДХБ- d_4 . В качестве внутреннего стандартов к растворам добавляли небольшое количество гексафторбензола (C_6F_6 , $\delta_{\text{F}} = -162.9$ м.д.).

2.1.7. Рентгеноструктурный анализ

Строение 1,7- $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)\text{Me}$ и 1,7- $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{CF}_3)\text{Me}$ было установлено методом рентгеноструктурного анализа. Выращивание монокристаллов проводили медленным испарением растворителя (толуола) из хроматографических фракций очищенных соединений. Набор данных для решения структур для 1,7- $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)\text{Me}$ был получен с использованием синхротронного излучения ($\lambda = 0.8266 \text{ \AA}$) на накопительном кольце BESSY (BL14.2, PSF, Берлин, Германия) при температуре 100 К с помощью гибридного пиксельного детектора Pilatus3S 2M; для 1,7- $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{CF}_3)\text{Me}$ на дифрактометре Bruker D6 Quest, оснащенный микрофокусной рентгеновской трубкой с излучением $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), при 100 К. Решение структур и уточнение в анизотропном приближении для неводородных атомов было проведено с использованием программного пакета SHELX. [82] Молекула 1,7- $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$ разупорядочена из-за статистического перекрытия энантиомеров с приблизительно равным заселением 0.504/0.496(8) одних и тех же кристаллографических позиций. Кристаллографические данные для полученных в работе соединений представлены в Таблица 7.

Таблица 7 Кристаллографические данные для исследованных в работе веществ.

Соединение	1,7-C ₆₀ (CF ₃)Me · PhMe ^[a]	1,7-C ₆₀ (CF ₂)(CF ₃)Me ^[b]
<i>M</i> , г моль ⁻¹	896.78	854.65
Формула	C ₆₉ H ₁₁ F ₃	C ₆₃ H ₃ F ₅
Размер кристалла, мм ³	0.50 × 0.25 × 0.01	0.04 × 0.04 × 0.03
Цвет	черный	темно-красный
Форма	пластинчатая	блоки
Сингония	моноклинная	моноклинная
Простр. группа	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	12.251(1)	18.144(3)
<i>b</i> , Å	10.046(1)	10.0233(16)
<i>c</i> , Å	14.524(1)	17.343(2)
<i>β</i> , °	103.47(1)	100.403(5)
<i>V</i> , Å ³	1738.3(3)	3102.1(8)
<i>Z</i>	2	4
<i>N</i> _{отраж.} / <i>N</i> _{независ.отраж.}	22542/8973	23974/6365
<i>N</i> _{отраж.} с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)/ <i>N</i> _{парам.}	6361/680	2541/614
<i>R</i> _{int}	0.088	0.177
<i>R</i> ₁ (<i>F</i>)/ <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.107/0.292	0.113/0.268
<i>CCDC</i>	2095540	2095541

[a] Синхротронное излучение, λ = 0.8266 Å, 100 К. [b] Микрофокусная рентгеновская трубка с излучением MoKα (λ = 0.71073 Å), 100 К.

3.1.7 Квантово-химические расчеты

Расчеты энтальпий образования продуктов, оптимизация переходных состояний и расчеты внутренних координат реакции выполнены в приближении метода функционала плотности с использованием TZ2P базиса и обменно-корреляционного функционала PBE [83] в программном пакете PRIRODA [84].

Обнаружение переходного состояния подтверждали анализом гессиана его полной энергии. Все локализованные переходные состояния обладают только одной мнимой частотой, и единственный путь реакции с минимальной энергией связывает реагенты и

продукты в соответствии с методом внутренних координат реакции. При моделировании алкилирования $C_{60}(CF_2)^{2-}$ и $C_{60}(CF_2)Allyl^-$ для учета влияния растворителя траектория реакции была пересчитана для фиксированной молекулярной геометрии с помощью гибридного функционала PBE0/SVP и PBE0/SVP + PCM (с диэлектрической проницаемостью растворителя бензонитрила, равной 26 [85]) с использованием ПО Firefly 8.2 [86], частично основанном на исходном коде GAMESS (США).[87]

2.1.8. Электрохимические исследования

Электрохимические исследования были проведены в специально сконструированной ячейке с рабочим объемом 200 мкл. Рабочим электродом являлся дисковый электрод диаметром 0.5 мм из платины. Вспомогательным электродом служила платиновая спираль, а электрод сравнения представлял собой серебряную проволоку, погруженную в раствор $AgNO_3$ (0.01 М в ацетонитриле), отделенную от основного отделения посредством мембраны из стекла Vycor. В качестве вспомогательного электролита был использован $(n-Bu)_4NBF_4$ (для электрохимического анализа, $\geq 99.0\%$, Fluka). Все эксперименты были проведены в растворе *о*-ДХБ. Используемый растворитель был тщательно осушен, эксперименты проводились в перчаточной камере *mBRAUN LABstar* с контролируемой аргоновой атмосферой (содержание воды и кислорода поддерживали на уровне менее 1 м.д.). Температура при проведении исследований составляла 25 ± 5 °C.

Навеску исследуемого вещества предварительно растворяли в минимальном количестве чистого *о*-ДХБ (50–200 мкл), а затем аликвоту полученного концентрированного раствора образца добавляли к раствору фонового электролита в электрохимической ячейке. Перед добавкой анализируемого вещества регистрировали фоновую вольтамперограмму. В конце каждого эксперимента в ячейку добавляли раствор ферроцена в качестве внутреннего стандарта и регистрировали вольтамперограмму, содержащую редокс-пару $Fc^{+/0}$ и редокс-пары исследуемого соединения (обычно формальный потенциал $Fc^{+/0}$ был 0.25 В отн. $Ag/AgNO_3$). В работе электрохимические потенциалы приведены относительно $Fc^{+/0}$, если не указано иное.

2.1.9. Проведение кинетического эксперимента

Для проведения кинетического эксперимента по алкилированию $C_{60}(CF_2)H_2$ и $C_{60}(CF_2)(Allyl)H$ были приготовлены их растворы с известной концентрацией ($4,7 \cdot 10^{-4}$ и $1,9 \cdot 10^{-4}$ М, соответственно) в бензонитриле. В качестве основания был использован раствор

гидроксида тетрабутиламмония в бензонитриле, который был приготовлен экстракцией бензонитрилом из водного раствора с последующим выдерживанием над твердым NaOH.

Эксперимент проводили в сухой камере с контролируемой аргонной атмосферой (содержание H_2O и O_2 менее 1 м.д.). Температура при проведении исследований составляла 25 ± 5 °C. При проведении эксперимента в кварцевую кювету спектрофотометра, содержащую 1500 мкл бензонитрила, 200 мкл раствора фуллеренового субстрата и необходимое для полного его депротонирования количество раствора основания, которое определяли экспериментально по изменению спектра в видимой и ближней ИК области.

Для алкилирования использовали следующий набор алкилгалогенидов: бензилхлорид (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), тетрахлорметан (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), 3,3-диметилаллилхлорид (Sigma-Aldrich, 95%), бензилбромид (Sigma-Aldrich, 98%), аллилбромид (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), 3,3-диметилаллилбромид (Sigma-Aldrich, 95%), *n*-гексилбромид (Sigma-Aldrich, 98%), 1,2-ди(бромметил)бензол, метилиодид (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), этилиодид (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), *n*-пропилиодид (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), изопропилиодид (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), *n*-бутилиодид (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), *трет*-бутилиодид (Sigma-Aldrich, 95%), 2-иодобутан (Sigma-Aldrich, 98%), аллилиодид (Sigma-Aldrich, 98%). Регистрацию спектра начинали при добавлении точно отмеренного объема алкилгалогенида, что во всех случаях соответствовало более чем стократному количественному избытку. Значительный избыток алкилгалогенида позволяет рассматривать изучаемый процесс как реакцию квази-первого порядка по аниону.

После прекращения регистрируемого падения интенсивности полосы поглощения, соответствующей анионам фуллеренового субстрата, образец обрабатывали трифторуксусной кислотой и производили анализ методами масс-спектрометрии МАЛДИ и, после пропускания через небольшое количество силикагеля для удаления полярных компонентов, аналитической ВЭЖХ.

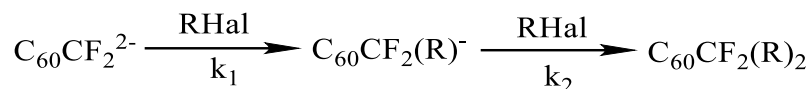
2.1.10. Математическое моделирование кинетики алкилирования $C_{60}(CF_2)^-$ и $C_{60}(CF_2)Allyl^-$

Данные, полученные из предварительного эксперимента, позволяют констатировать следующее:

- Как дианион $C_{60}(CF_2)^{2-}$, так и анион $C_{60}(CF_2)Allyl^-$ имеют поглощение почти во всей видимой и ближней ИК области спектра. Можно ожидать, что спектры поглощения других анионов вида $C_{60}(CF_2)R^-$ совпадают со спектром $C_{60}(CF_2)Allyl^-$.

- Скорости алкилирования по первой и второй стадии различаются по меньшей мере на порядок.

В условиях более чем стократного избытка алкилгалогенида по отношению к производным фуллерепа изменением концентрации алкилгалогенида можно пренебречь, а все реакции в схеме



можно считать реакциями квази-первого порядка по анионам с эффективными константами k_1^{obs} и k_2^{obs} , равными $k_1[\text{RHal}]$ и $k_2[\text{RHal}]$, соответственно.

В этом случае кинетическое уравнение для дианиона запишется следующим образом:

$$-\frac{d[\text{C}_{60}\text{CF}_2^{2-}]}{dt} = k_1^{\text{obs}} [\text{C}_{60}\text{CF}_2^{2-}] \quad (1)$$

Интегрируя уравнение (1), получим:

$$[\text{C}_{60}\text{CF}_2^{2-}] = [\text{C}_{60}\text{CF}_2^{2-}]_0 \cdot e^{-k_1^{\text{obs}} t} \quad (2)$$

Что, в предположении количественной генерации дианиона из $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2\text{H}_2$:

$$[\text{C}_{60}\text{CF}_2^{2-}] = [\text{C}_{60}\text{CF}_2\text{H}_2]_0 \cdot e^{-k_1^{\text{obs}} t} \quad (3)$$

Для моноаниона кинетическое уравнение выглядит так:

$$\frac{d[\text{C}_{60}\text{CF}_2\text{R}^-]}{dt} = k_1^{\text{obs}} [\text{C}_{60}\text{CF}_2^{2-}] - k_2^{\text{obs}} [\text{C}_{60}\text{CF}_2\text{R}^-] \quad (4)$$

Пренебрегая вторым слагаемым в связи с значительно большей скоростью первой стадии алкилирования по сравнению со второй и интегрируя уравнение (4), получим:

$$[\text{C}_{60}\text{CF}_2\text{R}^-] = [\text{C}_{60}\text{CF}_2\text{H}_2]_0 \cdot (1 - e^{-k_1^{\text{obs}} t}) \quad (5)$$

Используя зависимости концентраций дианиона и моноаниона от времени, опишем зависимость оптической плотности на произвольной длине волны в процессе протекания первой стадии алкилирования, используя закон Бугера-Ламберта-Бера. Длина оптического пути в рассматриваемом случае постоянна и равна 1 см, поэтому опустим ее в выкладках.

$$A^\lambda(t) = \varepsilon_{\text{C}_{60}\text{CF}_2^{2-}}^\lambda [\text{C}_{60}\text{CF}_2^{2-}] + \varepsilon_{\text{C}_{60}\text{CF}_2\text{R}^-}^\lambda [\text{C}_{60}\text{CF}_2\text{R}^-] \quad (6)$$

$$A^\lambda(t) = \varepsilon_{\text{C}_{60}\text{CF}_2^{2-}}^\lambda [\text{C}_{60}\text{CF}_2\text{H}_2]_0 \cdot e^{-k_1^{\text{obs}} t} + \varepsilon_{\text{C}_{60}\text{CF}_2\text{R}^-}^\lambda [\text{C}_{60}\text{CF}_2\text{H}_2]_0 \cdot (1 - e^{-k_1^{\text{obs}} t}) \quad (7)$$

$$A^\lambda(t) = (\varepsilon_{\text{C}_{60}\text{CF}_2^{2-}}^\lambda - \varepsilon_{\text{C}_{60}\text{CF}_2\text{R}^-}^\lambda) [\text{C}_{60}\text{CF}_2\text{H}_2]_0 \cdot e^{-k_1^{\text{obs}} t} + \varepsilon_{\text{C}_{60}\text{CF}_2\text{R}^-}^\lambda [\text{C}_{60}\text{CF}_2\text{H}_2]_0 \quad (8)$$

Таким образом, оптическая плотность на каждой длине волны в течение первой стадии алкилирования описывается уравнением вида:

$$A^\lambda(t) = A_1 \cdot e^{-kt} + b \quad (9)$$

Где

$$A_1 = (\varepsilon_{C_{60}CF_2}^\lambda - \varepsilon_{C_{60}CF_2R}^\lambda)[C_{60}CF_2H_2]_0, \\ b = \varepsilon_{C_{60}CF_2R}^\lambda [C_{60}CF_2H_2]_0, k = k_1^{obs} = k_1[RHal]$$

Аналогичным образом можно описать и вторую стадию алкилирования, если в качестве исходного соединения брать $C_{60}(CF_2)Allyl^-$, генерируемый из $C_{60}(CF_2)AllylH$. Тогда для этой стадии оптическая плотность будет описываться так:

$$A^\lambda(t) = (\varepsilon_{C_{60}CF_2(Allyl)}^\lambda - \varepsilon_{C_{60}CF_2AllylR}^\lambda)[C_{60}CF_2(Allyl)H]_0 \cdot e^{-k_2^{obs}t} + \varepsilon_{C_{60}CF_2AllylR}^\lambda [C_{60}CF_2(Allyl)H]_0$$

Что при пренебрежимо малом поглощении конечного продукта на интересующей длине волны можно упростить:

$$A^\lambda(t) = \varepsilon_{C_{60}CF_2(Allyl)}^\lambda [C_{60}CF_2(Allyl)H]_0 \cdot e^{-k_2^{obs}t} \quad (10)$$

То есть, к уравнению вида

$$A^\lambda(t) = A_2 \cdot e^{-kt} \quad (11)$$

Где

$$A_2 = \varepsilon_{C_{60}CF_2(Allyl)}^\lambda [C_{60}CF_2(Allyl)H]_0, k = k_2^{obs} = k_2[RHal]$$

Исходя из всего вышеизложенного, для проверки модели выделим следующие аспекты. По первой стадии алкилирования:

- Хорошая ($R^2 \geq 0,98$) аппроксимация зависимости оптической плотности от времени уравнением вида $A^\lambda(t) = A_1 \cdot e^{-kt} + b$.
- Линейная зависимость эффективной (кажущейся) константы скорости k от концентрации алкилгалогенида.
- Линейная зависимость b от исходной концентрации $C_{60}(CF_2)H_2$.

По второй стадии алкилирования:

- Хорошая ($R^2 \geq 0,98$) аппроксимация зависимости оптической плотности от времени уравнением вида $A^\lambda(t) = A_2 \cdot e^{-kt}$
- Линейная зависимость эффективной константы скорости k от концентрации алкилгалогенида.

2.2. Синтетические методики

2.2.1. Синтез трифторацетатов щелочных металлов

К безводной трифторуксусной кислоте добавляли водный раствор карбоната щелочного металла (50 мл, 10 ммоль Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , от Cs_2CO_3) и оставляли перемешиваться в течение 30 минут при комнатной температуре. Далее растворитель был

удален с помощью роторного испарителя при температуре 60°C и давлении 40 мбар. Полученные твердые образцы были дополнительно осушены с использованием лиофильной сушки *Christ Alpha 1-2 LD* в течение 12 часов. Выход продуктов составил около 60–70% (основные потери связаны с неполнотой сбора продукта из реакционных колб), ИК спектры полученных трифторацетатов щелочных металлов хорошо совпадают с литературными данными. [88–90]

CF₃COOLi порошок белого цвета, выход 1.6 г (67%). ИК (НПВО, ν , см⁻¹) 1663, 1472, 1198, 1141, 859, 802, 729.

CF₃COONa порошок белого цвета, выход 1.8 г (66%). ИК (НПВО, ν , см⁻¹): 1717, 1669, 1448, 1182, 1140, 840, 801, 725.

CF₃COOK порошок белого цвета, выход 2.2 г (72%). ИК (НПВО, ν , см⁻¹): 1709, 1653, 1436, 1172, 1133, 837, 805, 722.

CF₃COOCs порошок белого цвета, выход 4.2 г (84%). ИК (НПВО, ν , см⁻¹): 1689, 1665, 1425, 1417, 1199, 1158, 1108, 828, 799, 719.

2.2.2. Синтез трифторметилфуллерена C₆₀(CF₃)H

Фуллерен C₆₀ (40 мг, 0.056 ммоль) растворяли в 20 мл смеси *орто*-дихлорбензола/бензонитрила в соотношении 8:2 по объему и помещали в трехгорлую колбу, установленную в снабженную нагревателем магнитную мешалку. Затем добавляли 20 мкл катализатора межфазного переноса (18-краун-6 для солей цезия и калия, 15-краун-5 для соли натрия, или 12-краун-4 для соли лития) и 15-кратный избыток трифторацетата щелочного металла CF₃COOM (0.84 ммоль). Для удаления из реакционной смеси кислорода воздуха раствор продували аргоном в течение 15 минут перед нагреванием до кипения растворителей с обратным холодильником (~180°C). В течение 2 минут после достижения температуры кипения реакционная смесь, содержащая соли калия и цезия, становилась черного цвета (темно-зеленой при разбавлении). После достижения температуры кипения реакционную смесь продолжали кипятить в течение 6 минут в случае калиевой и цезиевой солей, 20 минут в случае натриевой соли и 60 минут для литиевой соли, затем давали остыть до комнатной температуры и добавляли 500 мкл трифторуксусной кислоты. Полученный продукт фильтровали через колонку с силикагелем для удаления неорганического остатка и упаривали в вакууме досуха. Продукт коричневого цвета был выделен методом полупрепаративной ВЭЖХ (Cosmosil Buckyprep 10×250 мм, толуол) с 30% выходом изолированного продукта для синтеза с CF₃COOCs.

C₆₀(CF₃)H, 1-трифторметил-1,9-дигидро(C₆₀-I_h)фуллерен. Выход изолированного продукта 30% (52% ВЭЖХ выход, 92% выход относительно конвертированного фуллерена

C₆₀. ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyrep* 4.6×250 мм, толуол, 1 мл мин⁻¹): $t_R = 7.0$ мин. Спектр поглощения (толуол, $\lambda_{\max}$, нм): 326, 432, 694. Цвет в толуольном растворе: коричневый. Масс-спектр высокого разрешения (ФИАД, режим регистрации положительных ионов), m/z рассчитано для [C₆₁F₃H]⁺: 790.0025, найдено: 790.0029. Спектр ЯМР ¹H (600.3 МГц, CDCl₃, 25°C, ТМС): 6.88 (1H, s, HC_{карк}). Спектр ЯМР ¹⁹F (564.7 МГц, CDCl₃, 25°C, C₆F₆, $\delta_F = -162.90$): -72.32 (3F, s, F₃C). Спектр ЯМР ¹³C (150.9 МГц, CDCl₃, 25°C, ТМС): 54.66 (q , ³JCF = 2.2 Гц, HC_{карк}), 67.73 (q , ²JCF = 28.7 Гц, F₃CC_{карк}), 127.82 (q , ¹JCF = 280.6 Гц, F₃C), {135.77, 137.94, 139.96, 140.78, 141.10, 141.85, 142.22, 142.25, 142.31, 142.76, 142.86, 143.25, 144.35, 144.78, 145.25, 145.45, 145.73, 146.23, 146.33, 146.42, 146.51, 146.63, 146.75, 147.02, 150.79} (25 сигналов, sp^2 -C_{карк}).

Таблица 8 Продукты термоллиза трифторацетатов щелочных металлов с C₆₀ в присутствии катализатора межфазного переноса. (КМП: 18-краун-6 (18CR6), 15-краун-5 (15CR5) или 12-краун-4 (12CR4)).

Соль	Время реакции, мин	КМП	Конверсия C ₆₀ , %	Выход, %	
				C ₆₀ (CF ₃)H	C ₆₀ (CF ₂)
CF ₃ COOLi	60	18CR6	12	<0.5	3
		12CR4	7	<0.1	0.5
CF ₃ COONa	20	18CR6	22	16	4
		15CR5	19	11	8
CF ₃ COOK	6	18CR6	60	35	<0.3
CF ₃ COOCs	6	18CR6	56	52	<0.3

2.2.3. Синтез соединений состава C₆₀(CF₂)(CF₃)X, где X = H, CH₃

Фуллерен C₆₀ (40 мг, 0.056 ммоль) растворяли в 20 мл смеси *орто*-дихлорбензола/бензонитрила в соотношении 8:2 по объему и помещали в трехгорлую колбу, установленную в снабженную нагревателем магнитную мешалку. Затем добавляли 20 мкл катализатора межфазного переноса (18-краун-6) и 15-кратный избыток трифторацетата цезия CF₃COOCs (0.84 ммоль). Для удаления из реакционной смеси кислорода воздуха раствор продували аргоном в течение 15 минут перед нагреванием до кипения растворителей с обратным холодильником (~180°C). После достижения температуры кипения реакционную смесь продолжали кипятить в течение 30 минут, затем

давали остыть до комнатной температуры. Для получения гидридов $C_{60}(CF_2)(CF_3)H$ в полученный раствор добавляли 500 мкл трифторуксусной кислоты. Для получения алкильных производных $C_{60}(CF_2)(CF_3)Me$ вместо трифторуксусной кислоты добавляли 500 мкл различных метилиодида и оставляли на ночь перемешиваться в инертной атмосфере. Полученную реакционную смесь фильтровали через колонку с силикагелем для удаления неорганического остатка и подготовки к дальнейшей очистке. Из смеси изомеров продукты были выделены при помощи ВЭЖХ (Cosmosil Buckyprep 10×250 мм, толуол).

$C_{60}(CF_2)(CF_3)H$ (изомер I), 7-трифторметил-1а,1а-дифторо-1Н,7Н,1аН-1(9)а-гомо($C_{60}-I_h$)[5,6]фуллерен. Выход изолированного продукта 14% (26% ВЭЖХ выход). ВЭЖХ (Cosmosil Buckyprep 4.6×250 мм, толуол, 1 мл мин⁻¹): t_R = 8.1 мин. Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , nm): 286, 332, 442, 700. Цвет в толуольном растворе: коричневый. Масс-спектр высокого разрешения (ФИАД, режим регистрации положительных ионов), m/z рассчитано для $[C_{62}F_5H]^+$: 839.9993, найдено: 839.9998. Спектр ЯМР ^1H (600.3 МГц, $CDCl_3$, 25°C, ТМС): 6.76 (1H, *dd*, $^3J_{HF}$ = 6.1, 3.5 Гц, $HC_{карк}$). Спектр ЯМР ^{19}F (470.59 МГц, $CDCl_3$, 25°C, C_6F_6 , δ_F = -162.90): -67.67 (3F, *d*, J_{FF} = 48.1 Гц, CF_3), -88.44 (1F, *ddq*, $^2J_{FF}$ = 264.7 Гц, J_{FF} = 48.6 Гц, $^3J_{HF}$ = 6.1 Гц, CF_2), -94.02 (1F, *dd*, $^2J_{FF}$ = 264.7 Гц, $^3J_{HF}$ = 3.1 Гц, CF_2). Спектр ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, $CDCl_3$, 25°C, ТМС): 57.98 (*t*, $^2J_{CF}$ = 31.9 Гц, $CHCF_2$), 116.38 (*dd*, $^1J_{CF}$ = 233.3, 240.0 Гц, CF_2), 143.66 (*dd*, $^2J_{CF}$ = 27.9, 33.6 Гц, CCF_2), 146.48 (*dd*, $^3J_{CF}$ = 6.6, 2.2 Гц, $CC(H)CF_2$), 148.60 (*d*, $^3J_{CF}$ = 9.9 Гц, $CCNCF_2$), {125.29, 128.22, 129.03, 136.01, 136.96, 137.25, 137.92, 138.35, 138.67, 139.05, 139.13, 141.47, 141.58, 141.61, 141.67, 142.61, 142.65, 142.90, 142.93, 143.10, 143.20, 143.22, 143.84, 143.91, 144.01, 144.21, 144.84, 144.99, 145.11, 145.23, 145.49, 145.56, 145.67, 145.83, 145.92, 146.07, 146.28, 146.37, 147.25, 147.74, 147.83, 147.95, 148.74, 148.97, 149.11} (остальные $sp^2-C_{карк}$). Корреляционный спектр $^1H-^{13}C$ НМВС (600.13, 150.9 МГц, $CDCl_3$, 25°C, ТМС, сигналы ^{13}C , которые не видны в 1D ЯМР): 64.46 (*q*, $^2J_{CF}$ = 33 Гц, CCF_3), 123.8 (*q*, $^1J_{CF}$ = 300 Гц, CF_3), 133.6.

$C_{60}(CF_2)(CF_3)H$ (изомер II), 1-трифторметил-3',3'-дифторо-1Н,3'Н.9Н-циклопропа[7,8]-($C_{60}-I_h$)[5,6]фуллерен. Выход изолированного продукта 12% (22% ВЭЖХ выход). ВЭЖХ (Cosmosil Buckyprep 4.6×250 мм, толуол, 1 мл мин⁻¹): t_R = 7.6 мин. Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , nm): 688, 430, 328. Цвет в толуольном растворе: коричневый. Масс-спектр высокого разрешения (ФИАД, режим регистрации положительных ионов), m/z рассчитано для $[C_{62}F_5H]^+$: 839.9993, найдено: 839.9996. Спектр ЯМР ^1H (600.3 МГц, $CDCl_3$, 25°C, ТМС): 6.07 (1H, *s*, $HC_{карк}$). Спектр ЯМР ^{19}F (470.59 МГц, $CDCl_3$, 25°C, C_6F_6 , δ_F = -162.90): -70.65 (3F, *d*, J_{FF} = 34.2 Гц, CF_3), -123.26 (1F, *d*, $^2J_{FF}$ = 160 Гц, CF_2), -136.45 (1F, *dq*, $^2J_{FF}$ = 160 Гц, J_{FF} = 34.2 Гц, CF_2)

C₆₀(CF₂)(CF₃)H (изомер III), 7-трифторметил-1a,1a-дифторо-7aH-1(2)a-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен. Выход изолированного продукта 10% (19% ВЭЖХ выход). ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyprep* 4.6×250 мм, толуол, 1 мл мин⁻¹): *t_R* = 7.2 мин. Спектр поглощения (толуол, λ_{max}, nm): 705, 454, 326. Цвет в толуольном растворе: коричневый. Масс-спектр высокого разрешения (ФИАД, режим регистрации положительных ионов), *m/z* рассчитано для [C₆₂F₅H]⁺: 839.9993, найдено: 839.9994. Спектр ЯМР ¹H (600.3 МГц, CDCl₃, 25°C, TMS): 6.04 (1H, *dd*, ³*J*_{HF} = 2.8, 7.2 Гц, HCCF₂). Спектр ЯМР ¹⁹F (470.59 МГц, CDCl₃, 25°C, C₆F₆, δ_F = -162.90): -69.62 (3F, *s*, CF₃), -93.90 (1F, *dd*, ²*J*_{FF} = 249.5 Гц, ³*J*_{HF} = 7.3 Гц, CF₂), -102.24 (1F, *dd*, ²*J*_{FF} = 249.5 Гц, ³*J*_{HF} = 3.2 Гц, CF₂)

C₆₀(CF₃)Me, 1-трифторметил-7-метил-1H,7H-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен. Выход изолированного продукта 25% (40% ВЭЖХ выход). ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyprep* 4.6×250 мм, толуол, 1 мл мин⁻¹): *t_R* = 6.3 мин. Спектр поглощения (толуол, λ_{max}, nm): 695, 450, 330. Масс-спектр высокого разрешения (ФИАД, режим регистрации положительных ионов), *m/z* рассчитано для [C₆₂F₃H₃]⁺: 804.0181, найдено: 804.0183. Спектр ЯМР ¹H (600.3 МГц, *o*-ДХБ-d₄, 25°C, *o*-ДХБ): 4.47 (3H, *s*, CH₃). Спектр ЯМР ¹⁹F (564.7 МГц, *o*-ДХБ-d₄, 25°C, C₆F₆): -71.22 (3F, *s*, CF₃). Спектр ЯМР ¹³C (150.9 МГц, *o*-ДХБ-d₄, 25°C, TMS): 28.34 (*s*, CH₃), 54.89 (*s*, C(CH₃)), 124.58 (*q*, ¹*J*_{CF} = 280.6 Гц, CF₃), 142.55 (*q*, ³*J*_{CF} = 3.3 Гц, CC(CF₃)), 145.57 (*q*, ³*J*_{CF} = 3.3 Гц, CC(CF₃)), 147.18 (*q*, ³*J*_{CF} = 3.3 Гц, CC(CF₃)), 151.37 (*s*, CC(CH₃)), 153.80 (*s*, CC(CH₃)), 157.90 (*s*, CC(CH₃)), {135.97, 136.08, 137.23, 137.58, 139.69, 139.86, 141.19, 141.63, 141.85, 141.96, 142.06, 142.2, 142.39, 142.85, 142.98, 143.05, 143.23, 143.37, 143.54, 143.6, 143.74, 143.93, 143.97, 144.0, 144.13, 144.15, 144.28, 144.3, 144.44, 144.66, 144.75, 145.45, 146.29, 146.72, 146.74, 146.82, 146.92, 147.06, 147.3, 147.6, 148.42, 148.86, 149.05} (остальные *sp*²-C_{карк}).

C₆₀(CF₂)(CF₃)CH₃ (изомер I), 1-метил-7-трифторметил-1a,71-дифторо-1H,7H,1aH-1(9)a-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен. Выход изолированного продукта 13% (22% ВЭЖХ выход). ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyprep* 4.6×250 мм, толуол, 1 мл мин⁻¹): *t_R* = 6.5 мин. Спектр поглощения (толуол, λ_{max}, nm): 328, 444, 700. Цвет в толуольном растворе: коричневый. Вкус: сладкий. Масс-спектр высокого разрешения (ФИАД, режим регистрации положительных ионов), *m/z* рассчитано для [C₆₃F₅H₃]⁺: 854.0149, найдено: 854.0153. Спектр ЯМР ¹H (600.3 МГц, *o*-ДХБ-d₄, 25°C, *o*-ДХБ): 2.78 (1H, *s*, CH₃). Спектр ЯМР ¹⁹F (564.7 МГц, *o*-ДХБ-d₄, 25°C, C₆F₆): -67.48 (3F, *d*, *J*_{FF} = 48.6 Гц, CF₃), -92.51 (1F, *dq*, ²*J*_{FF} = 264.0 Гц, *J*_{FF} = 48.6 Гц, CF₂), -98.64 (1F, *d*, ²*J*_{FF} = 264.0 Гц, CF₂). Спектр ЯМР ¹³C (150.9 МГц, *o*-ДХБ-d₄, 25°C, TMS): 30.58 (*s*, CH₃), 61.70 (*t*, ²*J*_{CF} = 29.2 Гц, C(CH₃)CF₂), 64.46 (*q*, ²*J*_{CF} = 33.0 Гц, CCF₃), 117.33 (*dd*, ¹*J*_{CF} = 243.0, 234.7 Гц, CF₂), 123.97 (*qd*, ¹*J*_{CF} = 282.8, *J*_{CF} =

2.2 Гц, CF₃), 137.19 (*d*, ³J_{CF} = 3.3 Гц, CCCC₂), 142.90 (*dd*, ²J_{CF} = 27.5, 34.1 Гц, CCF₂), 147.06 (*q*, ³J_{CF} = 2.2 Гц, CCCC₃), 152.03 (*d*, ³J_{CF} = 7.7 Гц, CC(CH₃)CF₂), 153.64 (*d*, ³J_{CF} = 6.6 Гц, CC(CH₃)CF₂), {134.14, 135.06, 135.24, 136.00, 137.86, 138.18, 138.42, 138.79, 139.01, 141.16, 141.19, 141.21, 141.35, 141.37, 141.53, 142.17, 142.33, 142.60, 142.76, 142.7, 143.22, 143.43, 143.45, 143.59, 143.67, 143.71, 143.83, 144.48, 144.53, 144.56, 144.57, 144.95, 144.97, 145.45, 145.50, 145.61, 145.64, 145.71, 145.93, 146.20, 146.21, 146.23, 146.39, 146.41, 146.95, 147.49, 147.55, 147.68, 148.38, 148.70} (остальные *sp*²-C_{карк}).

C₆₀(CF₂)(CF₃)CH₃ (изомер II), 7-трифторметил-24-метил-1а,1а-дифторо-7Н,24Н,1аН-7(2)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен. Выход изолированного продукта 2% (5% ВЭЖХ выход). ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyprep* 4.6×250 мм, толуол, 1 мл мин⁻¹): *t_R* = 7.0 мин. Спектр поглощения (толуол, λ_{max}, nm): 680, 455, 337. Цвет в толуольном растворе: коричневый. Масс-спектр высокого разрешения (ФИАД, режим регистрации положительных ионов), *m/z* рассчитано для [C₆₃F₅H₃]⁺: 854.0149, найдено: 854.0150. Спектр ЯМР ¹⁹F (564.7 МГц, CDCl₃, 25°C, C₆F₆): -70.92 (3F, *s*, CF₃), -105.19 (1F, *d*, ²J_{FF} = 223.1 Гц, CF₂), -110.77 (1F, *d*, ²J_{FF} = 223.1 Гц, CF₂).

2.2.4. Реакция C₆₀(CF₂) с трифторацетатом цезия

Эксперимент проводили аналогично описанному в данной работе трифторметилированию фуллерена C₆₀. Навеску C₆₀(CF₂) (6 мг, 0.0078 ммоль) растворяли в 10 мл смеси *орто*-дихлорбензола/бензонитрила в соотношении 8:2 по объему и помещали в трехгорловую колбу, установленную в снабженную нагревателем магнитную мешалку. Далее прибавляли 20 мкл катализатора межфазного переноса (18-краун-6) и 10-кратный избыток трифторацетата цезия CF₃COOCs (20 мг, 0.0813 ммоль) и кипятили раствор с обратным холодильником в течение 15 минут. Динамику реакции контролировали с помощью ВЭЖХ-МС.

2.2.5. Реакция аниона C₆₀(CF₃)⁻ с дифторхлорацетатом натрия

Эксперимент проводили на основе описанной в литературе методики дифторметилирования фуллеренов с использованием дифторхлорацетата натрия. [91] Для получения аниона C₆₀(CF₃)⁻ навеску C₆₀(CF₃)H (3 мг, 0.0038 ммоль) растворяли в 3 мл смеси *орто*-дихлорбензола/бензонитрила в соотношении 8:2 по объему, продували аргоном в течение 10 минут и добавляли 200 мкл основания (*трет*-бутилат калия в ТГФ), цвет раствора изменялся со светло-коричневого на темно-зеленый. Затем прибавляли 20 мкл катализатора межфазного переноса (15-краун-5) и 5-кратный избыток

дифторхлорацетата натрия $\text{CF}_2\text{ClCOONa}$ (3 мг, 0.0197 ммоль) и кипятили раствор с обратным холодильником в течение 30 минут. Динамику реакции контролировали с помощью ВЭЖХ-МС, все пробы подкисляли избытком CF_3COOH . Конечный раствор был подкислен избытком CF_3COOH и для удаления неорганических примесей нанесен на колонку силикагеля и промыт 10 мл толуола. Далее растворитель был упарен на роторном испарителе досуха, а сухой остаток перерастворен в толуоле и подвергнут хроматографической очистке (Cosmosil Buckyprep 10x250 мм., толуол, 4.6 мл/мин).

$\text{C}_{60}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2\text{H})$ (изомер IV), 1-трифторметил-7-дифторметил-1H,7H-($\text{C}_{60}\text{-I}_h$)[5,6]фуллерен. Выход изолированного продукта 5% (11% ВЭЖХ выход). ВЭЖХ (Cosmosil Buckyprep 4.6x250 мм, толуол, 1 мл мин⁻¹): $t_R = 7.0$ мин. Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , nm): 692, 448, 328. Цвет в толуольном растворе: коричневый. Масс-спектр высокого разрешения (ФИАД, режим регистрации положительных ионов), m/z рассчитано для $[\text{C}_{62}\text{F}_5\text{H}]^+$: 839.9993, найдено: 839.9993. Спектр ЯМР ^{19}F (470.59 МГц, CDCl_3 , 25°C, C_6F_6 , $\delta_F = -162.90$): -71.24 (3F, t, $J_{\text{FF}} = 4.6$ Гц, CF_3), -118.10 ((1F, ddq, $^2J_{\text{FF}} = 279.4$ Гц, $^1J_{\text{HF}} = 56.0$ Гц, $J_{\text{FF}} = 4.6$ Гц, CF_2), -119.75 (1F, ddq, $^2J_{\text{FF}} = 279.4$ Гц, $^1J_{\text{HF}} = 56.0$ Гц, $J_{\text{FF}} = 4.6$ Гц, CF_2).

2.2.6. Гидрирование $C_s-C_{70}(CF_3)_8$

Навеску $C_{70}(CF_3)_8$ (10 мг, синтезирован и выделен ВЭЖХ согласно [56]) полностью растворили в толуоле. Для удаления кислорода воздуха из реакционной смеси приготовленный раствор (1,5 мг/мл) продували аргоном в течение 5–10 минут. Затем в токе аргона разом вносили свежеприготовленную цинк-медную пару (~480 мг Zn) в виде суспензии в 1–2 мл дистиллированной воды и оставляли перемешиваться при температуре 50°C. Протекание реакции контролировали методом аналитической ВЭЖХ, отбирая пробы через каждые 5–10 мин. После окончания реакции, полученная смесь была разделена на фракции с помощью ВЭЖХ (колонка *Cosmosil Buckyprep* 10 в.д. мм × 25 см, 4.6 мл·мин⁻¹), в качестве элюента был использован толуол. В результате была выделена фракция $C_{70}(CF_3)_8H_2$, который был идентифицирован на основе совпадения его спектральных данных с известными в литературе [56].

$C_{70}(CF_3)_8H_2$: t_R , мин 4.2. Спектр поглощения (λ_{max} , нм): 414, 458, 482. Спектр флуоресценции ($\lambda_{возб}$ =355 нм, нм): 462, 493. Квантовый выход $\Phi_F=2.0\pm0.2\%$. ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 5.61 (2H, s, C(каркас)-H). ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): -61.49 (6F, m , CF_3), -61.72 (6F, m , CF_3), -62.03 (6F, m , CF_3), -66.31 (6F, q , $J_{FF}=15.85$, CF_3).

2.2.7. Моноалкилирование $C_s-C_{70}(CF_3)_8$

Реакцию проводили в спектрофотометрической кювете в инертной атмосфере, регистрируя спектр поглощения для контроля хода реакции. К раствору $C_s-C_{70}(CF_3)_8H_2$ в бензонитриле в атмосфере аргона добавили насыщенный раствор основания *трет*-бутилата калия в объеме 5 мкл. При этом наблюдалась мгновенная смена окраски с желтой на рыжую, а в спектре поглощения появлялись интенсивные полосы поглощения в красной и ближней ИК областях. Затем полученный раствор обработали 100-кратным количественным избытком алкилгалогенида (CH_3I , C_3H_5Br или $C_6H_5CH_2Br$), что сопровождалось быстрым изменением окраски на темно-зелёную. Реакционные смеси при достижении темно-зеленой окраски и стабильного спектра поглощения были погашены трифторметилуксусной кислотой. Полученные растворы были пропущены через небольшое количество силикагеля. Основные продукты реакций – $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$, $C_{70}(CF_3)_8(C_3H_5)H$, $C_{70}(CF_3)_8(CH_2C_6H_5)H$ – были выделены методом ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyprep* 10 мм в.д. × 25 см, толуол).

$C_{70}(CF_3)_8(C_3H_5)H$: t_R 3.6 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 в.д. мм × 25 см, толуол, 1 мл/мин). Спектр поглощения (λ_{max} , нм): 393, 416, 456. Цвет в толуольном растворе: коричневый. Спектр флуоресценции ($\lambda_{возб}$ =355 нм, нм): 465, 496. Квантовый выход:

$\Phi_F=2.0\pm0.2\%$. Масс-спектр высокого разрешения (ФИАД, отрицательная мода): рассчитано для $[C_{81}F_{24}H_6]^-$: 1434.0092, обнаружено: 1434.0086. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 3.51 (2H, dq , $^2J_{HH}=76.7$, $J_{HH}=14.0$, $^3J_{HH}=7.2$, $CH_2=CH-CH_2-C$ (каркас)), 5.20 (1H, s , $H-C$ (каркас)), 5.56 (1H, dd , $^3J_{HH}=10.1$, $^2J_{HH}=1.5$, $CH_2=CH-CH_2-C$ (каркас)), 5.63 (1H, dd , $^3J_{HH}=16.9$, $^2J_{HH}=1.5$, $CH_2=CH-CH_2-C$ (каркас)), 6.35 (1H, m , $^3J_{HH}=16.9$, $^3J_{HH}=10.1$, $^3J_{HH}=7.2$, $CH_2=CH-CH_2-C$ (каркас)). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): -61.20 (3F, m , CF_3), -61.45 (3F, m , CF_3), -61.65 (6F, m , CF_3), -61.92 (6F, m , CF_3), -63.77 (3F, q , $J_{FF}=15.50$, CF_3), -66.18 (3F, q , $J_{FF}=16.08$, CF_3).

$C_{70}(CF_3)_8(CH_2C_6H_5)H$: t_R 3.4 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 в.д. мм× 25 см, толуол, 1 мл/мин). Спектр поглощения (λ_{max} , нм): 494, 416, 458. Цвет в толуольном растворе: коричневый. Спектр флуоресценции ($\lambda_{возб}=355$ нм, нм): 462, 493. $\Phi_F=2.0\pm0.2\%$. Масс-спектр высокого разрешения (ФИАД, отрицательная мода): рассчитано для $[C_{85}F_{24}H_8]^-$: 1484.0248, обнаружено: 1484.0249. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 7.50 (2H, d , $J=6.97$, H_{Ar}), 7.46 (2H, m , $J=7.34$, H_{Ar}), 7.40 (1H, m , $J=6.97$, H_{Ar}), 5.38 (1H, s , HC (каркас)), 4.21 (1H, s , $^2J_{HH}=13.94$, $Ph-CH_2$), 3.91 (1H, d , $^2J_{HH}=13.75$, $Ph-CH_2$).

$C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$: t_R 4.55 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 в.д. мм× 25 см, толуол, 1 мл/мин). Спектр поглощения (λ_{max} , нм): 394, 416, 458. Цвет в толуольном растворе: коричневый. Спектр флуоресценции ($\lambda_{возб}=355$ нм, нм): 462, 493. $\Phi_F=2.0\pm0.2$. Масс-спектр высокого разрешения (ФИАД, отрицательная мода): рассчитано для $[C_{79}F_{24}H_4]^-$: 1407.9935, обнаружено: 1407.9925.

2.2.8. Синтез диалкилпроизводных $C_s-C_{70}(CF_3)_8$

Реакцию проводили в спектрофотометрической кювете в инертной атмосфере, регистрируя спектр поглощения для контроля хода реакции. К раствору $C_{70}(CF_3)_8H_2$ в бензонитриле в атмосфере аргона добавили насыщенный раствор основания *трет*-бутилата калия в объеме 5 мкл. Затем полученный раствор обработали 100-кратным избытком алкилгалогенида (CH_3I , C_3H_5Br или $C_6H_5CH_2Br$) и оставили на 1 час, в течение которых наблюдалось исчезновение полос поглощения в области от 550 до 1000 нм, что сопровождалось изменением окраски с темно-зеленого на желтый. Полученные растворы были подкислены избытком CF_3COOH и пропущены через небольшое количество силикагеля. Среди основных продуктов реакции методом ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyprep* 10 мм в.д. × 25 см, толуол) были выделены $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)_2$ (2 изомера), $C_{70}(CF_3)_8(C_3H_5)_2$ и $C_{70}(CF_3)_8(CH_2C_6H_5)H$.

$C_{70}(CF_3)_8(C_3H_5)_2$: t_R 3.3 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 в.д. мм× 25 см, толуол, 1 мл/мин). Спектр поглощения (λ_{max} , нм): 368, 392, 452, 480, 514. Цвет в толуольном растворе:

коричневый. Спектр флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}}=355$ нм, нм): 525, 566. Квантовый выход: $\Phi_F=19\pm1\%$ Масс-спектр высокого разрешения (ФИАД, отрицательная мода): рассчитано для $[\text{C}_{84}\text{F}_{24}\text{H}_{10}]^-$: 1474.0405, обнаружено: 1474.0412.

$\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$: t_R 3.2 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 в.д. мм× 25 см, толуол, 1 мл/мин). Спектр поглощения (λ_{max} , нм): 372, 394, 453, 482, 516. Цвет в толуольном растворе: коричневый. Спектр флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}}=355$ нм, нм): 526, 567. Квантовый выход: $\Phi_F=19\pm1\%$. Масс-спектр высокого разрешения (ФИАД, отрицательная мода): рассчитано для $[\text{C}_{92}\text{F}_{24}\text{H}_{12}]^-$: 1574.0718, обнаружено: 1574.0730. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 3.91 (1H, d , $^2J_{\text{HH}} = 12.8$, Ph-**CH₂**), 4.01 (1H, d , $^2J_{\text{HH}} = 12.8$, Ph-**CH₂**), 4.03 (2H, s , **CH₂**), 7.57 (4H, d , $J=7.3$, *орто*-H), 7.51 – 7.43 (6H, m , **H_{Ar}**). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): -61.51 (3F, m , CF₃), -61.80 (6F, m , CF₃), 61.12 (6F, m , CF₃), -63.74 (3F, m , CF₃), -64.57 (3F, q , $J_{\text{FF}}=15.8$, CF₃), -68.85 (3F, q , $J_{\text{FF}}=15.5$, CF₃).

$\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_3)_2$ (*пара*-аддукт): t_R 3.7 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 в.д. мм× 25 см, толуол, 1 мл/мин). Спектр поглощения (λ_{max} , нм): 372, 394, 453, 482, 516. Цвет в толуольном растворе: коричневый. Спектр флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}}=355$ нм, нм): 525, 566. $\Phi_F=19\pm1\%$ Масс-спектр высокого разрешения (ФИАД, отрицательная мода): рассчитано для $[\text{C}_{80}\text{F}_{24}\text{H}_6]^-$: 1422.0092, обнаружено: 1422.0097.

$\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_3)_2$ (*орто*-аддукт): t_R 4.47 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 в.д. мм× 25 см, толуол, 1 мл/мин). Спектр поглощения (λ_{max} , нм): 392, 416, 458. Цвет в толуольном растворе: коричневый. Спектр флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}}=355$ нм, нм): 462, 493. $\Phi_F=2.0\pm0.2\%$ МС МАЛДИ МСРВ (ФИАД, отрицательная мода): рассчитано для $[\text{C}_{80}\text{F}_{24}\text{H}_6]^-$: 1422.0092, обнаружено: 1422.0094.

2.2.9. Синтез дифторметиленовых производных C_{60}

Синтез $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_n$, $n = 1-3$, проводили аналогично работе [9], выбрав в качестве источника дифторкарбена дифторхлорацетат натрия. К раствору фуллерена C_{60} (150 мг) в *о*-ДХБ (150 мл) добавляли обезвоженный дифторхлорацетат натрия (соотношение $\text{C}_{60}:\text{CF}_2\text{ClCOONa} = 1:5$) и небольшое количество катализатора межфазного переноса (18-краун-6) и кипятили с обратным холодильником (180 °С) в течении 1,5–2 часов. Изменение состава смеси в ходе реакции контролировали методом ВЭЖХ. Реакцию останавливали при значительной конверсии C_{60} . По завершении кипячения реакционную смесь фильтровали от неорганического осадка (NaCl и непрореагировавший $\text{CF}_2\text{ClCOONa}$), и упаривали в вакууме досуха. Полученный остаток дополнительно очищали флеш-хроматографией (элюент – толуол, сорбент – силикагель). Фракция, обогащенная *цис*-2- $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2$

(содержание основного компонента 70%), была выделена методом ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyprep* 10 мм в.д. × 25 см, толуол).

C₆₀CF₂, 1a,1a-дифторо-1aH-1(9)a-гомо(C₆₀-I_h)фуллерен Выход: 45%, *t_R* 8,6 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). Спектр поглощения (толуол, λ_{max}, нм): 335.

цис-2-C₆₀(CF₂)₂, 1a,1a,3',3'-тетрафторо-1aH,3'H-циклопропа[3,15]-1(9)a-гомо(C₆₀-I_h)фуллерен Выход: 3%, *t_R* 7,5 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). Спектр поглощения (толуол, λ_{max}, нм): 328, 430, 488 (широкая полоса).

2.2.10. Приготовление цинк-медной пары

Для проведения гидрирования дифторметиленовых производных фуллерена C₆₀ использовали цинк-медную пару, приготовленную согласно методике [41] непосредственно перед проведением реакции. Для активации поверхности навеску цинковой пудры (около 45 мг Zn на 1 мг смеси дифторметиленовых производных фуллерена) обрабатывали при перемешивании 10 мл 3% водного раствора HCl в течение 0.5 мин, после чего декантировали осадок (эту процедуру повторили три раза). Остаток промыли дистиллированной водой (3 раз). Полученный осадок быстро промыли 2% водным раствором CuSO₄ (2 раза). В ходе обработки медным купоросом взвесь чернеет. Осадок декантировали и промыли дистиллированной водой (5 раз). Приготовленный влажный черный осадок цинк-медной пары перед использованием помещали в атмосферу аргона.

2.2.11. Гидрирование дифторметиленовых производных C₆₀

Гидрирование смеси C₆₀(CF₂)_n, *n* = 0–3 (содержание C₆₀(CF₂) 45%) и фракции, обогащенной *цис*-2-C₆₀(CF₂)₂ (содержание *цис*-2-C₆₀(CF₂)₂ 70%) проводили аналогично методике, приведенной в работе [42]. Навеску смеси C₆₀(CF₂)_n (150 мг), или фракции, содержащей *цис*-2-C₆₀(CF₂)₂ (5 мг) полностью растворили в толуоле (100 мл и 10 мл соответственно). Для удаления из реакционной смеси кислорода воздуха приготовленные растворы (1,5 мг/мл и 0,5 мг/мл, соответственно) продували аргоном в течение 5–10 минут. Затем в токе аргона разом вносили свежеприготовленную цинк-медную пару (Zn, 6,75 и 0,25 г, 0,104 и 0,004 моль, соответственно) в виде суспензии в 1–2 мл дистиллированной воды и оставляли перемешиваться при температуре 50°C. Протекание реакции контролировали методом аналитической ВЭЖХ, отбирая пробы через каждые 5–10 минут. После завершения реакции полученные смеси профильтровали и высушили. Основные продукты реакций – C₆₀CF₂H₂, (*цис*-2-C₆₀CF₂)H₂ и (*цис*-2-C₆₀CF₂)H₄ – были выделены методом ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyprep* 10 мм в.д. × 25 см, толуол, толуол/гексан 1:1).

$C_{60}(CF_2)H_2$, 1,9-дигидро-1a,1a-дифторо-1aH-1(9)а-гомо($C_{60}-I_h$)фуллерен. Выход: 85% по $C_{60}CF_2$, $t_R = 7,5$ мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). МС МАЛДИ, m/z ($I_{отн.}$ %): 770.01 ($C_{60}(CF_2)^-$, 12%), 771.03 ($C_{60}(CF_2)H^-$, 20%), 772.01 ($C_{60}(CF_2)H_2^-$, 100%), 1022.11 ($[C_{60}(CF_2)H_2 \cdot ДЦТБ]^-$, 3%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 323, 434.

(*цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$)H₂, 1,9-дигидро-1a,1a,3',3'-тетрафторо-1aH,3'H-циклопропа[3,15]-1(9)а-гомо($C_{60}-I_h$)фуллерен. Выход: 85% по *цис*-2- $C_{60}CF_2$, $t_R = 6,4$ мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). МС МАЛДИ, m/z ($I_{отн.}$ %): 819,99 ($C_{60}(CF_2)_2^-$, 8%), 821,00 ($C_{60}(CF_2)_2H^-$, 18%), 822,00 ($C_{60}(CF_2)_2H_2^-$, 100%), 1072,15 ($[C_{60}(CF_2)_2H_2 \cdot ДЦТБ]^-$, 3%). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): -131,84 (F, д, ¹J_{FF}=161,36, C-**CF₂**-C), -130,16 (F, д, ¹J_{FF}=161,36, C-**CF₂**-C), -88,2 (F, дт, ¹J_{FF}=285,53, ³J_{FH}=9,15 CH-**CF₂**-CH), -88,2 (F, дт, ¹J_{FF}=285,53, ³J_{FH}=9,15 CH-**CF₂**-CH). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 6,58 (H, ддд, ³J_{HF1}=8,07, ³J_{HF2}=10,04, ⁴J_{HH}=5,72 CF₂-C-C-**CH**-CF₂-CH), 6,48 (H, ддд, ³J_{HF1}=8,62, ³J_{HF2}=9,72, ⁴J_{HH}=5,72 CF₂-C-C-CH-**CF₂**-CH). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 325 (плечо), 380 (плечо), 442.

(*цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$)H₄, 1,3,9,15-тетрагидро-1a,1a,3a,3a-тетрафторо-1aH,3aH-1(9)а,3(15)а-гомо($C_{60}-I_h$)фуллерен. Выход: 73% по *цис*-2- $C_{60}CF_2$, $t_R = 6,7$ мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). МС МАЛДИ, m/z ($I_{отн.}$ %): 819,99 ($C_{60}(CF_2)_2^-$, 1%), 821,03 ($C_{60}(CF_2)_2H^-$, 1%), 822,01 ($C_{60}(CF_2)_2H_2^-$, 1%), 823,01 ($C_{60}(CF_2)_2H_3^-$, 2%), 824,03 ($C_{60}(CF_2)_2H_4^-$, 100%), 840,04 ($C_{60}(CF_2)_2H_4O^-$, 2%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 330, 380 (плечо), 425 (плато).

2.2.12. Синтез $C_{60}(CF_2)(C_3H_5)H$ и $C_{60}(CF_2)(C_3H_5)_2$

Навеска 50 мг $C_{60}(CF_2)_nH_{2n}$, где $n = 0-3$, была растворена в 50 мл смеси *о*ДХБ и ДМФА (10/1 об.). Приготовленный раствор был дегазирован пропусканием аргона в течении 20 мин. В токе аргона к раствору добавили при перемешивании 2 экв. свежеприготовленного *t*-BuONa в абсолютном ТГФ. При этом окраска раствора мгновенно меняется с темно-коричневой на черно-красную, соответствующую образованию дианиона $C_{60}(CF_2)^{2-}$. Затем полученный дианион $C_{60}(CF_2)^{2-}$ обрабатывали 100-кратным избытком аллилбромидом и оставляли перемешиваться в атмосфере аргона в течение 40–60 минут при комнатной температуре. Степень протекания реакции контролировали методом ВЭЖХ. Два основных продукта реакции $C_{60}CF_2(C_3H_5)H$ и $C_{60}CF_2(C_3H_5)_2$ были получены остановкой реакции протонированием реакционной смеси избытком CF₃COOH и выделением из неё соответствующих фракций методом полупрепаративной ВЭЖХ. Выходы составили 15 и 5 %.

$C_{60}CF_2(C_3H_5)H$, 1-аллил-1,9-дигидро-1а,1а-дифтор-1аН-1(9)а-гомо(C_{60} -I_h)фуллерен. t_R 6,0 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). МС МАЛДИ, m/z ($I_{отн.}$ %): 770,03 ($C_{60}(CF_2)^-$, 3%), 771,05 ($C_{60}(CF_2)H^-$, 7%), 811,01 ($C_{60}(CF_2)(C_3H_5)^-$, 17%), 812,03 ($C_{60}(CF_2)(C_3H_5)H^-$, 100%), 1062,09 ($[C_{60}(CF_2)(C_3H_5)H \cdot ДЦТБ]^-$, 3%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 323, 434. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 4,29 (2H, д, $J=7,52$, $CH-CH_2-C$ (каркас)), 5,35 (1H, д, $J_{цис}=10,45$, $CH_2=CH$) 5,38 (1H, д, $J_{транс}=17,61$, $CH_2=CH$), 6,55 (1H, м, $CH_2=CH-CH_2$), 7,05 (1H, т, $J_{HF}=11,5$, (каркас)C–H). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): –89,44 (2F, д.д., $J_{FH}=11,5$, $^2J_{FH}=2,25$, $CF_2(CH_2)H$).

$C_{60}CF_2(C_3H_5)_2$, 1,9-диаллил-1,9-дигидро-1а,1а-дифтор-1аН-1(9)а-гомо(C_{60} -I_h)фуллерен. t_R 5,2 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). МС МАЛДИ, m/z ($I_{отн.}$ %): 770,00 ($C_{60}(CF_2)^-$, 27%), 811,04 ($C_{60}(CF_2)(C_3H_5)^-$, 29%), 852,06 ($C_{60}(CF_2)(C_3H_5)^{2-}$, 100%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 323, 420. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 4,28 (4H, д, $J=7,15$, $CH-CH_2-C$ (каркас)), 5,31 (2H, д, $J_{цис}=9,35$, $CH_2=CH$), 5,34 (2H, д, $J_{транс}=16,69$, $CH_2=CH$), 6,50 (2H, м, $CH_2=CH-CH_2$). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, δ , м.д.): –95,06 (2F, т, CF_2 , $J_{HF}=2,58$).

3. Обсуждение результатов

3.1. Нуклеофильное трифторметилирование фуллерена C_{60}

*Результаты, описанные в данной главе, опубликованы в работе [92]**

3.1.1. Термолиз трифторацетата цезия в присутствии C_{60}

Известно, что температура разложения трифторацетатов щелочных металлов имеет тенденцию к снижению в ряду от лития к цезию (250°C для лития, 210°C для натрия, 150°C для калия и 154°C для цезия [93]), то есть лабильность солей возрастает с увеличением размера катиона металла. Так как соли цезия обычно лучше растворимы в органических растворителях по сравнению с другими солями щелочных металлов, было решено начать с систематического изучения реакции C_{60} с трифторацетатом цезия.

При термолизе трифторацетата цезия в присутствии раствора C_{60} в *орто*-дихлорбензоле, в течение двух минут после начала кипения растворителя (около 180°C) 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 $C_{60}R^{-}$. [40,94]

Отнесение изменения цвета к образованию $C_{60}(\text{CF}_3)^{-}$ подтверждается спектром поглощения реакционной смеси в УФ, видимом и ближнем-ИК диапазонах: в спектре содержатся широкие полосы при 620 и 930 нм (Рисунок 10, б), характерные для анионов $C_{60}R^{-}$

[48,95] и отсутствующие в спектре немодифицированного C_{60} (Рисунок 10, а). При обработке раствора трифторуксусной кислотой цвет становится коричневым, и упомянутые полосы исчезают (Рисунок 10, в).

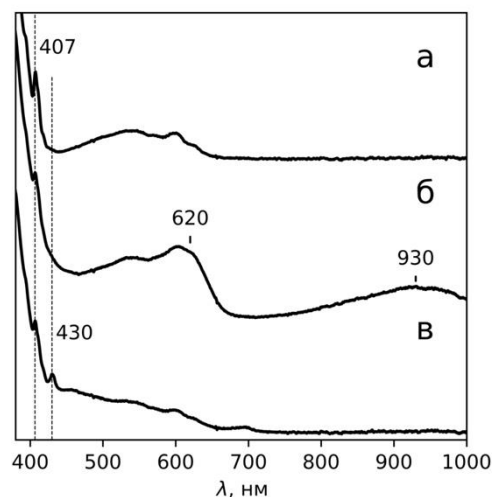


Рисунок 10 Спектр поглощения C_{60} (а), реакционной смеси до (б) и после (в) добавления кислоты

* При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 1. V.P. Bogdanov, V.A. Dmitrieva, V. A. Ioutsy, N.M. Belov, A.A. Goruynkov Alkali metal trifluoroacetates for the nucleophilic trifluoromethylation of fullerenes // Journal of Fluorine Chemistry. — 2019. — Vol. 226. — P. 109344. (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Богданова В.П. в работе составляет 40%)

Вместо них конечный спектр поглощения содержит небольшой пик при 430 нм, характерный для различных *орто*-C₆₀R₂ аддуктов. [5,49,95] ВЭЖХ анализ подкисленной смеси выявляет, помимо непрореагировавшего C₆₀ (t_R = 7.6 мин), основной продукт реакции (t_R = 6.9 мин). Масс-спектр данной фракции свидетельствует о доминировании в ней соединения, дающего ион, масса которого соответствует брутто-формуле C₆₀(CF₃)H. Для оптимизации выхода данного продукта было проведено варьирование условий реакции. Результаты экспериментов указаны в Таблица 9.

Таблица 9 Варьирование условий реакции термоллиза CF₃COOCs в присутствии C₆₀.

Эксп.	C ₆₀ , мг	Растворитель (объем. соотн.) ^[а]	Атмосфера	Время, мин	Выход C ₆₀ (CF ₃)H, ^[б] %
1	20	<i>о</i> -ДХБ	аргон	20	18
2	5	PhCN	аргон	20	45
3	20	<i>о</i> -ДХБ:PhCN (8:2)	аргон	20	30
4	40	<i>о</i> -ДХБ:PhCN (8:2)	аргон	20	36
5	40	<i>о</i> -ДХБ:PhCN (8:2)	аргон	30	21
6	40	<i>о</i> -ДХБ:PhCN (8:2)	аргон	15	47
7	40	<i>о</i> -ДХБ:PhCN (8:2)	воздух	15	10
8	40	<i>о</i> -ДХБ:PhCN (8:2)	аргон	10	50
9	40	<i>о</i> -ДХБ:PhCN (8:2)	аргон	6	52
10	40	<i>о</i> -ДХБ:PhCN (8:2)	аргон	4	32
11	40	<i>о</i> -ДХБ:PhCN (8:2)	аргон	2	10

[а] Объем растворителя 20 мл, молярное соотношение CF₃COOCs/C₆₀ 15:1, катализатор межфазного переноса 18-краун-6. Температура кипения: *о*-ДХБ – 178-180°C, PhCN -188-191°C, *о*-ДХБ:PhCN (8:2 об./об.) – 179-181 °C. [б] Выходы указаны согласно данным ВЭЖХ анализа.

Использование высококипящих растворителей (при ~180°C) обусловлено температурами разложения трифторацетатов щелочных металлов. При использовании *орто*-дихлорбензола выход C₆₀(CF₃)H оставался крайне низок, вероятно, вследствие недостаточной стабилизации анионных интермедиатов малополярным растворителем (ε=9.93). Замена *орто*-дихлорбензола на более полярный бензонитрил (ε=24.4) позволила увеличить выход C₆₀(CF₃)H в 2.5 раза благодаря, вероятно, большей стабилизации анионов по сравнению с *орто*-дихлорбензолом. Однако из-за низкой растворимости фуллерена C₆₀ в бензонитриле его применение в чистом виде для препаративного синтеза нецелесообразно. Оптимальным вариантом оказалось использование смеси *о*-ДХБ:PhCN в соотношении 8:2 по объему.

Также, важным фактором является инертность атмосферы. Выяснилось, что реакция достаточно чувствительна к кислороду воздуха, присутствие которого приводит к образованию в реакционной смеси побочных продуктов с высокими временами

удерживания ($t_R = 15-18$ мин), характерными для димеров фуллерена [96,97]. Данные продукты, предположительно, могут генерироваться в результате рекомбинации радикальных форм производных фуллеренов, образованных из анионных интермедиатов под действием молекулярного кислорода. В оптимальных условиях выход $C_{60}(CF_3)H$, согласно данным ВЭЖХ, составил около 30% при времени реакции от 6 до 10 минут.

3.1.2. Строение $C_{60}(CF_3)H$

Выделенный методом ВЭЖХ основной продукт был однозначно идентифицирован с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения как $C_{60}(CF_3)H$. Спектры поглощения в УФ и видимом диапазонах совпадают со спектрами для *орто*- $C_{60}(CCl_3)H$ [58], а спектры ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и двумерные корреляционные спектры ^1H - ^{13}C НМВС свидетельствуют об *орто*-присоединении аддендов. Так, спектры ЯМР на ядрах ^1H и ^{19}F содержат синглеты при $\delta_H = 6.88$ м.д. и $-\delta_F = 72.32$ м.д., что подтверждает наличие только одного типа атомов водорода и фтора. В спектре ЯМР на ядрах ^{13}C были обнаружены 25 резонансных сигналов, отнесенных к sp^2 -гибридизированным атомам углерода, и квартеты при 54.7 ($^3J_{CF} = 2.20$ Гц), 67.7 ($^2J_{CF} = 29.71$ Гц) и 127.8 м.д. ($^1J_{CF} = 280.60$ Гц), отнесенных к sp^3 -гибридизированным атомам углерода фрагмента $H-C_{каркас}-C_{каркас}-CF_3$.

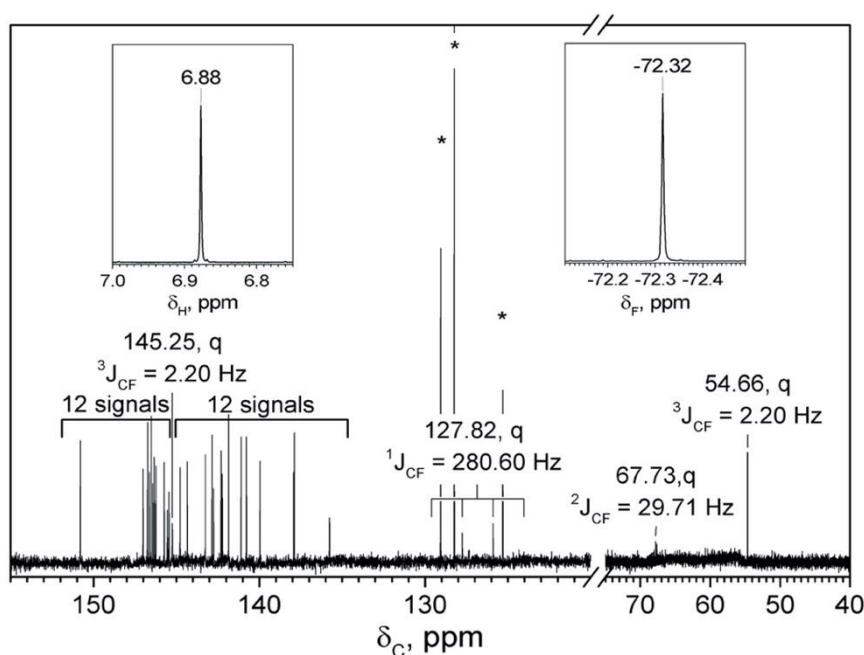


Рисунок 11 Спектр ЯМР $C_{60}(CF_3)H$ на ядрах ^{13}C . На вставках показаны спектры ЯМР на ядрах ^1H (слева) и ^{19}F (справа)

Корреляционный спектр ЯМР ^1H – ^{13}C НМВС (Рисунок 12) показывает сильное взаимодействие протона $\delta_{\text{H}} = 6.9$ м.д. со всеми тремя sp^3 -атомами углерода и четырьмя sp^2 -атомами углерода ($\delta_{\text{C}} = 135.8, 142.2, 145.2, 150.8$ м.д.), также в спектре присутствуют два сателлитных сигнала, которые можно отнести к взаимодействию по связи $\text{C}_{\text{карк}}\text{--H}$ ($\delta_{\text{C}} = 54.6$ м.д.). Данный мотив взаимодействия возможен только при *орто*-расположении аддендов и C_5 симметрии соединения, как показано на Рисунок 13. [58]

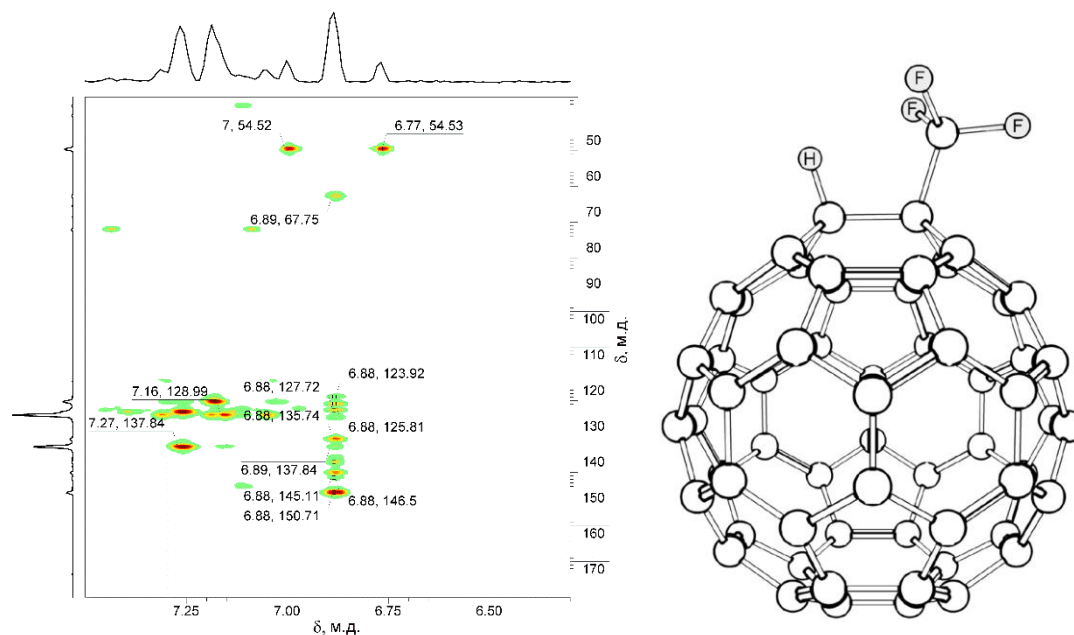


Рисунок 12 Корреляционный спектр ЯМР ^1H – ^{13}C НМВС $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)\text{H}$ (сигналы $\delta_{\text{H}} = 7.16\text{--}7.27$ относятся к толуолу)

3.1.3. Закономерности реакции C_{60} с CF_3COOM ($M = Li, Na, K, Cs$)

В условиях, аналогичных реакции с трифторацетатом цезия (40 мг C_{60} , мольное соотношение $CF_3COOM/C_{60}=15:1$ и 20 мкл катализатора межфазного переноса [КМП]), был проведен термолиз других трифторацетатов щелочных металлов. (Рисунок 14, Таблица 10) 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 фуллерена сильно уменьшается, а среди продуктов увеличивается доля $C_{60}(CF_2)$, причем для щелочных металлов в присутствии термолиза трифторацетата лития это вещество оказывается единственным продуктом.

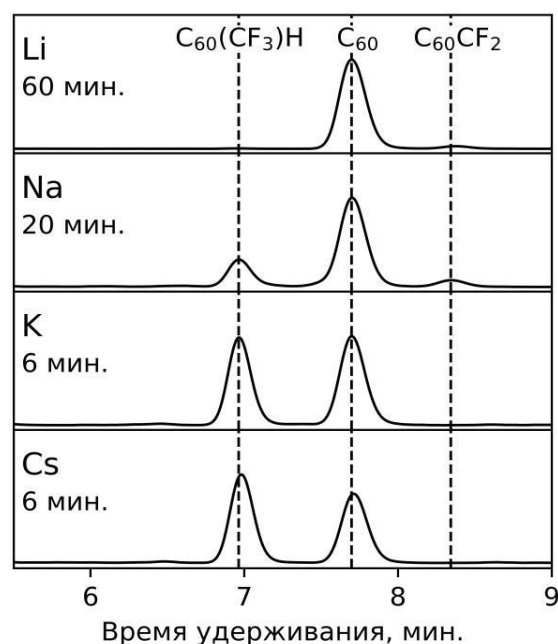


Рисунок 14 Хроматограммы реакционных смесей при термолизе трифторацетатов щелочных металлов в присутствии раствора C_{60} . (Cosmosil Buckyprep, 4.6 мм в.д. x 25 см, толуол, 1 мл/мин)

Таблица 10 Продукты термолиза трифторацетатов щелочных металлов с C_{60} в присутствии катализатора межфазного переноса.

Соль	$T_{\text{разл}}^{[a]}/^{\circ}C$	Время реакции, мин	КМП ^[б]	Конверсия C_{60} , %	Выход, % ^[в]	
					$C_{60}(CF_3)H$	$C_{60}(CF_2)$
CF_3COOLi	250	60	18CR6	12	<0.5	3
			12CR4	7	<0.1	0.5
CF_3COONa	210	20	18CR6	22	16	4
			15CR5	19	11	8
CF_3COOK	150	6	18CR6	60	35	<0.3
CF_3COOCs	154	6	18CR6	56	52	<0.3

[a] Температура разложения в твердом виде согласно данным ТГА. [93] [б] КМП: 18-краун-6 (18CR6), 15-краун-5 (15CR5) или 12-краун-4 (12CR4). [в] Выходы указаны согласно данным ВЭЖХ анализа.

Для объяснения этой закономерности изначально необходимо было определить, имеют ли значительное влияние какие-либо иные, помимо состава соли, условия эксперимента. Для этого были опробованы различные катализаторы межфазного переноса, 15-краун-5 и 12-краун-4, размер полостей которых близок к размеру ионов Na^+ и Li^+ , соответственно. Оказалось, что выход $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)\text{H}$ несколько снижается при использовании 15-краун-5 и 12-краун-4 без наблюдения каких-либо качественных отличий состава реакционной смеси, что, предположительно, связано с более низкой абсолютной энергией связывания катионов.

Как видно из данных в таблице, имеет место переключение реакционных путей при переходе от крупных и поляризуемых катионов Cs^+ и K^+ к малым и менее поляризуемым катионам Na^+ и Li^+ . 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 $\text{MCF}_3 = :\text{CF}_2 + \text{MF}$ с образованием дифторкарбена $:\text{CF}_2$, и, соответственно, образуется $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$. Наблюдаемое поведение трифторацетатов щелочных металлов можно объяснить с точки зрения теории «жестких» и «мягких» кислот и оснований (ЖМКО) согласно схеме на Рисунок 15.

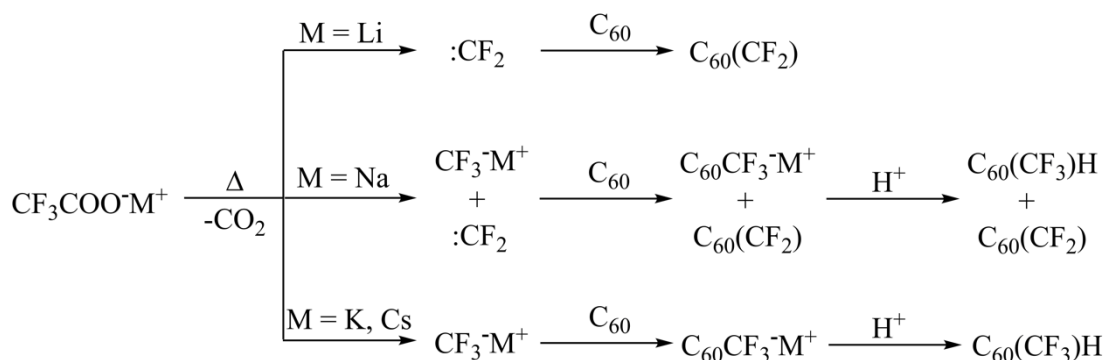


Рисунок 15 Схема термоллиза трифторацетатов лития, натрия, калия и цезия в присутствии C_{60}

Предположительно, в результате термоллиза трифторацетата лития образующийся интермедиат CF_3^-Li^+ распадается на LiF и $:\text{CF}_2$. При термоллизе соли натрия присутствуют как дифторкарбен, так и трифторметил карбанион, а при термоллизе солей калия и цезия комплекс CF_3^-M^+ достаточно устойчив для нуклеофильной атаки фуллерена C_{60} с образованием соли $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)\text{M}$. Действительно, известно, что CF_3Li легко разлагается до $:\text{CF}_2$ [98], даже если образуется при низкой температуре в присутствии подходящего электрофила. В отличие от этого катионы других металлов способны стабилизировать CF_3^- анион. Например, CF_3MgI достаточно стабилен, чтобы участвовать в реакциях с

различными электрофилами при низкой температуре [99], а иодид меди может быть использован для стабилизации CF_3^- аниона при нуклеофильном трифторметилировании арилгалогенидов и карбонильных соединений. [77,100]

Итого, нуклеофильное трифторметилирование фуллерена C_{60} может быть легко осуществлено при помощи термолита трифторацетатов калия и цезия – что позволяет осуществлять трифторметилирование в более мягких синтетических условиях по сравнению с известными методами радикального трифторметилирования [2].

3.2. Нуклеофильное трифторметилирование фуллерена C_{70}

*Результаты, описанные в данной главе, опубликованы в работе [92]**

Предложенный способ нуклеофильного трифторметилирования был распространен на случай других фуллеренов и фуллереновых производных. В качестве альтернативного фуллерена был использован менее симметричный фуллерен C_{70} , для которого ранее было показано протекание реакции с CCl_3COOK при осторожном нагревании в растворе до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ [58]. Было установлено образование четырех изомеров состава $C_{70}(CCl_3)H$, строение которых было установлено на основании данных спектроскопии ЯМР и спектров поглощения.

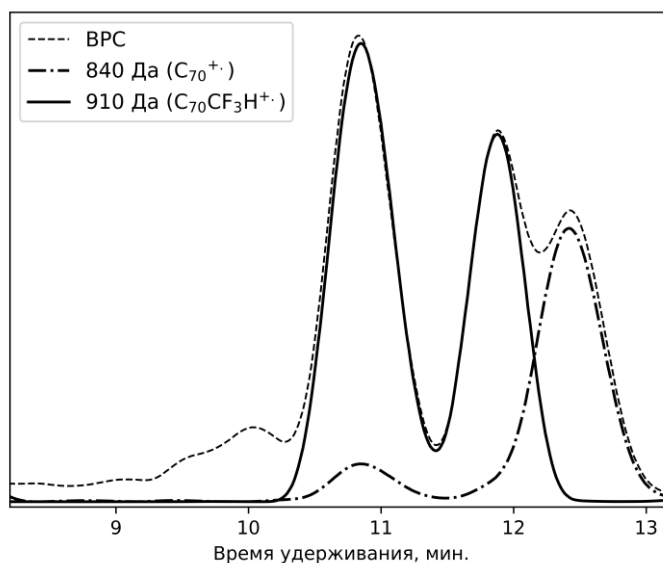


Рисунок 16 Масс-хроматограмма (Cosmosil Buckyprep 4.6x250, толуол 1 мл/мин) реакционной смеси после нуклеофильного трифторметилирования C_{70} с помощью CF_3COOCs по методике аналогичной описанной выше для C_{60}

Реакция между C_{70} и трифторацетатом цезия была осуществлена аналогичным образом с использованием оптимизированной методики. Состав продуктов определяли качественно методом ВЭЖХ-МС анализа (Рисунок 16). Было установлено, что в примененных условиях достигается высокая конверсия фуллерена C_{70} , причем основным

* При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 1. V.P. Bogdanov, V.A. Dmitrieva, V. A. Iouts, N.M. Belov, A.A. Goruynkov Alkali metal trifluoroacetates for the nucleophilic trifluoromethylation of fullerenes // Journal of Fluorine Chemistry. — 2019. — Vol. 226. — P. 109344. (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Богданова В.П. в работе составляет 40%)

продуктом реакции является $C_{70}(CF_3)H$. Было зафиксировано образование как минимум двух изомеров $C_{70}(CF_3)H$ ($t_R=10.8$ и 11.9 мин), которые были идентифицированы как 7,22- $C_{70}(CF_3)H$ (C_1 -симметричный) и 8,25- $C_{70}(CF_3)H$ (C_s -симметричный) на основании сопоставления спектров поглощения со спектрами поглощения изомеров родственного производного $C_{70}(CCl_3)H$ [58]. В то время как 7,22- $C_{70}(CF_3)H$ представлен энантиомерной парой, соединение 8,25- $C_{70}(CF_3)H$ может быть представлено двумя диастереомерами в которых CF_3 группа расположена на полюсе молекулы (25-позиция) или на околополюсном атоме углерода (8-позиция). Так как известно, что атака нуклеофильной частицы происходит по наиболее пирамидализованному полюсному атому углерода фуллерена C_{70} [6,58], мы считаем, что это происходит и в данном случае и группа CF_3 присоединена к полюсу каркаса C_{70} .

3.3. Электрофильное дифторметиленирование $C_{60}(CF_3)^-$

*Результаты, описанные в данной главе, опубликованы в работе [101]**

3.3.1. Длительный термолиз трифторацетата цезия в присутствии C_{60}

Согласно данным, приведенным в Таблица 10, 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 (Рисунок 17, слева), отвечающей брутто-формуле $C_{62}F_5H$. Анализ фрагментации этих ионов в масс-спектрах дал дополнительную информацию о составе и строении этих соединений. Основным изомер с временем удерживания 8.1 минуты (элюент – толуол) был идентифицирован как соединение состава $C_{60}(CF_3)(CF_2)H$: в масс-спектре на

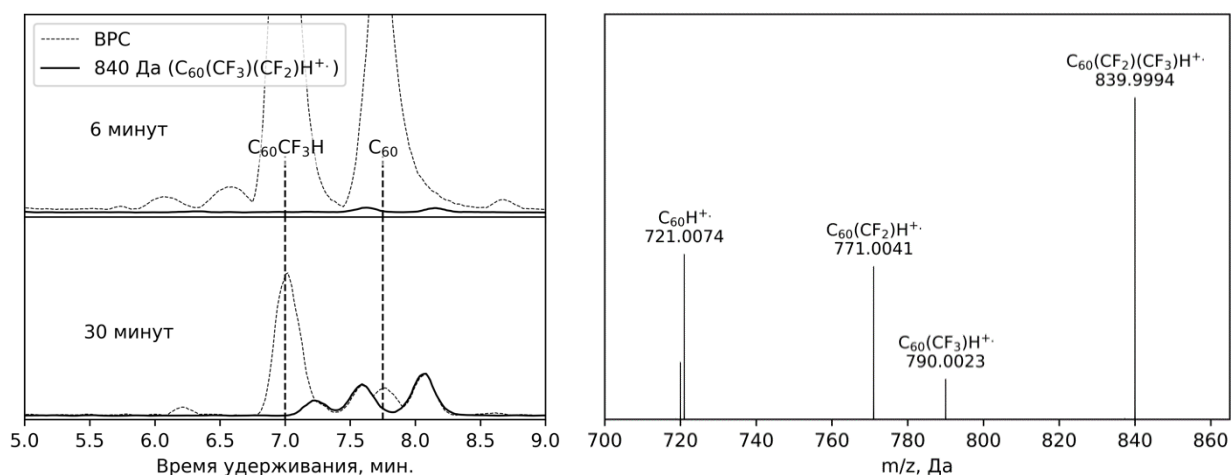


Рисунок 17 Слева – масс-хроматограммы по основному и выбранным ионным токам для реакционной смеси после 6 и 30 минут при температуре кипения раствора. Cosmosil Biscuyprep 4.6 мм в.д. x250 мм, толуол, 1 мл/мин, ФИАД, режим регистрации положительных ионов, справа – масс-спектр фрагментов изомера с временем удерживания 8.1 мин (ФИАД, режим регистрации положительных ионов, энергия соударений 40 эВ)

* При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 1. 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. (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Богданова В.П. в работе составляет 40%)

Рисунок 17 (справа) присутствуют ионы, образованные отрывом CF_2 группы ($\text{C}_{60}(\text{CF}_3)\text{H}^+$) и CF_3 группы ($\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{H}^+$), что исключает наличие молекулярных фрагментов C_2F_5 или CF_2H в составе молекулы. Наличие среди фрагментных ионов сигнала C_{60}H^+ дополнительно свидетельствует в пользу присоединения атома водорода к фуллереновой сфере.

При использовании метилиодида вместо трифторуксусной кислоты для нейтрализации анионной смеси было обнаружено образование продуктов (Рисунок 18, по центру), отношение массы к заряду которых равно 804 и 854 Да, что соответствует соединениям $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)\text{CH}_3$ и $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2)\text{CH}_3$, являющимися продуктами присоединения метильной группы к анионам $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)^-$ и $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2)^-$, соответственно.

При добавлении в реакционную смесь других алкилгалогенидов – аллилбромида или пентафторбензилбромида, на масс-хроматограммах наблюдаются соответствующие продукты алкилирования $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)\text{R}$ и $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2)\text{R}$, отношение массы к заряду которых равно 830 и 880 Да для $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, соответственно, (Рисунок 18, слева) и 970 и 1020 Да для $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5$ (Рисунок 18, справа), соответственно.

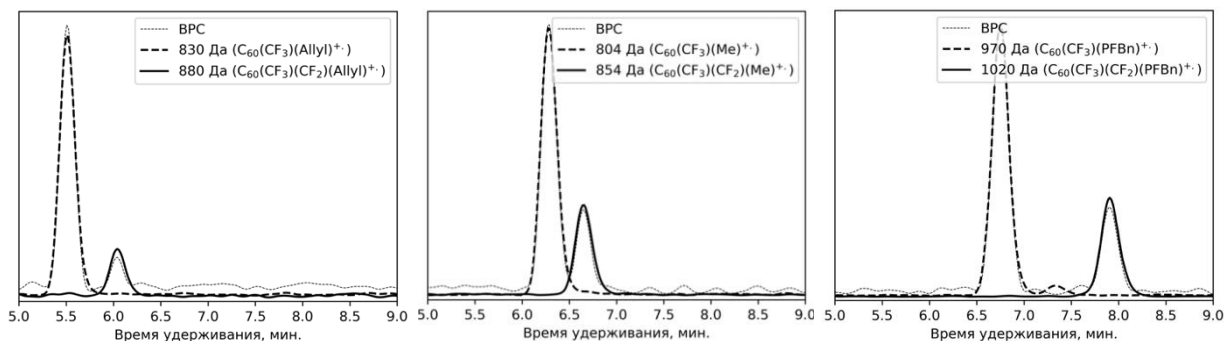
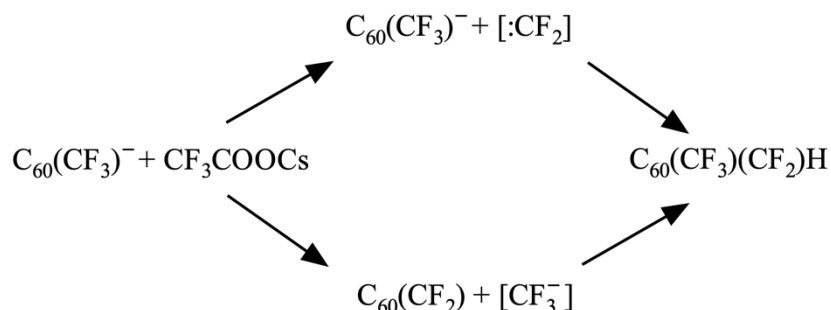


Рисунок 18 Масс-хроматограммы по основному и выбранным ионным токам для алкилированных продуктов реакции длительного термоллиза CF_3COOCs . Cosmosil

Вискупреп 4.6 мм в.д. x250 мм, толуол, 1 мл/мин

3.3.2. Механизм образования аниона $C_{60}(CF_3)(CF_2)^-$

Проведем анализ возможных путей образования аниона $C_{60}(CF_3)(CF_2)^-$ из $C_{60}(CF_3)^-$ в результате исследуемой реакции. Это процесс может реализоваться двумя альтернативными путями:



В первом случае имеет место присоединение к аниону $C_{60}(CF_3)^-$ дифторкарбена, образующегося при термоллизе трифторацетата цезия. Во втором случае происходит элиминирование от $C_{60}(CF_3)^-$ фторид иона с образованием $C_{60}(CF_2)$, который подвергается последующему нуклеофильному трифторметилированию.

Против второго механизма косвенного свидетельствуют экспериментальные данные о термической стабильности $C_{60}(CF_3)^-$, генерируемого депротонированием индивидуального гидрида $C_{60}(CF_3)H$, и отсутствием среди продуктов $C_{60}(CF_2)$. Однако для того, чтобы сделать более обоснованный вывод, было решено провести два сравнительных эксперимента, моделирующие каждый из двух возможных механизмов.

Первый эксперимент – применение стандартной методики дифторметилирования фуллеренов с использованием дифторхлорацетата натрия [22] к аниону $C_{60}(CF_3)^-$, полученному депротонированием $C_{60}(CF_3)H$. Второй эксперимент – применение разработанной в настоящей работе методики нуклеофильного трифторметилирования с использованием трифторацетата цезия к дифторметиленфуллерену $C_{60}(CF_2)$. Масс-хроматограммы по основному и выбранному $[C_{60}(CF_3)(CF_2)H^-, 840 \text{ Да}]$ ионным токам для трех реакций, включая длительный термоллиз трифторацетата цезия в присутствии C_{60} , представлены на Рисунок 19. Как видно из рисунка, среди продуктов длительного термоллиза C_{60} с CF_3COOCs присутствует три соединения I–III (соотношение I:II:III=16:2:3), образующие молекулярные ионы с массовым числом 840 Да и элюирующие с временами удерживания 27.3, 23.6 и 20.5 минут (элюент – толуол:гексан, 1:1 об./об.).

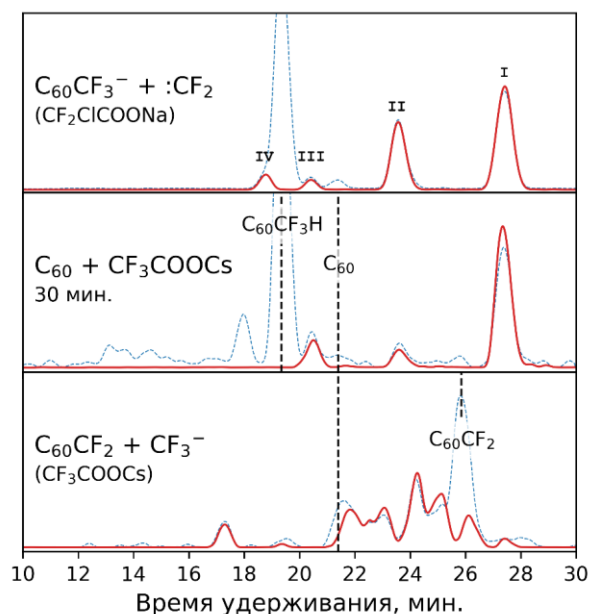


Рисунок 19 Масс-хроматограммы по основному (пунктиром) и выбранному ионному току (840 Да) для подкисленных реакционных смесей, полученных в реакциях аниона $C_{60}(CF_3)^-$ с дифторхлорацетатом натрия (сверху), длительного термоллиза CF_3COOCs с C_{60} (в центре) и нуклеофильного трифторметилирования $C_{60}(CF_2)$ (снизу). Римскими цифрами обозначены изомеры соединений состава $C_{60}(CF_3)(CF_2)H$

Состав продуктов реакции $C_{60}(CF_2)$ 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 19, снизу). Напротив, на масс-хроматограмме продуктов реакции аниона $C_{60}(CF_3)^-$ (получен депротонированием $C_{60}(CF_3)H$) и дифторхлорацетата натрия (Рисунок 19, 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 термоллиза CF_3COOCs с C_{60} . (Рисунок 19, 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 с временем удерживания 8.1 и 27.4 минуты элюентах толуол и толуол:гексан, 1:1 об./об.), свидетельствует о схожести механизмов этих процессов, то есть, предположительно, имеет место присоединение синглетного дифторкарбена к аниону $C_{60}(CF_3)^-$.

Сравнивая состав продуктов длительного термоллиза CF_3COOCs с C_{60} и состав продуктов реакции между $CF_2ClCOONa$ и $C_{60}(CF_3)^-$ можно обнаружить повышенное содержание $C_{60}(CF_3)(CF_2)H$ изомера II и наличие изомера IV для второй реакции.

Дополнительный выполненный эксперимент по термолизу дифторхлорацетата натрия в присутствии $C_{60}(CF_3)H$ в *o*-ДХБ показал, что основным продуктом является $C_{60}(CF_3)(CF_2)H$ изомер II. Поэтому можно заключить, что повышенное содержание данного продукта среди продуктов реакции $C_{60}(CF_3)^-$ и $CF_2ClCOONa$ связано с прямым дифторметиленированием не полностью депротонированного $C_{60}(CF_3)H$.

Итого, наблюдаемые превращения в результате экспериментов приведены на Рисунок 20

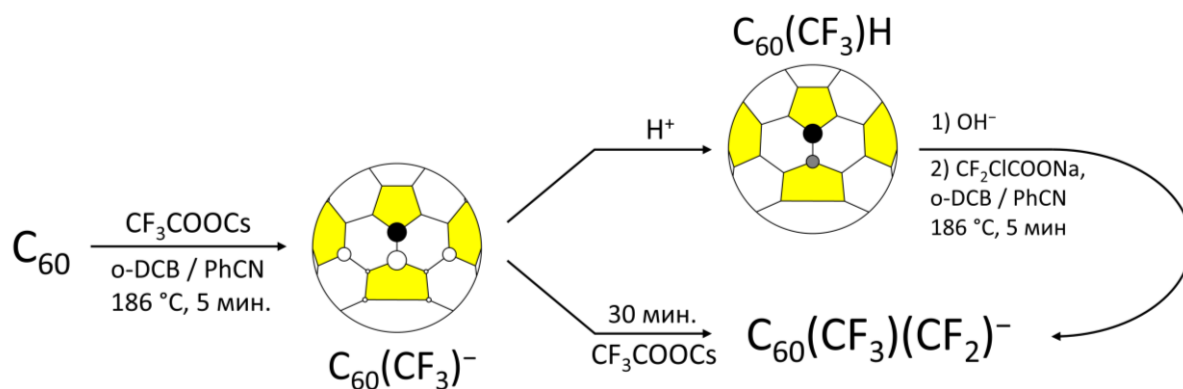


Рисунок 20 Схема процессов, приводящих к образованию анионов состава $C_{60}(CF_3)(CF_2)^-$

3.3.3. Строение изомеров $C_{60}(CF_3)(CF_2)H$

Изомеры I-IV были выделены методом полупрепаративной ВЭЖХ. Спектр поглощения изомера I в УФ и видимом диапазоне на Рисунок 21 содержит широкую полосу при 446 нм, характерную для различных *para*- $C_{60}R_2$ аддуктов [55,102], что позволяет предположить присоединение протона в *para*-положение относительно CF_3 группы при сохранении открытой конфигурации мостиковой группы CF_2 или её участии в образовании одного из двух аддендов.

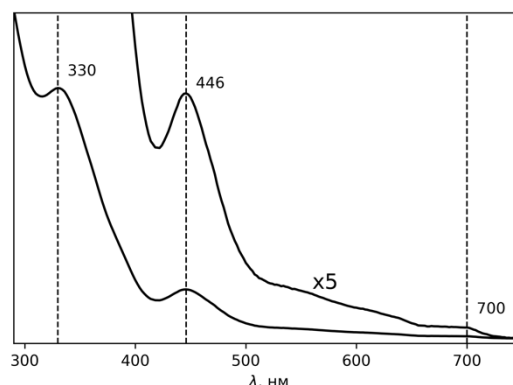


Рисунок 21 Спектр поглощения основного изомера $C_{60}(CF_3)(CF_2)H$

Для определения расположения аддендов в основном изомере $C_{60}(CF_3)(CF_2)H$ были зарегистрированы спектры ЯМР на ядрах ^1H , ^{19}F и ^{13}C . В спектре ^1H ЯМР был обнаружен резонанс каркасного водорода ($\delta_H = 6.76$ м.д.), представляющий собой дублет дублетов с КССВ $^3J_{HF} = 6.1$ и 3.5 Гц (Рисунок 22). Схожие по величинам КССВ дублетные резонансы атомов фтора группы CF_2 в спектре ^{19}F ЯМР, а также наличие соответствующих резонансов в спектре ^1H - ^{13}C HMBC позволили однозначно установить, что атом водорода присоединен к каркасному атому углерода, несущему группу CF_2 , который удален от группы CF_3 не менее чем на три связи.

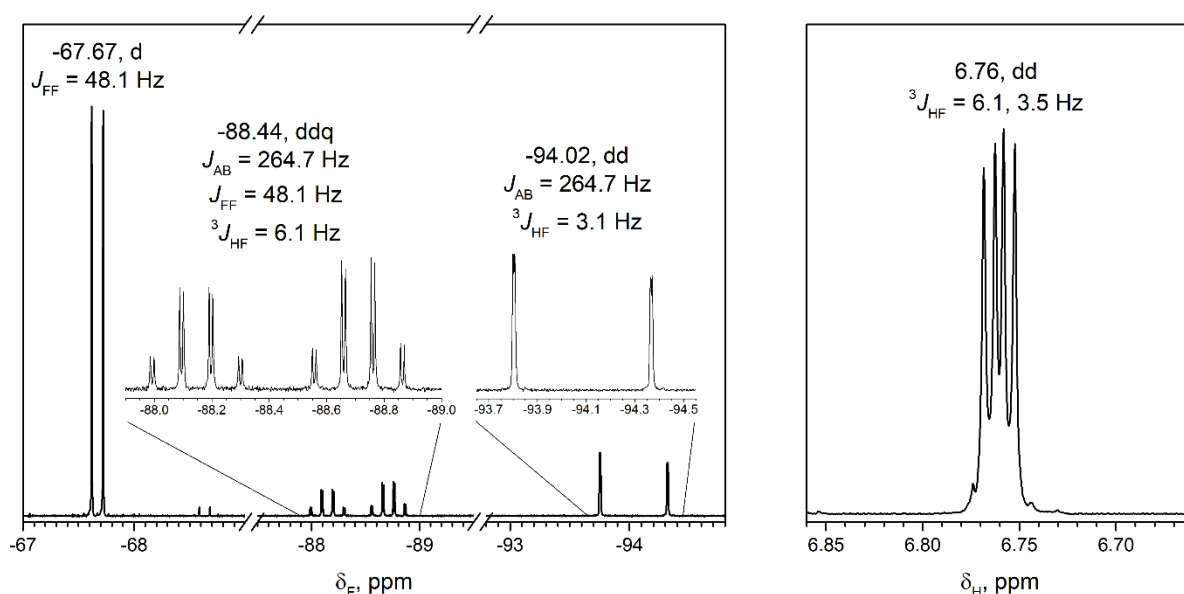


Рисунок 22 Спектр ЯМР $C_{60}(CF_2)(CF_3)H$ изомера I на ядрах ^{19}F (слева) и ^1H (справа)

В спектре ^{19}F ЯМР (Рисунок 22) наблюдается дублетный сигнал при $-\delta_{\text{F}} = 67.8$ м.д., который был отнесен к атомам фтора трифторметильной группы (для которых характерны химические сдвиги в диапазоне 65–70 м.д.) Следующие две группы сигналов, представляющие собой спиновую систему типа $ABMX_3$ – дублет дублетов кватретонов $-\delta_{\text{F}} = 88.4$ м.д. и дублет дублетов $-\delta_{\text{F}} = 94.0$ м.д., – находятся в типичной области для атомов фтора группы CF_2 . Наличие двух разных типов сигналов свидетельствует о неэквивалентности окружения атомов фтора. Расщепление в дублете кватретонов с КССВ $J_{\text{FF}} = 48.1$ Гц соответствует расщеплению на атомах фтора трифторметильной группы, что свидетельствует о том, что один из атомов фтора группы CF_2 соседствует с атомами фтора группы CF_3 . Дополнительное дублетное расщепление сигналов атомов фтора группы CF_2 обусловлено взаимодействием с близкорасположенным каркасным атомом водорода.

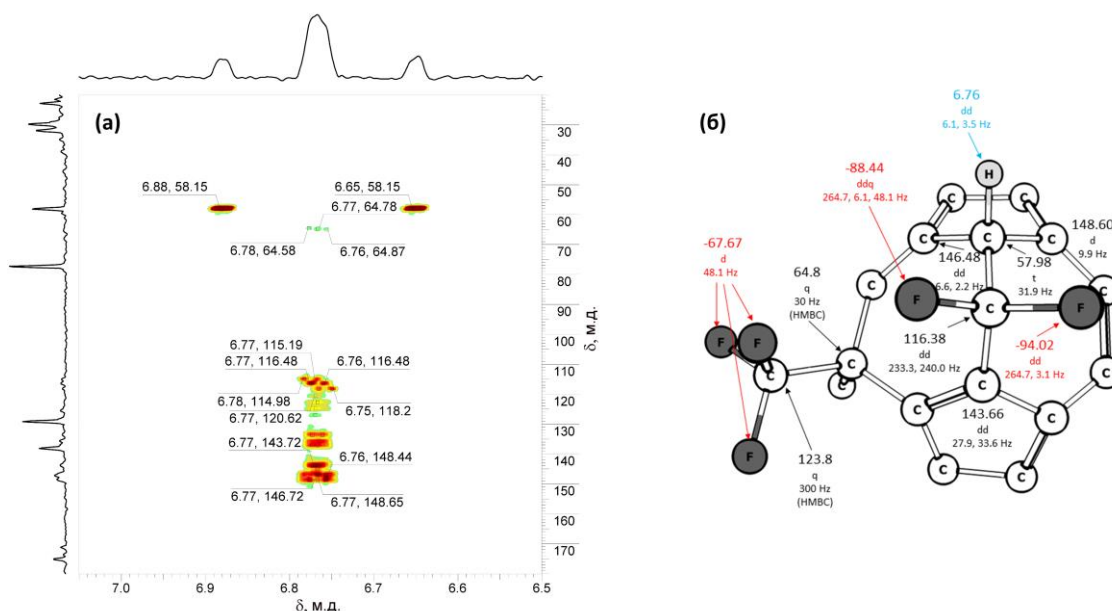


Рисунок 23 (а) Корреляционный спектр ЯМР ^1H – ^{13}C HMBС $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2)\text{H}$
(б) Отнесение сигналов ЯМР для основного изомера $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2)\text{H}$ (показан фрагмент молекулы)

Тщательный анализ спектров ^{13}C ЯМР ^1H – ^{13}C HMBС позволил идентифицировать ключевые резонансы и однозначно определить строение соединения. Кватретный и дублет-дублетный сигналы с $\delta_{\text{C}} = 123.8$ и 116.4 м.д. были отнесены к группам CF_3 и CF_2 , соответственно. Атомы углерода фуллеренового каркаса, несущие атом водорода и группу CF_3 , дают резонансы при $\delta_{\text{C}} 58.0$ (триплет) и 64.8 (кватрет) м.д., в то время как sp^2 -гибридизированный мостиконесущий атом углерода дает дублет-дублетный сигнал при 143.7 м.д. Полученные данные свидетельствуют о том, что атом водорода, группы CF_3 и CF_2 расположены в общем карбоцикле. Более слабая интенсивность корреляционных

сигналов $\delta_C = 64.6, 122.7$ м.д. (Рисунок 23) по сравнению со всеми остальными сигналами может свидетельствовать об удаленном расположении атома водорода от атома углерода, несущего группу CF_3 . Таким образом, следует заключить, что все группы находятся в шестичленном цикле, причем атом водорода присоединен к атому углерода каркаса в *пара*-положении от группы CF_3 .

Заметим, что присоединение дифторметиленовой группы к $C_{60}(CF_3)^-$ может проходить не только по [6,6]-связи, но и по [5,6]-связи. В этом случае один из атомов фтора будет расположен над пятичленным циклом, что приведет к смещению его резонанса в сторону более слабого поля относительного сигнала, расположенного над гексагоном. Подобное поведение было обнаружено для [5,6]-аддукта $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ в работе [18]. Однако в случае изомера I в область более слабого поля сдвинут сигнал атома фтора, который находится над гексагоном, следовательно, второй атом фтора также расположен над гексагоном.

Полученные экспериментальные данные позволяют однозначно определить строение продукта (Рисунок 23б). Группа CF_2 присоединена по [6,6]-связи, находящейся на противоположном ребре гексагона относительно исходной трифторметильной группы, а присоединение атома водорода проходит в *пара*-позицию относительно группы CF_3 по одному из атомов углерода, несущих мостиковую CF_2 -группу.

В отличие от изомера I, в спектре поглощения для изомера II наблюдается картина, характеристичная для *орто*- или 1,2,3,4-аддуктов C_{60} [49,95,103,104] с наличием малоинтенсивного узкого пика поглощения на длине волны 430 нм.

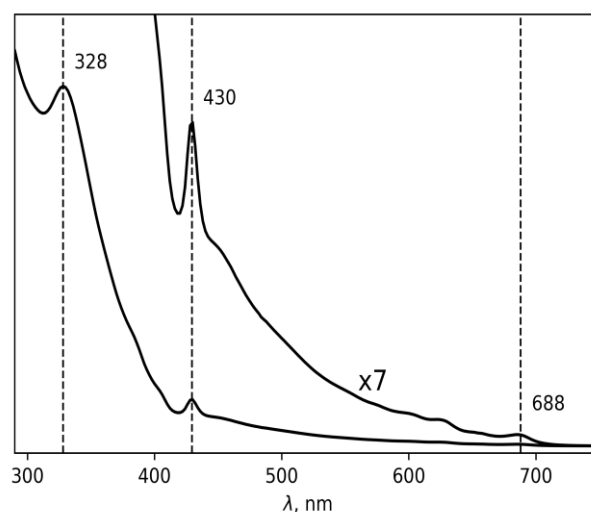


Рисунок 24 Спектр поглощения соединения $C_{60}(CF_3)(CF_2)H$, изомер II (толуол)

Сигнал для трифторметильной группы в спектре ЯМР на ядрах ^{19}F для изомера II схож по величинам химического сдвига и КССВ с таковым для изомера I, что, вкупе с наличием АВ-системы в спектре для двух других атомов фтора позволяет предположить схожее взаиморасположение групп CF_3 и CF_2 . В отличие от предыдущего изомера, в спектрах ^{19}F и ^1H не наблюдается взаимодействия между этими атомами, что позволяет с уверенностью говорить об отсутствии атома водорода на мостиконесущих атомах. Также, следует отметить, что сигналы АВ-системы дифторметиленовой группы находятся в области, типичной для [6,6]-закрытых дифторметиленовых производных, что, вкупе с данными спектроскопии поглощения позволяет предположить наличие водорода в *орто*-положении по отношению к трифторметильной группе.

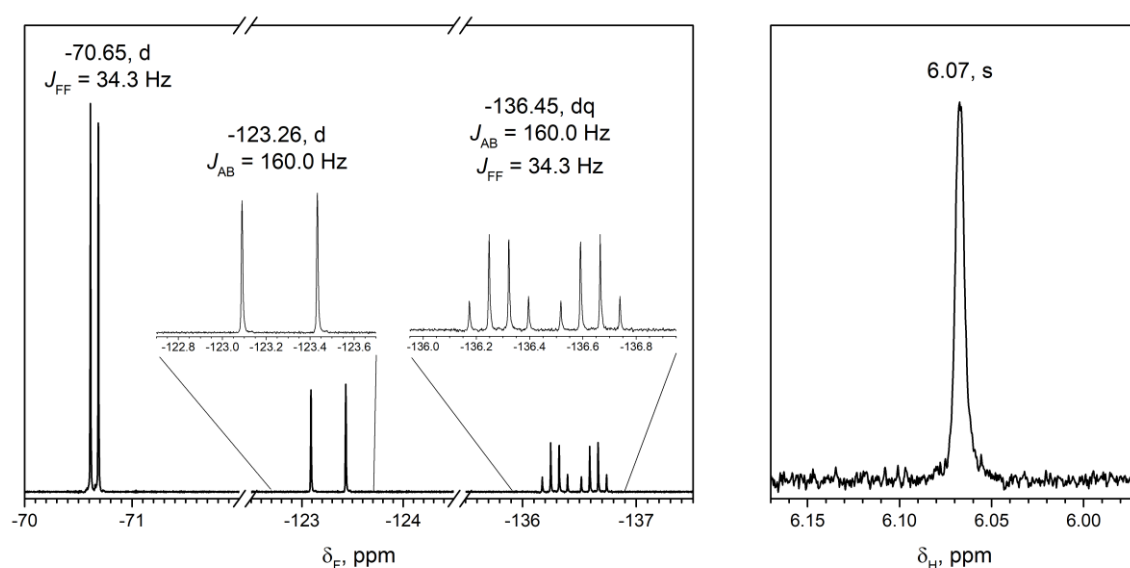


Рисунок 25 Спектр ЯМР изомера II на ядрах ^{19}F (слева) и ^1H (справа)

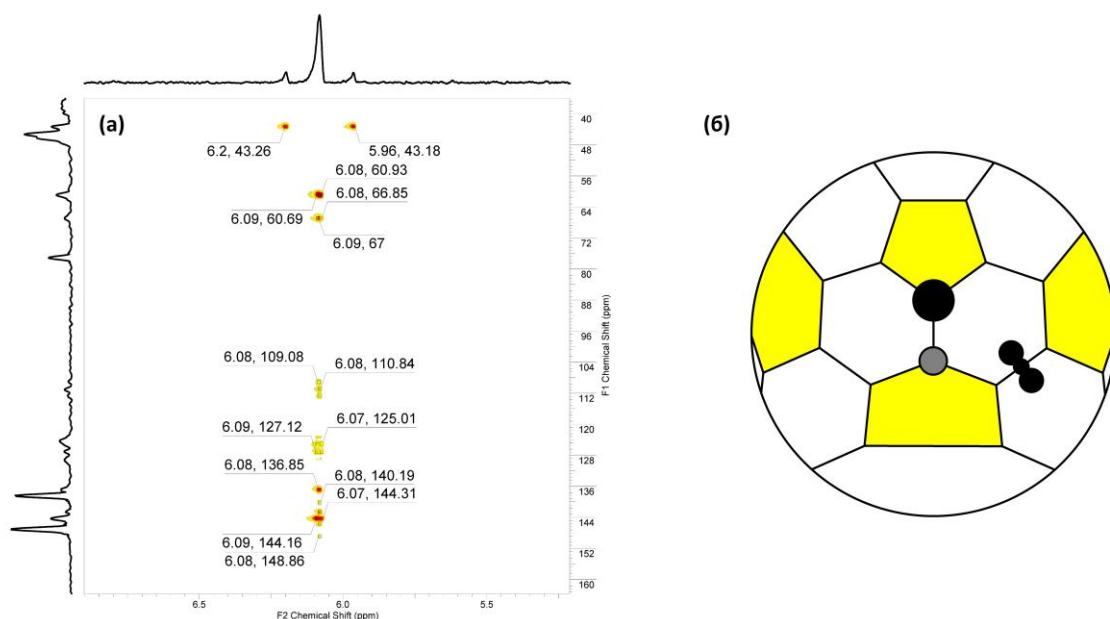


Рисунок 26 (а) Корреляционный спектр ЯМР ^1H - ^{13}C HMBC $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2)\text{H}$ (изомер II) (б) Предположительное строение $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2)\text{H}$ (изомер II)

Положение протона между двумя sp^3 -гибридизованными атомами углерода сферы однозначно подтверждается данными спектроскопии ^1H - ^{13}C HMBC (Рисунок 26а). Атом углерода, несущий атом водорода (δ_{H} 6.08 м.д.) проявляется в виде двух сателлитных резонансов при δ_{C} 43 м.д. Помимо этого из спектра явно видно взаимодействие протона с шестью неэквивалентными атомами углерода. Четыре резонанса с химическими сдвигами 43, 67 и 125 м.д. были отнесены к фрагменту $\text{HC}_{\text{каркас}}(sp^3)\text{--C}_{\text{каркас}}(sp^3)\text{--CF}_3$. Наличие резонансов с химическими сдвигами 43, 61 и 110 м.д. соответствует фрагменту $\text{H--C}_{\text{каркас}}(sp^3)\text{--C}_{\text{каркас}}(sp^3)\text{--CF}_2(sp^3)$. На основании этих данных можно сделать вывод о строении изомера II, показанном на Рисунок 26б.

Изомеры III и IV, в свою очередь, по спектру поглощения (Рисунок 27) больше схожи с изомером I, нежели с изомером II, что позволяет предполагать *пара*-расположение аддендов.

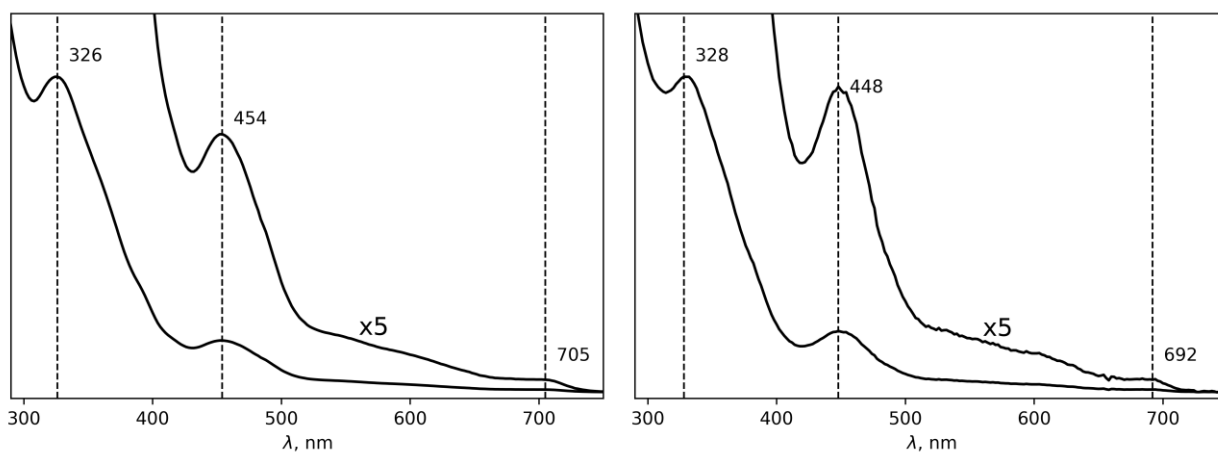


Рисунок 27 Спектр поглощения (толуол) изомера III состава $C_{60}(CF_3)(CF_2)H$ (слева) и изомера IV состава $C_{60}(CF_3)(CF_2H)$ (справа)

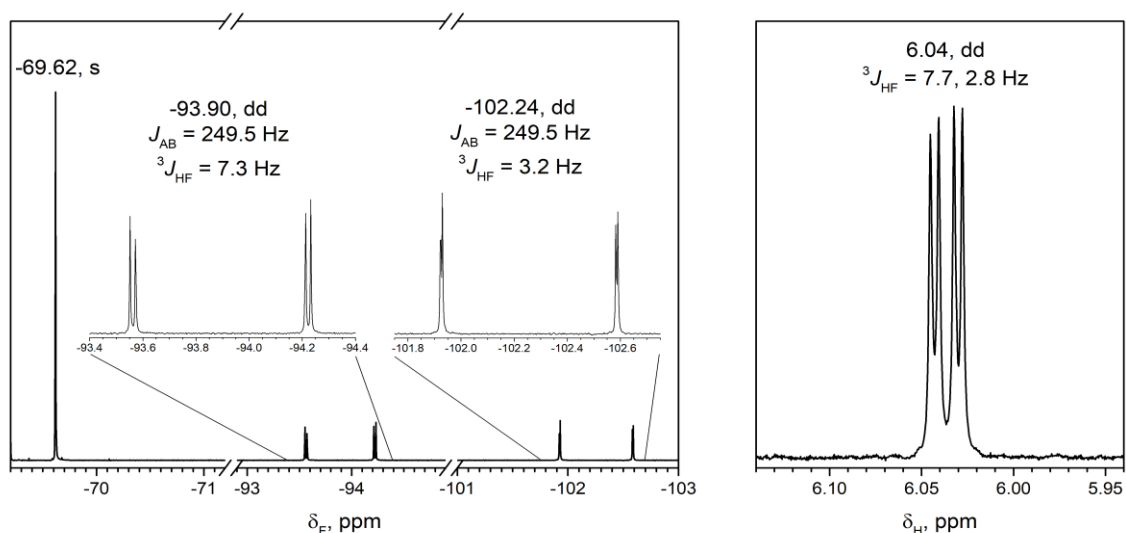


Рисунок 28 Спектр ЯМР изомера III на ядрах ^{19}F (слева) и ^1H (справа)

Спектр ЯМР на ядрах ^{19}F для изомера III (Рисунок 28), однако, существенно отличается от такового для изомера I в первую очередь отсутствием взаимодействия между ядрами фтора трифторметильной и дифторметиленовой групп. На основании этого разумно предположить, что эти группы находятся в разных карбоциклах. АВ-система в данном спектре для ядер фтора дифторметиленовой группы свидетельствует о неэквивалентности их химического окружения, что, в условиях удаленности от трифторметильного адденда, свидетельствует в пользу расположения этих атомов над разными карбоциклами: одного над пентагоном, а другого над гексагоном. Дублетное расщепление данной АВ-системы согласуется с обнаруженным дублетом дублетов с согласующимися величинами КССВ $^3J_{HF}$ около 7 и 3 Гц в спектре на ядрах ^1H , что свидетельствует о расположении атома водорода на одном из мостиконесущих атомов.

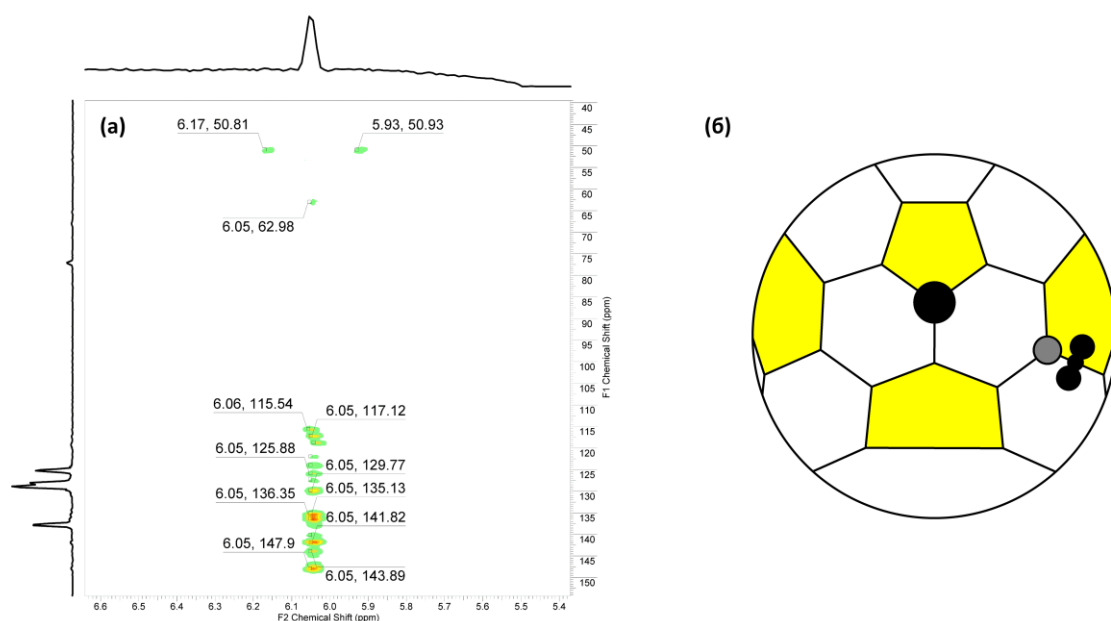


Рисунок 29 (а) Корреляционный спектр ЯМР ^1H - ^{13}C HMBC $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2)\text{H}$ (изомер III)
(б) Предположительное строение $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2)\text{H}$ (изомер III)

Итого, вкупе с данными спектроскопии поглощения, было предположено *пара*-расположение трифторметильного адденда и атома водорода, а общее строение, следовательно, соответствующее Рисунок 29. Корреляционный спектр ^1H - ^{13}C HMBC содержит сателлитный резонанс фрагмента C–H (51 м.д.) и серию резонансных сигналов согласующихся с предлагаемой структурой.

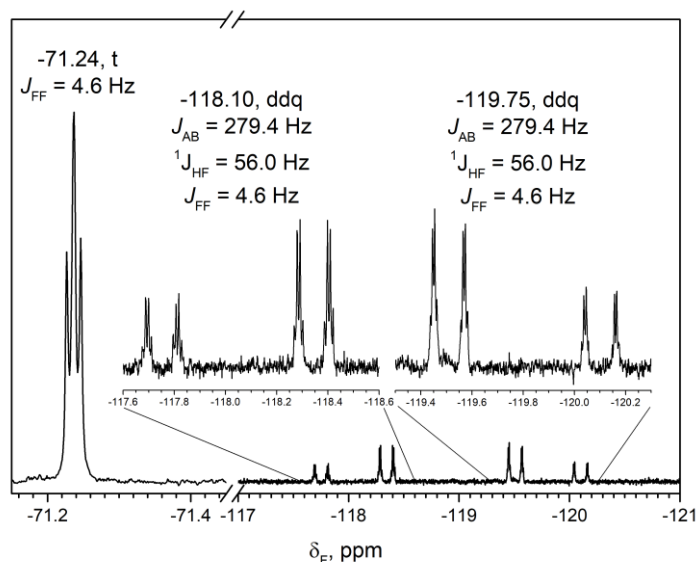


Рисунок 30 Спектр ЯМР изомера IV на ядрах ^{19}F

Спектр ЯМР на ядрах ^{19}F для изомера IV (Рисунок 30) также существенно отличается от всех предыдущих, и может быть объяснен продукт присоединения группы CF_3 и группы CF_2H в *пара*-позиции относительно друг друга, *пара*- $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2\text{H})$

(Рисунок 31). Для такого расположения рационально ожидать наличия водородной связи между протоном группы CF_2H и атомами фтора группы CF_3 , что должно затруднять вращение первой и приводить к АВ-системе для соответствующих атомов, которое и наблюдается в спектре с КССВ $J_{\text{AB}} = 279$ Гц. Наличие атома водорода в группе CF_2H приводит к дополнительному дублетному расщеплению с КССВ $^1J_{\text{HF}} = 56$ Гц. Характерное для трифторметилпроизводных фуллеренов [2] взаимодействие ядер фтора через пространство групп CF_3 и CF_2H приводит к триплетному расщеплению резонанса группы CF_3 ($J_{\text{FF}}=4.6$ Гц) и квартетному расщеплению резонанса группы CF_2H ($J_{\text{FF}}=4.6$ Гц).

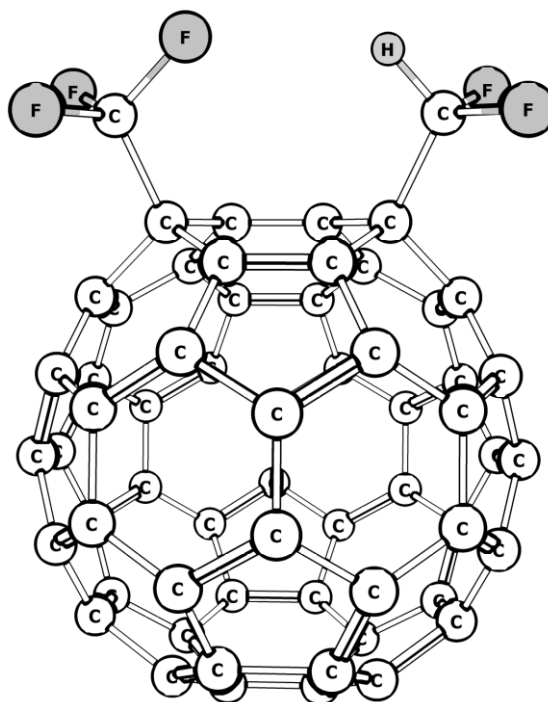
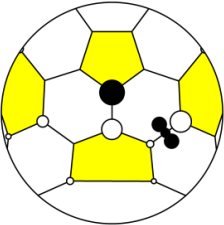
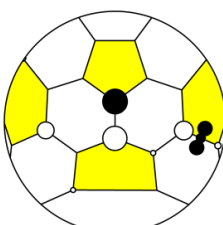
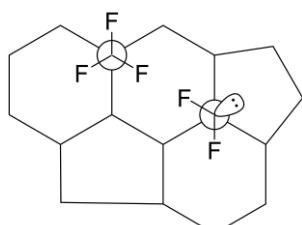
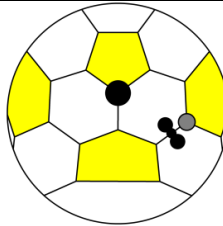
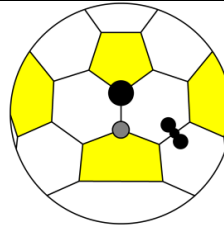
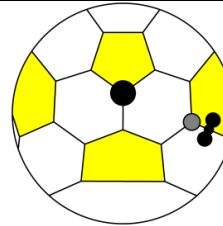
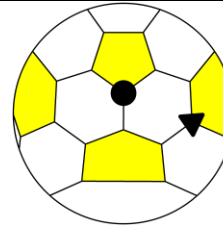


Рисунок 31 Структура (PBE/TZ2P) изомера IV, $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2\text{H})$

3.3.4. Квантово-химическое моделирование дифторметилирования $C_{60}(CF_3)^-$

На основании данных о строении изомерных гидридов $C_{60}(CF_3)(CF_2)H$ **I–III** и диалкилфуллерена $C_{60}(CF_3)(CF_2)H$ **IV** был сделан вывод о вероятном строении предшествующих им анионов $C_{60}(CF_3)(CF_2)^-$ (Таблица 11)

Таблица 11 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)

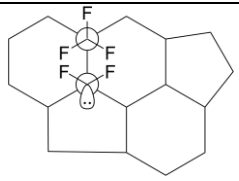
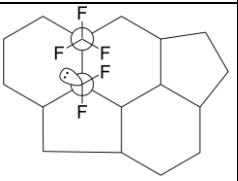
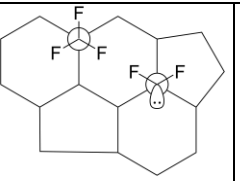
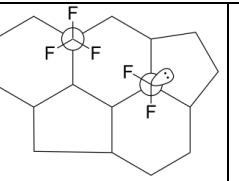
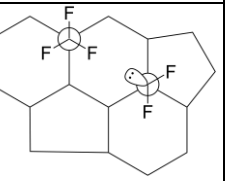
Анионы $C_{60}(CF_3)(CF_2)^-$			
p_A	p_B	p_Int	
18 кДж/моль	0 кДж/моль	153 кДж/моль	
			
			
41 кДж/моль	13 кДж/моль	0 кДж/моль	-23 кДж/моль
I	II	III	IV
Гидриды $C_{60}(CF_3)(CF_2)H$ I–III и диалкилфуллерен $C_{60}(CF_3)(CF_2)H$ IV			

[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, несущим около 50% и 25%

зарядовой плотности). 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 12)

Таблица 12 Рассмотренные конформации незамкнутого $C_{60}(CF_3)(CF_2)^-$.

<i>Орто- (o_Int)</i>		<i>пара- (p_Int)</i>		
				
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 32а) в рамках рассмотренного теоретического подхода.

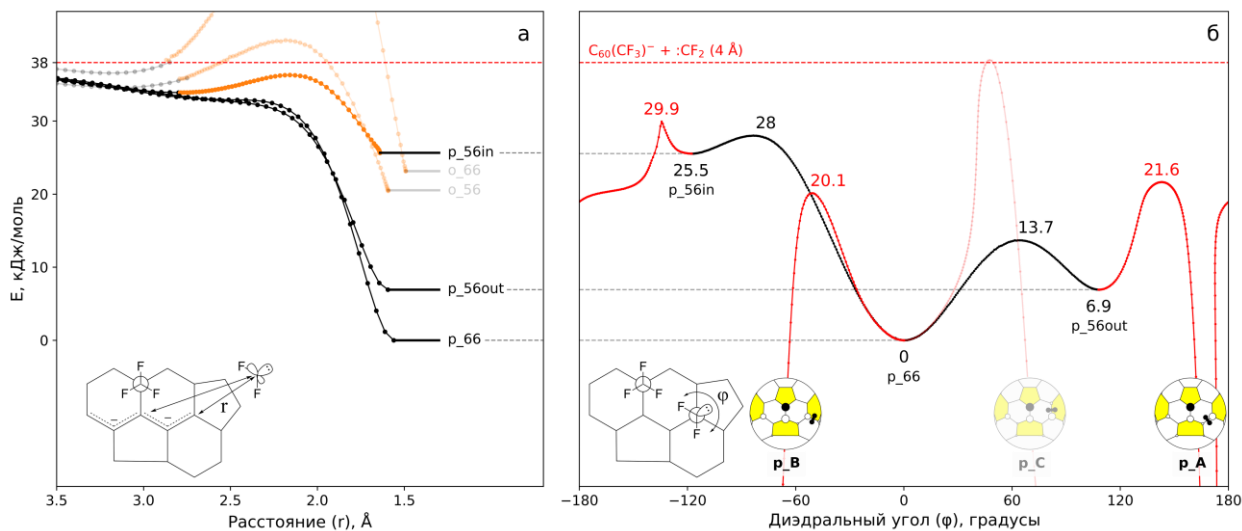


Рисунок 32 Сечения ППЭ для (а) присоединения синглетного CF_2 карбена к аниону $C_{60}(CF_3)^-$ вдоль расстояния между группой CF_2 и атакуемым атомом углерода $C_{60}(CF_3)^-$ и (б) замыкания мостикового фрагмента в интермедиате **p_Int** при повороте CF_2 фрагмента. Красные линии показывают сечения 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** же напрямую свидетельствует об образовании незамкнутого *пара*- $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2)^-$ интермедиата с достаточным большим временем жизни, чтобы быть изолированным в качестве одного из продуктов синтеза после обработки реакционной смеси кислотой.

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 326). 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 $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)^-$.

Образование диалкилфуллерена **IV** $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2\text{H})$ в реакции с дифторхлорацетатом натрия и его отсутствие в реакции с трифторацетатом цезия (раздел 3.3.1, Рисунок 19) можно объяснить следующим образом. Согласно теории «жестких-мягких» кислот и оснований генерация дифторкарбена из интермедиата NaCF_2Cl должна происходить быстрее, чем из CsCF_3 . Это приводит к большей единомоментной концентрации дифторкарбена при добавлении дифторхлорацетата натрия, и, как следствие, к большей концентрации незамкнутого **p_Int**. Данный интермедиат, будучи значительно более основным, нежели замкнутые интермедиаты, самопроизвольно протонируется в растворе следовыми количествами воды, *трет*-бутанола (образующегося при генерации $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)^-$ из $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)\text{H}$ с помощью *трет*-бутилата калия) или же исходным $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)\text{H}$.

Таким образом, данные квантово-химического моделирования присоединения синглетного дифторкарбена к $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)^-$ хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными, что позволяет сделать вывод именно о таком механизме рассматриваемых процессов.

3.4. Алкилирование анионов $C_{60}(CF_2)(CF_3)^-$

Результаты, описанные в данной главе, опубликованы в работе [101]*

3.4.1. Строение изомеров $C_{60}(CF_3)(CF_2)CH_3$

Основной изомер состава $C_{60}(CF_3)(CF_2)CH_3$ ($C_{60}(CF_3)(CF_2)CH_3$ -I) был выделен методом ВЭЖХ и охарактеризован методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{19}F , ^1H и ^{13}C , а также с помощью двумерной корреляционной спектроскопии ЯМР ^1H - ^{13}C НМВС. Спектр поглощения данного соединения, представленный на Рисунок 33, схож со спектром поглощения описанного в данной работе $C_{60}(CF_3)(CF_2)H$ изомера I – в спектре

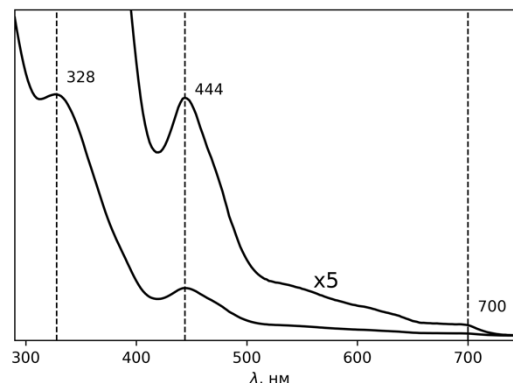


Рисунок 33 Спектр поглощения основного $C_{60}(CF_3)(CF_2)CH_3$ (толуол)

присутствует полоса при 444 нм (446 нм в спектре поглощения гидрида), что также свидетельствует о *para*-положении аддендов на каркасе. Спектр ЯМР ^{19}F (Рисунок 34, слева) так же, как и в случае спектра ЯМР $C_{60}(CF_3)(CF_2)H$ ^{19}F , содержит три схожие с ним группы сигналов, которые были отнесены к группам CF_3 (3F, дублет, -67.5 м.д.) и CF_2 (1F, дублет кватетов, -92.5 м.д. и 1F дублет, -98.6 м.д.). Отсутствие расщепления сигналов на атомах водорода группы CH_3 , свидетельствует об удалении на четыре или более связи (и отсутствию взаимодействия через пространство). В протонном спектре (Рисунок 34, справа) присутствует синглет $\delta_H = 2.78$ м.д., также свидетельствующий об отсутствии взаимодействия с атомами фтора.

* При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 1. 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. (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Богданова В.П. в работе составляет 40%)

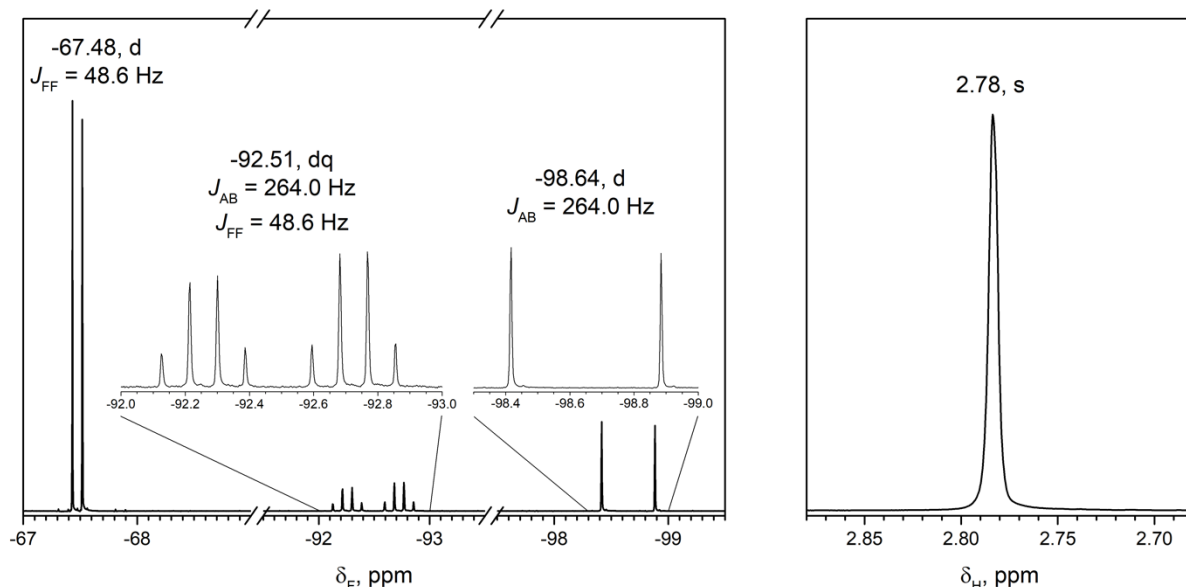


Рисунок 34 Спектр ЯМР $C_{60}(CF_3)(CF_2)CH_3-I$ на ядрах ^{19}F (слева) и ^1H (справа)

Гипотезу о схожем с гидридом *пара*-расположении групп CF_3 и CH_3 подтверждает корреляционный спектр $^1H-^{13}C$ НМВС (Рисунок 35а), в котором наблюдаются резонансные сигналы, которые были отнесены к фрагменту $CH_3-C_{карк}(sp^3)-CF_2$ ($\delta_C = 30.6, 61.7, 117.3$ м.д.). Таким образом, данные спектроскопии ЯМР согласуются с расположением аддендов CF_3 и CH_3 в *пара*-положениях друг к другу (Рисунок 35б), причем группа CH_3 связана с одним из атомов углерода, несущих группу CF_2 .

Окончательно строение данного изомера было подтверждено методом РСА.

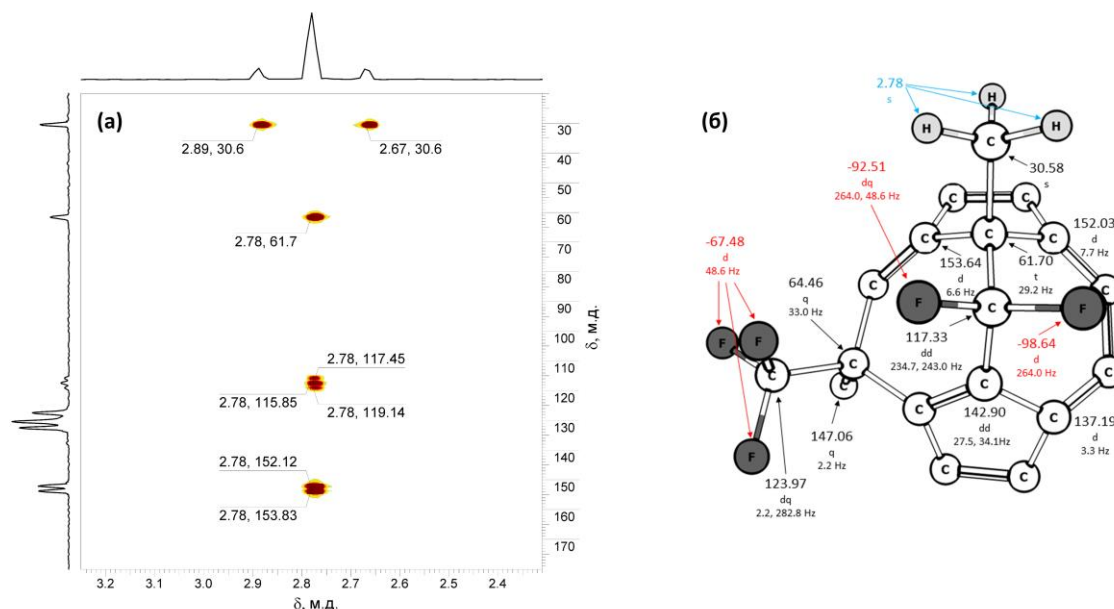


Рисунок 35 (а) Корреляционный спектр $^1H-^{13}C$ НМВС $C_{60}(CF_3)(CF_2)CH_3-I$ (б) Отнесение сигналов ЯМР для основного изомера $C_{60}(CF_3)(CF_2)CH_3-I$ (показан фрагмент молекулы)

Второй изомер, $C_{60}(CF_2)(CF_3)CH_3-II$, был также выделен методом ВЭЖХ и охарактеризован с помощью спектроскопии поглощения в УФ и видимом диапазонах и методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{19}F . Согласно его спектру поглощения (Рисунок 36), рационально ожидать взаиморасположения метильного и трифторметильного аддендов также в *пара*-позиции друг к другу.

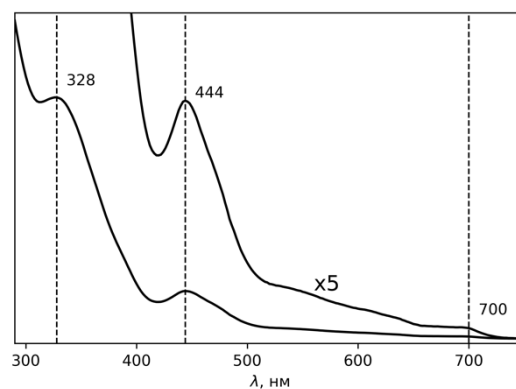


Рисунок 36 Спектр поглощения $C_{60}(CF_3)(CF_2)CH_3-II$ (толуол)

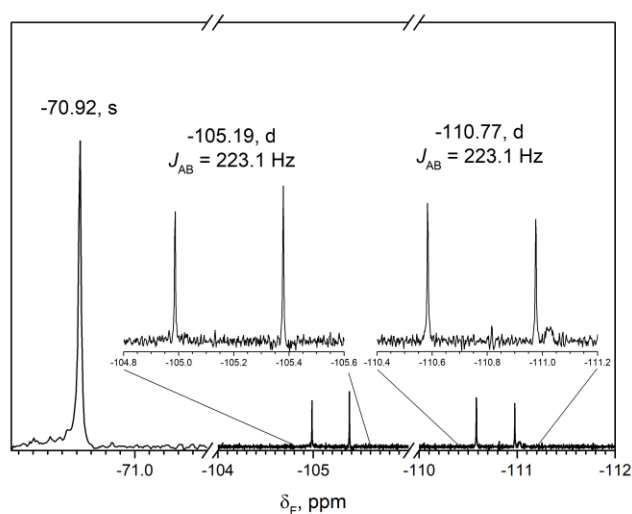


Рисунок 37 Спектр ЯМР изомера $C_{60}(CF_3)(CF_2)CH_3-II$ на ядрах ^{19}F

В спектре ЯМР на ядрах ^{19}F присутствует синглетный сигнал группы CF_3 (-70.9 м.д.) и спиновая система типа АВ группы CF_2 . Отсутствие спин-спинового взаимодействия между группами CF_2 и CF_3 свидетельствует об их расположении в разных карбоциклах. В частности, такая картина согласуется с продуктом метилирования аниона $C_{60}(CF_2)(CF_3)^-$ типа **p_V**.

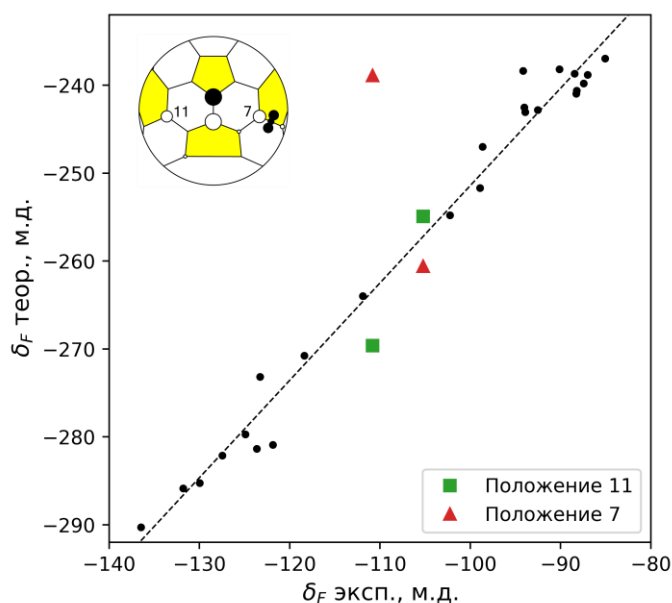
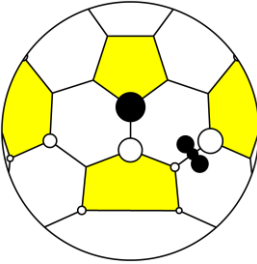
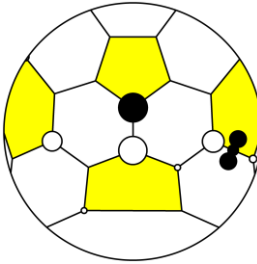
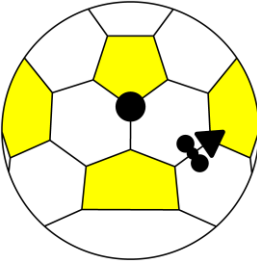
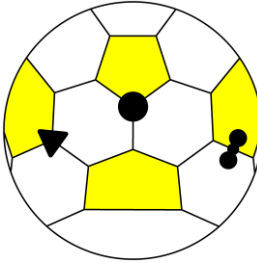


Рисунок 38 Корреляционная диаграмма расчетных (для 1,7- и 1,11- $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{CF}_3)\text{Me}$) и экспериментальных (для $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2)\text{CH}_3$ -II) химических сдвигов группы CF_2 в спектре ^{19}F ЯМР

Для определения, в какой из двух пара-позиций по отношению к трифторметильному адденду располагается метильный, проведём сравнение рассчитанных (ТФП, РВЕ/ТЗ2Р) химических сдвигов с экспериментальными. На Рисунок 38 изображена корреляционная диаграмма расчетных и экспериментальных химических сдвигов для ряда известных дифторметиленовых производных C_{60} и C_{70} . Квадратами и треугольниками изображены химические сдвиги атомов фтора группы CF_2 для производных $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2)\text{CH}_3$ с положениями метильной группы в позициях 11 и 7 (9 и 11 по номенклатуре IUPAC) соответственно. Заметно, что для положения метильной группы не на мостиконесущем атоме углерода в *пара*-положении к трифторметильной группе корреляция теоретических и экспериментальных химических сдвигов дифторметиленовой группы существенно лучше.

Таким образом, строение двух изомеров $C_{60}(CF_3)(CF_2)Me$ можно сопоставить со строением соответствующих родительских анионов $C_{60}(CF_2)(CF_3)^-$, показанных в таблице:

Таблица 13 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, PBE/-TZ2P)

p_A	p_B
	
	
$C_{60}(CF_3)(CF_2)Me-I$	$C_{60}(CF_3)(CF_2)Me-II$

Следовательно, можно заключить, что метилирование двух изомерных анионов $C_{60}(CF_2)(CF_3)^-$ происходит в *пара*-позиции относительно группы CF_3 , где локализован наибольший отрицательный заряд.

3.5.Алкилирование дианиона $C_{60}(CF_2)^{2-}$

*Результаты, описанные в данной главе, опубликованы в работе [105]**

3.5.1. Структура моноалкилпроизводных $C_{60}(CF_2)RH$

Для исследования закономерностей протекания второй стадии алкилирования $C_{60}(CF_2)R^-$ было синтезировано и выделено в индивидуальном виде $C_{60}CF_2(Allyl)H$. Полученный продукт был охарактеризован масс-спектрально и методом ЯМР на ядрах ^{19}F , ^1H и ^{13}C НМВС.

В масс-спектре присутствует молекулярный ион с массой 812.03 а.е.м., отвечающий $C_{60}(CF_2)(C_3H_5)H^+$, фрагментный ион $C_{60}(CF_2)H^+$ с массой 771.05 а.е.м. и метастабильный ион с массой 778.89 а.е.м.

Спектры ЯМР на ядрах ^1H и ^{19}F представлены на Рисунок 39. В спектре на ядрах ^{19}F присутствует дублет дублетов, что свидетельствует о взаимодействии с соседними атомами водорода с КССВ 11.6 и 2.3 Гц. Химический сдвиг $\delta_F -90.51$ м.д. находится в типичной области для атомов фтора группы CF_2 . В протонном спектре присутствует триплетный сигнал с химическим сдвигом $\delta_H 7.04$ м.д., соответствующий атому водорода, присоединенному к атому углерода, несущему группу CF_2 .

Триплетное расщепление с КССВ $^3J_{HF} = 11.6$ Гц соответствует расщеплению на соседних

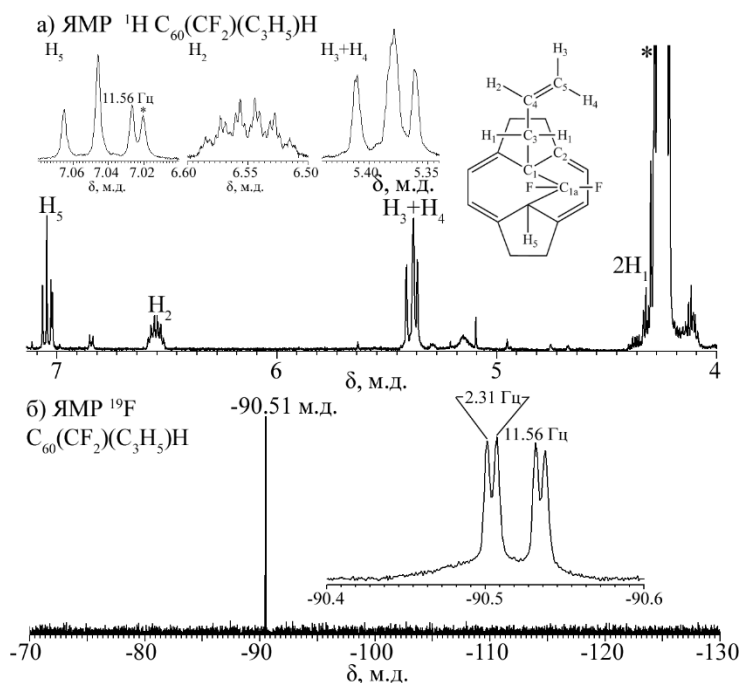


Рисунок 39 Спектр ЯМР $C_{60}(CF_2)(C_3H_5)H$ на ядрах ^1H (а) и ^{19}F (б).

* При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 1. 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. (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Богданова В.П. в работе составляет 40%)

атомах фтора, что согласуется со спектром на ядрах ^{19}F . В протонном спектре также присутствуют протоны аллильной группы: наложенные дублетные сигналы при δ_{H} 5.38 м.д. ($J=9.35$ Гц, атомы H_3) и 5.42 м.д. ($J=16.69$ Гц, атомы H_4) и мультиплетный сигнал при 6.50 м.д. Дублетные сигналы с химическими сдвигами δ_{H} 5.38 и 5.42 м.д. были отнесены к *цис* (H_4) и *транс* (H_3) протонам терминальной метиленовой группы, ввиду большего значения *транс* константы расщепления (J_{32}) по сравнению с *цис* константой (J_{42}). Ожидаемый сигнал от метиленовой группы, связанной с фуллереновым каркасом (химический сдвиг 4.28 м.д.), накладывается на сигнал растворителя.

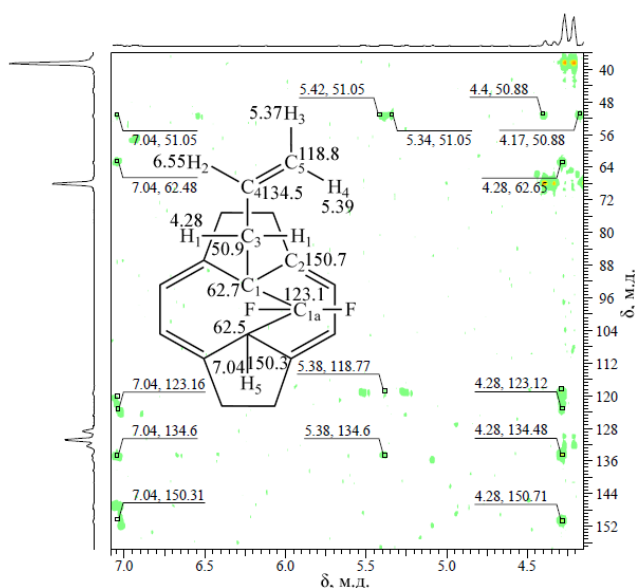


Рисунок 40 Спектр ЯМР ^1H - ^{13}C $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{C}_3\text{H}_5)\text{H}$ и часть структуры $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{C}_3\text{H}_5)\text{H}$.

Более подробная структурная информация была получена при анализе корреляционный спектра ^1H - ^{13}C НМВС (Рисунок 40). В спектре присутствуют резонансные сигналы высокой интенсивности между метиленовым протоном (H_1) и атомами углерода при δ_{C} 62.6, 118, 123.1, 134.5 и 150.7 м.д (Рисунок 40). В спектре ЯМР ^{13}C сигнал с δ_{C} 63.4 м.д. относится к каркасному атому углерода (C_1), несущему CF_2 группу, триплетный сигнал малой интенсивности с δ_{C} 123.1 м.д. с константой расщепления на атомах фтора J_{CF} 260 Гц принадлежит атому углерода (C_{1a}) группы CF_2 . Сигнал с δ_{C} 150.7 м.д. был идентифицирован как сигнал sp^2 -гибридизованного атома углерода фуллеренового каркаса (C_2). Также в спектре НМВС присутствуют резонансы атомов углерода δ_{C} 51.0 и 134.6 м.д. с дублетами δ_{H} 5.38 и 5.42 м.д. Сигнал δ_{C} 51.0 м.д. соответствует атому углерода C_3 , а сигнал δ_{C} 134.6 м.д. – sp^2 -атому углероду аллильного фрагмента (C_4). Сигнал с δ_{C} 118.8 м.д. был отнесен к атому углерода терминальной метиленовой группы (C_5), ввиду сильного расщепления на протоне H_1 и наличия сателлитов от расщепления на протонах H_3 и H_4 δ_{C} 118.8 м.д. Атом водорода H_5 , помимо взаимодействия с атомом C_{1a} (123.1 м.д.), проявляет корреляции с атомами углерода δ_{C} 62.5 (идентифицирован как атом углерода в основании CF_2 -мостика), 134.6 и 150.3 м.д. Синглетные сигналы δ_{C} 134.6 и 150.3 м.д. относятся к sp^2 -гибридизованным атомам углерода каркаса.

Полученные спектральные данные позволяют однозначно говорить о присоединении алкильного радикала по атому углерода, несущему CF_2 -мостик.

Согласно экспериментальным данным, приведённым в разделах ниже, при алкилировании дианиона почти во всех случаях было зарегистрировано не более одного изомера вида $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{RH}$, что позволяет говорить о региоселективности процесса, причем данные спектроскопии ЯМР, полученные для $\text{C}_{60}\text{CF}_2(\text{C}_3\text{H}_5)\text{H}$, позволяют предположить во всех нижеописанных случаях протекание процесса алкилирования исключительно по атому углерода, несущему дифторметиленовый мостик.

3.5.2. Депротонирование $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{H}_2$, предварительные кинетические эксперименты

Для получения раствора дианиона $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)^{2-}$ к раствору $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{H}_2$ в бензонитриле был по каплям добавлен избыток раствора основания Bu_4NOH . Динамика изменения спектра поглощения исследуемого раствора представлена на Рисунок 41.

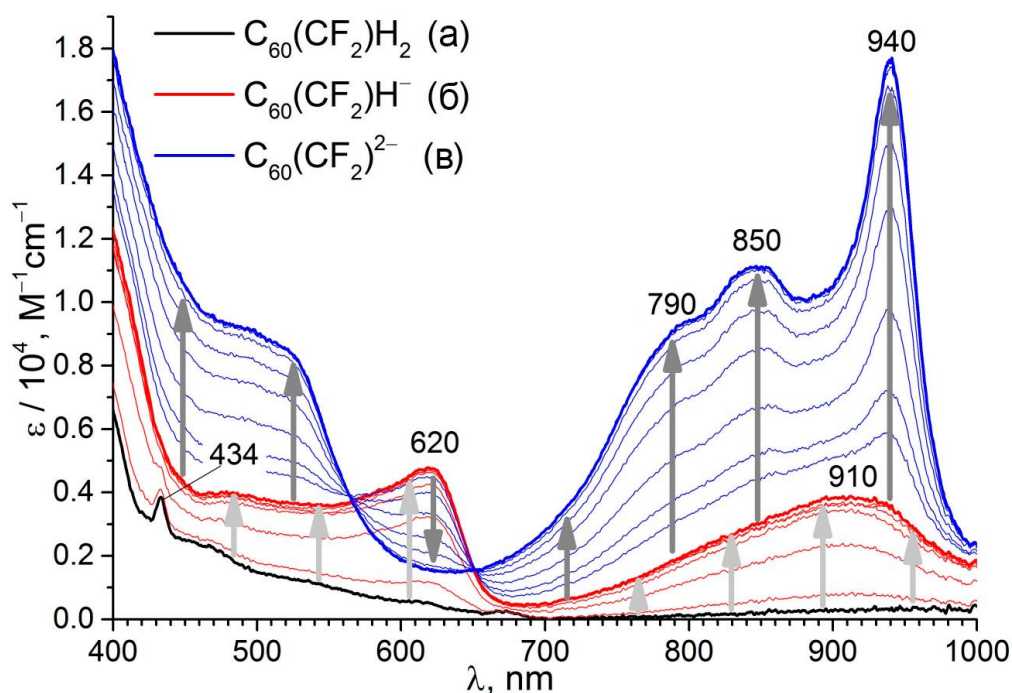


Рисунок 41 Изменение спектра поглощения $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{H}_2$ (а) при обработке недостатком (б) и избытком (в) основания

При обработке основанием дигидрида $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{H}_2$ в спектре поглощения наблюдается исчезновение полосы при 434 нм и рост поглощения в видимой и ближней ИК областях. Добавление недостатка основания сопровождается появлением максимумов полос поглощения при 620 и 910 нм. При дальнейшем добавлении основания поглощение на длинах волн 550–650 нм падает и появляются три интенсивных полосы поглощения при

790, 850 и 940 нм. Такое поведение спектра можно объяснить последовательным депротонированием гидрида с образованием сначала $C_{60}(CF_2)H^-$, электронный спектр поглощения которого имеет максимум на длине волны 620 нм и широкую полосу поглощения в области 850–950 нм, а затем $C_{60}(CF_2)^{2-}$, в спектре которого наблюдается максимум поглощения на длине волны 940 нм и ярко выраженные полосы поглощения на длинах волн 790 и 850 нм.

Спектры поглощения $C_{60}(CF_2)H^-$ (620 нм) и $C_{60}(CF_2)^{2-}$ (940 нм) напоминают спектры для моноаниона $C_{60}(t-Bu)^-$ и дианиона C_{60}^{2-} в которых наблюдаются максимумы поглощения на длинах волн 660 и 955 нм, соответственно [3]. Смещение на 15–40 нм в синюю область максимумов поглощения для $C_{60}(CF_2)H^-$ и $C_{60}(CF_2)^{2-}$ связано, вероятно, с увеличением электроноакцепторных свойств каркаса в результате введения группы CF_2 . Предполагая, что генерация $C_{60}(CF_2)H^-$ и $C_{60}(CF_2)^{2-}$ близка к количественной, а исходное соединение $C_{60}(CF_2)H_2$ не поглощает на длинах волн больших 700 нм, можно отнести получаемый спектр к исключительно к дианиону $C_{60}(CF_2)^{2-}$.

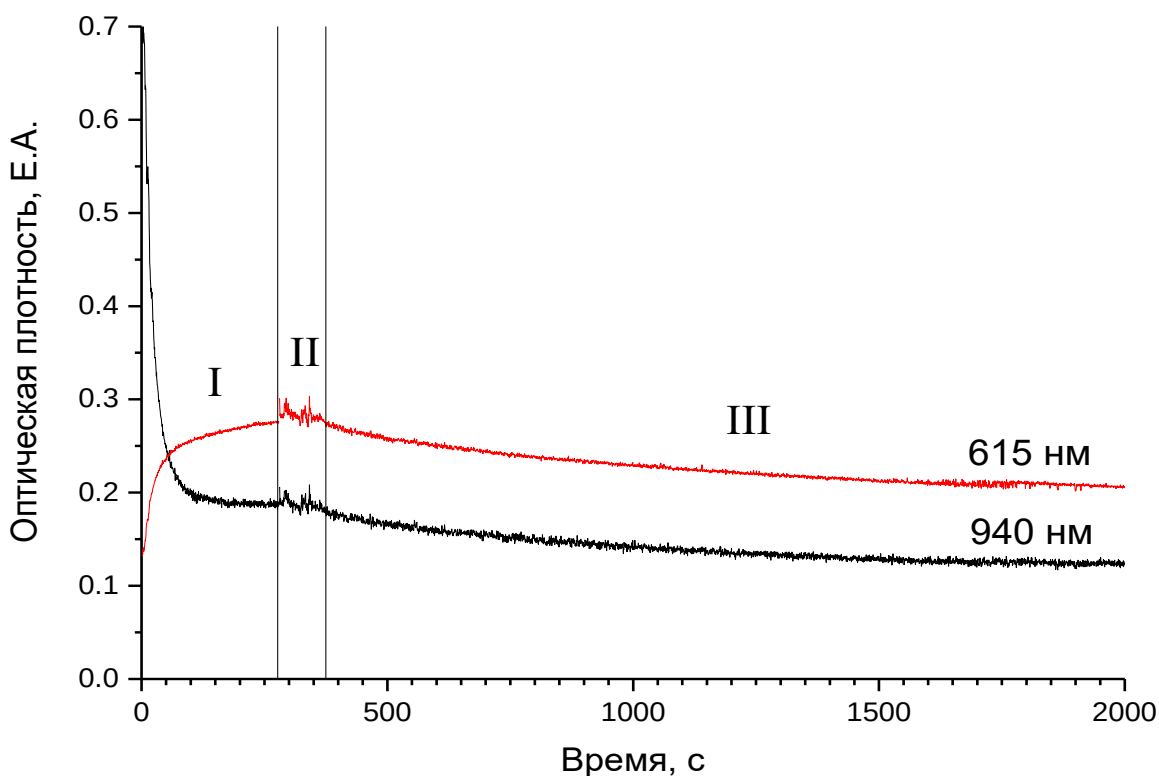


Рисунок 42 Изменение оптической плотности реакционной смеси на длинах волн 615 и 940 нм с течением времени.

Перед исследованием широкого набора различных алкилгалогенидов были проведены предварительные кинетические исследования для подбора оптимальных условий исследований. В качестве тестовой системы была выбрана реакция между дианионом

$C_{60}(CF_2)^{2-}$ и аллилбромидом (AllylBr, более чем 100-кратный избыток). Исследование проводили в условиях инертной атмосферы для исключения побочных процессов окисления анионных интермедиатов. Дианион $C_{60}(CF_2)^{2-}$ генерировали *in situ* обработкой основанием (Bu_4NOH) раствора $C_{60}(CF_2)H_2$ известной концентрации в безводном бензонитриле. Контроль за изменением состава реакционной смеси проводили спектрофотометрически.

Как видно из Рисунок 42 при добавлении аллилбромида (10 мкл, 1000-кратный избыток, перемешивание) наблюдается быстрое падение интенсивности полосы поглощения при 940 нм (область I на Рисунок 42). Одновременно с этим в диапазоне 550–650 нм наблюдается рост оптической плотности, причем максимум поглощения раствора в конце области I находится на длине волны 615 нм и в целом совпадает со спектрами поглощения анионов $C_{60}(CF_2)H^-$ и $C_{60}R^-$. [29] Дальнейшая эволюция вида спектра поглощения происходит значительно медленнее и сопровождается падением поглощения при 940 и 615 нм. Прохождение через максимум кинетической кривой, регистрируемой при 615 нм, предполагает образование в течение первого этапа реакции интермедиата, который вступает в дальнейшие превращения на поздних стадиях процесса. Поскольку последующие превращения данного интермедиата происходят сравнительно медленно (на протяжении нескольких минут или десятков минут), оказывается возможным зафиксировать интермедиат обработкой кислотой отобранного образца реакционной смеси в конце области I. Протонирование реакционной смеси в этот момент и её хроматографический и масс-спектральный анализ позволили уверенно соотнести область I с протеканием процесса моноалкилирования дианиона $C_{60}(CF_2)^{2-}$.

Для увеличения скорости протекания процесса дальнейших превращений аниона $C_{60}(CF_2)Allyl^-$ к реакционной смеси была добавлена следующая порция AllylBr (100 мкл). После краткосрочного периода установления стабильного режима реакции (область II) падение оптической плотности в области 550–1000 нм становится более заметным (область III). Обработка протонной кислотой реакционной смеси в конце области III и её хроматографический и масс-спектральный анализ позволяют соотнести эту область с алкилированием аниона $C_{60}(CF_2)Allyl^-$ с образованием в качестве конечного продукта $C_{60}(CF_2)Allyl_2$. (см. Рисунок 43)

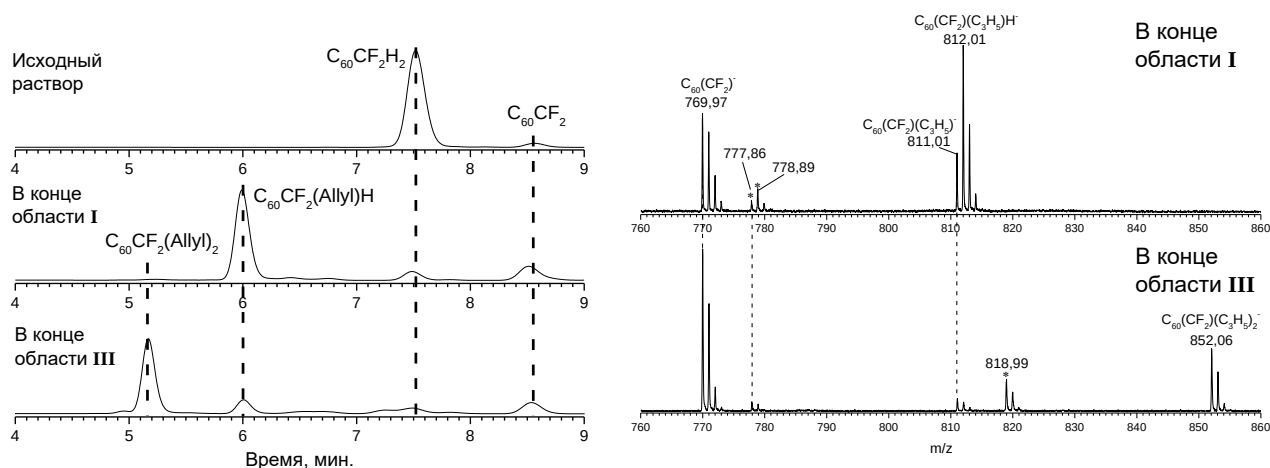


Рисунок 43 Хроматограммы и масс-спектры смеси на различных этапах пробного эксперимента

Обсуждая подробнее результаты хроматографического анализа реакционных смесей, обработанных кислотой в конце областей **I** и **III**, следует отметить наличие в них помимо $C_{60}(CF_2)Allyl_2$ и $C_{60}(CF_2)AllylH$ также $C_{60}(CF_2)H_2$ и $C_{60}(CF_2)$. В литературе есть упоминание об аналогичном эффекте при алкилировании C_{60}^{2-} : в работе [5] отмечается образование C_{60} при алкилировании дианиона, генерируемого в аналогичных настоящей работе условиях из $C_{60}H_2$. Авторы этой работы связывают образование фуллерена с побочно протекающим окислением $C_{60}^{\bullet-}$, образующимся в результате одноэлектронного переноса между C_{60}^{2-} и $AllylBr$. После кислотной обработки $C_{60}^{\bullet-}$ подвергается диспропорционированию с образованием C_{60} и $C_{60}H_2$.

Исследование динамики спектра поглощения раствора дианиона $C_{60}(CF_2)_2^{2-}$ в отсутствии аллилбромиды показало, что происходит медленное падение оптической плотности на длинах волн в области 500–1000 нм. Хроматограмма реакционной смеси после протонирования показывает наличие помимо $C_{60}(CF_2)H_2$ также увеличенное количество $C_{60}(CF_2)$ и C_{60} . Таким образом, длительное выдерживание раствора дианиона $C_{60}(CF_2)_2^{2-}$ в бензонитриле сопровождается медленным его окислением, а также потерей группы CF_2 с образованием C_{60} . Кинетические данные по падению поглощения на длине волны 940 нм, т.е. скорость деградации $C_{60}(CF_2)_2^{2-}$, были аппроксимированы экспоненциальной зависимостью в предположении первого порядка процесса, эффективная константа скорости этого процесса составила $1.25 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Для исследования кинетики второй стадии алкилирования был синтезирован $C_{60}(CF_2)AllylH$. После обработки основанием его раствора в бензонитриле был получен анион $C_{60}(CF_2)Allyl^-$. Спектр поглощения этого аниона не имеет существенных отличий от спектра реакционной смеси в конце области **I** на Рисунок 42, изменение спектра при

добавлении к аниону аллилбромида также не имеет существенных отличий от описанного выше. Эксперимент по оценке стабильности этого аниона в отсутствии аллилбромида, аналогичный описанному выше, не выявил никаких признаков деградации $C_{60}(CF_2)Allyl^-$ в растворе в условиях эксперимента в течение нескольких часов. Таким образом, моноалкилирование дианиона $C_{60}(CF_2)^{2-}$ приводит к образованию устойчивого аниона $C_{60}(CF_2)R^-$.

3.5.3. Экспериментальная проверка кинетической модели

Для проверки справедливости кинетической модели первой стадии алкилирования были проведены две серии экспериментов – в одной серии варьировалась концентрация исходного $C_{60}(CF_2)H_2$ в кювете путём добавления различных объемов раствора фиксированной концентрации, в другой варьировалось количество добавляемого алкилгалогенида. Все полученные зависимости аппроксимировались уравнением вида $A^\lambda = A_1 \cdot e^{-kt} + b$, причем R^2 для каждой аппроксимированной кривой оказался больше 0,99.

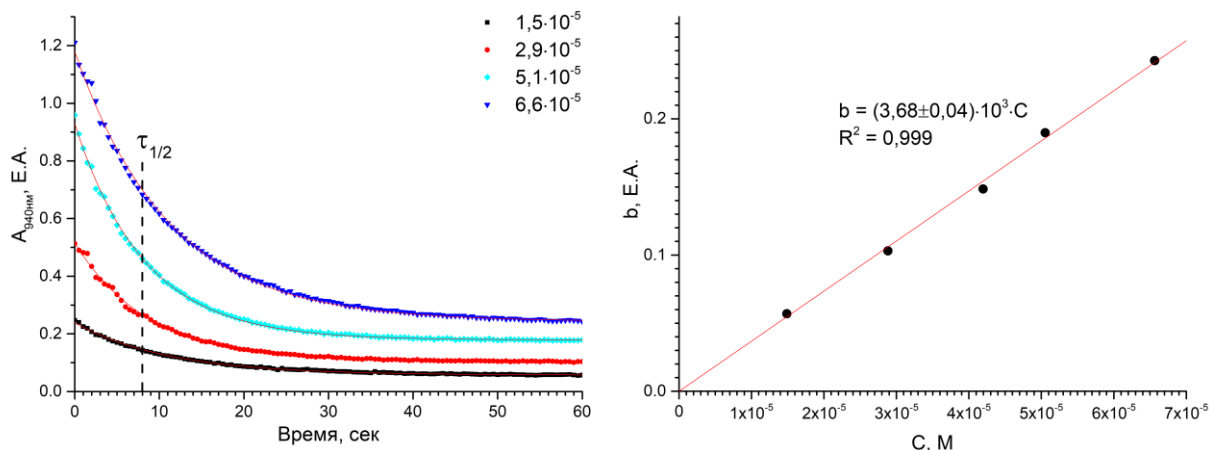


Рисунок 44 *Динамика оптической плотности реакционной смеси на длине волны 940 нм при проведении реакции с различной исходной концентрацией $C_{60}(CF_2)H_2$ и концентрационная зависимость свободного члена в кинетическом уравнении в аппроксимированной кривой.*

Результаты серии кинетических экспериментов по варьированию концентрации исходного гидроксида в условиях постоянства концентрации аллилбромида представлены на Рисунок 44. Полученные данные согласуются с теоретическими представлениями: так, эффективные константы k для каждого эксперимента оказались одинаковыми, а константа b оказалась линейно зависима от концентрации исходного $C_{60}(CF_2)H_2$ с близким к единице коэффициентом детерминации.

Серия экспериментов, в которой варьировалась концентрация добавляемого алкилгалогенида, была проведена как для первой стадии алкилирования [$C_{60}(CF_2)H_2$ в качестве исходного субстрата], так и для второй [$C_{60}(CF_2)(Allyl)H$ в качестве исходного субстрата]. Получаемые зависимости аппроксимировались уравнениями вида $A^\lambda = A_1 \cdot e^{-kt} + b$ для первой стадии алкилирования и $A^\lambda = A_2 \cdot e^{-kt}$ для второй стадии алкилирования, причем R^2 для каждой аппроксимированной кривой оказался больше 0.99.

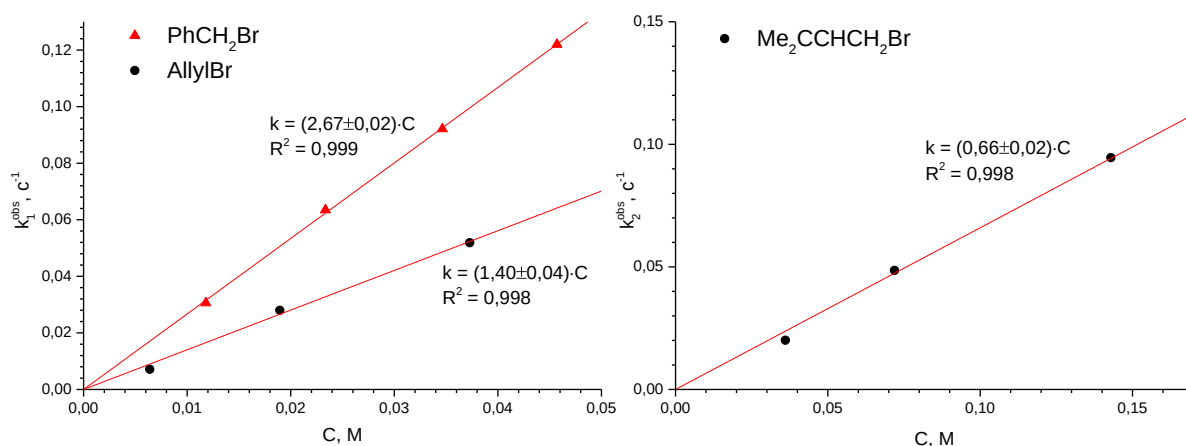


Рисунок 45 Зависимость наблюдаемой константы скорости для первой (слева) и второй (справа) стадий алкилирования от концентрации алкилгалогенида

Совокупно результаты серий экспериментов по варьированию концентрации алкилгалогенида представлены на Рисунок 45. Согласно экспериментальным данным, эффективные константы скорости для обеих стадий алкилирования линейно зависят от концентрации добавленного алкилгалогенида, что позволяет считать оба процесса реакциями квази-первого порядка по аниону – таким образом подтверждается базовое предположение кинетической модели.

Отдельно отметим, что линейная зависимость эффективной константы скорости алкилирования $C_{60}(CF_2)Allyl^-$ от концентрации алкилгалогенида свидетельствует о том, что лимитирующей стадией этого процесса является взаимодействие алкилгалогенида с анионом, а не, к примеру, диссоциация алкилгалогенида, как того следовало бы ожидать от алкилирования по механизму S_N1 . Для проведения таких исследований в качестве алкилгалогенида был выбран 3,3-диметилаллилбромид поскольку это соединение характеризуется достаточно высокой константой скорости реакции с $C_{60}(CF_2)Allyl^-$, что упростило экспериментальную работу.

Полученные экспериментальные данные хорошо описываются предложенной кинетической моделью, что позволяет сделать вывод о применимости этой модели для

обработки данных для изучения кинетики процесса алкилирования анионов $C_{60}(CF_2)$ различными алкилгалогенидами.

3.5.4. Механизм алкилирования $C_{60}(CF_2)^{2-}$

На первый взгляд, алкилирование $C_{60}(CF_2)^{2-}$ напоминает таковое для дианиона C_{60}^{2-} : быстрая реакция на первой стадии с образованием $C_{60}(CF_2)R^-$ и заметно более медленная реакция на второй стадии с образованием $C_{60}(CF_2)R_2$. Для C_{60}^{2-} показано, что первая стадия алкилирования идёт по механизму одноэлектронного переноса (SET), а вторая – по механизму нуклеофильного замещения S_N2 . Предположим аналогичные механизмы в качестве рабочей гипотезы для алкилирования $C_{60}(CF_2)^{2-}$.

Оценим теоретические константы скорости для одноэлектронного переноса аналогично работе [3]. Согласно теории Маркуса, скорость электронного переноса зависит от разницы потенциалов между окислителем и восстановителем. Оценим окислительно-восстановительный потенциал $C_{60}(CF_2)^{-/2-}$ в бензонитриле в -0.67 В относительно насыщенного каломельного электрода, используя известное из литературы значение для пары $C_{60}^{-/2-}$ (-0.87 В) [106] и разницу в 0.2 В между вторыми потенциалами восстановления для C_{60} и $C_{60}(CF_2)$. [28] В таком случае, активационный барьер переноса электрона составляет:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger \left(1 + \frac{\Delta G_{et}^0}{4\Delta G_0^\ddagger} \right)^2$$

Где:

$$\Delta G_{et}^0 = F(E_{ox}^0 - E_{red}^0)$$

А связь между константами скорости квази-первого порядка и $\Delta G_0^\ddagger$ определяется уравнением:

$$\Delta G^\ddagger = 2.3RT \log \left[Z \left((k^{calc})^{-1} - (k_{diff})^{-1} \right) \right]$$

Где Z – частоту соударений – примем равной $10^{11} \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$, а k_{diff} - константу диффузии - $5.6 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ аналогично работе [3].

В таблицах 14 и 15 приведены расчетные данные для констант скорости переноса электрона для анион-радикала тетраметилсемихинона Me_4Q^- (типичного одноэлектронного восстановителя в реакциях с алкилгалогенидами) и дианионов C_{60}^{2-} и $C_{60}(CF_2)^{2-}$. Согласно таблице 14, расчетные данные для всех рассмотренных алкилгалогенидов сходятся по порядку величин с измеренными в работе [3]. Следовательно, согласно данным из таблицы 15, для $C_{60}(CF_2)^{2-}$ рационально ожидать в 50 раз более низкую скорость реакции переноса электрона по сравнению с C_{60}^{2-} .

Таблица 14 Константы скорости алкилирования, рассчитанные согласно теории Маркуса, для исследованных в работе [3] C_{60}^{2-} и Me_4Q^+

RHal	E_{red}^0 , V vs SCE	$\Delta G_0^\ddagger$, $kJ \cdot mol^{-1}$	k_{lit}^{calc} [3], $M^{-1}s^{-1}$ (C_{60}^{2-})	k^{calc} , $M^{-1}s^{-1}$ (C_{60}^{2-})	k_{lit} [3], $M^{-1}s^{-1}$ (C_{60}^{2-})	k^{calc} , $M^{-1}s^{-1}$ (Me_4Q^+)	k_{lit} [3], $M^{-1}s^{-1}$ (Me_4Q^+)
CCl ₄	-0.72 [107]	49 [108]	$6.8 \cdot 10^2$	$4.4 \cdot 10^3$	$1.3 \cdot 10^2$	$2.5 \cdot 10^3$	$5.8 \cdot 10^2$
PhCH ₂ Br	-0.51 [109]	74 [108]	30	7.7	2.5	4.6	2.3
s-BuI	-0.93 [110]	60 [111]	$7.1 \cdot 10^{-1}$	$7.7 \cdot 10^{-1}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$4.2 \cdot 10^{-1}$	$8.3 \cdot 10^{-2}$
EtI	-0.92 [109]	61 [108]	$5.9 \cdot 10^{-3}$	$8.7 \cdot 10^{-1}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$4.8 \cdot 10^{-1}$	$3.3 \cdot 10^{-2}$
n-BuI	-1.04 [109]	60 [111]	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$8.2 \cdot 10^{-2}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$4.4 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$
PhCH ₂ Cl	-0.73 [109]	82 [112]	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$7.2 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$4.1 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$

Таблица 15 Константы скорости алкилирования, рассчитанные согласно теории Маркуса, для $C_{60}(CF_2)^{2-}$ и C_{60}^{2-}

RHal	k^{calc} , $M^{-1}s^{-1}$ (C_{60}^{2-})	k^{calc} , $M^{-1}s^{-1}$ ($C_{60}(CF_2)^{2-}$)	k^{calc} , $M^{-1}s^{-1}$ ($C_{60}(CF_2)Allyl^+$)
CCl ₄	$4.4 \cdot 10^3$	$9.8 \cdot 10^1$	$9.2 \cdot 10^{-7}$
PhCH ₂ Br	7.7	$2.2 \cdot 10^{-1}$	$1.8 \cdot 10^{-8}$
s-BuI	$7.7 \cdot 10^{-1}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$6.0 \cdot 10^{-11}$
EtI	$8.7 \cdot 10^{-1}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$7.5 \cdot 10^{-11}$
n-BuI	$8.2 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-12}$
PhCH ₂ Cl	$7.2 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-12}$

Приведём в Таблица 16 определенные в настоящей работе константы скорости реакций алкилирования на первой и второй стадии для $C_{60}(CF_2)^{2-}$ и сравним с литературными данными для алкилирования C_{60}^{2-} .

Таблица 16 Константы скорости реакций алкилирования в бензонитриле

RHal	$C_{60}(CF_2)^{2-}$	$C_{60}(CF_2)Allyl^-$	$C_{60}^{2-}[3]$	$C_{60}(t-Bu)^-[3]$
	$k_1, M^{-1}s^{-1}$	$k_2, M^{-1}s^{-1}$	$k_{lit}, M^{-1}s^{-1}$	$k_{lit}, M^{-1}s^{-1}$
CCl_4	4.6	—[a]	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	—[a]	8	—[a]
$PhCH_2Br$	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	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$3.5 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$
$Me_2C=CHCH_2Cl$	$1.6 \cdot 10^{-1}$	—[a]	$5.1 \cdot 10^{-2}$	—[a]
EtI	$4.8 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$9.7 \cdot 10^{-5}$
$n-PrI$	$2.7 \cdot 10^{-2}$	$4.3 \cdot 10^{-5}$	$7.3 \cdot 10^{-3}$	$7.4 \cdot 10^{-5}$
$n-BuI$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$8.7 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-5}$
$s-BuI$	$9.1 \cdot 10^{-3}$	—[a]	$2.2 \cdot 10^{-2}$	0 ^[b]
$PhCH_2Cl$	$7.0 \cdot 10^{-3}$	—[a]	$2.3 \cdot 10^{-3}$	—[a]
$i-PrI$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	—[a]	$1.2 \cdot 10^{-2}$	—[a]

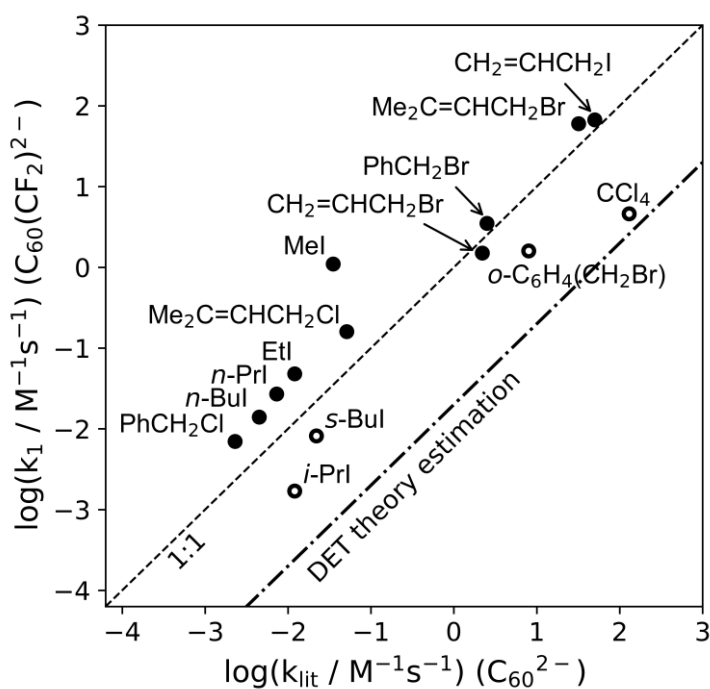


Рисунок 46 Корреляционная зависимость между константами алкилирования $C_{60}(CF_2)^{2-}$ и C_{60}^{2-} в двойных логарифмических координатах

Между константами скорости алкилирования $C_{60}(CF_2)^{2-}$ и C_{60}^{2-} наблюдается несколько существенных различий. (Рисунок 46) Константы скорости алкилирования для $C_{60}(CF_2)^{2-}$ в целом заметно выше, чем оценка согласно теории Маркуса ($1/50$ от соответствующей константы для C_{60}^{2-}). 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.

3.6. Электрохимические свойства $C_{60}(CF_2)R_2$

*Результаты, описанные в данной главе, опубликованы в работе [101]**

Дифторметиленовое производное $C_{60}(CF_2)$ является более сильным электронным акцептором, чем C_{60} . В частности, первый потенциал восстановления $C_{60}(CF_2)$ смещен на 0.15 В относительно $C_{60}^{0/-}$ в область более положительных потенциалов [27]. Однако гидрирование или алкилирование мостиконесущих атомов углерода нивелирует этот эффект. Например, в работе [53] для изомеров $1,9-C_{60}(CF_2)R_2$ было показано, что, с одной стороны, первый потенциал восстановления слабо зависит от индуктивного эффекта заместителя R, а с другой, на примере $1,9-C_{60}(CF_2)Bn_2$ несущественно отличается от такового для $1,9-C_{60}Bn_2$. Эти данные согласуются с наблюдаемой для дифторметиленфуллеренов закономерностью о слабом влиянии дифторметиленовых фрагментов с закрытой конфигурацией на первый потенциал восстановления. Это объясняется компенсацией двух противоположно направленных факторов: $-I$ эффекта группы CF_2 (приводящей к росту электроноакцепторных свойств) и сокращение размера сопряженной π -системы фуллеренового остова (приводящей к падению электроноакцепторных свойств). Напротив, в случае сохранения открытой конформации мостикового фрагмента CF_2 размер сопряженной системы и оба фактора действуют со направлено на увеличение окислительных свойств соединения.

В отличие от $1,9-C_{60}(CF_2)R_2$, для которых характерны 4 полностью обратимых процесса одноэлектронного восстановления, в циклической вольтамперограмме для $1,7-C_{60}(CF_3)Me$ и $1,7-C_{60}(CF_2)(CF_3)Me$ (Рисунок 47), существующих в виде рацемической смеси, первые два потенциала восстановления являются квази-обратимыми. Многократное циклирование в диапазоне потенциалов от 0 до -2.0 В относительно $Fc^{+/0}$ не приводит к значимым изменениям в ЦВА. Также, потенциостатический электролиз при -1.1 В относительно $Fc^{+/0}$ в течение ночи с последующим электрохимическим реокислением не приводит к значимым превращениям (согласно данным хроматомасс-спектрометрии).

* При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 1. 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. (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Богданова В.П. в работе составляет 40%)

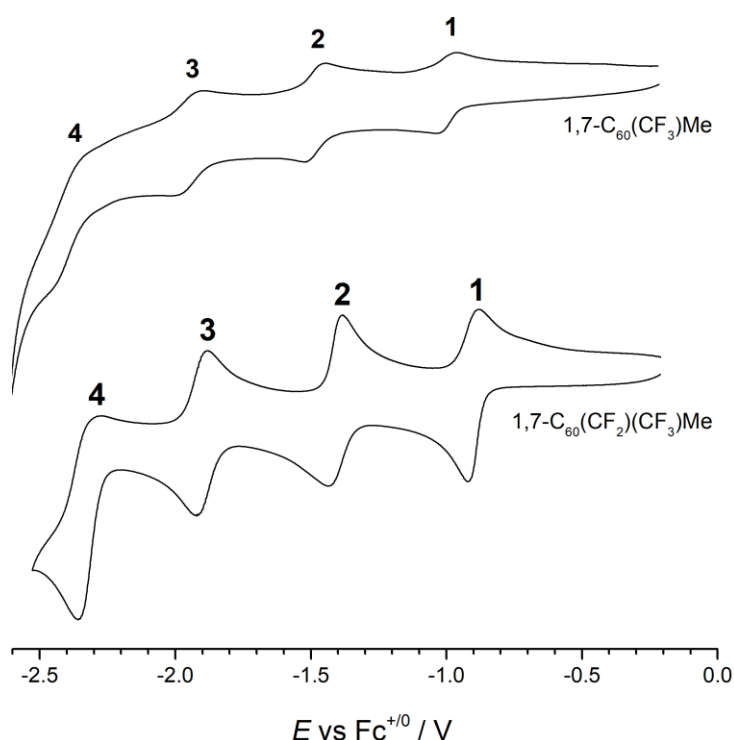


Рисунок 47 Кривые ЦВА для $1,7\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)\text{Me}$ и $1,7\text{-C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{CF}_3)\text{Me}$

Таким образом можно заключить, что квазиобратимый характер восстановления $1,7\text{-C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{CF}_3)\text{Me}$ не сопровождается его необратимой деградацией. Следует отметить, что аналогичное поведение демонстрирует асимметричный $1,7\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)\text{Me}$, однако симметричное соединение $1,7\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)_2$ имеет обратимый характер восстановления. Похожее поведение было ранее обнаружено для асимметричных $p^7mp\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_{10}$ и $p^9mp\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_{12}$, расположение аддендов в которых благоприятствует локализации избыточной зарядовой плотности на одном из атомов углерода свободного полюса молекулы, что приводит к электрохимически-обратимой рекомбинации соответствующих анион-радикалов. Мы предполагаем, что при восстановлении асимметричных соединений $1,7\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)\text{Me}$ и $1,7\text{-C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{CF}_3)\text{Me}$ аналогичным образом происходит электрохимически-обратимая рекомбинация их анион-радикалов с образованием соответствующих двухсферных дианионов. Однако детальное исследование этих процессов выходит за рамки настоящей работы, поэтому в дальнейших рассуждениях мы будем оперировать потенциалами точки отрыва первого пика восстановления и определенного из него энергии уровня НВМО.

Таблица 17 Электронные свойства фторсодержащих производных фуллерена

Соединение	Экспериментальные данные ^a		Данные квантово-химических расчетов ^b		
	$E_{\text{HВМО}}^{\text{EC}}$ [отн. C_{60}], эВ	E_{G} , eV	$E_{\text{HВМО}}^{\text{DFT}}$ [отн. C_{60}]	СЭ	λ
1,7- $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{CF}_3)\text{Me}$	-3.90 [-0.12]	1.71	-3.81 [-0.15]	2.78	0.19
1,7- $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)\text{Me}$	-3.81 [-0.03]	1.71	-3.71 [-0.05]	2.67	0.17
1,9- $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{CF}_3)\text{Me}$	—	—	-3.70 [-0.04]	2.65	0.14
$\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$	-3.88 [-0.10]	1.7	-3.76 [-0.10]	2.76	0.31
1,7- $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{Me}_2$	—	—	-3.62 [0.04]	2.59	0.17
1,9- $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{Me}_2$	-3.64 [0.14]	1.8	-3.56 [0.10]	2.52	0.13
C_{60}	-3.78 [0.00]	1.77	-3.66 [0.00]	2.59	0.12

[a] (± 0.01 В, отн. $\text{Fc}^{+/0}$, Pt, o-DCB, 0.10–0.15 М nBu_4BF_4 , 100 мВ с^{-1} , комн. температура), $E_{\text{HВМО}}^{\text{EC}} = -e(E_{\text{onset}} + 4.8)$ Данные для $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$, 1,9- $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{Me}_2$, и C_{60} даны согласно работе [53]. Энергетические зазоры оценены как разница между пиками одноэлектронного окисления и восстановления на ЦВА. [б] Энергии нижних виртуальных орбиталей Кона-Шема ($E_{\text{HВМО}}^{\text{DFT}}$), сродство к электрону (ЕА) и энергии реорганизации (λ) рассчитанные методом теории функционала плотности (PBE0/def2-SVP//PBE/TZ2P).

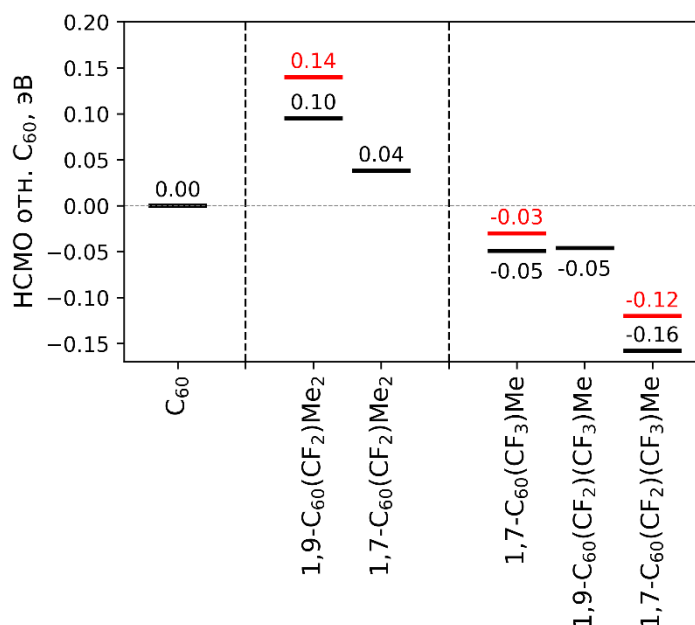


Рисунок 48 Сравнение теоретических (черным цветом) и экспериментальных (красным цветом) энергий НВМО для рассмотренных соединений относительно C_{60}

Сравнение 1,7- и 1,9-изомеров $C_{60}(CF_2)R_2$ показывает снижение энергий уровней НВМО на 0.06-0.11 эВ для аддуктов со свободным от аддендов мостиконесущим атомом углерода (Рисунок 48), что согласуется с гипотезой об их определяющем влиянии на высокую электронакцепторность дифторметиленсодержащих производных фуллеренов. Сравнивая энергии уровней НВМО для 1,7- $C_{60}(CF_2)(CF_3)Me$ и 1,7- $C_{60}(CF_3)Me$ между собой можно оценить вклад наличия свободного от аддендов трехкоординированного мостиконесущего атома углерода в электроноакцепторные свойства соединения как 0.1 эВ. Аналогично на 0.1 эВ стабилизирует уровень НВМО введение появления группы CF_2 в C_{60} с образованием [6,6]-открытого $C_{60}(CF_2)$.

В работе [55] на примере 1,7- и 1,9- $C_{60}Bn_2$ было показано незначительное (порядка 0.01 В) влияние расположения аддендов на первый потенциал восстановления, что позволяет утверждать, что для 1,7- и 1,9-изомеров $C_{60}R_2$ определяющее влияние на электронакцепторные свойства оказывает индуктивный эффект аддендов.

Сравнение энергий НВМО для 1,7- $C_{60}(CF_2)(CF_3)Me$ и 1,7- $C_{60}(CF_3)Me$ показывает снижение таковой на 0.09 эВ, что вкупе с обоснованным предположением о близости уровней НВМО для 1,9- $C_{60}(CF_2)(CF_3)Me$ и 1,7- $C_{60}(CF_3)Me$ подтверждает на имеющемся экспериментальном уровне гипотезу об определяющем влиянии трехкоординированного мостиконесущего атома на высокую электронакцепторность изомеров $C_{60}(CF_2)R_2$.

3.7. Алкилирование дианиона $(C_5-C_{70}(CF_3)_8)^{2-}$

3.7.1. Депротонирование $C_5-C_{70}(CF_3)_8H_2$, предварительные эксперименты

Идея методики алкилирования $C_5-C_{70}(CF_3)_8^{2-}$ (здесь и далее $\{70-8-1\}^{2-}$) была аналогична описанной выше для $C_{60}(CF_2)^{2-}$. Все эксперименты проводились в кварцевой кювете в сухом боксе в атмосфере аргона чтобы избежать побочных процессов, связанных с окислением карбанионных интермедиатов кислородом воздуха. На Рисунок 49 представлена схема генерации и алкилирования дианиона $\{70-8-1\}^{2-}$:

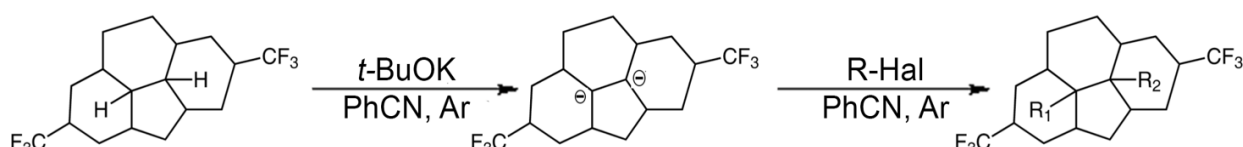


Рисунок 49 Схема генерации и алкилирования $\{70-8-1\}^{2-}$

Протекание процесса контролировалось по изменению спектра поглощения реакционной смеси (Рисунок 50). Состав продуктов определяли методом ВЭЖХ с дальнейшим масс-спектральным анализом собранных фракций.

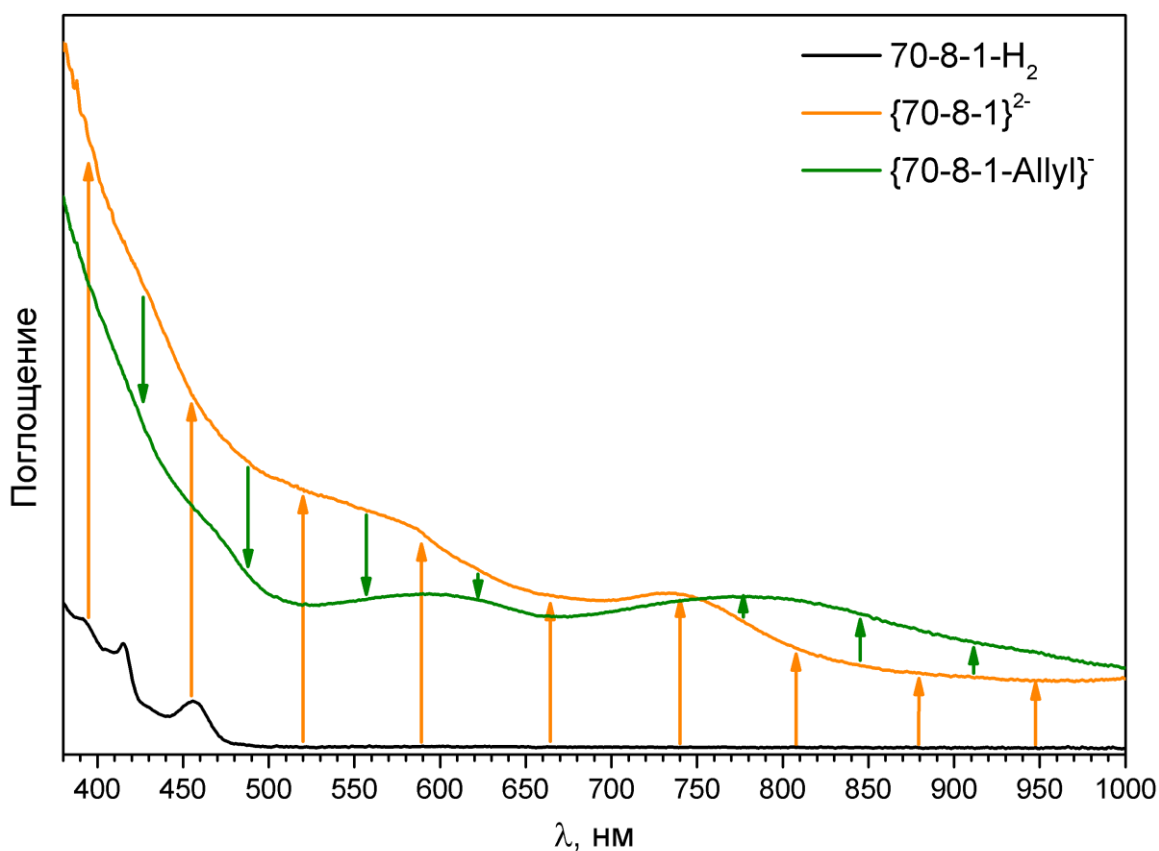


Рисунок 50 Изменение спектра поглощения реакционной смеси в процессе проведения алкилирования $\{70-8-1\}^{2-}$ аллилбромидом

При добавлении к раствору дигидрида 70-8-1-Н₂ избытка основания происходит мгновенная смена окраски с желтой на рыжую, а в спектре поглощения появляются интенсивные полосы в красной и ближней ИК областях спектра с максимумами поглощения на длинах волн 590 и 740 нм (оранжевая линия на Рисунок 50). Добавление к смеси 100-кратного избытка алкилгалогенида в этот момент приводит к быстрому (в течение нескольких минут) изменению окраски раствора на зеленую и появлению в спектре поглощения широких максимумов с длинами волн 600 и 770 нм (зеленая линия на Рисунок 50), причем этот спектр практически не зависел от используемого алкилгалогенида. Обработка реакционной смеси трифторуксусной кислотой на этой стадии приводит к исчезновению полос поглощения в области длин волн от 550 до 1000 нм и почти эксклюзивному образованию соединений состава C₇₀(CF₃)₈RH (см. раздел 3.7.2), что позволяет отнести этот спектр поглощения к аниону {70-8-1-R}⁻, а предыдущий, соответственно, к аниону {70-8-1}²⁻.

При выдерживании в течение нескольких часов смеси {70-8-1-R}⁻ в присутствии алкилгалогенида также наблюдается исчезновение полос поглощения в области длин волн 550-1000 нм с преимущественным образованием соединений состава C₇₀(CF₃)₈R₂ (см. раздел 3.7.3). Аналогичная по величине разница в константах скорости первой и второй стадий алкилирования наблюдается и в случае C₆₀CF₂²⁻, что является аргументом в пользу схожести механизмов этих процессов.

3.7.2. Синтез и строение моноалкилпроизводных $C_{70}(CF_3)_8RH$

Обработка протонной кислотой реакционной смеси непосредственно после завершения первой стадии реакции (спектр поглощения реакционной смеси до протонирования показан оранжевой линией на Рисунок 50) приводит к образованию преимущественно одного продукта, различающегося по времени удерживания в зависимости от используемого алкилгалогенида (Рисунок 51).

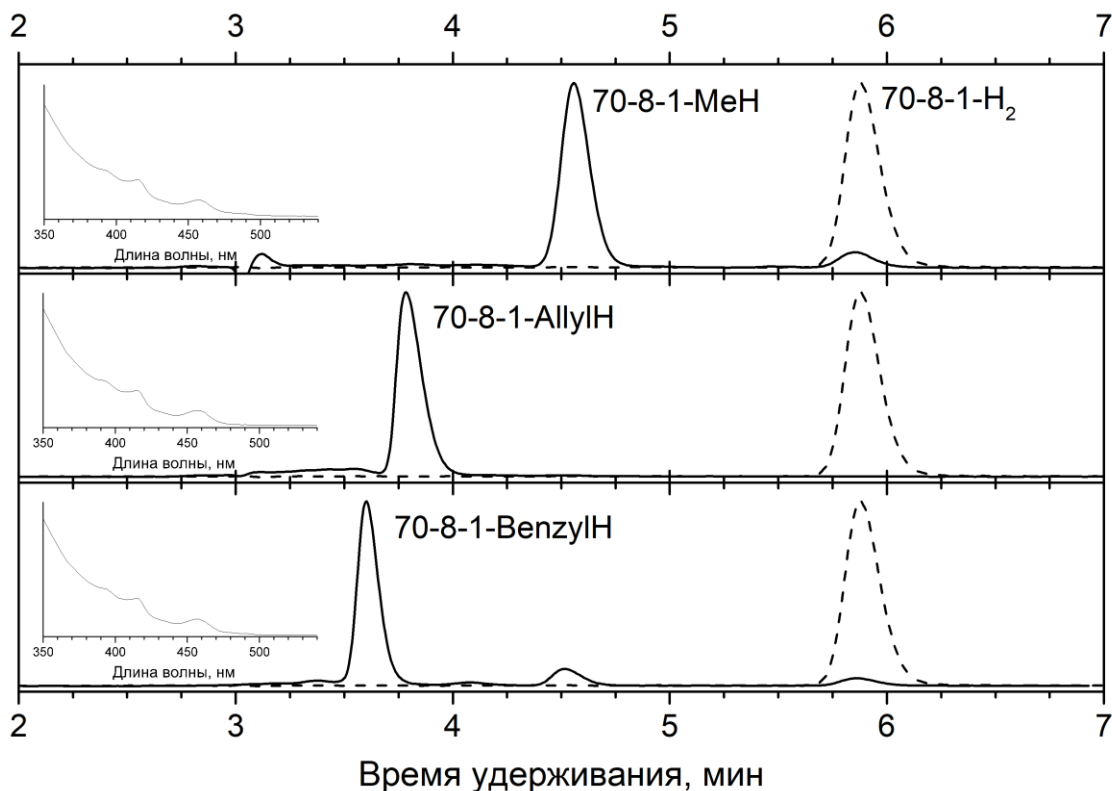


Рисунок 51 Хроматограммы реакционных смесей алкилирования 70-8-1, протонированных после завершения первой стадии. Алкилгалогениды, сверху вниз: метилиодид, аллилбромид, бензилбромид.

Масс-спектральные данные для этих продуктов приведены в Таблица 18.

Таблица 18 Хроматографические и масс-спектральные данные для продуктов моноалкилирования

RHal	Время удерживания, мин	Предполагаемый продукт X	Расчетное m/z иона $\{X+e\}^-$, Да	Данные МСВР, Да	Разница, м.д.
MeI	4.56	$C_{70}(CF_3)_8MeH$	1407.9935	1407.9925	-0.7
AllylBr	3.78	$C_{70}(CF_3)_8AllylH$	1434.0092	1434.0086	-0.4
BenzylBr	3.61	$C_{70}(CF_3)_8BenzylH$	1484.0248	1484.0249	0.1

Совпадение масс молекулярных ионов, определенных методом масс-спектрометрии высокого разрешения, с теоретическими в пределах одной миллионной доли позволяет однозначно идентифицировать основной продукт по элементному составу как продукт моноалкилирования $C_{70}(CF_3)_8$ состава $C_{70}(CF_3)_8RH$, $R=CH_3$, C_3H_5 , $CH_2C_6H_5$.

Спектры поглощения продуктов моноалкилирования совпадают между собой и со спектром поглощения 70-8-1- H_2 . Поскольку вид спектров поглощения производных фуллеренов весьма чувствителен к мотивам расположения аддендов, можно предположить, что расположение алкильной группы и водорода аналогично расположению двух атомов водорода в указанном $C_{70}(CF_3)_8H_2$: присоединены по околоэкваториальной [5,6]-связи, располагаясь в *орто*-положение по отношению друг к другу.

Такое строение подтверждается данными спектроскопии ЯМР, приведем в этом разделе разбор на примере 70-8-1-AllylH. В спектре ЯМР ^{19}F (Рисунок 52 слева) для этого соединения присутствуют два квартета терминальных групп CF_3 (-63.77 и -66.18 м.д.), что говорит, с одной стороны, об исчезновении исходной C_5 -симметрии $C_{70}(CF_3)_8$, а с другой стороны, совпадение химического сдвига одной из этих групп с аналогичным химическим сдвигом квартетного сигнала в 70-8- H_2 о вероятном наличии протона в *пара*-положении к ней. В спектре ЯМР ^1H (Рисунок 52 справа) наблюдается мультиплетный сигнал в области слабого поля (6.34 м.д.), соответствующий протону H_2 , спиновая система типа АВ, отнесенная к протонам H_{3A} и H_{3B} , также две спиновые системы типа АВ в области 3.5 м.д. от протонов метиленовой группы (H_{1A} и H_{1B}), связанной с фуллереновым каркасом, и синглетный сигнал каркасного протона H_4 (5.2 м.д.).

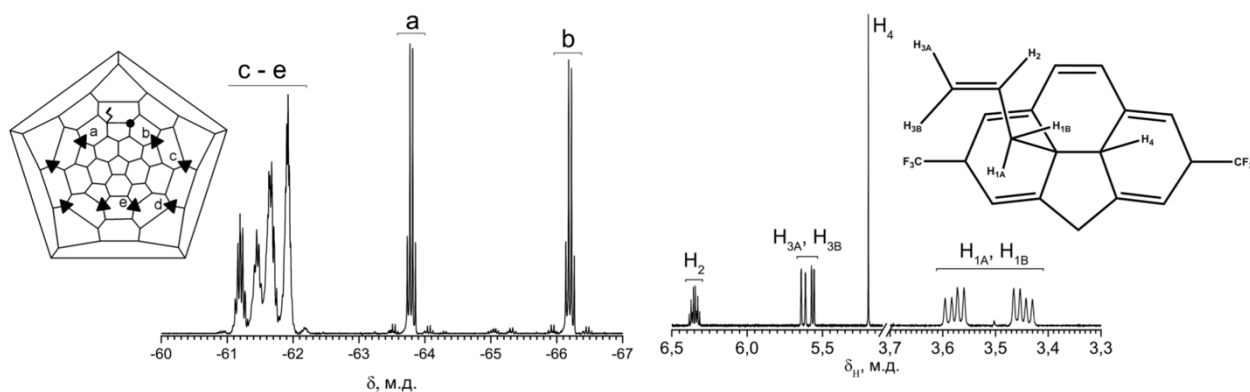


Рисунок 52 Спектры ЯМР ^{19}F (слева) и ^1H (справа) для 70-8-1-AllylH

Однозначный ответ о расположении алкильного адденда и атома водорода в 70-8-1-AllylH был получен в результате анализа данных корреляционного спектра ^{13}C - ^1H NMBC (Рисунок 53). В этом спектре наблюдаются сателлитные сигналы взаимодействия каркасного протона H_4 ($\delta_H = 5.2$ м.д.) с каркасным атомом углерода C^1 ($\delta_C = 51.4$ м.д.), и резонансные сигналы с sp^3 -гибридизированными атомами углерода C^2 и C^3 при 57.7 и 49.3

м.д., соответственно. В свою очередь протоны метиленовой группы, связанной с каркасом фуллерена, имеют сателлитные сигналы взаимодействия с атомом углерода при $\delta_C = 49.2$ м.д. (атом C^3), а также резонансные сигналы с углеродными атомами с δ_C при 51.3 и 57.7 м.д. (атомы C^1 и C^2 , соответственно). Таким образом, можно однозначно сказать, что каркасный атом водорода и аллильный адденд находятся в *орто*-положении друг к другу.

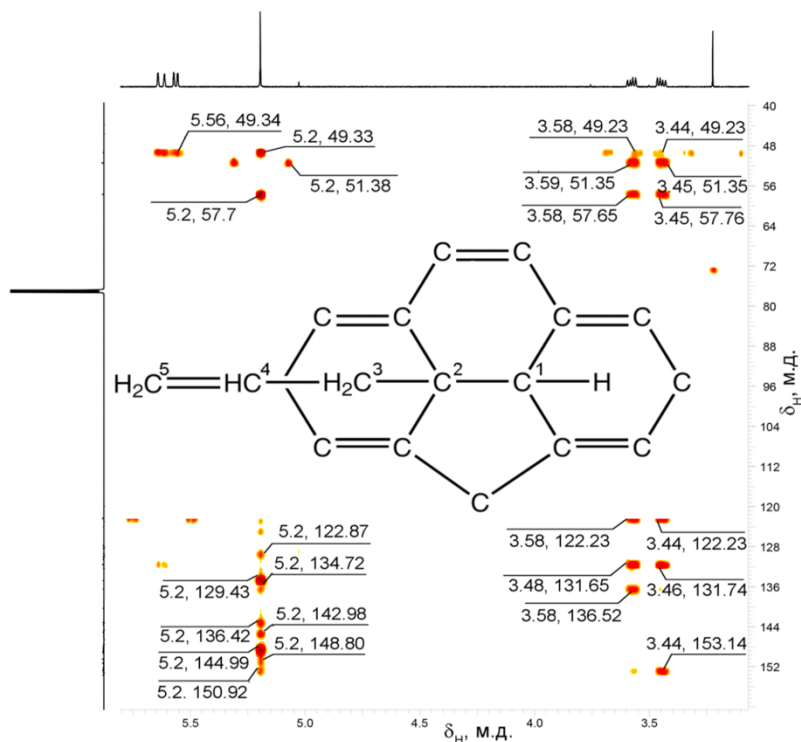


Рисунок 53 Спектр $^{13}C-^1H$ НМВС 70-8-1-AllylH (на вставке показан фрагмент структуры 70-8-1-AllylH).

Аналогичная картина наблюдается и в спектрах ЯМР для 70-8-1-BenzylH, что подтверждает изначальные, основанные на спектрах поглощения, предположения о строении моноалкилпроизводных 70-8-1-AllylH и 70-8-1-BenzylH. Несмотря на то, что по техническим причинам в настоящей работе не приведены спектры ЯМР для 70-8-1-MeH, схожесть его спектра поглощения с остальными алкилпроизводными, для которых на основании ЯМР установлено строение, позволяет с высокой степенью достоверности предполагать аналогичное строение.

Таким образом, можно сделать вывод, что моноалкилирование дианиона $\{70-8-1\}^{2-}$ происходит региоселективно с присоединением алкильного адденда по околоэкваториальной [5,6]-связи в соответствии с распределением зарядовой плотности на этом дианионе (раздел 1.4.1.2, Рисунок 7)

3.7.3. Синтез и строение диалкилпроизводных $C_{70}(CF_3)_8R_2$

При проведении алкилирования алкилгалогенидом в течение нескольких часов, до существенного исчезновения полос поглощения в области длин волн 550–1000 нм, соответствующего $\{70-8-1-R\}^-$, состав продуктов оказывается значительно более богатым, нежели в случае моноалкилирования. (Рисунок 54) Из реакционных смесей методом полупрепаративной ВЭЖХ было выделено совокупно четыре фракции содержащие соединения состава $70-8-1-R_2$ в качестве доминирующего (> 99%) компонента. Масс-спектральные данные для этих фракций приведены в Таблица 19

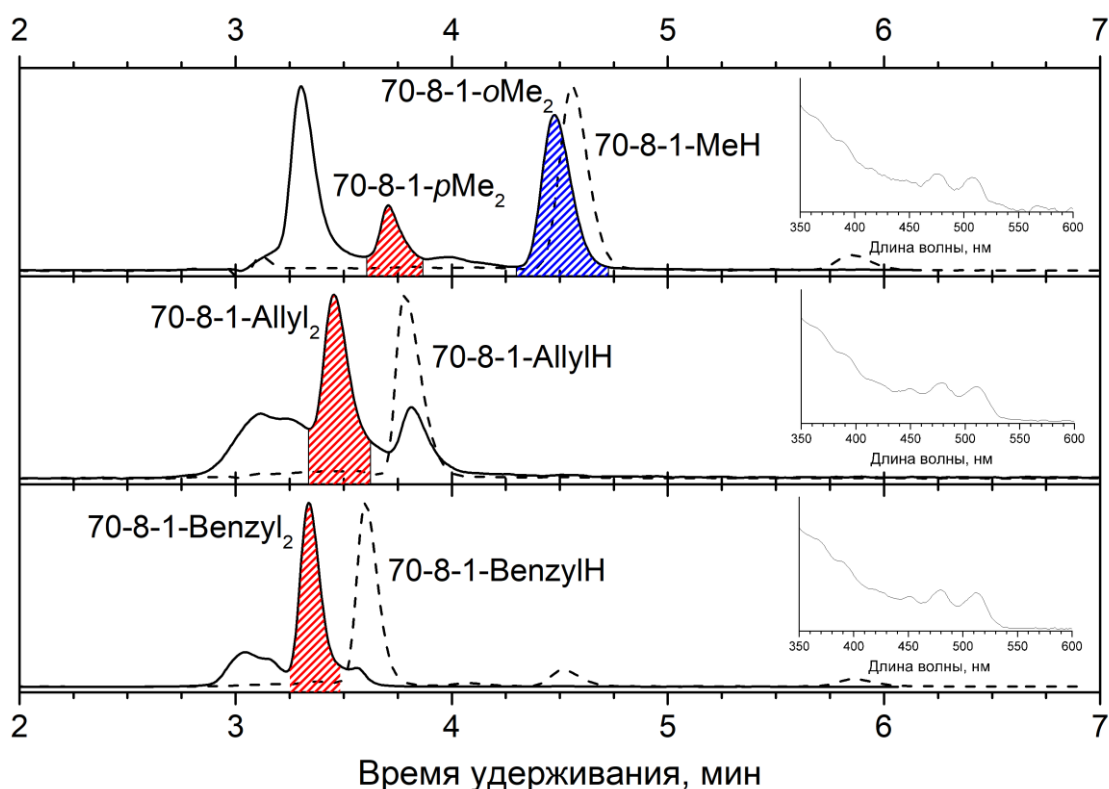


Рисунок 54 Хроматограммы реакционных смесей алкилирования 70-8-1, протонированных после полного протекания реакции. Алкилгалогениды, сверху вниз: метилиодид, аллилбромид, бензилбромид (на вставках показаны спектры поглощения данных фракций).

Таблица 19 Хроматографические и масс-спектральные данные для продуктов моноалкилирования

RHal	Время удерживания, мин	Предполагаемый продукт X	Расчетное m/z иона $\{X+e\}^-$, Да	Данные МСВР, Да	Разница, м.д.
MeI	4.47	$C_{70}(CF_3)_8Me_2$	1422.0092	1422.0094	0.1
	3.70	$C_{70}(CF_3)_8Me_2$	1422.0092	1422.0097	0.4
AllylBr	3.45	$C_{70}(CF_3)_8Allyl_2$	1474.0405	1474.0412	0.5
BenzylBr	3.34	$C_{70}(CF_3)_8Bn_2$	1574.0718	1574.0730	0.8

Совпадение масс молекулярных ионов, определенных методом масс-спектрометрии высокого разрешения, с теоретически ожидаемыми для продуктов состава $C_{70}(CF_3)_8R_2$, $R=CH_3$, C_3H_5 , $C_6H_5CH_2$ в пределах одной миллионной доли позволяет уверенно их идентифицировать как диалкилпроизводные 70-8-1.

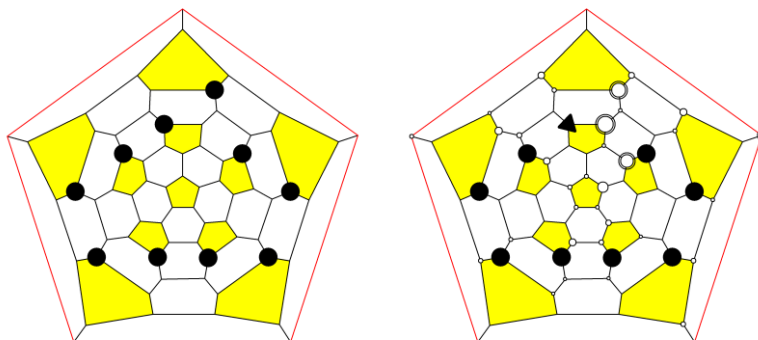


Рисунок 55 Диаграмма Шлегеля для 70-10-2 (слева) и распределение зарядовой плотности

Было обнаружено образование двух изомеров $C_{70}(CF_3)_8Me_2$, имеющих различающиеся спектры поглощения, элюирующих при 3.70 и 4.47 мин (толуол, аналитическая колонка Cosmosil Buckyger) в соотношении 1:4 (согласно интегрированию хроматограммы, зарегистрированной на длине волны 360 нм). Спектр поглощения изомера $C_{70}(CF_3)_8Me_2$ с большим временем удерживания (синий пик на Рисунок 54) совпадает со спектрами поглощения описанных выше продуктов моноалкилирования $C_{70}(CF_3)_8RH$ (Рисунок 51), что свидетельствует об *орто*-положении метильных заместителей, в связи с чем в дальнейшем этот изомер будем называть 70-8-1-*o*Me₂.

Присоединение более объемных алкильных групп идет более региоселективно с образованием единственного изомера диалкилпроизводного $C_{70}(CF_3)_8R_2$, R =аллил и бензил (70-8-1-Benzyl₂, 70-8-1-Allyl₂). Спектры поглощения этих соединений, а также изомера $C_{70}(CF_3)_8Me_2$ с меньшим временем (пики отмечены красным цветом на хроматограммах на Рисунок 54) совпадают между собой, свидетельствуя о идентичном мотиве расположения аддендов. Зарегистрированные спектры поглощения совпадают с литературным спектром поглощения для трифторметилфуллерена $C_{70}(CF_3)_{10}$ 70-10-2, (расположение аддендов в котором показано на Рисунок 55, слева), что позволяет предположить аналогичное строение этих соединений, т.е. присоединение одной алкильной группы по атому углерода околоэкваториальной [5,6]-связи, а второй – в *пара*-положение относительно первой группы (Рисунок 55, справа). В связи с этим из двух фракций 70-8-1-Me₂ упомянутую будем далее называть 70-8-1-*p*Me₂.

Покрепим эти рассуждения данными спектроскопии ЯМР, разобрав в качестве примера 70-8-1-Benzyl₂. В спектре ЯМР ¹⁹F для этого соединения мы наблюдаем два квартета при -64.57 и -68.89 м.д., соответствующие двум терминальным CF₃ группам, что свидетельствует об исчезновении C₅-симметрии исходного соединения C₇₀(CF₃)₈. Таким образом, исключена возможность присоединения двух бензильных групп по [5,6]-околоэкваториальной связи в *орто*-положение друг к другу, которое приводило бы к

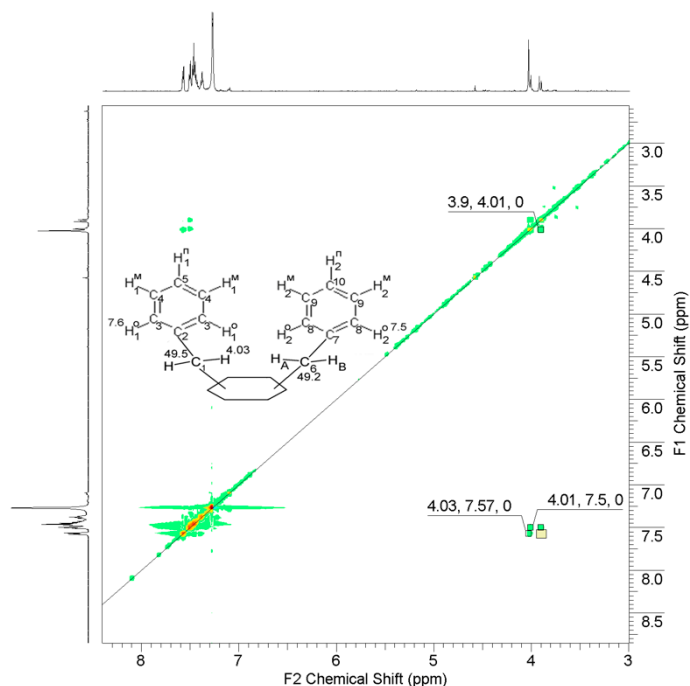


Рисунок 56 ЯМР ¹H-¹H ROESY для 70-8-1-Benzyl₂

С₅-симметричному продукту. В двумерном спектре ROESY ЯМР ¹H-¹H для этого соединения (Рисунок 56), показывающем взаимодействие протонов через пространство, наблюдается резонансный сигнал метиленовых протонов одной бензильной группы с ароматическими протонами другой. Это позволяет сказать, что обе группы присоединены в одном пяти- или шестичленном цикле фуллерена. Поскольку присоединение в *орто*-положение исключено, остается два варианта, *мета*- или *пара*-расположение двух алкильных групп. Аргументом в пользу маловероятности присоединения двух аддендов в *мета*-положение друг к другу является отсутствие в литературе C₇₀(CF₃)₁₀ с таким расположением трифторметильных групп. [2] Это соображение вкупе с данными спектра поглощения приводит к заключению, что адденды в 70-8-1-Benzyl₂ расположены в *пара*-положении друг к другу.

Схожесть спектров поглощения 70-8-1-pMe₂ и 70-8-1-Allyl₂ со спектром поглощения 70-8-1-Benzyl₂ и изомером C₇₀(CF₃)₁₀ 70-10-2, для которых строение однозначно установлено, позволяет с высокой степенью достоверности предполагать у всех четырех соединений одинаковый мотив присоединения аддендов.

Доминирование этого продукта над 70-8-1-pMe₂ объяснимо с точки зрения распределения зарядовой плотности и меньшей стерической сложности присоединения в *орто*-положение к метильному заместителю.

На Рисунке Рисунок 55 показано распределение избыточного отрицательного заряда (ТФП, РВЕ/ТЗ2Р, заряды по Хиршфильду) в анионном интермедиате в C₇₀(CF₃)₈R⁻,

который подвергается алкилированию. В случае отсутствия стерических затруднений локализация избыточного отрицательного заряда (около 4.2%) в $C_{70}(CF_3)_8R^-$ должна благоприятствовать образованию продукта, в котором присоединение идет по околэкваatorialной [5,6]-связи, где адденды находятся в *орто*-положении друг к другу. Такой изомер был обнаружен лишь в случае наименее объемного метильного адденда. Присоединение более объемной аллильной или бензильной группы идет в более доступное *пара*-положение, где локализовано около 3.7% избыточного отрицательного заряда.

Следовательно, алкилирование на второй стадии для стерически незатрудненного аниона $\{70-8-1-Me\}^-$ происходит в основном в соответствии с распределением зарядовой плотности, тогда как для более стерически затрудненных $\{70-8-1-R\}^-$ происходит региоселективно в *пара*-положение к имеющейся группе.

3.7.4. Флуоресцентные свойства алкилпроизводных $C_s-C_{70}(CF_3)_8$

Как было упомянуто выше, все синтезированные моноалкилпроизводные имеют аналогичные друг другу и гидриду 70-8-1- H_2 спектры поглощения, что свидетельствует о схожести их электронного строения. Логично ожидать, что их флуоресцентные свойства также окажутся схожими – вплоть до идентичности. На Рисунок 57 представлено наложение спектров поглощения и флуоресценции для 70-8-1- H_2 (пунктиром) и 70-8-1-AllylH. Квантовые выходы флуоресценции для этих соединений также являются идентичными в пределах погрешности измерений.

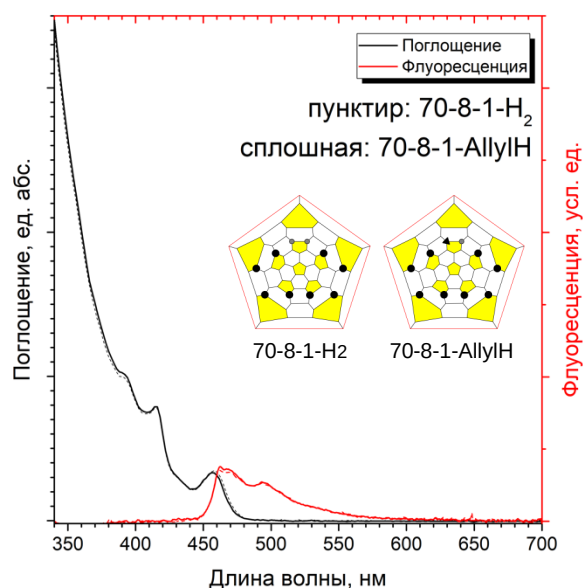


Рисунок 57 Сравнение оптических свойств 70-8-1-AllylH и 70-8-1- H_2

Таблица 20 Флуоресцентные свойства 70-8-1-RH

R	R'	R' относительно R	Правый макс. поглощения, нм	Левый макс. флуоресценции, нм	Квантовый выход, % $\lambda_{exc} = 355$ нм
H	H	<i>орто</i>	458	465	2.0 ± 0.2
Me	H	<i>орто</i>	458	465	2.1 ± 0.2
Allyl	H	<i>орто</i>	458	465	2.1 ± 0.2
Bn	H	<i>орто</i>	458	465	2.0 ± 0.2

В Таблица 20 представлены флуоресцентные свойства исследованных моноалкилпроизводных одинакового строения. Из этих данных можно сделать вывод, что для данного строения природа алкильных заместителей не влияет на флуоресцентные свойства для таких нехромофорных аддендов как водород, метил, аллил и бензил.

Схожесть спектров поглощения для 70-8-1-*o*Me₂ и 70-8-RH была уже отмечена в предыдущем разделе. Флуоресцентные свойства также не имеют сколь бы то ни было заметного отличия. Квантовый выход для этого соединения также совпадает с 70-8-1-RH с точностью до погрешности.

Для ряда диалкилпроизводных 70-8-1-R₂ с аддендами в *пара*-положении ситуация с оптическими свойствами несколько иная. Сравнивая спектры поглощения и флуоресценции 70-8-1-Benzyl₂ с литературными данным для изомера C₇₀(CF₃)₁₀ 70-10-2 (Рисунок 59), можно заметить, что при

схожести формы спектров, максимумы поглощения и флуоресценции диалкилированных продуктов смещены в область больших длин волн. Это отличие связано, по-видимому, с электрондонорными свойствами бензильного адденда в отличие от группы CF₃ (Рисунок 59). Тем не менее, природа адденда не оказывает заметного влияния на величину квантового выхода флуоресценции для данного ряда исследованных соединений 70-8-1-R₂, которая остается одинаковой в пределах погрешности: 19 ± 2 %, что сходится с литературными данными для 70-10-2 (24 ± 3 %).

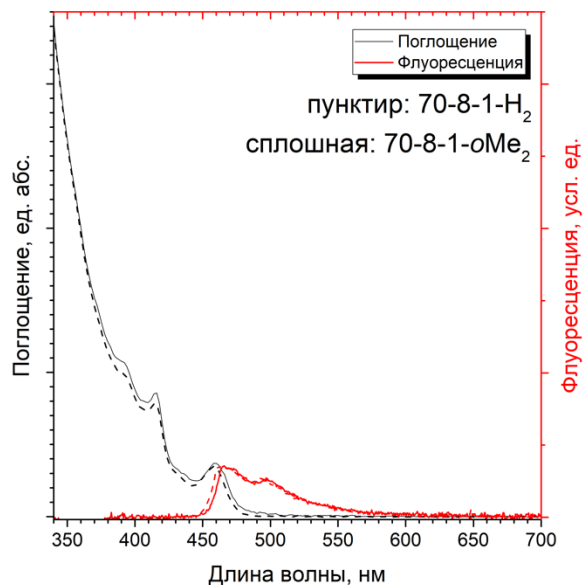


Рисунок 58 Сравнение оптических свойств 70-8-1-*p*Me₂ и 70-8-1-H₂

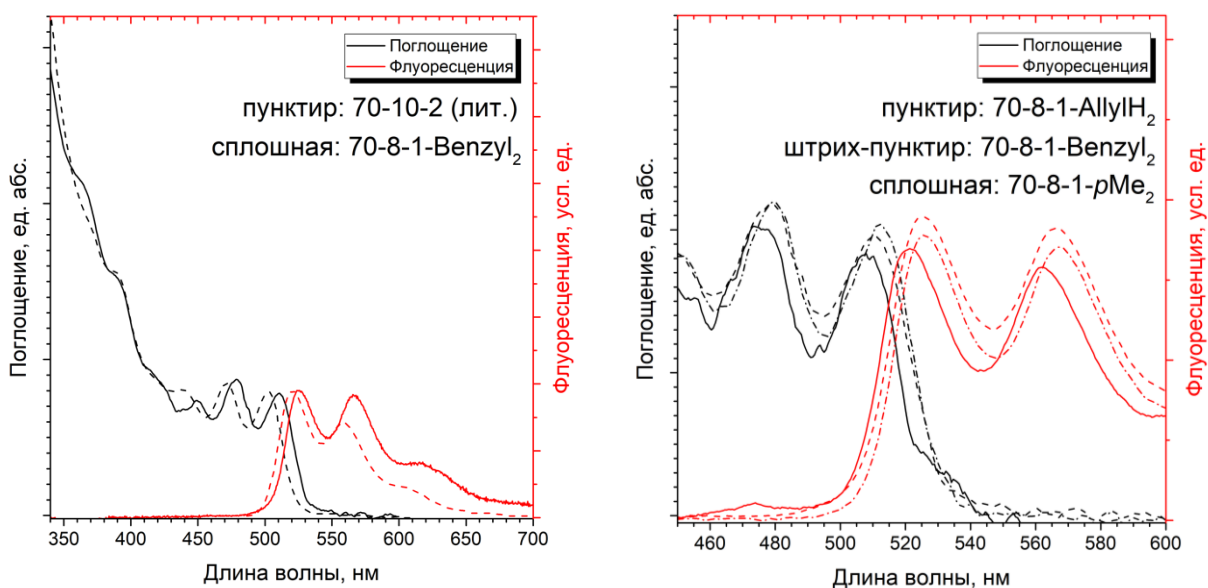


Рисунок 59 Сравнение оптических свойств 70-8-1-Benzyl₂ и 70-10-2 [36] (слева), сравнение оптических свойств различных 70-8-1-R₂ (справа).

Данными для 70-8-1-R₂ можно продолжить Таблица 20:

Таблица 21 Флуоресцентные свойства 70-8-1-RR'. * - литературные данные [36]

R	R'	R' относительно R	Правый макс. поглощения, нм	Левый макс. флуоресценции, нм	Квантовый выход, % $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ нм}$
H	H	<i>орто</i>	458	465	2.0 ± 0.2
Me	H	<i>орто</i>	458	465	2.1 ± 0.2
Allyl	H	<i>орто</i>	458	465	2.1 ± 0.2
Bn	H	<i>орто</i>	458	465	2.0 ± 0.2
Me	Me	<i>орто</i>	460	468	1.8 ± 0.2
Me	Me	<i>пара</i>	507	521	18 ± 2
Allyl	Allyl	<i>пара</i>	510	525	19 ± 2
Bn	Bn	<i>пара</i>	512	526	19 ± 2
CF3	CF3	<i>пара</i>	502*	520*	$24 \pm 3^*$

Из данных, приведенных в Таблица 21, следует, что для рассмотренных мотивов присоединения определяющим фактором оптических свойств соединений является расположение аддендов. Природа аддендов слабо (в пределах 10 нм для рассмотренного диапазона) влияет на положение максимумов поглощения и флуоресценции, и не влияет на квантовый выход в пределах доступной в настоящей работе погрешности измерений.

3.8. Общие закономерности протонирования анионов ПФАФ

*Результаты, описанные в данной главе, опубликованы в работах [92,101,105]**

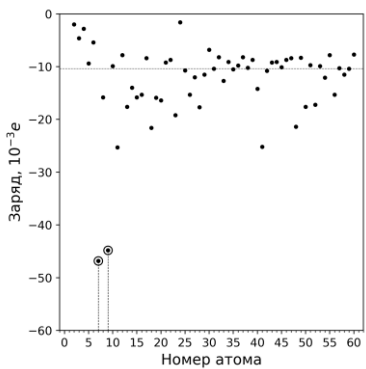
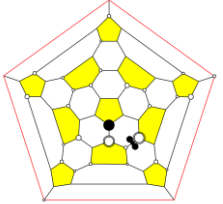
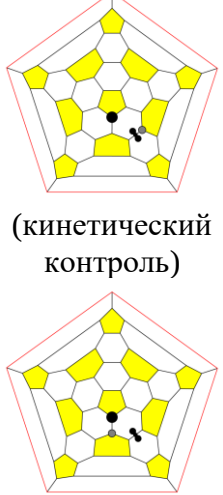
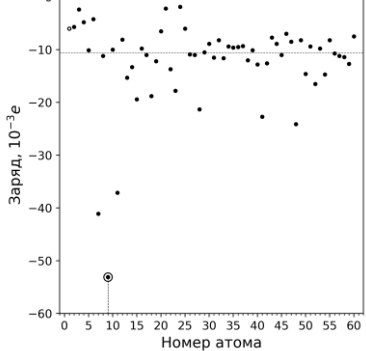
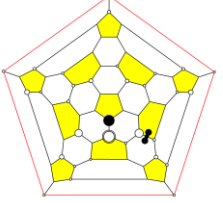
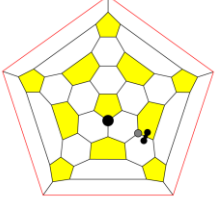
Анализ процесса электрофильной функционализации анионов фторсодержащих производных фуллеренов удобно начать с обсуждения закономерностей присоединения стерически наименее затрудненного электрофила, а именно закономерностей протонирования. В настоящей работе рассмотрены примеры протонирования дианиона $C_{55}-C_{70}(CF_3)_8^{2-}$ и моноанионов $C_{60}(CF_3)^-$, $C_{60}(CF_2)Allyl^-$, $[[6,6]-C_{60}(CF_2)](CF_3)^-$, $[[6,6]-C_{60}(CF_2)](CF_3)^-$, $(C_{55}-C_{70}(CF_3)_8)R^-$. Также в литературе описано протонирование дианионов $C_{60}(CF_2)^{2-}$, *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2^{2-}$, (*цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$) H_2^{2-} . Для ответа на вопрос, является ли протонирование кинетически контролируемым процессом, проведем анализ распределения зарядовой плотности в этих анионах и сопоставим со строением экспериментально обнаруженных гидридов.

* При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 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. (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Богданова В.П. в работе составляет 40%) 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. (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Богданова В.П. в работе составляет 40%) 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. (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Богданова В.П. в работе составляет 40%)

Таблица 22 Распределения зарядовой плотности и диаграммы Шлегеля для анионов и протонированных продуктов перфторалкилфуллеренов. На диаграммах Шлегеля черным кругом показаны группы CF₃, треугольниками – алкильные заместители, серыми маленькими кругами – протоны, белыми кругами – распределение зарядовой плотности.

Исходный анион	График распределения зарядовой плотности	Диаграмма Шлегеля распределения зарядовой плотности	Диаграмма Шлегеля гидрида
$C_s-C_{70}(CF_3)_8^{2-}$ ({70-8-1} ²⁻)			
$C_s-C_{70}(CF_3)_8Me^-$ ({70-8-1-Me} ²⁻)			
$C_{60}(CF_3)^-$			

$C_{60}(CF_2)^{2-}$	Scatter plot showing atomic charges (Заряд, $10^{-3}e$) versus atom number (Номер атома) for $C_{60}(CF_2)^{2-}$. The y-axis ranges from -80 to 0, and the x-axis ranges from 0 to 60. Two atoms (1 and 11) have significantly lower charges (around -65) than the rest of the cage (around -20 to -40).	Diagram of the $C_{60}(CF_2)^{2-}$ cage model. The cage is represented by a truncated icosahedron with yellow pentagons. Two CF_2 groups are attached to the cage at positions 1 and 11, indicated by black dots and lines.	Diagram of the $C_{60}(CF_2)^{2-}$ cage model, showing the distribution of atomic charges across the cage. The cage is represented by a truncated icosahedron with yellow pentagons. Two CF_2 groups are attached to the cage at positions 1 and 11, indicated by black dots and lines.
$C_{60}(CF_2)Allyl^-$	Scatter plot showing atomic charges (Заряд, $10^{-3}e$) versus atom number (Номер атома) for $C_{60}(CF_2)Allyl^-$. The y-axis ranges from -80 to 0, and the x-axis ranges from 0 to 60. Two atoms (1 and 11) have significantly lower charges (around -75) than the rest of the cage (around -10 to -30).	Diagram of the $C_{60}(CF_2)Allyl^-$ cage model. The cage is represented by a truncated icosahedron with yellow pentagons. A CF_2 group is attached to the cage at position 1, and an allyl group is attached at position 11, indicated by black dots and lines.	Diagram of the $C_{60}(CF_2)Allyl^-$ cage model, showing the distribution of atomic charges across the cage. The cage is represented by a truncated icosahedron with yellow pentagons. A CF_2 group is attached to the cage at position 1, and an allyl group is attached at position 11, indicated by black dots and lines.
<i>цис</i> -2- $C_{60}(CF_2)^{2-}$	Scatter plot showing atomic charges (Заряд, $10^{-3}e$) versus atom number (Номер атома) for <i>цис</i>-2-$C_{60}(CF_2)^{2-}$. The y-axis ranges from -80 to 0, and the x-axis ranges from 0 to 60. Two atoms (1 and 11) have significantly lower charges (around -50) than the rest of the cage (around -10 to -40).	Diagram of the <i>цис</i>-2-$C_{60}(CF_2)^{2-}$ cage model. The cage is represented by a truncated icosahedron with yellow pentagons. Two CF_2 groups are attached to the cage at positions 1 and 11, indicated by black dots and lines.	Diagram of the <i>цис</i>-2-$C_{60}(CF_2)^{2-}$ cage model, showing the distribution of atomic charges across the cage. The cage is represented by a truncated icosahedron with yellow pentagons. Two CF_2 groups are attached to the cage at positions 1 and 11, indicated by black dots and lines.
<i>(цис</i> -2- $C_{60}(CF_2))H_2^{2-}$	Scatter plot showing atomic charges (Заряд, $10^{-3}e$) versus atom number (Номер атома) for <i>(цис</i>-2-$C_{60}(CF_2))H_2^{2-}$. The y-axis ranges from -80 to 0, and the x-axis ranges from 0 to 60. Two atoms (1 and 11) have significantly lower charges (around -60) than the rest of the cage (around -10 to -40).	Diagram of the <i>(цис</i>-2-$C_{60}(CF_2))H_2^{2-}$ cage model. The cage is represented by a truncated icosahedron with yellow pentagons. Two CF_2 groups are attached to the cage at positions 1 and 11, and an H_2 group is attached at position 11, indicated by black dots and lines.	Diagram of the <i>(цис</i>-2-$C_{60}(CF_2))H_2^{2-}$ cage model, showing the distribution of atomic charges across the cage. The cage is represented by a truncated icosahedron with yellow pentagons. Two CF_2 groups are attached to the cage at positions 1 and 11, and an H_2 group is attached at position 11, indicated by black dots and lines.

$[[6,6]-C_{60}(CF_2)]CF_3^-$ (p_A)			
$[[5,6]-C_{60}(CF_2)]CF_3^-$ (p_B)			

Из таблицы видно, что большая часть рассмотренных в настоящей работе гидридов подчиняется следующему правилу: протонирование родительских анионов происходит по атомам углерода фуллеренового каркаса, несущим наибольший отрицательный заряд. При этом, для анионов рассмотренных в работе дифторметиленовых производных $C_{60}(CF_2)$ и $cis-2-C_{60}(CF_2)_2$ наибольший отрицательный заряд локализуется на мостиконесущих атомах, по которым и происходит протонирование. Среди подчиняющихся этому правилу соединений наиболее интересным является случай протонирования аниона $cis-2-C_{60}(CF_2)_2^{2-}$: так, при формально C_3 -симметричном строении молекулы наблюдается асимметрия как распределения зарядовой плотности, так и продукта гидрирования, что, по-видимому, связано с таутомерией циклопропанового мостика, которая была более подробно описана в более ранней совместной работе с О.О.Семивражской. [17]

Однако изомерные анионы $C_{60}(CF_2)CF_3^-$ являются исключениями из такого общего правила. Рассмотрим их особенности подробнее. Так, для обоих анионов характерна максимальная локализация отрицательного заряда в *орто*-положении к трифторметильной группе. Объемность трифторметильного адденда затрудняет протонирование моноаниона

в *орто*-положение, в связи с чем наблюдается протонирование в *пара*-положение по мостиконесущему атому углерода.

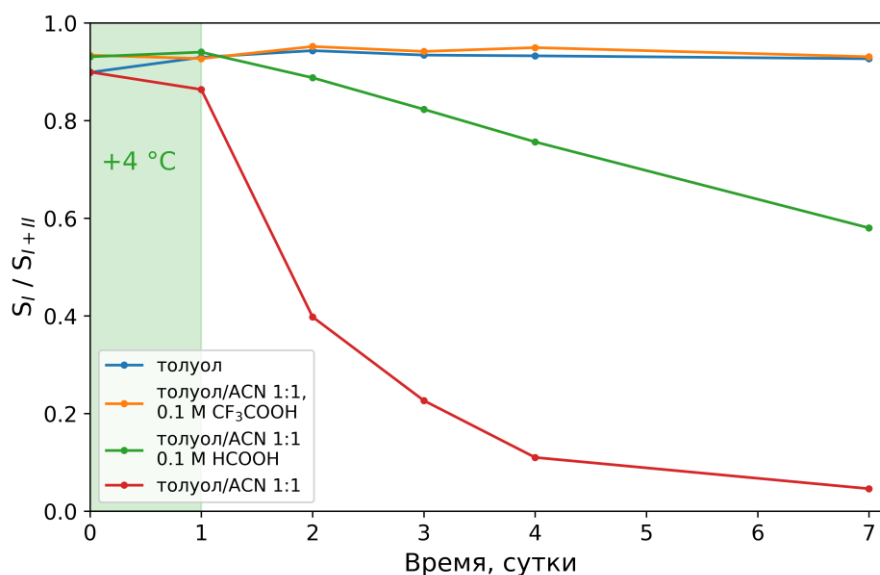
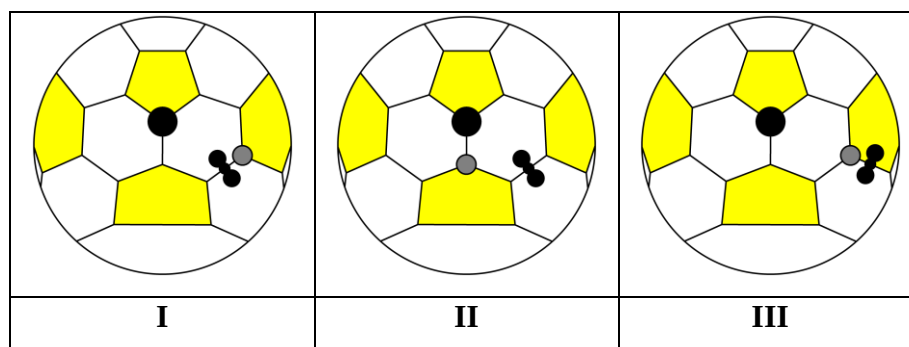
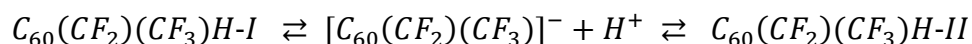


Рисунок 60 Отношение площади хроматографического пика изомера $C_{60}(CF_2)(CF_3)H-I$ к сумме площадей пиков $C_{60}(CF_2)(CF_3)H-I$ и $C_{60}(CF_2)(CF_3)H-II$ в разных средах. После первых суток мониторинга выдерживание растворов производилось при комнатной температуре в темноте.

Таблица 23 Строение изомерных гидридов состава $C_{60}(CF_2)(CF_3)H$ (из раздела 3.3.3)



При этом, при хранении $C_{60}(CF_2)(CF_3)H-I$ в растворе в некоторых случаях наблюдается самопроизвольное превращение *пара*-изомера в *орто*-изомер, которое ускоряется при увеличении полярности растворителя, но ингибируются при добавлении протонной кислоты. (Рисунок 60) Эти данные позволяют предположить кислотно-основный характер превращения изомера **I** с накоплением термодинамически более стабильного изомера **II**:



Отметим также, что для изомера **III** такое превращение при хранении не наблюдается. Для объяснения наблюдаемых закономерностей сравним относительные энтальпии образования *орто*- и *пара*-изомеров соответствующих гидридов:

Таблица 24 Зарядовые плотности и относительные энтальпии образования гидридов для атомов в *орто*- и *пара*-положениях к трифторметильному адденду в $C_{60}(CF_2)(CF_3)^-$

Номер атома (позиция)	[[6,6]-C ₆₀ (CF ₂)]CF ₃ ⁻ (p_A)		[[5,6]-C ₆₀ (CF ₂)]CF ₃ ⁻ (p_B)	
	Заряд по Хиршфильду на атоме	Относительная энтальпия образования гидрида, кДж/моль (PBE/TZ2P)	Заряд по Хиршфильду на атоме	Относительная энтальпия образования гидрида, кДж/моль (PBE/TZ2P)
7 (<i>пара</i> -, мостиконесущий атом)	-0.047	28 (изомер I)	-0.041	0 (изомер III)
9 (<i>орто</i> -)	-0.045	0 (изомер II)	-0.053	23
11 (<i>пара</i> -)	-0.025	38	-0.037	34

Согласно расчетным данным, для [[6,6]-C₆₀(CF₂)]CF₃H более термодинамически стабильным изомером является *орто*-изомер C₆₀(CF₂)(CF₃)H-II, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Для [[5,6]-C₆₀(CF₂)]CF₃H, напротив, наиболее стабильным изомером является *пара*-изомер с атомом водорода, присоединенным по мостиконесущему атому углерода (C₆₀(CF₂)]CF₃H-III), что объясняет отсутствие его изомеризации в растворе в *орто*-изомер.

Также следует отметить, что для всех остальных рассмотренных гидридов перфторалкилфуллеренов наиболее термодинамически стабильными являются экспериментально полученные изомеры (10-30 кДж/моль разница в относительной энергии образования со следующим изомером), что также согласуется с отсутствием наблюдаемой для них изомеризации в растворе.

Таким образом, для изученных соединений можно сделать вывод, что протонирование анионов перфторалкилфуллеренов контролируется кинетически и происходит по стерически доступным атомам сферы, несущим наибольший отрицательный заряд. Тем не менее возможна изомеризация гидридов в растворе, которая происходит по кислотно-основному механизму в сторону накопления наиболее термодинамически выгодного изомера.

3.9. Общие закономерности алкилирования анионов ПФАФ

*Результаты, описанные в данной главе, опубликованы в работах [92,101,105]**

В более ранних публикациях установлено, что первая стадия алкилирования C_{60}^{2-} протекает по механизму одноэлектронного переноса, тогда как алкилирование $C_{60}R^-$ - по механизму нуклеофильного замещения второго порядка. [3] Данная закономерность вполне согласуется с большим окислительно-восстановительным потенциалом моноаниона (что снижает вероятность переноса электрона на алкилгалогенид) вкупе с локализацией зарядовой плотности в *орто*- и *пара*-положениях к алкильному заместителю на сфере. В разделах выше показано, что алкилирование $C_{60}(CF_2)^{2-}$ протекает по механизму S_N2 на обеих стадиях процесса, чем и объясняется его региоселективность.

На основании этих закономерностей можно предположить, что алкилирование анионов перфторалкилфуллеренов алкилгалогенидами происходит преимущественно по механизму S_N2 и имеет, как и в случае с $C_{60}(CF_2)^{2-}$, существенный энергетический барьер обратной реакции и контролируется преимущественно кинетически. Исходя из этой гипотезы рассмотрим математическую модель предсказания региоселективности алкилирования анионов перфтоалкилфуллеренов.

Пусть алкилирование субстрата – аниона перфторалкилфуллерена (S^{n-}) происходит по механизму S_N2 по атомам углерода фуллеренового каркаса 1,2, ..., k с образованием изомерных продуктов – алкилпроизводных $P_1, P_2, \dots, P_k$ через соответствующие переходные состояния $TS_1, TS_2, \dots, TS_k$ с энергиями активации $E_{a1}, E_{a2}, \dots, E_{ak}$ соответственно. Тогда, предполагая энтропию активации одинаковой, запишем для

* При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 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. (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Богданова В.П. в работе составляет 40%) 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. (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Богданова В.П. в работе составляет 40%) 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. (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Богданова В.П. в работе составляет 40%)

скорости образования изомеров в одной реакционной смеси в условиях квази-первого порядка по субстрату:

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{d[P_1]}{dt} = A e^{-\frac{Ea_1}{RT}} [S^{n-}] \\ r_2 &= \frac{d[P_2]}{dt} = A e^{-\frac{Ea_2}{RT}} [S^{n-}] \\ &\dots \\ r_k &= \frac{d[P_k]}{dt} = A e^{-\frac{Ea_k}{RT}} [S^{n-}] \end{aligned}$$

А для расходования субстрата:

$$-\frac{d[S^{n-}]}{dt} = \sum_{i=1}^k \frac{d[P_i]}{dt} = [S^{n-}] \sum_{i=1}^k A e^{-\frac{Ea_i}{RT}}$$

Интегрируя и выражая $[S^{n-}]$, для продукта P_t получим:

$$\frac{d[P_t]}{dt} = A e^{-\frac{Ea_t}{RT}} [S^{n-}]_0 e^{-\left(\sum_{i=1}^k A e^{-\frac{Ea_i}{RT}}\right)t}$$

Где $[S^{n-}]_0$ – исходная концентрация анионного субстрата. Исходя из чего, для финальной концентрации продукта P_t :

$$[P_t] = \int_{t=0}^{\infty} \frac{d[P_t]}{dt} = [S^{n-}]_0 \frac{\left(A e^{-\frac{Ea_t}{RT}}\right)}{\left(\sum_{i=1}^k A e^{-\frac{Ea_i}{RT}}\right)}$$

Рассмотрим в качестве основного критерия региоселективности процесса относительную концентрацию конкретных изомеров в сумме всех концентраций изомерных продуктов. Тогда, для продукта P_t :

$$[P_t]_{rel} = \frac{[P_t]}{\sum_{i=1}^k [P_i]} = \frac{[P_t]}{[S^{n-}]_0} = \frac{\left(A e^{-\frac{Ea_t}{RT}}\right)}{\left(\sum_{i=1}^k A e^{-\frac{Ea_i}{RT}}\right)}$$

Предположим, что индексация атомов углерода 1,2, ..., k выбрана так, что $Ea_1 < Ea_2 < \dots < Ea_k$. Тогда для региоселективного процесса с единственным доминирующим продуктом:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k [P_i] &\approx [P_1] \\ [P_t]_{rel} &= \frac{[P_t]}{\sum_{i=1}^k [P_i]} = \frac{[P_t]}{[P_1]} = e^{-\frac{(Ea_t - Ea_1)}{RT}} \end{aligned}$$

Обозначая относительную энергию активации для изомера t:

$$Ea_t - Ea_1 = \Delta Ea_t$$

$$[P_t]_{rel} = e^{-\frac{\Delta Ea_t}{RT}}$$

Используя данное уравнение, посчитаем относительные энергии активации для различных отношений $[P_t]_{rel}$ при стандартных условиях:

Таблица 25 Относительные энергии активации для минорного продукта в зависимости от отношения концентраций минорного продукта к основному при комнатной температуре

$[P_t]_{rel}$	ΔEa_t , кДж/моль
0.1	5.6
0.01	11.2
0.001	16.8
0.0001	22.4

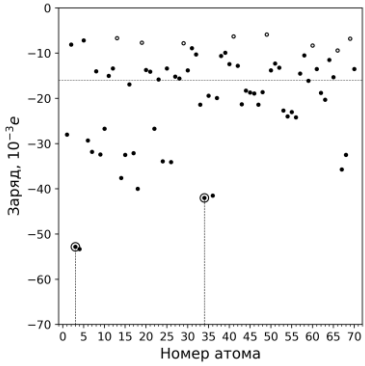
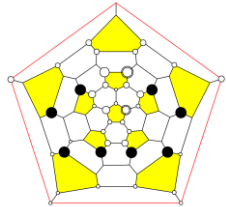
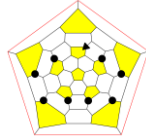
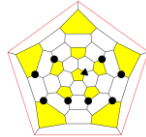
Отметим, что при хроматографическом / хромато-масс-спектральном анализе продуктов реакции до 1-2% побочного продукта может быть упущено по различным причинам (в частности на фоне сигналов субстрата и примесей побочных реакций, например окисления). Также отметим, что для S_N2 процесса в рамках данной модели в качестве ΔEa_t рационально взять относительную энергию напрямую рассчитанных переходных состояний.

Таким образом, для определения изомерного состава продуктов алкилирования в рамках описанной выше модели достаточно рассчитать относительные энергии переходных состояний алкилирования по механизму S_N2 . Исходя из данной модели, изомеры с относительной энергией активации больше ~10 кДж/моль с высокой долей вероятности могут не наблюдаться в эксперименте в случае преимущественно кинетического контроля реакции.

Для упрощения расчетов также воспользуемся эмпирическим фактом, что алкилирование происходит по атомам углерода, на которых локализован наибольший отрицательный заряд, и рассчитаем относительные энергии активации только для некоторых атомов нуклеофильной атаки. Результаты расчетов представлены в Таблица 26.

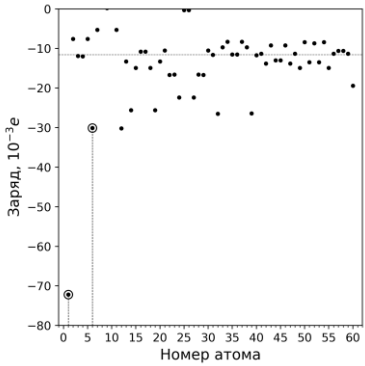
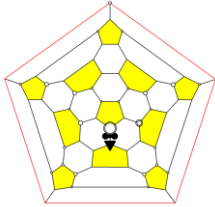
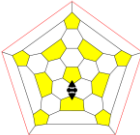
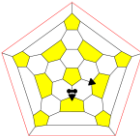
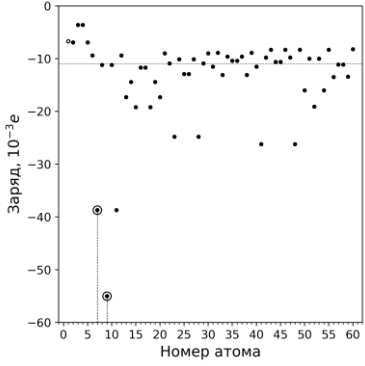
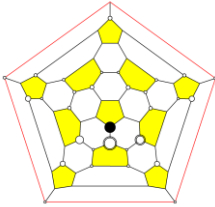
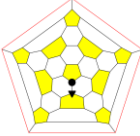
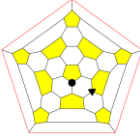
Отметим, что в более ранних работах [3,53] в качестве предиктора изомерного состава использовалась относительная энергия образования изомерных продуктов в соответствии с принципом Бела-Эванса-Поляни. Относительные энергии образования изомеров также приведены в Таблица 26 для сравнения.

Таблица 26 Распределения зарядовой плотности и диаграммы Шлегеля для анионов и алкилированных продуктов, относительные энергии образования конечных продуктов и переходных состояний по механизму S_N2. На диаграммах Шлегеля черным кругом показаны группы CF₃, треугольниками – алкильные заместители, серыми маленькими кругами – протоны, белыми кругами – распределение зарядовой плотности.

Исходный анион + алкилгалогенид	График распределения зарядовой плотности	Диаграмма Шлегеля аниона	Диаграмма Шлегеля алкильного производного	Обнаружен ли (краткий идентификатор)	ΔE (продукт) PBE/TZ2P, кДж/моль	ΔE_a (переходное состояние) PBE/TZ2P, кДж/моль
C ₅ -C ₇₀ (CF ₃) ₈ ²⁻ + MeI				единственный изомер (экв.)	0	0
				— (пол.)	7.0	7.8

$C_5-C_{70}(CF_3)_8Me^-$ + MeI				основной изомер (o-)	0	0
				вторичный изомер (p-)	31.9	1.6
				— (CF ₃ -o-)	46.2	20.5
$C_5-C_{70}(CF_3)_8^{2-}$ + BnBr				единственный изомер (экв.)	0	0
				— (пол.)	7.3	5.8

$C_s-C_{70}(CF_3)_8Bn^-$ + BnBr				— (o-)	16.2	48.1
				единственный изомер (p-)	0	0
				— (CF ₃ -o-)	27.5	36.3
$C_{60}(CF_2)^{2-}$ + MeI				единственный изомер (мост.)	0	0
				— (пол.)	38.6	15.3

$C_{60}(CF_2)Me^-$ + MeI				единственный изомер (мост.)	0	0
				— (p-)	23.5	9.5
$C_{60}(CF_3)^-$ + MeI				— (o-)	4.2	11.7
				единственный изомер (p-)	0	0

[[6,6]- C₆₀(CF₂)]CF₃⁻ (p_A) + MeI				единственный изомер (p-)	0.7	0
				— (o-)	0	21.2
				— (p'-)	4.3	11.2
				— (p-)	1.7	14.2
[[5,6]- C₆₀(CF₂)]CF₃⁻ (p_B) + MeI				— (o-)	20.1	20.0
				единственный изомер (p'-)	0	0

Энергии и их связь с экспериментально наблюдаемыми изомерами из Таблица 26 можно также представить в виде диаграмм на Рисунок 61.

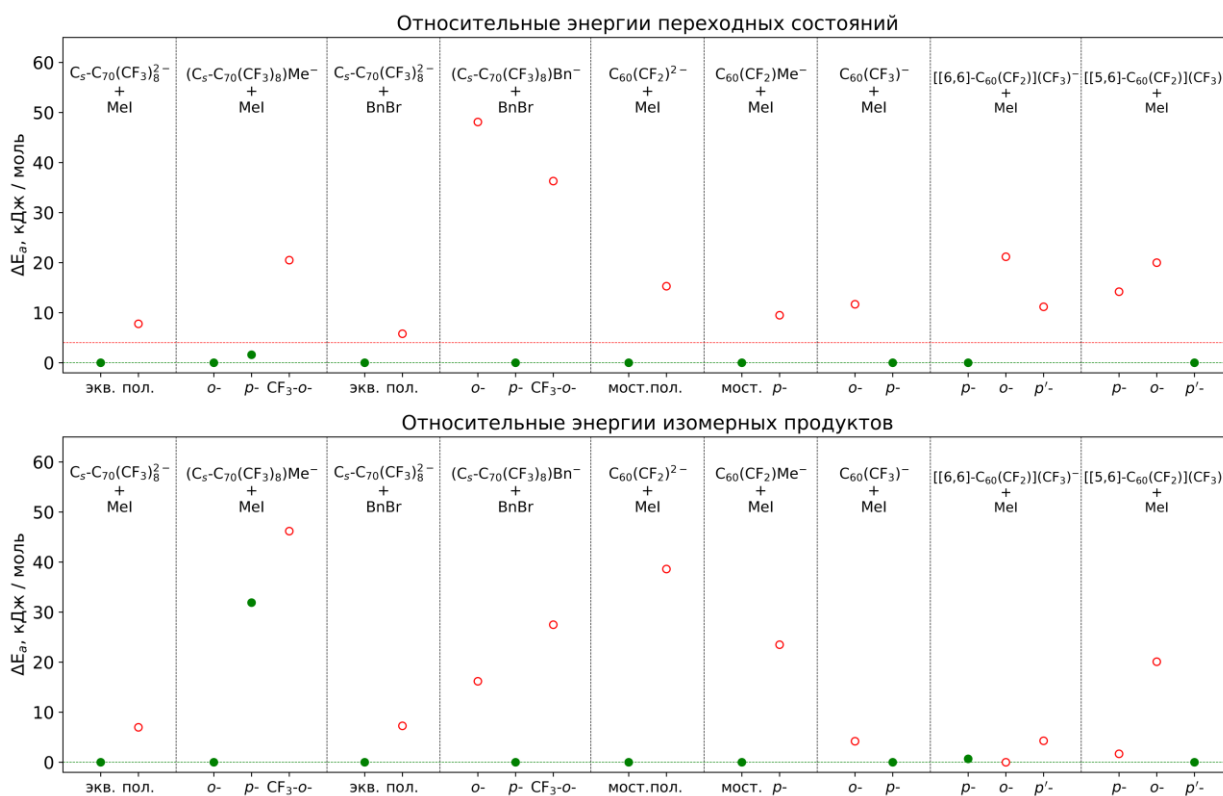


Рисунок 61 Расчетные (ТФП, PBE/TZ2P) относительные энергии переходных состояний и изомерных продуктов для различных рассмотренных в работе процессов алкилирования анионов ПФАФ. Закрашенные точки соответствуют экспериментально охарактеризованным изомерам.

Для всех рассмотренных в работе случаев расчет относительных энергий переходных состояний в предположении механизма S_N2 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 61).

Хорошее согласие между теоретическим моделированием и экспериментальными данными свидетельствуют о рациональности предположения об алкилировании рассмотренных анионов ПФАФ по механизму нуклеофильного замещения второго порядка.

4. 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 диформетиленированию 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.

5. Список литературы

1. Powell W.H., Cozzi F., Moss G.P., Thilgen C., Hwu R.J.-R., Yerin A. Nomenclature for the C₆₀-Ih and C₇₀-D_{5h}(6) fullerenes (IUPAC Recommendations 2002) // *Pure Appl. Chem.* – 2002. – Vol. 74, № 4. – P. 629–695.
2. Boltalina O. V., Popov A.A., Kuvychko I. V., Shustova N.B., Strauss S.H. Perfluoroalkylfullerenes // *Chem. Rev.* – 2015. – Vol. 115, № 2. – P. 1051–1105.
3. Fukuzumi S., Suenobu T., Hirasaka T., Arakawa R., Kadish K.M. Formation of C₆₀ adducts with two different alkyl groups via combination of electron transfer and S(N)₂ reactions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998.
4. Bingel C. Cyclopropylation of Fullerenes // *Chem. Berichte-Recueil.* – 1993.
5. Meier M.S., Bergosh R.G., Gallagher M.E., Spielmann H.P., Wang Z. Alkylation of dihydrofullerenes // *J. Org. Chem.* – 2002. – Vol. 67, № 17. – P. 5946–5952.
6. Wang Z., Meier M.S. Monoalkylation of C₆₀ and C₇₀ with Zn and active alkyl bromides // *J. Org. Chem.* – 2003.
7. Troyanov S.I., Dimitrov A., Kemnitz E. Selective Synthesis of a Trifluoromethylated Fullerene and the Crystal Structure of C₆₀(CF₃)₁₂ // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2006. – Vol. 45, № 12. – P. 1971–1974.
8. Kareev I.E., Kuvychko I. V., Lebedkin S.F., Miller S.M., Anderson O.P., Seppelt K., Strauss S.H., Boltalina O. V. Synthesis, Structure, and ¹⁹F NMR Spectra of 1,3,7,10,14,17,23,28,31,40-C₆₀(CF₃)₁₀ // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127, № 23. – P. 8362–8375.
9. Dorozhkin E.I., Ignat'eva D. V., Tamm N.B., Goryunkov A.A., Khavrel P.A., Ioffe I.N., Popov A.A., Kuvychko I. V., Streletskiy A. V., Markov V.Y., Spandl J., Strauss S.H., Boltalina O. V. Synthesis, Characterization, and Theoretical Study of Stable Isomers of C₇₀(CF₃)_n (n = 2, 4, 6, 8, 10) // *Chem. - A Eur. J.* – 2006. – Vol. 12, № 14. – P. 3876–3889.
10. Markov V.Y., Samokhvalova N.A., Samokhvalov P.S., Ioutsi V.A., Khavrel' P.A., Ovchinnikova N.S., Sidorov L.N. Mass spectrometric identification of multicage fullerene cycloadducts // *J. Anal. Chem.* – 2010. – Vol. 65, № 14. – P. 1495–1503.
11. Mutig T., Ioffe I.N., Kemnitz E., Troyanov S.I. Crystal and molecular structures of C₂-C₇₀(CF₃)₈·1.5 PhMe // *Mendeleev Commun.* – 2008. – Vol. 18, № 2. – P. 73–75.
12. Mutig T., Kemnitz E., Troyanov S.I. Trifluoromethyl derivatives of fullerene C₇₀, C₇₀(CF₃)₂, C₇₀(CF₃)₈ and C₇₀(CF₃)₁₄ // *Mendeleev Commun.* – 2009. – Vol. 19, № 1. – P. 30–31.

13. Avdoshenko S.M., Goryunkov A.A., Ioffe I.N., Ignat'eva D. V., Sidorov L.N., Pattison P., Kemnitz E., Troyanov S.I. Preparation, crystallographic characterization and theoretical study of C₇₀(CF₃)₁₆ and C₇₀(CF₃)₁₈ // Chem. Commun. – 2006. – Vol. 70, № 23. – P. 2463.
14. Popov A.A., Kareev I.E., Shustova N.B., Lebedkin S.F., Strauss S.H., Boltalina O. V., Dunsch L. Synthesis, Spectroscopic and Electrochemical Characterization, and DFT Study of Seventeen C₇₀(CF₃)_n Derivatives (n =2, 4, 6, 8, 10, 12) // Chem. - A Eur. J. – 2008. – Vol. 14, № 1. – P. 107–121.
15. Pimenova A.S., Kozlov A.A., Goryunkov A.A., Markov V.Y., Khavrel P.A., Avdoshenko S.M., Ioffe I.N., Sakharov S.G., Troyanov S.I., Sidorov L.N. Synthesis and characterization of difluoromethylene-homo[60]fullerene, C₆₀(CF₂) // Chem. Commun. – 2007. – Vol. 60, № 4. – P. 374–376.
16. Samoylova N.A., Belov N.M., Brotsman V.A., Ioffe I.N., Lukonina N.S., Markov V.Y., Ruff A., Rybalchenko A. V., Schuler P., Semivrazhskaya O.O., Speiser B., Troyanov S.I., Magdesieva T. V., Goryunkov A.A. [6,6]-Open and [6,6]-Closed Isomers of C₇₀(CF₂): Synthesis, Electrochemical and Quantum Chemical Investigation // Chem. - A Eur. J. – 2013. – Vol. 19, № 52. – P. 17969–17979.
17. Семивражская О.О. Мостиковые производные фуллеренов: трансформация углеродного каркаса и химические превращения. – Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, 2017.
18. Rybalchenko A. V., Apenova M.G., Semivrazhskaya O.O., Belov N.M., Markov V.Y., Troyanov S.I., Ioffe I.N., Lukonina N.S., Sidorov L.N., Magdesieva T. V., Goryunkov A.A. Electron affinities of [5,6]-open and [5,6]-closed adducts of trifluoromethylfullerene C_s-C₇₀(CF₃)₈: even one bond matters! // Electrochim. Acta. – 2016. – Vol. 191. – P. 980–986.
19. Lukonina N.S., Semivrazhskaya O.O., Apenova M.G., Belov N.M., Troyanov S.I., Goryunkov A.A. CF₂-Functionalized Trifluoromethylated Fullerene C₇₀(CF₃)₈(CF₂): Structure, Electronic Properties, and Spontaneous Oxidation at the Bridgehead Carbon Atoms // Asian J. Org. Chem. – 2019. – Vol. 8, № 10. – P. 1924–1932.
20. Pykhova A.D., Semivrazhskaya O.O., Samoylova N.A., Popov A.A., Ioffe I.N., Goryunkov A.A. Regioselective CF₂ functionalization of Sc₃N@D_{3h}(5)-C₇₈ // Dalt. Trans. – 2022. – Vol. 51, № 3. – P. 1182–1190.
21. Pykhova A.D., Semivrazhskaya O.O., Samoylova N.A., Rybalchenko A. V., Rosenkranz M., Ioffe I.N., Popov A.A., Goryunkov A.A. Addition of CF₂group to endohedral fullerene Sc₃N@I_h-C₈₀ // Dalt. Trans. – 2020. – Vol. 49, № 26. – P. 9137–9147.

22. Pimenova A.S., Kozlov A.A., Goryunkov A.A., Markov V.Y., Khavrel P.A., Avdoshenko S.M., Vorobiev V.A., Ioffe I.N., Sakharov S.G., Troyanov S.I., Sidorov L.N. Preparation and structures of [6,6]-open difluoromethylene[60]fullerenes: C₆₀(CF₂) and C₆₀(CF₂)₂ // *Dalt. Trans.* – 2007. – Vol. 60, № 45. – P. 5322–5328.
23. Smith A.B., Strongin R.M., Brard L., Furst G.T., Romanow W.J., Owens K.G., King R.C. 1,2-Methanobuckminsterfullerene (C₆₁H₂), the Parent Fullerene Cyclopropane: Synthesis and Structure // *Journal of the American Chemical Society.* – 1993.
24. Yinghuai Z. Application of ultrasound technique in the synthesis of methanofullerene derivatives // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 2004.
25. Tsuda M., Ishida T., Nogami T., Kurono S., Ohashi M. C₆₁Cl₂. Synthesis and characterization of dichlorocarbene adducts of C₆₀ // *Tetrahedron Lett.* – 1993. – Vol. 34, № 43. – P. 6911–6912.
26. Kiely A.F., Haddon R.C., Meier M.S., Selegue J.P., Brock C.P., Patrick B.O., Wang G.-W., Chen Y. The First Structurally Characterized Homofullerene (Fulleroid) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – Vol. 121, № 34. – P. 7971–7972.
27. Goryunkov A.A., Kornienko E.S., Magdesieva T. V., Kozlov A.A., Vorobiev V.A., Avdoshenko S.M., Ioffe I.N., Nikitin O.M., Markov V.Y., Khavrel P.A., Vorobiev A.K., Sidorov L.N. Electrochemical, ESR and theoretical studies of [6,6]-opened C₆₀(CF₂), cis-2-C₆₀(CF₂)₂ and their anions // *Dalt. Trans.* – 2008.
28. Goryunkov A.A., Kornienko E.S., Magdesieva T. V., Kozlov A.A., Vorobiev V.A., Avdoshenko S.M., Ioffe I.N., Nikitin O.M., Markov V.Y., Khavrel P.A., Vorobiev A.K., Sidorov L.N. Electrochemical, ESR and theoretical studies of [6,6]-opened C₆₀(CF₂), cis-2-C₆₀(CF₂)₂ and their anions // *Dalt. Trans.* – 2008. – Vol. 60, № 48. – P. 6886.
29. Bogdanov V.P., Semivrazhskaya O.O., Belov N.M., Troyanov S.I., Markov V.Y., Ioffe I.N., Kemnitz E., Goryunkov A.A. Stepwise Regioselective Hydrogenation of cis -2-C₆₀(CF₂)₂ Homofullerene with [6,6]-Open/Closed Valence Tautomerism // *Chem. - A Eur. J.* – 2016. – Vol. 22, № 43. – P. 15485–15490.
30. Ishida T., Tsuda M., Noemi T., Kurono S., Ohashi M. Spectral characterization of anthracene-, cyclopentadiene-, and dichlorocarbene-C₆₀ adducts // *Fuller. Sci. Technol.* – 1994. – Vol. 2, № 2. – P. 155–164.
31. Orlandi G., Negri F. Electronic states and transitions in C₆₀ and C₇₀ fullerenes // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2002. – Vol. 1, № 5. – P. 289–308.
32. Arbogast J.W.W., Darmanyan A.P.P., Foote C.S.S., Rubin Y., Diederich F.N.N., Alvarez M.M.M., Anz S.J.J., Whetten R.L.L. Photophysical Properties of C₆₀ // *J. Phys. Chem.* – 1991. – Vol. 95, № 10. – P. 11–12.

33. Arbogast J.W., Foote C.S. Photophysical Properties of C70 // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – Vol. 113, № 23. – P. 8886–8889.
34. Kim D., Lee M., Suh Y.D., Kim S.K. Observation of Fluorescence Emission from Solutions of C60 and C70 and Measurement of Their Excited-State Lifetimes // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – Vol. 114, № 11. – P. 4429–4430.
35. Ma B., Bunker C.E., Guduru R., Zhang X.F., Sun Y.P. Quantitative spectroscopic studies of the photoexcited state properties of methano- and pyrrolidino- 60 fullerene derivatives // J. Phys. Chem. A. – 1997. – Vol. 101, № 31. – P. 5626–5632.
36. Castro K.P., Jin Y., Rack J.J., Strauss S.H., Boltalina O. V., Popov A.A. Perfluoroalkyl [70]-fullerenes as robust highly-luminescent fluorocarbons, or position of one CF3 group matters // J. Phys. Chem. Lett. – 2013. – Vol. 4, № 15. – P. 2500–2507.
37. Fagan P.J., Calabrese J.C., Malone B. The chemical nature of buckminsterfullerene (C60) and the characterization of a platinum derivative // Science (80-.). – 1991.
38. Echegoyen L., Echegoyen L.E. Electrochemistry of Fullerenes and Their Derivatives // Acc. Chem. Res. – 1998. – Vol. 31, № 9. – P. 593–601.
39. Allard E., Delaunay J., Cheng F., Cousseau J., Ordúna J., Garín J. Novel C60-based building blocks derived from C60²⁻ anion // Org. Lett. – 2001.
40. Cousseau J., Allard E., Chopin S. Functionalization of [60]fullerene through the anionic route // Comptes Rendus Chim. – 2006. – Vol. 9, № 7–8. – P. 1051–1057.
41. Ederlé Y., Mathis C. Carbanions on grafted C60 as initiators for anionic polymerization // Macromolecules. – 1997.
42. Reed C.A., Bolskar R.D. Discrete Fulleride Anions and Fullerenium Cations // Chem. Rev. – 2000. – Vol. 100, № 3. – P. 1075–1120.
43. Chen J., Huang Z.E.Z.-E., Cai R.-F.R.F., Shao Q.-F.Q.F., Chen S.M.S.-M., Ye H.J.H.-J. A new method for the preparation of fullerene anion salts: synthesis and characterization of KC60(THF) // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1994. – Vol. 60, № 18. – P. 2177.
44. Chen J., Cai R.-F.R.F., Huang Z.E.Z.-E., Shao Q.-F.Q.F., Chen S.M.S.-M. Solid-state magnetic resonance study of NaC60(THF)₃ // Solid State Commun. – 1995. – Vol. 95, № 4. – P. 239–243.
45. Shabtai E., Weitz A., Haddon R.C., Hoffman R.E., Rabinovitz M., Khong A., Cross R.J., Saunders M., Cheng P.C., Scott L.T. ³He NMR of HeI⁺606- and HeI⁺706-. New records for the most shielded and the most deshielded ³He inside a fullerene // J. Am. Chem. Soc. – 1998. – Vol. 120, № 25. – P. 6389–6393.
46. Chi Y., Bhonsle J.B., Canteenwala T., Huang J.-P., Shiea J., Chen B.-J., Chiang L.Y. Novel Water-soluble Hexa(sulfobutyl)fullerenes as Potent Free Radical Scavengers // Chem. Lett.

- 1998. – Vol. 27, № 5. – P. 465–466.
47. Caron C., Subramanian R., D'Souza F., Kim J., Kutner W., Jones M.T., Kadish K.M. Selective electrosynthesis of dimethylfullerene [(CH₃)₂C₆₀]: a novel method for the controlled functionalization of fullerenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – Vol. 115, № 18. – P. 8505–8506.
 48. Subramanian R., Kadish K.M., Vijayashree M.N., Gao X., Jones M.T., Miller M.D., Krause K.L., Suenobu T., Fukuzumi S. Chemical Generation of C₆₀ 2- and Electron Transfer Mechanism for the Reactions with Alkyl Bromides // *J. Phys. Chem. – American Chemical Society*, 1996. – Vol. 100, № 40. – P. 16327–16335.
 49. Allard E., Rivière L., Delaunay J., Dubois D., Cousseau J. Chemical generation and reactivity of C₆₀ 2-. High-yield and regioselective alkylation of [60, I(h)] fullerene // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – Vol. 40, № 40. – P. 7223–7226.
 50. Zheng M., Li F., Shi Z., Gao X., Kadish K.M. Electrosynthesis and characterization of 1,2-dibenzyl C₆₀: A revisit // *J. Org. Chem.* – 2007. – Vol. 72, № 7. – P. 2538–2542.
 51. Rybalchenko A. V., Magdesieva T. V., Brotsman V.A., Belov N.M., Markov V.Y., Ioffe I.N., Ruff A., Schuler P., Speiser B., Heinze J., Sidorov L.N., Goryunkov A.A. The first representative of a new family of the bridgehead-modified difluoromethylenated homofullerenes: electrochemical properties and synthetic availability // *Electrochim. Acta.* – Elsevier Ltd, 2015. – Vol. 174, № 5. – P. 143–154.
 52. Bogdanov V.P., Semivrazhskaya O.O., Belov N.M., Troyanov S.I., Markov V.Y., Ioffe I.N., Kemnitz E., Goryunkov A.A. Stepwise Regioselective Hydrogenation of cis-2-C₆₀(CF₂)₂Homofullerene with [6,6]-Open/Closed Valence Tautomerism // *Chem. - A Eur. J.* – 2016.
 53. Brotsman V.A., Ioutsi V.A., Rybalchenko A.V., Bogdanov V.P., Sokolov S.A., Belov N.M., Lukonina N.S., Markov V.Y., Ioffe I.N., Troyanov S.I., Magdesieva T.V., Trukhanov V.A., Paraschuk D.Y., Goryunkov A.A. Alkylated [6,6]-open difluoromethanofullerenes C₆₀(CF₂)₂R₂: Facile synthesis, electrochemical behavior and photovoltaic applications // *Electrochim. Acta.* – Elsevier Ltd, 2016. – Vol. 219. – P. 130–142.
 54. Osterodt J., Vögtle F. C₆₁Br₂: a new synthesis of dibromomethanofullerene and mass spectrometric evidence of the carbon allotropes C₁₂₁ and C₁₂₂ // *Chem. Commun.* – 1996. – № 4. – P. 547.
 55. Kadish K.M., Gao X., Van Caemelbecke E., Suenobu T., Fukuzumi S., Caemelbecke E. Van, Suenobu T., Fukuzumi S. Effect of Addition Pattern on the Electrochemical and Spectroscopic Properties of Neutral and Reduced 1,2- and 1,4-(C₆H₅CH₂)₂C₆₀ Isomers // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – Vol. 104, № 17. – P. 3878–3883.

56. Brotsman V.A., Bogdanov V.P., Rybalchenko A. V., Galanicheva E.P., Belov N.M., Markov V.Y., Lukonina N.S., Ioffe I.N., Troyanov S.I., Kemnitz E., Goryunkov A.A. Reductive Hydrogenation of Cs-C70(CF₃)₈ and C1-C70(CF₃)₁₀ // Chem. - An Asian J. – 2016. – Vol. 11, № 13. – P. 1945–1954.
57. Camps X., Hirsch A. Efficient cyclopropanation of C₆₀ starting from malonates // J. Chem. Soc. - Perkin Trans. 1. – 1997.
58. Apenova M.G., Akhmetov V.A., Belov N.M., Goryunkov A.A., Ioffe I.N., Lukonina N.S., Markov V.Y., Sidorov L.N. Alkali-metal trichloroacetates for dichloromethylenation of fullerenes: Nucleophilic addition-substitution route // Chem. - An Asian J. – 2014. – Vol. 9, № 3. – P. 915–923.
59. Goryunkov A.A., Kuvychko I. V., Ioffe I.N., Dick D.L., Sidorov L.N., Strauss S.H., Boltalina O. V. Isolation of C₆₀(CF₃)_n (n = 2, 4, 6, 8, 10) with high compositional purity // J. Fluor. Chem. – 2003. – Vol. 124, № 1. – P. 61–64.
60. Dorozhkin E.I., Goryunkov A.A., Ioffe I.N., Avdoshenko S.M., Markov V.Y., Tamm N.B., Ignat'eva D. V., Sidorov L.N., Troyanov S.I. Synthesis, structure, and theoretical study of lower trifluoromethyl derivatives of [60]fullerene // European J. Org. Chem. – 2007. – Vol. 60, № 30. – P. 5082–5094.
61. Hirsch A., Grösser T., Skiebe A., Soi A. Synthesis of Isomerically Pure Organodihydrofullerenes // Chem. Ber. – 1993.
62. Anderson H.L., Faust R., Rubin Y., Diederich F. Fullerene–Acetylene Hybrids: On the Way to Synthetic Molecular Carbon Allotropes // Angew. Chemie Int. Ed. English. – 1994.
63. Hirsch A. Addition reactions of buckminsterfullerene (C₆₀) // Synthesis. – 1995.
64. Brahm D.L.S., Dailey W.P. Fluorinated Carbenes // Chem. Rev. – 1996. – Vol. 96, № 5. – P. 1585–1632.
65. Fedoryński M. Syntheses of gem -Dihalocyclopropanes and Their Use in Organic Synthesis // Chem. Rev. – 2003. – Vol. 103, № 4. – P. 1099–1132.
66. Oshiro K., Morimoto Y., Amii H. Sodium bromodifluoroacetate: A difluorocarbene source for the synthesis of gem -difluorocyclopropanes // Synthesis (Stuttg). – 2010. – Vol. 99, № 12. – P. 2080–2084.
67. Chen Q.-Y., Wu S.-W. A simple convenient method for preparation of difluoromethyl ethers using fluorosulfonyldifluoroacetic acid as a difluorocarbene precursor // J. Fluor. Chem. – 1989. – Vol. 44, № 3. – P. 433–440.
68. Zafrani Y., Sod-Moriah G., Segall Y. Diethyl bromodifluoromethylphosphonate: a highly efficient and environmentally benign difluorocarbene precursor // Tetrahedron. – 2009. – Vol. 65, № 27. – P. 5278–5283.

69. Thomason C.S., Dolbier W.R. Use of Fluoroform as a Source of Difluorocarbene in the Synthesis of Difluoromethoxy- and Difluorothiomethoxyarenes // *J. Org. Chem.* – 2013. – Vol. 78, № 17. – P. 8904–8908.
70. Mehta V.P., Greaney M.F. S-, N-, and Se-Difluoromethylation Using Sodium Chlorodifluoroacetate // *Org. Lett.* – 2013. – Vol. 15, № 19. – P. 5036–5039.
71. Konno T., Kitazume T. Novel synthesis and application of γ -difluoromethylated prop-2-ynylic and allylic alcohols // *Chem. Commun.* – 1996. – № 19. – P. 2227–2228.
72. Zhang W., Wang F., Hu J. N-Tosyl-S-difluoromethyl-S-phenylsulfoximine: A New Difluoromethylation Reagent for S-, N-, and C-Nucleophiles // *Org. Lett.* – 2009. – Vol. 11, № 10. – P. 2109–2112.
73. Wang F., Huang W., Hu J. Difluoromethylation of O-, S-, N-, C-Nucleophiles Using Difluoromethyltri(n-butyl)ammonium Chloride as a New Difluorocarbene Source // *Chinese J. Chem.* – 2011. – Vol. 29, № 12. – P. 2717–2721.
74. Kwok P.Y., Muellner F.W., Chen C.K., Fried J. Total synthesis of 7,7-, 10,10-, and 13,13-difluoroarachidonic acids // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – Vol. 109, № 12. – P. 3684–3692.
75. Lu S.-L., Li X., Qin W.-B., Liu J.-J., Huang Y.-Y., Wong H.N.C., Liu G.-K. Air- and Light-Stable S-(Difluoromethyl)sulfonium Salts: C-Selective Electrophilic Difluoromethylation of β -Ketoesters and Malonates // *Org. Lett.* – 2018. – Vol. 20, № 21. – P. 6925–6929.
76. Matsui K., Tobita E., Ando M., Kondo K. A convenient trifluoromethylation of aromatic halides with sodium trifluoroacetate // *Chem. Lett.* – 1981. – Vol. 10, № 12. – P. 1719–1720.
77. Chang Y., Cai C. Trifluoromethylation of carbonyl compounds with sodium trifluoroacetate // *J. Fluor. Chem.* – 2005. – Vol. 126, № 6. – P. 937–940.
78. Chang Y., Cai C. Sodium trifluoroacetate: an efficient precursor for the trifluoromethylation of aldehydes // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – Vol. 46, № 18. – P. 3161–3164.
79. Li G., Zhang C., Song C., Ma Y. Progress in copper-catalyzed trifluoromethylation // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2018. – Vol. 14. – P. 155–181.
80. Chang Y., Cai C. Sodium Trifluoroacetate: an Efficient Difluorocarbene Precursor for Alkenes // *Chem. Lett.* – 2005. – Vol. 34, № 10. – P. 1440–1441.
81. Prakash G.K.S., Wang F., Zhang Z., Haiges R., Rahm M., Christe K.O., Mathew T., Olah G.A. Long-Lived Trifluoromethanide Anion: A Key Intermediate in Nucleophilic Trifluoromethylations // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2014. – Vol. 53, № 43. – P. 11575–11578.
82. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* – 2008. – Vol. 64, № 1. – P. 112–122.

83. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77, № 18. – P. 3865–3868.
84. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 281, № 1–3. – P. 151–156.
85. Weast R.C., Astle M.J., Beyer W.H., others. CRC handbook of chemistry and physics // *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* – CRC Press Boca Raton, FL, 1988. – Vol. 69.
86. Granovsky A.A. Firefly v.8.2 // Firefly v.8.2. – 2016.
87. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* – 1993. – Vol. 14, № 11. – P. 1347–1363.
88. Baillie M.J., Brown D.H., Moss K.C., Sharp D.W.A. Anhydrous metal trifluoroacetates // *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* – 1968. – P. 3110–3114.
89. Regis A., Corset J. IR study of solutions of lithium trifluoroacetate in non-aqueous solvents. Structure of ion pairs and triple ions // *Chem. Phys. Lett.* – 1975. – Vol. 32, № 3. – P. 462–465.
90. Klemperer W., Pimentel G.C. Hydrogen bonding in sodium trifluoroacetate-trifluoroacetic acid compounds // *J. Chem. Phys.* – 1954. – Vol. 22, № 8.
91. Pimenova A.S., Kozlov A. a, Goryunkov A. a, Markov V.Y., Khavrel P. a, Avdoshenko S.M., Ioffe I.N., Sakharov S.G., Troyanov S.I., Sidorov L.N. Synthesis and characterization of difluoromethylene-homo[60]fullerene, C₆₀(CF₂). // *Chem. Commun. (Camb).* – 2007. – Vol. 60, № 4. – P. 374–376.
92. Bogdanov V.P., Dmitrieva V.A., Ioutsi V.A., Belov N.M., Goryunkov A.A. Alkali metal trifluoroacetates for the nucleophilic trifluoromethylation of fullerenes // *J. Fluor. Chem.* – 2019. – Vol. 226. – P. 109344.
93. Dallenbach R., Tissot P. Properties of molten alkali metal trifluoroacetates // *J. Therm. Anal.* – 1981. – Vol. 20, № 2. – P. 409–417.
94. Murata Y., Motoyama K., Komatsu K., Wan T.S.M.S.M. Synthesis, properties, and reactions of a stable carbanion derived from alkynyldihydrofullerene: 1-octynyl-C₆₀ carbanion // *Tetrahedron.* – 1996. – Vol. 52, № 14. – P. 5077–5090.
95. Yang W.W.W., Li Z.J.J., Gao X. Reaction of C₆₀2- with organic halides revisited in DMF: Proton transfer from water to RC₆₀- and unexpected formation of 1,2-Dihydro[60]fullerenes // *J. Org. Chem.* – 2010. – Vol. 75, № 12. – P. 4086–4094.
96. Gromov A., Lebedkin S., Ballenweg S., Avent A.G., Taylor R., Krätschmer W. C₁₂₀O₂:

- The first [60]fullerene dimer with cages bis-linked by furanoid bridges // *Chem. Commun.* – 1997. – № 2. – P. 209–210.
97. Goryunkov A.A., Ioffe I.N., Khavrel P.A., Avdoshenko S.M., Markov V.Y., Mazej Z., Sidorov L.N., Troyanov S.I. The former “C60F16” is actually a double-caged adduct: (C60F16)(C60) // *Chem. Commun.* – 2007. – № 7. – P. 704–706.
 98. Chambers R.D. Fluorine in Organic Chemistry // *Fluorine in Organic Chemistry.* – 2009.
 99. Haszeldine R.N. Perfluoroalkyl Grignard and Grignard-type reagents. Part IV. Trifluoromethylmagnesium iodide // *J. Chem. Soc.* – 1954. – P. 1273–1279.
 100. Lishchynskiy A., Novikov M.A., Martin E., Escudero-Adán E.C., Novák P., Grushin V. V. Trifluoromethylation of Aryl and Heteroaryl Halides with Fluoroform-Derived CuCF₃: Scope, Limitations, and Mechanistic Features // *J. Org. Chem.* – 2013. – Vol. 78, № 22. – P. 11126–11146.
 101. Bogdanov V.P., Dmitrieva V.A., Rybalchenko A. V., Yankova T.S., Kosaya M.P., Romanova N.A., Belov N.M., Borisova N.E., Troyanov S.I., Goryunkov A.A. Para-C60(CF₂)(CF₃)R: a family of chiral electron accepting compounds accessible through a facile one-pot synthesis // *European J. Org. Chem.* – 2021. – Vol. 2021, № 37. – P. 5147–5150.
 102. Popov A.A., Kareev I.E., Shustova N.B., Stukalin E.B., Lebedkin S.F., Seppelt K., Strauss S.H., Boltalina O. V., Dunsch L. Electrochemical, spectroscopic, and DFT study of C60O(CF₃)_n frontier orbitals (n = 2-18): The link between double bonds in pentagons and reduction potentials // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129, № 37. – P. 11551–11568.
 103. Henderson C.C., Cahill P.A. C60H₂: Synthesis of the Simplest C60 Hydrocarbon Derivative // *Science* (80-.). – 1993. – Vol. 259, № 5103. – P. 1885–1887.
 104. Chin K.K., Chuang S.-C., Hernandez B., Campos L.M., Selke M., Foote C.S., Garcia-Garibay M.A. Photophysical properties of non-homoconjugated 1,2-dihydro, 1,2,3,4-tetrahydro and 1,2,3,4,5,6-hexahydro-C₆₀ derivatives // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2008. – Vol. 7, № 1. – P. 49–55.
 105. Bogdanov V.P., Brotsman V.A., Belov N.M., Rybalchenko A. V, Markov V.Y., Troyanov S.I., Goryunkov A.A. Regioselective mono- and dialkylation of [6,6]-open C60(CF₂): synthetic and kinetic aspects // *Chem. - An Asian J.* – 2020. – Vol. 15, № 11.
 106. Dubois D., Moninot G., Kutner W., Jones M.T., Kadish K.M. Electroreduction of Buckminsterfullerene, C₆₀, in aprotic solvents. Solvent, supporting electrolyte, and temperature effects // *J. Phys. Chem.* – 1992. – Vol. 96, № 17. – P. 7137–7145.
 107. Eberson L., Lehmann M.W., Burghart A., Little R.D., Silvestri G., Tallec A., Shono T., Toftlund H. Problems and Prospects of the Concerted Dissociative Electron Transfer

- Mechanism. // *Acta Chem. Scand.* – 1999. – Vol. 53. – P. 751–764.
108. Ishikawa M., Fukuzumi S. 10-Methylacridine derivatives acting as efficient and stable photocatalysts in reductive dehalogenation of halogenated compounds with sodium borohydride via photoinduced electron transfer // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – Vol. 112, № 24. – P. 8864–8870.
 109. Isse A.A., Lin C.Y., Coote M.L., Gennaro A. Estimation of standard reduction potentials of halogen atoms and alkyl halides // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. – Vol. 115, № 4. – P. 678–684.
 110. Andrieux C.P., Saveant J.M., Su K.B. Kinetics of dissociative electron transfer. Direct and mediated electrochemical reductive cleavage of the carbon-halogen bond // *J. Phys. Chem.* – 1986. – Vol. 90, № 16. – P. 3815–3823.
 111. Saveant J.M. A simple model for the kinetics of dissociative electron transfer in polar solvents. Application to the homogeneous and heterogeneous reduction of alkyl halides // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – Vol. 109, № c. – P. 6788–6795.
 112. Andrieux C.P., Le Gorande A., Saveant J.M. Electron transfer and bond breaking. Examples of passage from a sequential to a concerted mechanism in the electrochemical reductive cleavage of arylmethyl halides // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114, № 17. – P. 6892–6904.

Список сокращений

ВЗМО – верхняя занятая молекулярная орбиталь

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ВЭЖХ-МС – высокоэффективная жидкостная хроматография / масс-спектрометрия

ВЭЖХ-МС/МС – высокоэффективная жидкостная хроматография / тандемная масс-спектрометрия

ДБУ – диазобициклоундецен

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

ДМФА – N,N-диметилформамид

ДФМФ – дифторметиленфуллерены

ЖМКО – теория жестких/мягких кислот/оснований

ИК – инфракрасный

КМП – катализатор межфазного переноса

КССВ – константа спин-спинового взаимодействия

МАЛДИ – матрично-активированная лазерная десорбция-ионизация

МС – масс-спектрометрия

НВМО – нижняя вакантная молекулярная орбиталь

о-ДХБ – *орто*-дихлорбензол

ППЭ – поверхность потенциальной энергии

ПФАФ – перфторалкилфуллерены

РСА – рентгеноструктурный анализ

ТГФ – тетрагидрофуран

ТМС – тетраметилсилан

ТФМФ – трифторметилфуллерены

ТФП – теория функционала плотности

УФ – ультрафиолетовый

ФИАД – фотоионизация при атмосферном давлении

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

ЯМР – ядерно-магнитный резонанс

Allyl – аллил

Bn – бензил

Bu – бутил

Et - этил

HMBC – Heteronuclear Multiple Bond Coherence, гетероядерная корреляция через множественные связи

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry, международный союз теоретической и прикладной химии

Me – метил

PCM – polarizable continuum model, модель поляризуемого континуума

Pr – пропил

ROESY – Rotating Frame Overhauser Enhancement Spectroscopy, спектроскопия ядерного эффекта Оверхаузера во вращающейся системе координат