

*На правах рукописи*

*Апенова*—

Апенова Марина Георгиевна

**Региоселективная функционализация  $C_s$ - и  $C_{2-p^7}$ - $C_{70}(CF_3)_8$ :  
ориентирующее влияние трифторметильных аддендов**

02.00.04 – физическая химия

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

Москва – 2014

Работа выполнена на кафедре физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

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

Официальные оппоненты: **Пржевальский Николай Михайлович**, д.х.н., проф.  
Российский государственный аграрный университет –  
МСХА имени К. А. Тимирязева  
**Алиханян Андрей Сосович**, д.х.н., проф.  
Институт общей и неорганической химии  
имени Н. С. Курнакова РАН

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра РАН.

Защита диссертации состоится 14 марта 2014 года в 15.00 на заседании Диссертационного совета Д 501.001.90 при Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ, химический факультет, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27.

Автореферат размещен на сайте ВАК: [www.vak2.ed.gov.ru](http://www.vak2.ed.gov.ru) и на сайте химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова: [www.chem.msu.ru](http://www.chem.msu.ru).

Отзывы на автореферат высылать по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ, химический факультет, ученому секретарю Диссертационного Совета Д 501.001.90 Бобылевой М. С.

Автореферат разослан 12 февраля 2014 года.

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



М. С. Бобылева

# I. Общая характеристика работы

## I.1. Актуальность работы

В последние годы производные фуллеренов активно рассматриваются в качестве ключевых компонентов для органических фотовольтаических систем. Например, в устройствах для преобразования солнечной энергии используют фотоактивный слой с объемным гетеропереходом, состоящий из донорного сопряженного полимера (поли(3-гексил)тиофен и др.) и производного фуллерена как акцепторного компонента. Чаще всего в качестве акцепторов используют метанопроизводные фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  ( $PC_{61}BM$  и  $PC_{71}BM$ ), с которыми КПД таких устройств составляет до 10%. Достижение десятипроцентного КПД позволило считать органические солнечные батареи потенциальными конкурентами батарей на основе кремния. Поиск способов дальнейшего повышения эффективности органических устройств связан, в частности, с подбором более акцепторных фуллереновых соединений.

Методы синтеза полифункционализированных производных фуллеренов разработаны к настоящему моменту достаточно широко. Однако задачи совершенствования фотовольтаических систем порождают необходимость получения более сложных соединений, в которых акцепторное фуллереновое производное, обладающее желаемыми электронными свойствами, модифицировано одновалентными или мостиковыми аддендами, способствующими улучшению морфологии слоя с гетеропереходом. На этом пути возникает ряд очевидных сложностей. Во-первых, функционализация не должна приводить к деструкции исходного акцепторного производного. Во-вторых, крайне желательно, чтобы используемый способ функционализации был региоселективным и не приводил к смеси продуктов с дисперсией электронных характеристик.

В связи с этим, настоящая работа посвящена исследованию процессов региоселективной функционализации трифторметильных производных фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  различными органическими аддендами, а также исследованию принципов, определяющих региохимию данных реакций, и возможности теоретического предсказания изомерного состава их продуктов.

## I.2. Цели и задачи работы

Настоящая работа посвящена поиску путей региоселективной функционализации трифторметильных производных фуллерена  $C_{70}$  на примере  $C_s$ - и  $C_{2-p^7}$ - $C_{70}(CF_3)_8$ , получению новых органических производных, установлению их строения, а также изучению возможности теоретического предсказания изомерного состава продуктов

функционализации.

В соответствии с поставленной целью были решены следующие задачи:

1. Синтез  $C_s$ - и  $C_2-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  в препаративных количествах.
2. Выделение в индивидуальном виде и установление строения ряда новых трифторметильных производных  $C_{70}$ , полученных по реакции перереалкилирования.
3. Исследование особенностей реакции нуклеофильного циклопропанирования  $C_s$ - и  $C_2-p^7-C_{70}(CF_3)_8$ .
4. Исследование особенностей взаимодействия  $C_s$ - и  $C_2-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  с  $CF_2ClCOONa$  и  $CCl_3COONa$  и определение механизма реакций фуллеренов с  $CCl_3COONa$ .
5. Синтез и установление строения диэтилмалонатных и дифторметиленовых производных  $C_s$ - и  $C_2-p^7-C_{70}(CF_3)_8$ .
6. Квантово-химическое обоснование причин экспериментально обнаруженных закономерностей и региоселективности реакций.

### 1.3. Научная новизна

В работе впервые получены следующие результаты:

1. Изучены особенности протекания реакций Бингеля и Бингеля-Хирша в случае  $C_2$ -симметричного изомера  $C_{70}(CF_3)_8$ . Показано, что реакция Бингеля протекает региоселективно с образованием единственных полюсных продуктов: моноприсоединения  $C_{70}(CF_3)_8[C(COOEt)_2]$  и бисприсоединения  $C_{70}(CF_3)_8[C(COOEt)_2]_2$ . Обнаружено, что, помимо перечисленных соединений, метод Бингеля-Хирша также приводит к образованию продуктов алкилирования фуллеренового субстрата группами  $CH(CO_2Et)_2$ .
2. Установлено, что взаимодействие  $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  с  $CF_2ClCOONa$  протекает региоселективно и приводит к преимущественному образованию изомера  $C_s-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  с околэкваториальным присоединением группы  $CF_2$ , а также к малым количествам изомера  $C_1-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  с полюсным присоединением.
3. Показано, что реакция  $C_2-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  с  $CF_2ClCOONa$  протекает региоселективно и приводит к преимущественному образованию моноаддукта  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  с околэкваториальным расположением группы  $CF_2$ , а также двух минорных моноаддуктов.
4. Доказано, что взаимодействие  $C_{60/70}$  с  $CCl_3COONa$  в мягких условиях протекает не только по общепринятому для этой реакции механизму циклоприсоединения карбенов, но и по механизму нуклеофильного присоединения анионов  $CCl_3^-$  с последующим внутримолекулярным нуклеофильным замещением. По реакции фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  с  $CCl_3COONa$  получены один изомер  $C_{60}(CCl_3)H$  и три изомера  $C_{70}(CCl_3)H$ , являющиеся

первыми охарактеризованными представителями класса трихлорметилфуллеренов. На примере взаимодействия  $C_s$ - и  $C_{2-p^7}$ - $C_{70}(CF_3)_8$  с  $CCl_3COONa$  показано, что данная реакция приводит к сложной смеси продуктов, причем в реакционной смеси присутствуют как аддукты  $C_{70}(CF_3)_8(CCl_2)$ , так и  $C_{70}(CF_3)_8(CCl_3)H$ .

5. По реакции переалкилирования получены в индивидуальном виде три новых изомера  $C_{70}(CF_3)_8$ , которые не удается накопить в реакции прямого трифторметилирования.

Строение впервые полученных в работе соединений определено на основании данных одномерной спектроскопии ЯМР  $^1H$ ,  $^{19}F$  и  $^{13}C$ , а также двумерной корреляционной спектроскопии ЯМР  $^{19}F$ - $^{19}F$  COSY и  $^1H$ - $^{13}C$  HMBSC, с привлечением квантово-химических расчетов методом ТФП. Более того, строение девяти новых соединений было однозначно установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

#### 1.4. Практическая значимость

Выявленное ориентирующее влияние мотива расположения групп  $CF_3$  на фуллереновом каркасе на региохимию нуклеофильного и [2+1] циклоприсоединения к трифторметилфуллеренам открывает возможность региоселективного синтеза акцепторных производных фуллеренов с органическими линкерами для применений в органической электронике. При этом разработанные методики синтеза различных замещенных метанопроизводных  $C_s$ - и  $C_{2-p^7}$ - $C_{70}(CF_3)_8$ , являясь удобными в исполнении, позволяют получать новые соединения в количествах, достаточных для спектроскопических и фотофизических исследований, в том числе в рамках прототипов устройств преобразования солнечной энергии.

Процессы переалкилирования, осуществляемые посредством взаимодействия смесей  $C_{70}(CF_3)_{12-20}$  с фуллереном  $C_{70}$ , существенно расширяют диапазон доступных трифторметильных производных  $C_{70}$ . Таким образом, предложен новый синтетический подход, позволяющий существенно обогатить класс известных трифторметилфуллеренов.

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

## **I.5. Личный вклад автора**

В диссертационной работе представлены результаты исследований, полученные за период 2010–2013 гг. в лаборатории термохимии кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова. Личный вклад автора заключается в сборе, анализе и систематизации литературных данных по исследуемой научной тематике, планировании, подготовке и проведении экспериментов, разделении реакционных смесей методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), обработке полученных спектральных и расчетных данных, а также в получении монокристаллических образцов для их последующего анализа методом РСА.

Рентгеноструктурный анализ с использованием синхротронного излучения проведен проф., д.х.н. С. И. Трояновым. Квантово-химические расчеты осуществлены автором под руководством к.х.н., с.н.с. Н. С. Лукониной и д.х.н., в.н.с. А. А. Горюноква. Регистрация масс-спектров матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) положительных и отрицательных ионов выполнена д.х.н., в.н.с. В. Ю. Марковым. Регистрация спектров ЯМР проведена Н. М. Беловым. Регистрация масс-спектров ИРЭП проведена С. А. Соколовым.

## **I.6. Апробация работы**

Основные результаты данной работы были представлены на международных конференциях: «Наноматериалы: применение и свойства» (2012, Алушта, Украина), 10-ой и 11-ой международных конференциях «Фуллерены и атомные кластеры» (2011 г., 2013 г., Санкт-Петербург, Россия).

## **I.7. Публикации**

По результатам диссертационной работы опубликовано 4 статьи и 4 тезиса докладов на международных конференциях.

## **I.8. Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, и списка литературы из 123 наименований. Материалы диссертации изложены на 147 страницах, содержат 95 рисунков и 31 таблицу.

**Во введении** обоснована актуальность исследований, сформулированы основные научные цели и практическая значимость материалов диссертационной работы.

**Первая глава** посвящена обзору литературы. В ней представлена информация об известных методах синтеза трифторметильных производных фуллеренов, кратко обсуждается их строение, а также обобщены имеющиеся в литературе методы функционализации

фуллеренов. Кроме того, в главе приведены известные к настоящему моменту методы региоселективной функционализации фуллеренов и трифторметилфуллеренов.

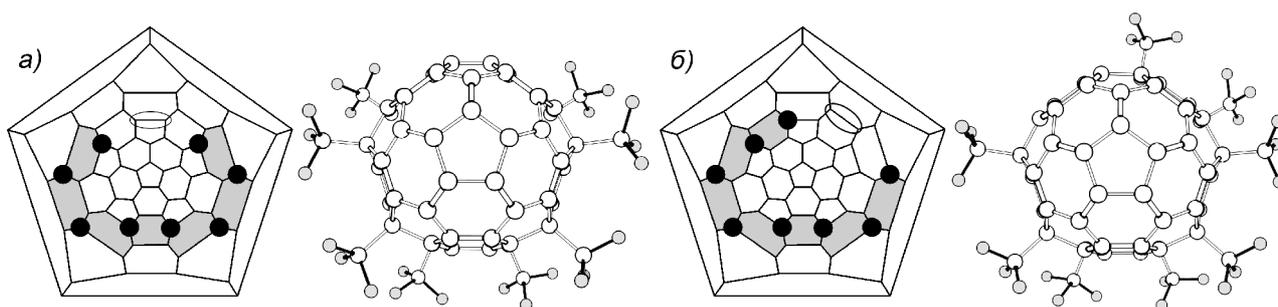
Во второй главе описаны используемые в работе методики синтеза трифторметилфуллеренов, методы получения изомерно чистых  $C_s$ - и  $C_2-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  и их дальнейшей функционализации, а также приведены спектральные характеристики и кристаллографические данные для впервые синтезированных соединений.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов и состоит из двух основных разделов:

1. Получение в препаративных количествах  $C_s$ - и  $C_2-p^7-C_{70}(CF_3)_8$ , а также трех новых несимметричных изомеров  $C_{70}(CF_3)_8$ . Установление строения впервые полученных соединений методом одномерной и двумерной корреляционной спектроскопии ЯМР  $^{19}F$  совместно с квантово-химическими расчетами.
2. Функционализация изомерно чистых  $C_s$ - и  $C_2-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  по реакции нуклеофильного циклопропанирования, а также с использованием  $CF_2ClCOONa$  и  $CCl_3COONa$ . Установление строения продуктов реакций и объяснение наблюдаемых закономерностей с привлечением квантово-химического моделирования. Экспериментальное изучение механизма взаимодействия фуллеренов с  $CCl_3COONa$  на примере  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

## II. Основное содержание работы

В настоящей работе проведен поиск путей региоселективной функционализации трифторметилфуллеренов  $C_{70}$  на примере двух изомеров  $C_s$ - и  $C_2-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  близкого строения (Рис. 1 а и б).



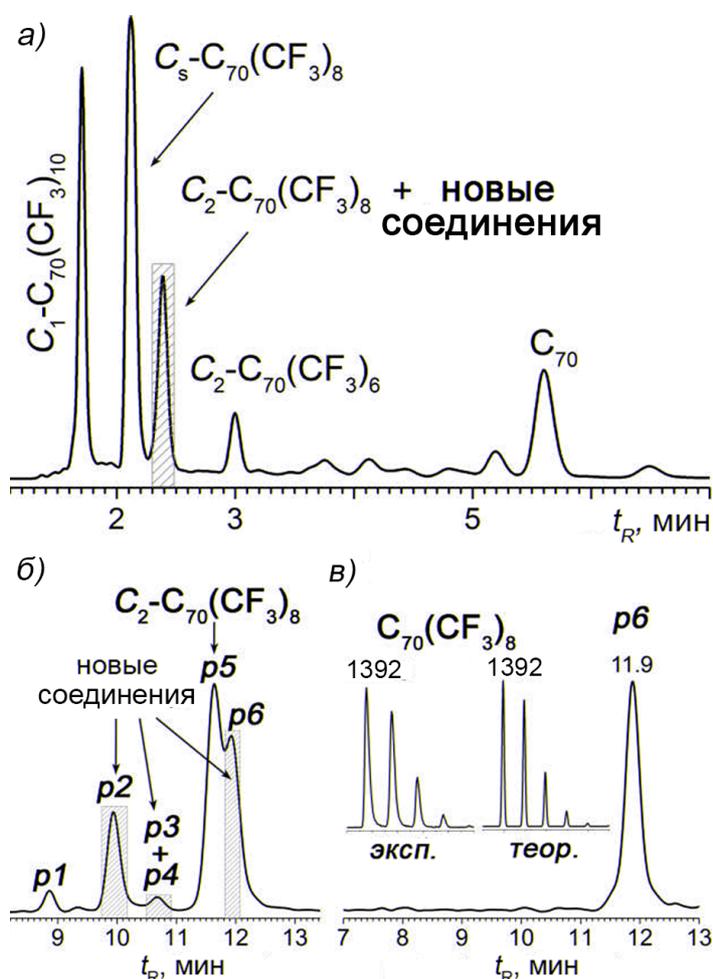
**Рис. 1.** Диаграммы Шлегеля и молекулярное строение  $C_s-p^7$  (а) и  $C_2-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  (б). Черными кружками отмечены позиции присоединения групп  $CF_3$ . Овалом обведены околоэкваториальные [5,6] и [6,6]-связи в молекулах  $C_s-p^7$  (а) и  $C_2-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  (б), соответственно.

В молекулах  $C_s$ - и  $C_2-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  группы  $CF_3$  формируют в экваториальной области фуллеренового каркаса пояс из семи соседствующих пара- $C_6(CF_3)_2$  фрагментов, оставляя свободными полюса, а также одну околоэкваториальную [5,6]-связь в случае  $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  и [6,6]-связь в случае  $C_2-p^7-C_{70}(CF_3)_8$ . Строение  $C_2-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  отличается от  $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$

расположением только одной группы  $\text{CF}_3$  в экваториальной области, однако, даже такое незначительное различие приводит к существенной разнице в электронных свойствах. Так, например, первые потенциалы восстановления  $\text{C}_s$ - и  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8$  отстоят друг от друга на 0.27 В. Поэтому показательно сопоставление поведения данных изомеров в различных реакциях нуклеофильного присоединения. Сравнение химической активности  $\text{C}_s$ - и  $\text{C}_2$ - $p^7$ - $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8$ , а также строения продуктов их функционализации позволили выявить ориентирующее влияние мотивов расположения трифторметильных аддендов на региоселективность дальнейшей химической модификации. В связи с этим была поставлена задача разработки региоселективных методов функционализации этих соединений по (1) приполярным и (2) околэкваториальным фрагментам.

Работа была проведена в несколько этапов. Сначала с помощью двустадийного ампульного метода были синтезированы исходные  $\text{C}_s$ - и  $\text{C}_2$ - $p^7$ - $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8$  в количествах, достаточных для дальнейшей функционализации. Полученная реакционная смесь, обогащенная  $\text{C}_1$ - $p^7mp$ - $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{10}$ ,  $\text{C}_s$ - $p^7$ - $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8$  и  $\text{C}_2$ - $p^7$ - $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8$ , была подвергнута многостадийному хроматографическому разделению, в результате которого, помимо искомым  $\text{C}_s$ - и  $\text{C}_2$ - $p^7$ - $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8$ , были также выделены три новых изомера  $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8$ .

Затем изомерно чистые  $\text{C}_s$ - и  $\text{C}_2$ - $p^7$ - $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8$  были подвергнуты функционализации. Для исследования реакционной способности этих соединений были выбраны реакция нуклеофильного циклопропанирования бромдиэтилмалонатом, а также реакции с  $\text{CF}_2\text{ClCOONa}$  и  $\text{CCl}_3\text{COONa}$ , ведущие к присоединению групп  $\text{CF}_2$  и  $\text{CCl}_2$  на фуллереновый каркас.



**Рис. 2.** Хроматограммы смеси  $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{2-10}$  (толуол, 2 мл/мин) (а), фракции с  $t_R$  2.4 мин на менее полярном элюенте (б) и одного из новых изомеров  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8$  (толуол-гексан 1:1, 1 мл/мин) (в). На врезке: эксп. и теор. изотопное распределение для пика с массой 1392 состава  $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8$ .

## II.1. Новые изомеры $C_{70}(CF_3)_8$

В результате двустадийного хроматографического разделения смеси  $C_{70}(CF_3)_{2-10}$ , полученной по реакции пералкилирования (Рис. 2), было выделено пять индивидуальных изомеров  $C_{70}(CF_3)_8$  и один оксид  $C_{70}(CF_3)_8O$ . Согласно данным спектроскопии ЯМР  $^{19}F$ , три из пяти изомеров  $C_{70}(CF_3)_8$  ( $C_{1-p^5}mp$  (**p6**) **1-IV**,  $C_{1-p^6,i}$  (**p4**) **1-V**,  $C_{1-p^5,p}$ - $C_{70}(CF_3)_8$  (**p3**) **1-VI**) оказались ранее неизвестными (Рис. 3 *а-е*). На основании данных одномерной и двумерной корреляционной спектроскопии ЯМР  $^{19}F$  совместно с квантово-химическими расчетами методом ТФП было предложено их строение, а также строение одного оксида  $C_{1-p^6,i}$ - $C_{70}(CF_3)_8O$  (**p2**) **1-VII**.

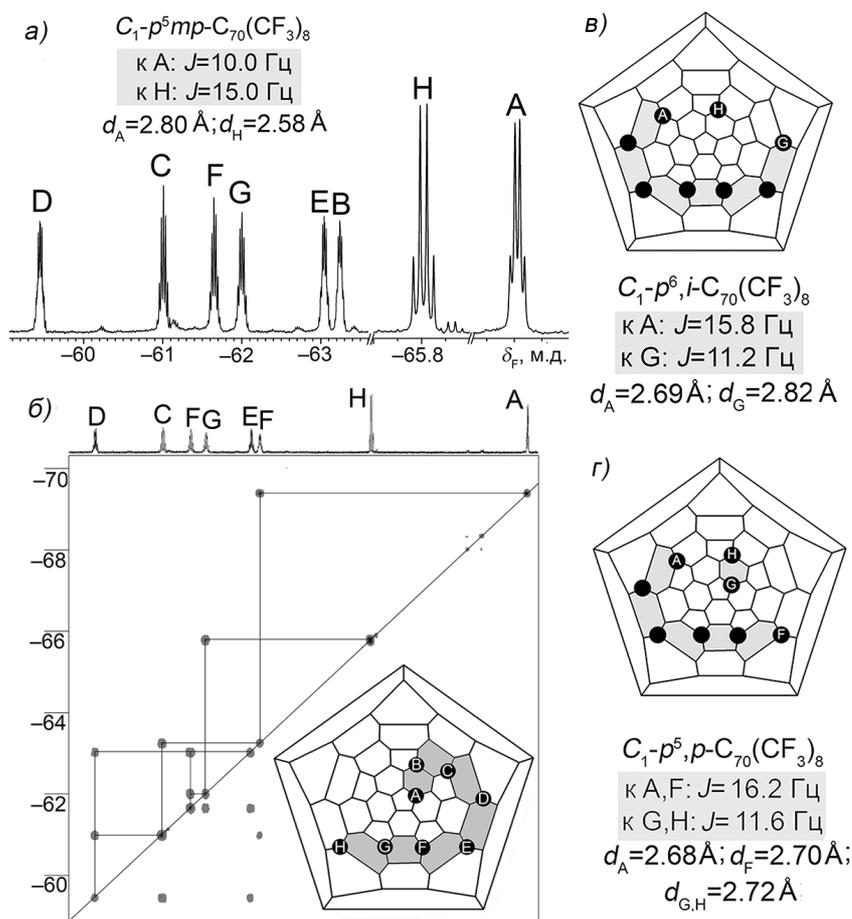
На Рис. 3 приведены спектры ЯМР  $^{19}F$  одного из впервые полученных изомеров  $C_{70}(CF_3)_8$ .

Наличие в спектре нового изомера **1-IV**  $C_{70}(CF_3)_8$  восьми сигналов равной интегральной интенсивности свидетельствует об асимметрии молекулы. Данные двумерной

корреляционной спектроскопии ЯМР  $^{19}F$ - $^{19}F$  COSY (Рис. 3 *б*) подтверждают, что группы  $CF_3$  формируют незамкнутую неразветвленную цепь контактов на фуллереновом каркасе. Поскольку данным спектрам ЯМР  $^{19}F$  может отвечать большое число различных изомеров  $C_{70}(CF_3)_8$ , были рассчитаны относительные энергии

образования всех возможных изомеров  $C_{70}(CF_3)_8$  с цепочкой из *para*- и *meta*-контактов групп  $CF_3$ .

Так как длительное термическое воздействие в ходе реакции пералкилирования способствует приближению изомерного состава смеси трифторметилфуллеренов к



**Рис. 3.** Одномерный и двумерный корреляционный спектры ЯМР  $^{19}F$   $C_{1-p^5}mp$ - $C_{70}(CF_3)_8$  **1-IV** (*а, б*), а также диаграммы Шлегеля впервые полученных в работе изомеров  $C_{70}(CF_3)_8$  **1-IV**, **1-V** и **1-VI** (*б, в-г*).

равновесному, следует ожидать получения наиболее энергетически выгодных изомеров в качестве основных продуктов реакции. Согласно расчетным данным (PBE/TZ2P), наименьшей энергией образования среди возможных изомеров  $C_{70}(CF_3)_8$  характеризуются известные  $C_s$ - и  $C_{2-p^7}-C_{70}(CF_3)_8$ , за которыми следует **1-IV**, отстоящий от  $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  на 23 кДж/моль (Рис. 3 б). Данный изомер демонстрирует асимметричный мотив присоединения групп  $CF_3$ , образующих цепь из пяти *para*-, одного *meta*- и заключительного *para*-контактов, что согласуется с данными спектроскопии ЯМР  $^{19}F$ . Следующий по энергии изомер с непрерывным мотивом присоединения групп  $CF_3$ , удовлетворяющий спектру ЯМР  $^{19}F$ , отстоит от **1-IV** на 47 кДж/моль, что позволяет сделать уверенный вывод об образовании именно  $C_{1-p^5mp}-C_{70}(CF_3)_8$  (**1-IV**). Строение остальных новых изомеров  $C_{70}(CF_3)_8$  было установлено с помощью аналогичных рассуждений.

## II.2. Нуклеофильное циклопропанирование $C_{2-p^7}-C_{70}(CF_3)_8$ : методики Бингеля и Бингеля-Хирша

Оценка сравнительной реакционной способности различных центров может базироваться не только на энергетических критериях, но и на таких как распределение граничных молекулярных орбиталей (МО) или атомных зарядов. Чтобы выяснить, насколько согласуются эти подходы при предсказании региохимического поведения ТФМФ, мы провели исследование электронного строения  $C_{2-p^7}-C_{70}(CF_3)_8$ . Анализ МО  $C_{2-p^7}-C_{70}(CF_3)_8$  показал, что с орбитальной точки зрения определяющее влияние на реакционную способность, как и в  $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$ , должны преимущественно иметь локализованные в экваториальной области молекулы ВЗМО и НВМО, поскольку следующие орбитали отстоят от них на 0.5 эВ и более. Однако распределение эффективных зарядов выглядит совсем иначе: наиболее выраженные положительные заряды (до 0.013 e) наблюдаются для двух симметрично эквивалентных атомов, расположенных в полюсных пентагонах. В связи с этим, экспериментальное исследование региохимических особенностей может дать ответ на важный вопрос о том, какой из критериев более пригоден для описания присоединения анионных частиц к фуллеренам.

Ориентирующее влияние групп  $CF_3$  было исследовано на примере нуклеофильного циклопропанирования  $C_{2-}$  и  $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  стабилизированными бромкарбанионами, для генерации которых был использован бромдиэтилмалонат, который подвергали обработке сильным основанием. Были применены два различных метода: в первом случае трифторметилфуллерен вступал во взаимодействие с бромдиэтилмалонатом в присутствии *трет*-бутилата калия в качестве основания (реакция Бингеля) (Рис. 5 а), а во втором

бромдиэтилмалонат генерировали *in situ* по реакции, показанной на Рис. 4 а, и добавляли его к раствору трифторметилфуллерена (реакция Бингеля-Хирша) (Рис. 4,5 б).

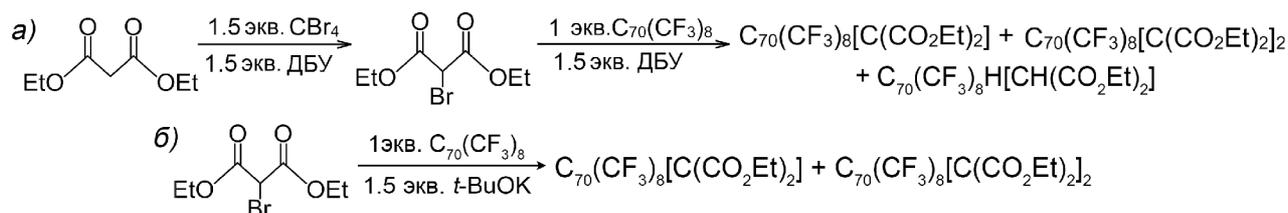


Рис. 4. Схема реакции Бингеля-Хирша (а) и Бингеля (б) с  $C_{2-p^7}$ - $C_{70}(CF_3)_8$ .

Оказалось, что в зависимости от методики проведения реакции состав продуктов заметно различается. Анализ масс-спектра МАЛДИ продуктов реакции Бингеля с  $C_{2-p^7}$ - $C_{70}(CF_3)_8$  показал образование бисаддукта  $C_{70}(CF_3)_8[C(COOEt)_2]_2$  **2-I** и моноаддукта  $C_{70}(CF_3)_8[C(COOEt)_2]$  **2-II**. Использование же методики Бингеля-Хирша привело, помимо тех же продуктов, еще и к алкилированию ТФМФ группами  $CH(CO_2Et)_2$  (Рис. 4). С помощью ВЭЖХ были выделены по одному изомеру бисаддукта **2-I** и моноаддукта **2-II**, а также соединения состава  $C_{70}(CF_3)_8H[CH(COOEt)_2]$  **2-III** и  $C_{70}(CF_3)_8H[CH(COOEt)_2][C(COOEt)_2]$  **2-IV** (Рис. 5 б). По всей видимости, образование подобных продуктов алкилирования связано с наличием в реакционной смеси непрореагировавшего диэтилмалоната, который под действием сильного основания претерпевает депротонирование и затем вступает в реакцию с  $C_{2-p^7}$ - $C_{70}(CF_3)_8$ .

В случае **2-I** посредством медленного испарения растворителя были получены

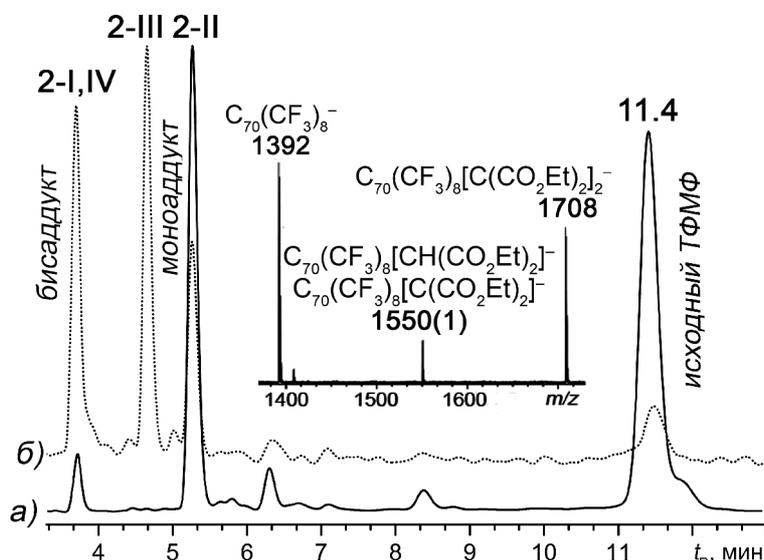
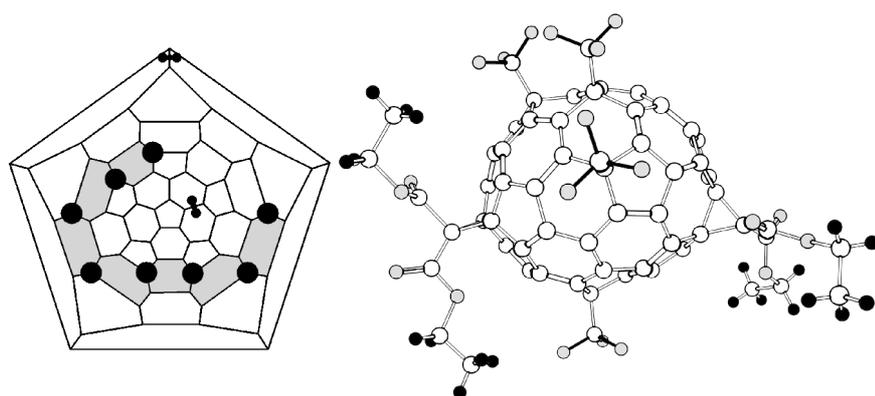


Рис. 5. Хроматограммы (толуол-гексан 1:1, 1 мл/мин) реакционной смеси спустя 15 мин взаимодействия  $C_{2-p^7}$ - $C_{70}(CF_3)_8$  с (а) бромдиэтилмалонатом и *t*-BuOK (метод Бингеля) и (б) диэтилмалонатом в присутствии  $CBr_4$  и ДБУ (метод Бингеля-Хирша). На врезке: масс-спектр МАЛДИ отрицательных ионов реакционной смеси (б).

монокристаллы ( $\sim 0.05 \times 0.01 \times 0.01$  мм<sup>3</sup>) ярко-розового цвета, пригодные для осуществления РСА с использованием синхротронного излучения. Согласно кристаллографическим данным, циклопропанирование протекает по полюсным [6,6]-связям **a** и **a'** (Рис. 6 а, обозначения связей даны в Таблице 1) с сохранением симметрии  $C_2$  исходного субстрата, подтверждаемой также данными спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>19</sup>F. Следует отметить, что в молекуле

2- I присоединение фрагментов  $>[C(CO_2Et)_2]$  приводит к удлинению С–С связей каркаса  $a$  и  $a'$  с 1.391(4) Å до 1.585(5) Å.



Соседние связи С–С фуллеренового каркаса  $f'$  и  $d'$  (1.383(3) и 1.384(4) Å, обозначение связей показано на диаграмме Шлегеля в Таблице 1), так же как [5,6]-связь  $b$  (1.400(3) Å), практически не изменяют своей длины.

Рис. 6. Диаграмма Шлегеля (а) и молекулярное строение (б) бисаддукта 2-I. Строение определено методом РСА.

Длина [6,6]-связи  $c$  (1.442(2) Å) увеличивается по сравнению с соответствующей связью в  $C_{2-p^7}-C_{70}(CF_3)_8$  (1.411(3) Å).

Таблица 1. Относительные энергии образования возможных изомеров моноаддуктов  $C_{70}(CF_3)_8[C(COOEt)_2]$  в интервале до 25 кДж/моль и анионных интермедиатов  $C_{70}(CF_3)_8[CBr(COOEt)_2]^-$  (ТФП, РВЕ/ТЗ2Р).

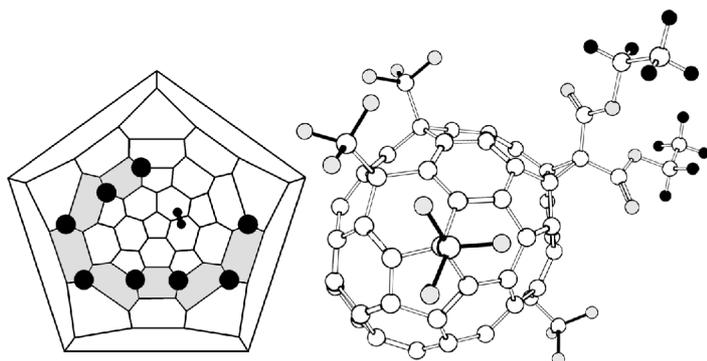
Моноаддукт		Анионный интермедиат	
по связи	$\Delta E$ , кДж/моль	по атому	$\Delta E$ , кДж/моль
$a$	0	$a_1$	0
		$a_2$	19
$b$	14	$b_1$	35
$c$	14	$c_1$	102
$d$	16	$d_1$	30
$e$	17	$e_1$	60
$f'$	18	$f_1$	37
$g$	21	$g_1$	34

Обозначения связей приведены на диаграмме Шлегеля. Буквами  $a-f$  и  $a', d', f'$  обозначены связи, а  $a_1-g_1$  и  $f_1'$  обозначены атомы.

Для моноаддукта 2-II данные спектроскопии ЯМР  $^1H$  и  $^{19}F$  показали, что молекула имеет симметрию  $C_1$ . Хотя существует несколько теоретически возможных изомеров данного соединения, экспериментально обнаруженное превращение моноаддукта в структурно

охарактеризованный бисаддукт **2-I** в ходе реакции Бингеля доказывает, что моноаддукт является продуктом присоединения фрагмента  $>[C(CO_2Et)_2]$  по связи **a** (Рис. 7). Квантово-химические расчеты относительных энергий образования были проведены для всех теоретически возможных изомеров как моно- (41 структура), так и бисаддуктов (1571 структура).

Поскольку первой стадией реакции является нуклеофильное присоединение бромодиэтилмалонатного аниона, для оценки реакционной способности  $sp^2$ -гибридизованных центров в  $C_{70}p^7-C_{70}(CF_3)_8$  были рассчитаны относительные энергии образования изомеров анионных интермедиатов  $C_{70}(CF_3)_8[CBr(CO_2Et)_2]^-$ . Согласно принципу



**Рис. 7.** Диаграмма Шлегеля и молекулярное строение (PBE/TZ2P) молекулы **2-II**.

Белла-Эванса-Поляни, для однотипных реакций существует корреляция между энтальпией реакции и высотой активационного барьера, вследствие чего следует ожидать региоселективного образования наиболее энергетически выгодных интермедиатов. Последующее

внутримолекулярное нуклеофильное замещение атома брома в анионном интермедиате приводит к образованию циклического аддукта.

Как видно из данных Таблицы 1, наиболее энергетически предпочтительными интермедиатами оказываются продукты присоединения карбаниона по атомам  $a_1$  и  $a_2$ . Следующий интермедиат ( $b_1$ ) отстоит уже на 35 кДж/моль, что существенно снижает вероятность его образования. При этом оба наиболее выгодных интермедиата приводят к одному и тому же наиболее предпочтительному моноаддукту  $C_{70}(CF_3)_8[C(COOEt)_2]$ , а именно образующемуся в эксперименте продукту функционализации полюсной [6,6]-связи **a**.

**Таблица 2.** Относительные энергии образования возможных бисаддуктов  $C_{70}(CF_3)_8[C(COOEt)_2]_2$  (ТФП, PBE/TZ2P).

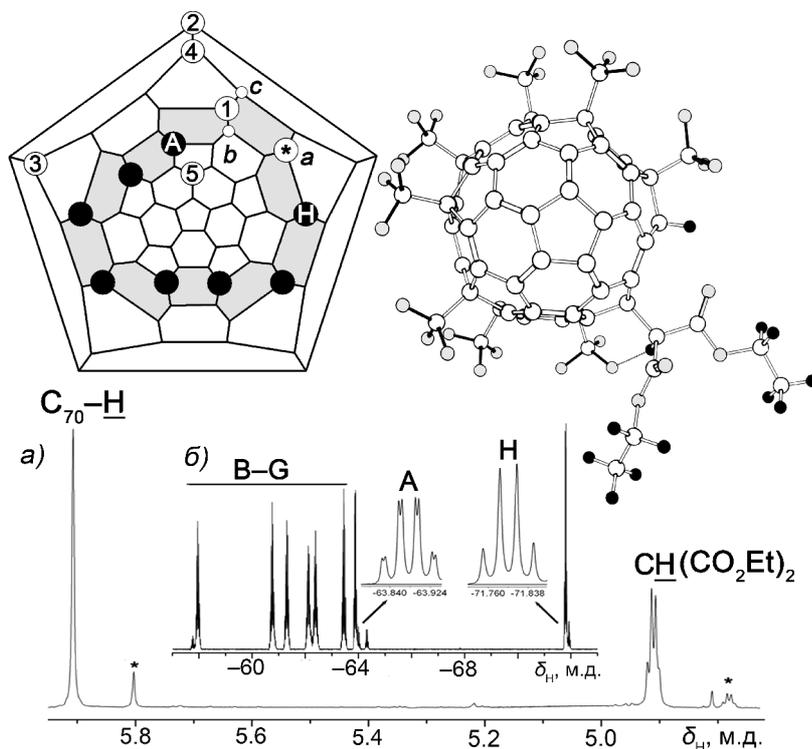
Бисаддукт по связям	$\Delta E$ , кДж/моль					
	<i>a'</i>	<i>b</i>	<i>e</i>	<i>c</i>	<i>f'</i>	<i>d'</i>
<i>a</i>	0	11	–	21	17	17
<i>b</i>	24	–	–	20	–	–
<i>a'</i>	–	24	17	–	–	–

Аналогично, наиболее энергетически предпочтительным изомером бисаддукта  $C_{70}(CF_3)_8[C(COOEt)_2]_2$  оказывается экспериментально обнаруженный продукт присоединения по связям **a** и **a'** (Таблица 2). Хотя изомер с присоединением по связям **a** и **b** лежит лишь на 11 кДж/моль выше, более высокая энергия анионного интермедиата по атому  $b_1$

препятствует его образованию. Таким образом, квантово-химические расчеты позволяют

объяснить региоселективное протекание реакции Бингеля в  $C_2-p^7-C_{70}(CF_3)_8$ .

Строение **2-III** (Рис. 8) было установлено на основании данных спектроскопии ЯМР  $^1H$  и  $^{19}F$ . В спектре ЯМР  $^{19}F$  (Рис. 8 б) присутствует восемь сигналов равной интегральной



**Рис. 8.** Спектры ЯМР  $^1H$  (а) и  $^{19}F$  (б) **2-III** (звездочкой отмечены сигналы минорного  $C_{70}(CF_3)_8H[C(CO_2Et)_2]H$ ), а также диаграмма Шлегеля и молекулярное строение **2-III** (Символами 1-5 и а-с отмечены позиции присоединения группы  $CH(CO_2Et)_2$  и Н).

интенсивности с  $\delta_F$  в интервале от  $-58.10$  до  $-71.81$  м.д. Квартетный сигнал ( $-71.81$  м.д.,  $J_{FF}=12.1$  Гц) и дублет квартетов ( $-63.85$  м.д.,  $J_{FF}=12.1$ ,  $J_{HF}=2.4$  Гц) были отнесены к двум неэквивалентным терминальным группам  $CF_3$ . Дублетное расщепление квартетного сигнала одной из терминальных групп  $CF_3$  свидетельствует о взаимодействии с одним из протонов.

Действительно, в спектре ЯМР  $^1H$  (Рис. 8 а), помимо сигналов двух неэквивалентных

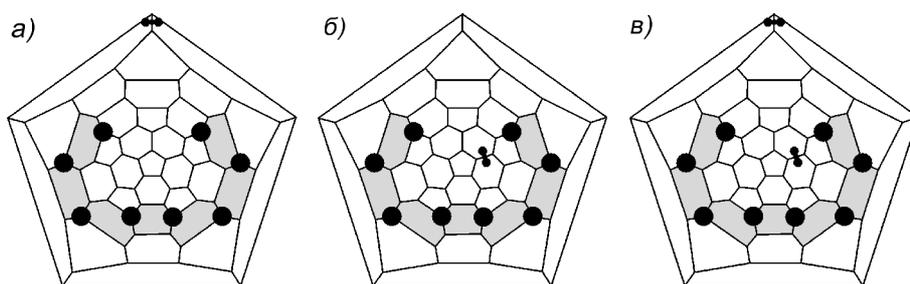
групп  $C_2H_5$ , присутствуют два сигнала единичной интенсивности: уширенный синглетный сигнал при 5.91 м.д. и квартетный сигнал при 4.91 м.д. и  $J_{HF}=2.4$  Гц. Синглетный сигнал, лежащий в типичной для гидридов фуллеренов области, был отнесен к каркасному атому водорода, тогда как квартетный сигнал соответствует протону малонатного фрагмента  $-CH(CO_2Et)_2$ , расщепляющийся на терминальной группе  $CF_3$ . Наличие взаимодействия протона диэтилмалонатной группы и терминальной группы  $CF_3$  свидетельствует об их близости, т. е. об их нахождении в общем пяти- или шестичленном цикле.

Сравнение химических сдвигов сигналов, отвечающих терминальным группам  $CF_3$  исходной молекулы  $C_2-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  и продуктов **2-II** и **2-III** позволяет, совместно с анализом данных квантово-химических расчетов, определить места присоединения фрагмента  $CH(COOEt)_2$  и атома водорода в соединении **2-III**. Так, в спектре ЯМР  $^{19}F$  **2-III** (Рис. 8 б) квартетный сигнал терминальной группы  $CF_3$  Н ( $-71.81$  м.д.) смещен на  $\Delta\delta_F=-3.41$  м.д. в более сильное поле относительно соответствующего сигнала в  $C_2-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  ( $-68.39$  м.д.), в то время как сигнал соответствующей терминальной группы  $CF_3$  в **2-II** ( $-69.08$  м.д.) смещен

гораздо слабее ( $\Delta\delta_F = -0.69$  м.д.). Отсюда следует, что в непосредственной близости от группы **H** расположен взаимодействующий с ней каркасный протон. Резонанс другой терминальной группы (**A**) смещен в область более сильного поля на 5.02 м.д. из-за соседства в *para*-положении малонатного фрагмента.

Анализ относительных энергий образования всех возможных интермедиатов  $C_{70}(CF_3)_8[CH(COOEt)_2]^-$  (PBE/TZ2P) показал, что наиболее энергетически предпочтительными интермедиатами являются аддукты по атомам **1** и **2** (Рис. 8). Остальные интермедиаты отстоят от наиболее энергетически предпочтительных более чем на 18 кДж/моль. На основании спектральных данных продукт присоединения по атому **2** следует исключить, поскольку в нем расстояние между малонатным протоном и атомами фтора терминальной группы **A** слишком велико для контактного взаимодействия. Среди продуктов протонирования интермедиатов с малонатной группой в положении **1** наиболее энергетически предпочтительным является *para*-аддукт с протонированием положения **a** (продукты протонирования по **b** и **c** менее выгодны на 40–50 кДж/моль). Это позволяет приписать соединению  $C_{70}(CF_3)_8H[CH(COOEt)_2]$  представленное на Рис. 8 строение.

Таким образом, на примере функционализации  $C_2-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  по механизму нуклеофильного присоединения-замещения было показано, что реакция с объемным анионом  $[CBr(CO_2Et)_2]^-$ , представляющим стерические затруднения для *орто*-присоединения, протекает региоселективно по наиболее доступным полюсам фуллереновой молекулы. Присоединение же менее объемного аниона  $[CH(CO_2Et)_2]^-$  затрагивает наиболее электрофильные центры. Отсюда следует, что региохимия присоединения обусловлена электрофильностью реакционных центров фуллеренового каркаса  $C_2-p^7-C_{70}(CF_3)_8$ , однако отклонения могут быть связаны со стерическими факторами.



**Рис. 9.** Диаграммы Шлегеля моноаддуктов **3-II** и **3-III** (а и б) и бисаддукта **3-I** (в), полученных по реакции Бингеля-Хирша с  $C_5-p^7-C_{70}(CF_3)_8$ .

са. 1:1), а также бисаддукта **3-I**, в котором присоединение групп  $>[C(CO_2Et)_2]$  идет по приполярным [6,6]-связям. Околоэкваториальная [5,6]-связь, активированная соседними группами  $CF_3$ , остается свободной в силу объемности присоединяемых групп (Рис. 9).

Аналогичные результаты были получены и для реакции Бингеля-Хирша с  $C_5-p^7-C_{70}(CF_3)_8$ . В этом случае происходит образование двух моноаддуктов **3-II** и **3-III** (в соотношении

Однако независимо от методики (метод Бингеля или Бингеля-Хирша), продуктами реакции с  $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  являются продукты циклопропанирования, а не алкилирования. Возможной причиной такого различия являются существенные отличия в электронном строении  $C_2$ - и  $C_s$ -изомеров  $C_{70}(CF_3)_8$ , несмотря на отличие в положении лишь одной группы  $CF_3$ . Так рассчитанное сродство к электрону в этих соединениях составляет 3.1 и 2.9 эВ, а ширина зазора ВЗМО–НВМО 1.8 и 2.2 эВ, соответственно. Как следствие, более электроноакцепторный и химически активный изомер  $C_2-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  обеспечивает более богатый состав продуктов реакции.

## II.2. Реакция $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$ с $CF_2ClCOONa$

Влияние размера присоединяемых групп на региоселективность функционализации и ориентирующее влияние групп  $CF_3$  было исследовано в реакциях  $C_s$ - и  $C_2-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  со стерически незатрудненными карбенами  $:CF_2$  и  $:CCl_2$ . В частности, это позволило установить возможность селективной функционализации по околоэкваториальной [5,6]-связи в случае  $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$ . Для этого была выбрана реакция [2+1]-циклоприсоединения дигалогенкарбенов к фуллереновому каркасу ( $>CX_2$ ,  $X=F, Cl$ ) (Рис. 10).

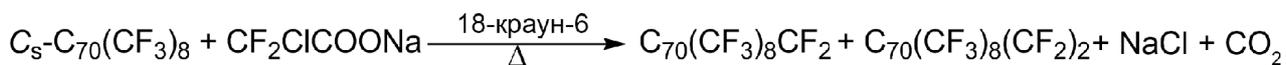


Рис. 10. Схема реакции  $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  с  $CF_2ClCOONa$ .

Установлено, что реакция  $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  с  $CF_2ClCOONa$  приводит к преимущественному образованию изомера моноаддукта  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  **4-I**, минорных количеств моноаддукта **4-II** и бисаддукта  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)_2$ , которые были разделены хроматографически (Рис. 11).

В результате медленного испарения растворителя были получены монокристаллы  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  **4-I** и **4-II** удовлетворительного качества для РСА. Кроме того структурные данные были получены для продуктов гидратации и окисления **4-I** состава

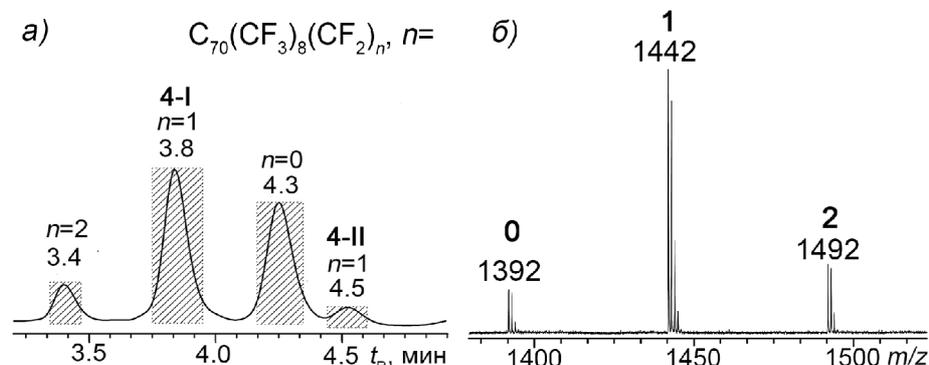


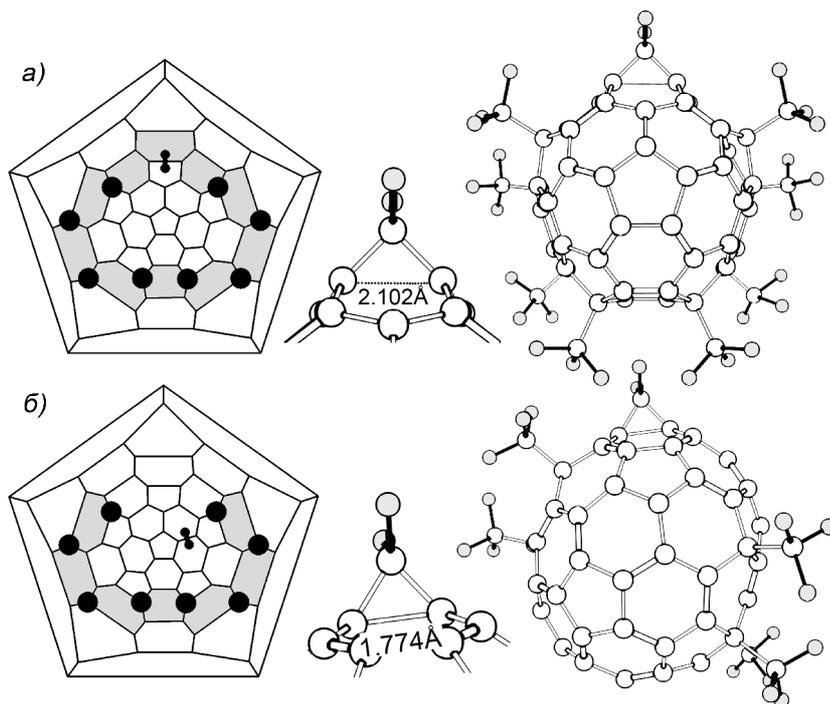
Рис. 11. Хроматограмма (толуол, 1 мл/мин) (а) и масс-спектр МАЛДИ отрицательных ионов реакционной смеси (б).

$C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H(OH)$  **4-III** и  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)(OH)_2$  **4-IV**, соответственно. Данные по некоторым длинам связей и расстояниям  $C \cdots C$  полученных соединений представлены в Таблице 3.

**Таблица 3.** Сравнение длин некоторых связей и расстояний C...C в  $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ ,  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  (**4-I**, **4-II**)  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H(OH)$  (**4-III**),  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)(OH)_2$  (**4-IV**) согласно данным РСА.

Связь	Длина, Å				
	$C_5-C_{70}(CF_3)_8$	<b>4-II</b>	<b>4-I</b>	<b>4-III</b>	<b>4-IV</b>
<i>d</i>	1.4190(6)	1.4637(9)	2.102(1)	2.5679(4)	2.6197(1)
<i>d'</i>	1.4367(6)	1.4415(7)	1.477(3)	1.5029(3)	1.4924(1)
<i>a'</i>	1.3844(7)	1.3954(7)	1.416(1)	1.4106(3)	1.4121(1)
<i>a</i>	1.4075(7)	1.3890(7)	1.400(3)	1.3883(4)	1.4121(3)
<i>b'</i>	1.3893(6)	1.7738(8)	1.394(4)	1.3690(4)	1.3870(1)

В случае изомера **4-I** группа  $>CF_2$  присоединяется по [5,6]-связи *d* с замыканием околэкваториального пояса из фторсодержащих групп (Рис. 12 а, в). В результате присоединения группы  $>CF_2$ , связь *d* (2.102(1) Å) оказывается разорванной. В **4-II** присоединение  $>CF_2$  идет по полюсной связи *b'* (Рис. 12 б), удлиняя ее с 1.389(6) Å (в  $C_5-p^7-C_{70}(CF_3)_8$ ) до 1.774(8) Å (Таблица 3). Такое поведение является типичным для продуктов присоединения групп  $CF_2$  к фуллеренам. В продуктах окисления и гидратации соединения **4-I** группы OH и H присоединяются по атомам углерода фуллеренового каркаса, несущим дифторметиленовый фрагмент, что отражает повышенную реакционную способность этих



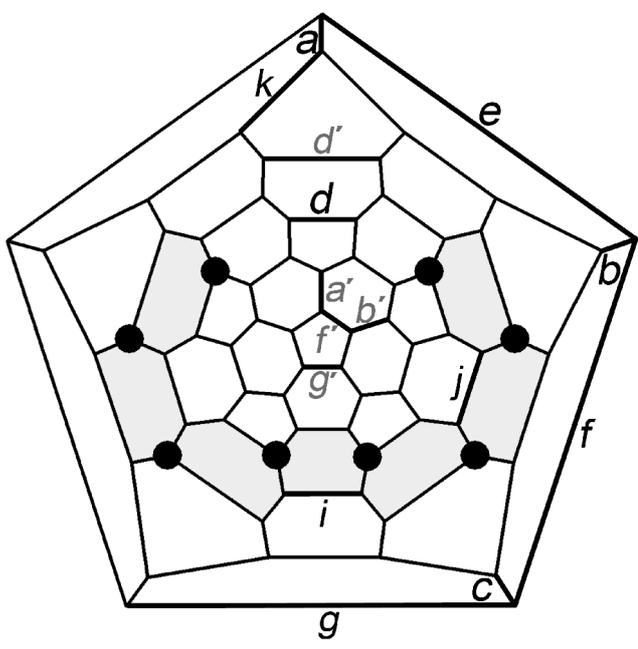
**Рис. 12.** Диаграммы шлегеля и молекулярное строение  $C_5-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  **4-I** (а),  $C_1-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)_2$  **4-II** (б).

атомов углерода. Данные спектроскопии ЯМР  $^{19}F$  и  $^1H$  для всех соединений полностью удовлетворяют предложенным структурам. Для объяснения наблюдаемой региоселективности было проведено квантово-химическое моделирование вероятных продуктов реакции. Процесс образования дифторметиленовых производных фуллеренов может протекать не только по карбеновому механизму, но и по механизму нуклеофильного присоединения дифторхлорметильных анионов с последующим внутримолекулярным замещением галогена анионным центром фуллеренового каркаса. Поэтому помимо всех возможных продуктов

присоединения группы  $\text{CF}_2$ , были проведены расчеты относительных энергий образования всех возможных изомеров анионных интермедиатов  $[\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8\text{CF}_2\text{Cl}]^-$  (Таблица 4).

**Таблица 4.** Относительные энергии образования возможных изомеров  $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)$  и анионных интермедиатов  $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)\text{Cl}^-$  до 31 кДж/моль (ТФП, РВЕ/ТЗ2Р).

Моноаддукт		Интермедиат	
по связи	$\Delta E$ , кДж/моль	по атому	$\Delta E$ , кДж/моль
<i>d</i>	0	<i>d<sub>1</sub></i>	3
<i>h-f'</i>	5–20	–	–
<i>b</i>	26	<i>b<sub>1</sub></i>	26
<i>a</i>	30	<i>a<sub>1</sub></i>	12
<i>b'</i>	31	<i>b'<sub>1</sub></i>	0



На диаграмме Шлегеля  $\text{C}_{5-p^7}\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8$  буквами отмечены связи, по которым возможно присоединение  $\text{CF}_2$ , белыми кружками — места присоединения  $\text{CF}_2\text{Cl}$ .

Установлено, что интермедиат  $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2\text{Cl})^-$  по атому *d<sub>1</sub>*, приводящий к наиболее энергетически предпочтительному изомеру моноаддукта, обладает низкой относительной энергией образования (3 кДж/моль). Изоэнергетичным ему является интермедиат по атому *b'<sub>1</sub>*, приводящий к изомеру по связи *b'*. Остальные интермедиаты обладают относительными энергиями образования 12 кДж/моль и более. Полученные результаты объясняют образование двух изомеров  $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)$  (по связям *b'* и *d*). Таким образом, на основании данных квантово-химических расчетов было показано, что присоединение стерически незатрудненного карбена  $:\text{CF}_2$  к  $\text{C}_{5-p^7}\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8$  происходит региоселективно с образованием моноаддукта по околоэкваториальной [5,6]-связи *d*.

### II.3. Реакция $\text{C}_{2-p^7}\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8$ с $\text{CF}_2\text{ClCOONa}$

Реакцию  $\text{CF}_2\text{ClCOONa}$  с  $\text{C}_{2-p^7}\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8$  проводили аналогично, однако образование продуктов реакции было замечено уже через 10 мин. Через 1.5 ч конверсия фуллерена составила 60%. В масс-спектре МАЛДИ (Рис. 13 б) присутствуют сигналы, отвечающие ионам исходного  $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8^-$  и продуктам присоединения одной  $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CF}_2)^-$  и двух

$C_{70}(CF_3)_8(CF_2)_2^-$  групп  $>CF_2$ . Было выделено три изомера моноаддукта  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  (**5-I-III**) в соотношении (20:4:1) (Рис. 13 а).

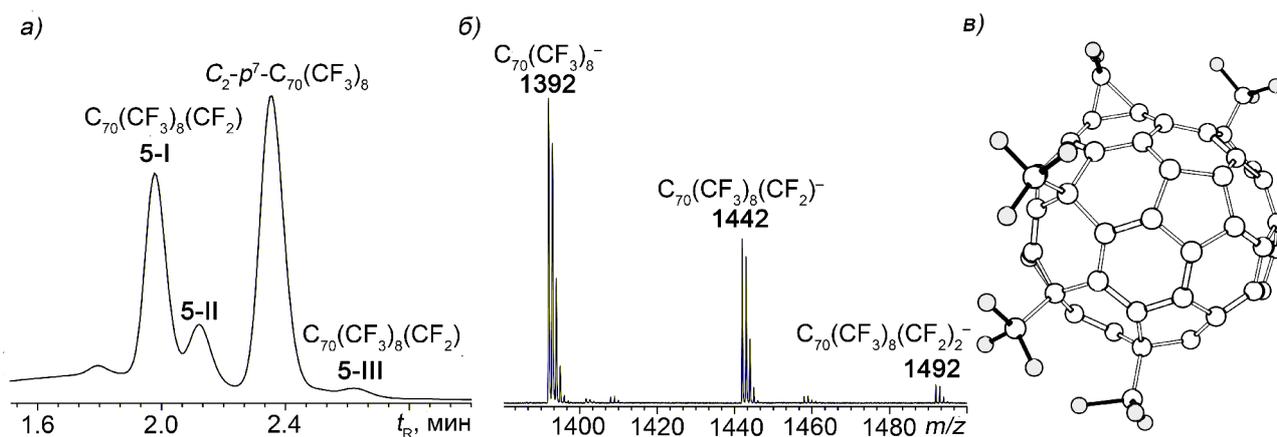


Рис. 13. Хроматограмма реакционной смеси после пропускания через силикагель (а) (толуол, 2 мл/мин), масс-спектр МАЛДИ отрицательных ионов (б) и молекулярное строение  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  **5-I** (в). Данные РСА.

Данные РСА удалось получить только для основного моноаддукта **5-I**. При медленном испарении его раствора были получены кристаллы размером  $0.03 \times 0.02 \times 0.01$  мм<sup>3</sup>. Было установлено, что присоединение дифторметиленового фрагмента протекает по околэкваториальной [5,6]-связи **b** (обозначения связей даны в Таблице 1). Было показано, что соединение **5-I** кристаллизуется как рацемическая смесь, поэтому атомы углерода несущие группу  $>CF_2$  разупорядочены по двум положениям. В одном случае они образуют свободную связь углеродного каркаса, а в другом – основание дифторметиленового фрагмента. Таким образом из данных РСА можно только указать, что связь **b** в **5-I** сильно удлинена по сравнению с соответствующей связью в  $C_{2-p^7}-C_{70}(CF_3)_8$ . Из данных спектроскопии ЯСР <sup>13</sup>C, однако, следует, что атомы углерода, несущие группу  $>CF_2$  в изомере **5-I**  $sp^3$ -гибридизованы, что доказывает закрытое строение данного изомера.

Согласно данным спектроскопии ЯМР <sup>19</sup>F остальные изомеры  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  **5-II**, **5-III** также асимметричны и, в отсутствие данных РСА, однозначное установление позиции присоединения группы  $CF_2$  для них затруднено.

Результаты расчетов всех возможных изомеров  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  (Таблица 5) показали, что наиболее энергетически предпочтительный изомером моноаддукта является околэкваториальный аддукт по [6,6]-связи **e**. Однако образование такого изомера затруднено кинетически, так как атомы углерода, образующие данную связь **e**, лежат в местах сочленения трех гексагонов и характеризуются высоким энергетическим барьером присоединения. Аддукты по приполярным [6,6]-связям **a**, **c**, **d** лежат на 30–40 кДж/моль выше по энергии и могут рассматриваться как ожидаемые продукты реакции.

Экспериментально обнаруженный доминирующий аддукт по связи **b** на 11 кДж/моль менее предпочтителен, чем аддукт по связи **a**. Таким образом, наблюдается кинетический контроль изомерного состава продуктов реакции.

**Таблица 5.** Относительные энергии образования возможных изомеров  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  и соответствующих им интермедиатов  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2Cl)^-$  до 37 кДж/моль (ТФП, РВЕ/ТЗЗР).

Моноаддукт		Интермедиат	
по связи	$\Delta E$ , кДж/моль	по атому	$\Delta E$ , кДж/моль
<b>a</b>	0	<b>a<sub>1</sub></b>	0
		<b>a<sub>2</sub></b>	12
<b>b</b>	11	<b>b<sub>1</sub></b>	37
		<b>b<sub>2</sub></b>	7
<b>c; d</b>	3; 8	<b>c<sub>1</sub>-d<sub>1</sub></b>	22; 31
<b>e</b>	-32	<b>e<sub>1</sub></b>	-

На диаграмме Шлегеля  $C_2-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  буквами отмечены связи, по которым возможно присоединение  $CF_2$ , белыми кружками — места присоединения  $CF_2Cl$ .

Так как реакция фуллеренов с тригалоацетатами щелочных металлов может протекать по механизму присоединения анионного интермедиата  $CX_3^-$  с последующим внутримолекулярным замещением галогенида, были рассмотрены гипотетические интермедиаты  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2Cl)^-$ . Обнаружено, что энергетически наиболее предпочтительные интермедиаты являются аддуктами по атомам **a<sub>1</sub>**, **a<sub>2</sub>** и **b<sub>2</sub>**, ведущим к аддуктам по связям **a** и **b**, соответственно. Таким образом, среди экспериментально зафиксированных изомеров  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  следует ожидать продукта присоединения по приполярной связи **a**. Однако остаются неясны причины доминирования аддукта по связи **b**. Одним из возможных объяснений этого является ориентирующее влияние групп  $CF_3$ , приводящее к формированию электрофильного центра в *para*-положении к терминальной группе  $CF_3$ . Например, как было установлено в ходе исследования реакции Бингеля-Хирша с  $C_2-C_{70}(CF_3)_8$ , присоединение стерически менее затрудненного нуклеофила  $CH(CO_2Et)_2^-$  идет в *para*-положение к терминальной группе  $CF_3$ . Поэтому, если реакция с дифторхлорацетатами щелочных металлов может протекать через присоединение стерически незатрудненного  $CF_2Cl^-$ , то следует ожидать атаки последнего по атому **b<sub>2</sub>** с образованием  $p^8-C_{70}(CF_3)_8(CF_2Cl)^-$ . Анализ распределения зарядовой плотности в данном интермедиате показывает, что среди

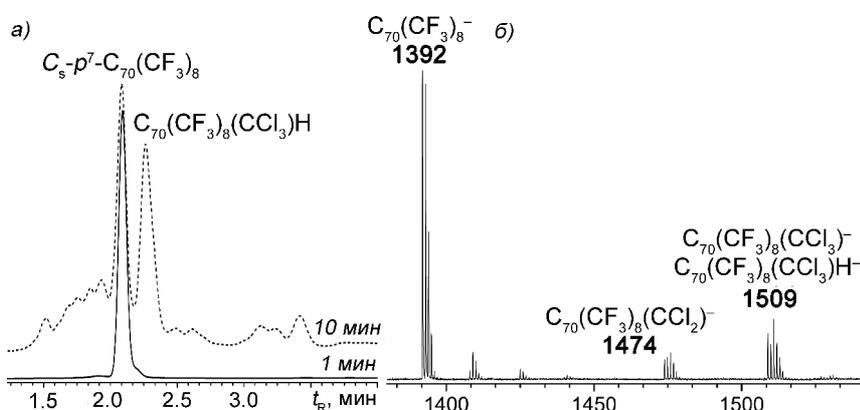
соседствующих с группой  $\text{CF}_2\text{Cl}$  атомов углерода, максимальный отрицательный заряд локализован на атоме  $b_1$ . Поэтому именно данный атом принимает участие в последующей стадии внутримолекулярного замещения с циклопропанированием по связи  $b$ . Сравнение рассчитанных энергии активации присоединения дифторкарбена к  $C_2-p^7-C_{70}(\text{CF}_3)_8$  по связям  $b$  и  $a$  показало, что атака по связи  $b$  характеризуется меньшей энергией активации: 12 и 17 кДж/моль, соответственно. Это позволяет объяснить доминирование моноаддукта **5-I** по связи  $b$  и предположить, что среди минорных моноаддуктов **5-II** и **5-III** присутствует продукт присоединения по связи  $a$ .

Таким образом, на примере реакций с трифторметилфуллеренами  $C_s$ - и  $C_2-p^7-C_{70}(\text{CF}_3)_8$  была показана возможность региоселективной функционализации околоэкваториальной области молекул аддендами малого размера. Присоединение малых аддендов предпочтительно идет в *пара*-положения по отношению к терминальным трифторметильным группам. В случае основного аддукта моноприсоединения на каркас  $C_s-p^7-C_{70}(\text{CF}_3)_8$ , было отмечено замыкание экваториального пояса аддендов с разделением электронной  $\pi$ -системы фуллерена.

#### II.4. Реакция $C_s$ - и $C_2-p^7-C_{70}(\text{CF}_3)_8$ с $\text{CCl}_3\text{COONa}$

Попытка провести реакцию  $C_s$ - и  $C_2-p^7-C_{70}(\text{CF}_3)_8$  с  $\text{CCl}_3\text{COONa}$  привела к неожиданным результатам. В случае  $C_2-p^7-C_{70}(\text{CF}_3)_8$  после добавления реагентов уже при комнатной температуре было замечено резкое изменение окраски раствора с ярко-зеленой на болотно-коричневую, что является косвенным свидетельством образования в растворе анионов, как и в случае анионных моноаддуктов  $C_{60}\text{R}^-$ . В масс-спектре МАЛДИ, кроме ионов  $C_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CCl}_2)^-$ , отвечающих аддуктам моноприсоединения группы  $>\text{CCl}_2$ , присутствовали ионы состава  $C_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CCl}_3)^-$  и  $C_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CCl}_3)\text{H}^-$ .

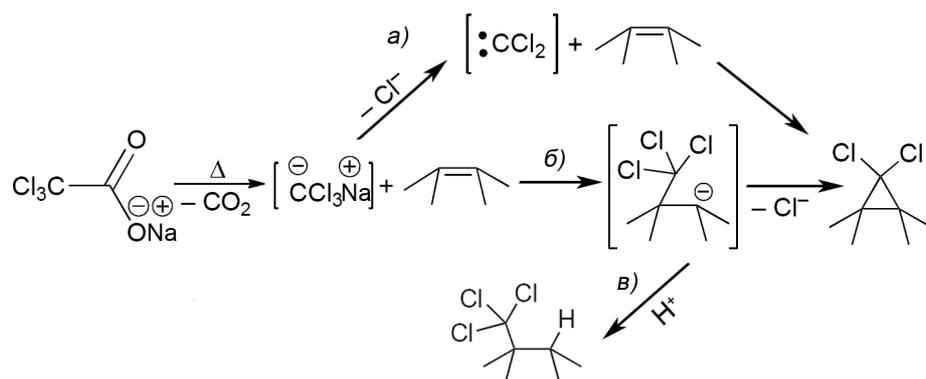
Аналогичную ситуацию наблюдали при добавлении  $\text{CCl}_3\text{COONa}$  к  $C_s-p^7-C_{70}(\text{CF}_3)_8$  при



**Рис. 14.** Хроматограмма реакционной смеси (а) через 1 и 10 мин (толуол, 2 мл/мин); масс-спектр отрицательных ионов конечной реакционной смеси (б).

60 °С. Происходило мгновенное изменение окраски раствора с ярко-оранжевой на болотно-коричневую (Рис. 14 а) и уже через 10 мин реакция проходила на ~50%, причем после исходного  $C_s-p^7-C_{70}(\text{CF}_3)_8$  появился один

интенсивный пик (2.3 мин). В масс-спектре МАЛДИ отрицательных ионов (Рис. 14 б) продуктов реакции были обнаружены ионы, отвечающие продуктам дихлорметилирования ТФМФ  $C_{70}(CF_3)_8(CCl_2)^-$ , а также ионам состава



**Рис. 15.** Механизмы реакции фуллеренов с  $CCl_3COONa$ : карбеновый (а) и нуклеофильного присоединения-замещения (б); протонирование анионных интермедиатов (в).

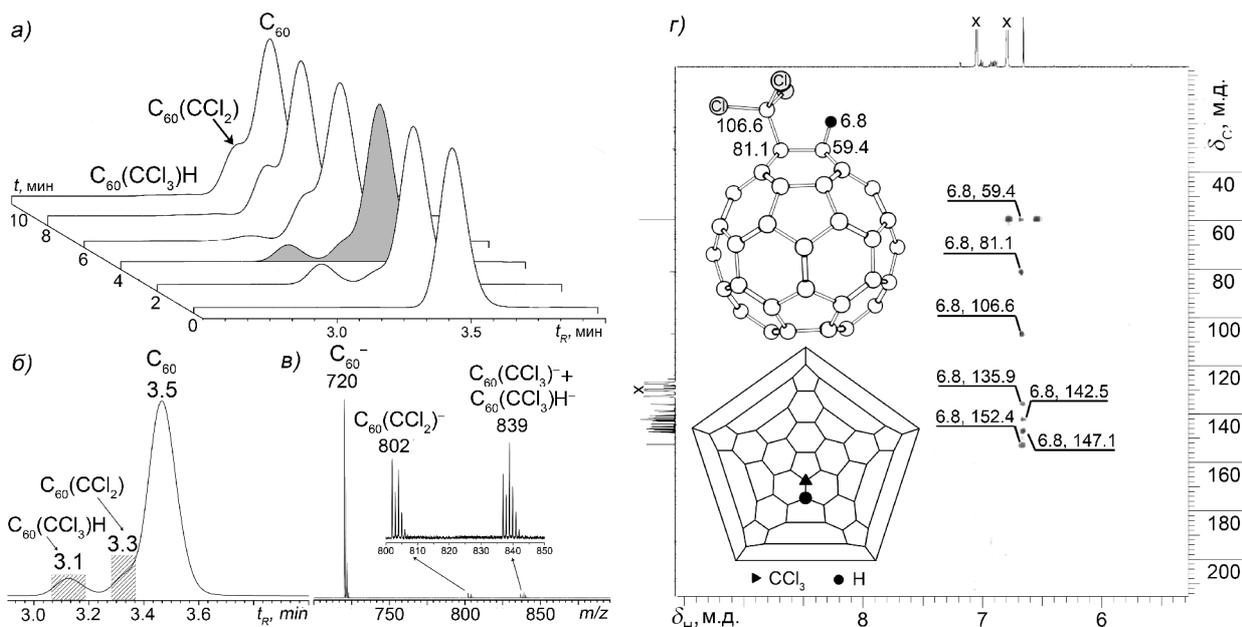
$C_{70}(CF_3)_8(CCl_3)^-$  и  $C_{70}(CF_3)_8(CCl_3)H^-$ , как и в случае  $C_{2-p^7}-C_{70}(CF_3)_8$ .

Наличие в масс-спектрах МАЛДИ ионов состава  $C_{70}(CF_3)_8(CCl_3)^-$  и  $C_{70}(CF_3)_8(CCl_3)H^-$  свидетельствует о возможности протекания реакции фуллеренов с трихлорацетатами щелочных металлов не только по карбеновому механизму, но и по механизму нуклеофильного присоединения трихлорметильных анионов с последующим внутримолекулярным замещением атома хлора анионным центром фуллеренового каркаса (Рис. 15). Поэтому была поставлена задача по экспериментальному изучению механизма реакции на примере взаимодействия трихлорацетатов щелочных металлов с фуллеренами  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

#### II.4.1. Взаимодействие фуллеренов $C_{60}$ и $C_{70}$ с $CCl_3COONa$

Поскольку одной из стадий протекания реакции  $C_{60/70}$  с  $CCl_3COONa$  по механизму нуклеофильного присоединения-замещения является образование анионного интермедиата состава  $C_{60/70}(CCl_3)^-$ , доказать его присутствие в растворе можно зафиксировав его в протонированном виде (Рис. 15 в). Ход реакции  $C_{60}$  с  $CCl_3COONa$  отслеживали с помощью аналитической ВЭЖХ в течение 10 мин (Рис. 16 а). Через 4 мин минуте часть реакционной смеси была отобрана и обработана избытком  $CF_3COOH$ . Масс-спектр МАЛДИ (Рис. 16 б, в) показал присутствие моноаддукта  $C_{60}(CCl_2)$  ( $m/z$  802), а также  $C_{60}(CCl_3)H$  ( $m/z$  839).

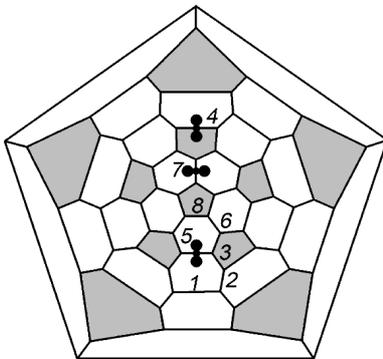
В результате разделения подкисленной смеси методом ВЭЖХ были выделены  $C_{60}(CCl_3)H$  (**6-I**),  $C_{60}(CCl_2)$  (**6-II**) и  $C_{60}$ . Строение **6-I** было установлено на основании данных спектроскопии ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$  и 2D  $^1H-^{13}C$  НМВС (Рис. 16 з), интерпретируемых с привлечением квантово-химических расчетов, а также электронной спектроскопии поглощения. Было показано, что группы  $CCl_3$  и H присоединяются по [6,6]-связи.



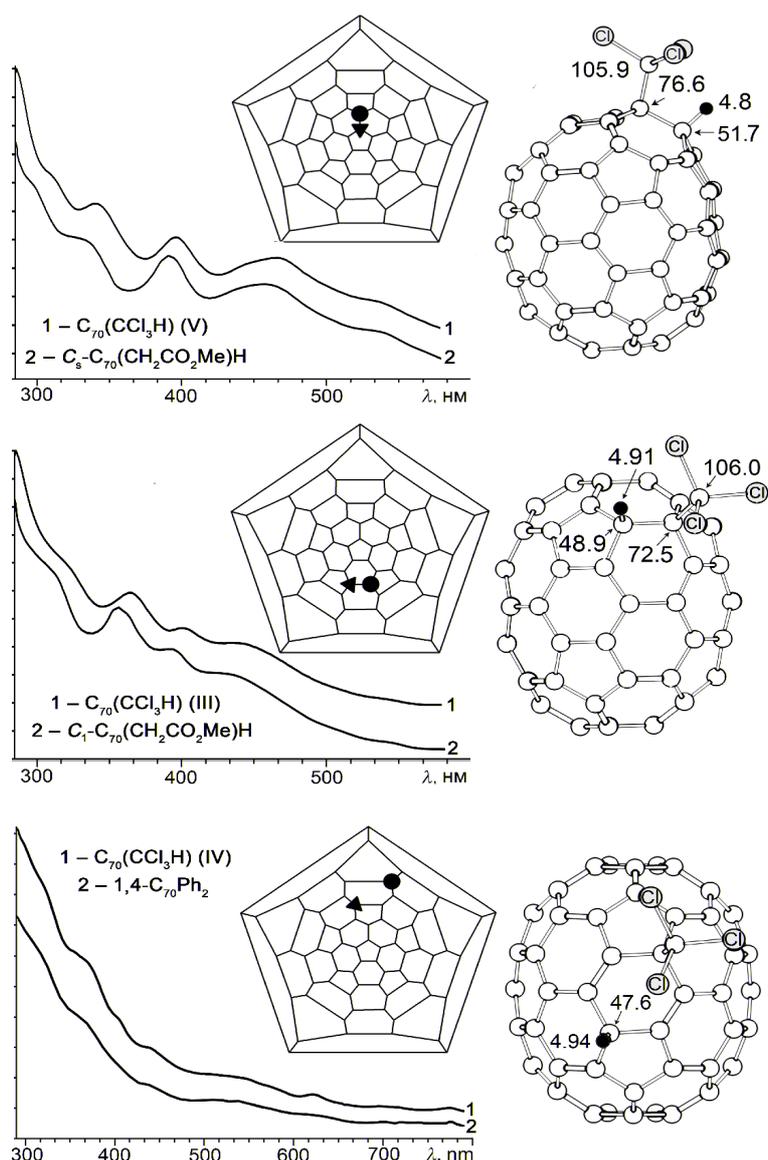
**Рис. 16.** Хроматограммы подкисленной реакционной смеси  $C_{60}$  с  $CCl_3COONa$  через 0–10 мин (а), увеличенная хроматограмма подкисленной реакционной смеси через 4 мин (б) и ее масс-спектр МАЛДИ отрицательных ионов (в), а также 2D  $^1H$ - $^{13}C$  НМВС ЯМР спектр 6-1 (г, сигналы от *o*-ДХБ-*d*<sub>4</sub>, использованного в качестве растворителя при съемке  $^1H$  ЯМР, отмечены в спектре символом х).

Реакцию  $C_{70}$  с  $CCl_3COONa$  проводили аналогично, однако в то время как одна часть реакционной смеси была подкислена, другую подвергли термической обработке. Среди продуктов термической обработки были идентифицированы два известных изомера  $C_{70}(CCl_2)$  7-**I** и 7-**II** – продукты присоединения по связям 7 и 5 (Таблица 6), а также примесные полиаддукты  $C_{70}(CCl_3)_n$ ,  $n=2-3$ . Тогда как среди продуктов реакционной смеси после подкисления, помимо двух изомеров 7-**I** и 7-**II**, было обнаружено 4 изомера  $C_{70}(CCl_3)H$  (7-**III**–7-**VI**). Строение 7-**III**–7-**VI** было установлено на основании данных спектроскопии ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$  и  $^1H$ - $^{13}C$  НМВС, а также электронной спектроскопии поглощения (Таблица 6).

**Таблица 6.** Данные спектроскопии ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  для  $C_{70}(CCl_3)H$  (7-**III** – 7-**VI**).

Соединение	$\delta_H$ , м.д.	$\delta_C$ , м.д.			
		$sp^2$ -C	$CCl_3$	$C(CCl_3)$	
$C_{1-}C_{70}(CCl_3)H$ (7- <b>III</b> )	4.91	68 сигналов 156–126	105.9	72.5	48.9
$C_{1-}C_{70}(CCl_3)H$ (7- <b>IV</b> )	4.6	53 сигнала 155–131	–	–	47.6
$C_s-C_{70}(CCl_3)H$ (7- <b>V</b> )	4.79	35 сигналов 159–130	105.9	76.6	51.7
$C_s-C_{70}(CCl_3)H$ (7- <b>VI</b> )	5.32	–	–	76.3	49.9

Строение изомеров **7-III-7-V** показано на Рис. 17. Кроме того было обнаружено совпадение вида электронных спектров поглощения изомеров **7-III-7-V** с известными в литературе для изомеров  $C_s/C_1-C_{70}(CH_2CO_2Me)H$  схожего строения (Рис. 17 б и а). Вследствие малых количеств изомера **7-IV**, двумерный корреляционный спектр  $^1H-^{13}C$  ЯМР для данного изомера зарегистрировать не удалось. Однако значительное отличие его электронного спектра поглощения от спектров доминирующих в реакционной смеси *орто*- $C_{70}(CCl_3)H$  (**7-III** и **7-V**) свидетельствует об ином мотиве присоединения групп на фуллереновую сферу  $C_{70}$ . Наилучшее совпадение наблюдаемого спектра было обнаружено со спектром  $1,4-C_{70}Ph_2$ , в котором адденды присоединяются в *пара*-позиции экваториального гексагона (Рис. 17 в).



**Рис. 17.** Электронные спектры поглощения **7-V**/ $C_s-C_{70}(CH_2CO_2Me)H$  (а), **7-III**/ $C_1-C_{70}(CH_2CO_2Me)H$  (б) и **7-IV**/ $1,4-C_{70}Ph_2$  (в),  $C_{70}(CH_2CO_2Me)H$  и  $1,4-C_{70}Ph_2$ ; Треугольник –  $CCl_3/CH_2CO_2Me/Ph$ , кружок –  $H/Ph$ .

Таким образом, было показано, что взаимодействие фуллеренов с трихлорацетатами щелочных металлов протекает по механизму нуклеофильного присоединения-замещения через образование анионных интермедиатов  $C_{60/70}(CCl_3)^-$ . В связи с этим можно ожидать протекания реакции  $C_s$ - и  $C_2-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  с  $CCl_3COONa$  по аналогичному механизму, а также объяснить этим присутствие среди продуктов реакции соединений состава  $C_{70}(CF_3)_8(CCl_3)H$ .

### III. Основные результаты и выводы

#### III.1. Основные результаты:

1. Методом переалкилирования впервые синтезированы три новых изомера  $C_{1-p^5}mp$ ,  $C_{1-p^6}$ ,  $i$  и  $C_{1-p^5,p}-C_{70}(CF_3)_8$ . Строение полученных соединений установлено на основании данных спектроскопии ЯМР  $^{19}F$ , интерпретированных с привлечением квантово-химических расчетов.
2. Впервые проведена функционализация  $C_{2-p^7}-C_{70}(CF_3)_8$  по реакции нуклеофильного циклопропанирования бромдиэтилмалонатом. Установлено, что реакция протекает региоселективно с образованием единственного полюсного моноаддукта  $C_{70}(CF_3)_8[C(CO_2Et)_2]$  и полюсного бисаддукта  $C_{70}(CF_3)_8[C(CO_2Et)_2]_2$ . Молекулярное строение моноаддукта было установлено на основании данных спектроскопии ЯМР  $^1H$  и  $^{19}F$ , интерпретированных с привлечением квантово-химических расчетов. Строение бисаддукта доказано методом РСА.
3. Впервые проведена функционализация  $C_s$ - и  $C_{2-p^7}-C_{70}(CF_3)_8$  по реакции с  $CF_2ClCOONa$ . Показано селективное протекание реакции  $C_s-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  с  $CF_2ClCOONa$  с образованием основного моноаддукта  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  по околоэкваториальной [5,6]-связи и минорного полюсного моноаддукта  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ . Установлена повышенная реакционная способность [5,6]-аддукта  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  по отношению к следам воды и кислороду воздуха. Выделены продукты его гидратации и окисления состава  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H(OH)$  и  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)(OH)_2$ , соответственно. Строение всех выделенных соединений подтверждено методом РСА. В случае  $C_{2-p^7}-C_{70}(CF_3)_8$  получено три моноаддукта  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ , для доминирующего изомера методом РСА установлено строение. Показано, что присоединение группы  $CF_2$  идет в *para*-позицию к терминальной группе  $CF_3$  по [5,6]-связи.
4. Показано, что реакция  $C_s$ - и  $C_{2-p^7}-C_{70}(CF_3)_8$  с  $CCl_3COONa$  приводит к образованию соединений, содержащих как группы  $>CCl_2$ , так и  $CCl_3^-$ . Взаимодействие фуллеренов  $C_{60/70}$  с  $CCl_3COONa$  протекает в мягких условиях по механизму нуклеофильного присоединения-замещения. Синтезированы и спектрально охарактеризованы представители нового класса трихлорметильных производных фуллеренов: один изомер  $C_{60}(CCl_3)H$  и четыре изомера  $C_{70}(CCl_3)H$ .

### III.2. Выводы:

На примере близких по строению трифторметилфуллеренов  $C_5$ - и  $C_2-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  продемонстрировано ориентирующее влияние трифторметильных аддендов в реакциях нуклеофильного циклопропанирования и [2+1]-циклоприсоединения, определяющее региоселективность процесса. Показано, что для корректного предсказания изомерного состава продуктов рассматриваемых реакций необходимо привлекать данные квантово-химических расчетов относительных энергий образования не только конечных продуктов, но и интермедиатов. Присоединение объемных бромдиэтилмалонатных фрагментов протекает по стерически доступным приполюсным связям молекул  $C_5$ - и  $C_2-p^7-C_{70}(CF_3)_8$ , тогда как присоединение стерически незатрудненных групп  $CF_2$  идет в околоэкваториальную область трифторметилфуллеренов в *пара*-позиции к терминальным группам  $CF_3$ .

### III.3. Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Ovchinnikova N. S., Goryunkov A. A., Khavrel P. A., Belov N. M., Apenova M. G., Ioffe I. N., Yurovskaya M. A., Troyanov S. I., Sidorov L. N., Kemnitz E. *Unexpected fullerene dimerization via [5,6]-bond upon functionalization of  $C_5-C_{70}(CF_3)_8$  by the Bingel reaction* // Dalton Transactions. – 2011. – Vol. 40. – P. 959–965.
2. Belov N. M., Apenova M. G., Rybalchenko A. V., Borkovskaya E. V., Lukonina N. S., Goryunkov A. A., Ioffe I. N., Troyanov S. I., Sidorov L. N. *Transalkylation of higher trifluoromethylated fullerenes with  $C_{70}$ : a pathway to new addition patterns of  $C_{70}(CF_3)_8$*  // Chem. Eur. J. – 2013. – Vol. 20. – P. 1126–1133.
3. Apenova M. G., Akhmetov V. A., Belov N. M., Goryunkov A. A., Ioffe I. N., Lukonina N. S., Markov V. Yu., Sidorov L. N. *Alkali metal trichloroacetates for dichloromethylenation of fullerenes: nucleophilic addition-substitution route* // Chem. Asian. J. – 2013. DOI: 10.1002 // asia.201301413.
4. Самохвалов П. С., Игнатъева Д. В., Рыбальченко А. В., Апенова М. Г., Сидоров Л. Н. *Модель реакций переалкилирования трифторметильных производных фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$*  // Вестник Моск. Университета. – 2010. – Серия 2. – Химия. – Т.51.– №6., С. 430–434.
5. Apenova M. G., Rybalchenko A. V., Borkovskaya E. V., Belov N. M., Dorozhkin E. I., Ignat'eva D. V., Goryunkov A. A., Ioffe I. N. *Synthesis and characterization of the novel isomer 1,4,10,19,25,41,60,69- $C_{70}(CF_3)_8$*  // Book of abstracts «International Conference Advanced Carbon Nanostructures», (ACNS–2011), July 01–05, St. Petersburg, Russia. – 2011. –P. 246.
6. Apenova M. G., Ovchinnikova N. S., Goryunkov A. A., Borkovskaya E. V., Belov N. M., Troyanov S. I., Sidorov L. N. *The functionalization of  $C_2-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  by the Bingel reaction* // Book of abstracts «International Conference Advanced Carbon Nanostructures», (ACNS–2011), July 01–05, St. Petersburg, Russia. – 2011. – P. 247.
7. Apenova M. G., Ovchinnikova N. S., Goryunkov A. A., Belov N. M. *Non-Cyclic derivative of  $C_2-C_{70}(CF_3)_8$  via the Bingel-Hirsch Reaction* // Nanomaterials: Application & Properties 2012, September 17– 22, the Crimea, Ukraine. – 2012. – P. 3.52
8. Akhmetov V. A., Apenova M. G., Belov N. M., Ovchinnikova N. S., Goryunkov A. A. *Bingel-Hirsch mechanism of dichlorocarbene addition to  $C_{60/70}$ : experimental evidence* // Book of abstracts «International Conference Advanced Carbon Nanostructures», (ACNS–2013), July 01–05, St. Petersburg, Russia. – 2013. –P. 135.