

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК: 554, 535.37

КИНЕТИЧЕСКИ КОНТРОЛИРУЕМОЕ ОКОЛОЭКВАТОРИАЛЬНОЕ
АЛКИЛИРОВАНИЕ ДИАНИОНОВ C_5 - $C_{70}(CF_3)_8$

© 2024 г. Э. В. Кольман-Иванов^a, В. А. Броцман^a, Н. М. Белов^a, Л. Н. Сидоров^a,
Н. С. Луконина^a, *, А. А. Горюнков^a

^aМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Россия

*e-mail: nsovchinnikova@gmail.com

Поступила в редакцию 04.12.2023 г.

После доработки 08.12.2023 г.

Принята к публикации 09.12.2023 г.

Описано применение стратегии электрофильного алкилирования дианионов производных фуллеренов, генерируемых депротонированием соответствующих дигидридов, на примере региоселективного синтеза трифункционального производного $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)N$ с околоэкваториальным расположением всех аддендов. Строение впервые синтезированного соединения было установлено с использованием комплекса спектральных методов, включая масс-спектрометрию, одномерную и двумерную корреляционную спектроскопию ЯМР. Причины высокой региоселективности образования единственного изомера $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)N$ объяснены данными квантово-химического моделирования на уровне теории функционала плотности для изомеров анионных интермедиатов и продукта. Методами электронной спектроскопии поглощения и флуоресценции показано принципиальное влияние околоэкваториального расположения аддендов в соединении $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)N$ на его оптические и флуоресцентные свойства.

Ключевые слова: трифторметилфуллерены, фуллерены, карбанионы, алкилирование, региоселективность, флуоресценция

DOI: 10.31857/S0044453724100121, EDN: EAYBBJ

ВВЕДЕНИЕ

Производные фуллеренов и материалы на их основе нашли свое применение в качестве электронотранспортной и фотоактивной компоненты в органической оптоэлектронике [1,2], фотокатализе [3], а также в медицине [4]. Было установлено, что функциональные свойства производных фуллеренов определяются не только природой и числом аддендов, но и также взаимным их расположением на фуллереновом остове. Например, разное расположение аддендов на каркасе приводит к значимой вариации электронных и оптических свойств изомерных полиаддуктов фуллеренов [5–9], а также свойств фотовольтаических материалов на их основе [8,9]. В связи с этим для создания эффективных функциональных материалов на основе производных фуллеренов важен контроль не только композиционной, но и изомерной чистоты. К сожалению, региоселективный синтез производных фуллеренов обычно затруднен образованием композиционно и изомерно сложных смесей продуктов полиприсоединения, разделение которых требует трудоемкой процедуры хроматографической очистки. Среди известных подходов, позволяющих преодолеть эти

сложности, можно выделить стратегии темплатной функционализации [10], а также использования анионных [11–13] и катионных [14] фуллереновых интермедиатов, региоселективность присоединения к которым предопределяется локализацией заряда на определенных атомах фуллеренового остова. Ранее нами на примере трифторметилфуллеренов $C_{70}(CF_3)_n$ ($n=8, 10$) [15], S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ [16] и дифторметилфуллеренов $C_{60}(CF_2)_n$ ($n=1, 2$) [17] была продемонстрирована возможность региоселективного протонирования *in situ* генерируемых анионов этих соединений. Использование гидрида $C_{60}(CF_2)H_2$ [18] в качестве предшественника анионного интермедиата $C_{60}(CF_2)^{2-}$ позволило разработать стратегию синтеза семейства диалкилпроизводных $C_{60}(CF_2)R_2$ и исследовать их фотовольтаическую активность в зависимости от природы алкильного адденда [19].

В настоящей работе мы описываем расширение стратегии электрофильного алкилирования дианионов производных фуллеренов, генерируемых депротонированием соответствующих дигидридов, на примере региоселективного синтеза трифункционального производного $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)N$ с околоэкваториальным расположением всех аддендов.

Строение впервые синтезированного соединения было установлено с использованием комплекса спектральных методов, включая масс-спектрометрию, одномерную и двумерную корреляционную спектроскопию ЯМР. Причины высокой региоселективности образования единственного изомера $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$ объяснены данными квантово-химического моделирования на уровне теории функционала плотности для изомерных анионных интермедиатов и продукта. Методами электронной спектроскопии поглощения и флуоресценции показано принципиальное влияние околоэкваториального расположения аддендов в соединении $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$ на его оптические и флуоресцентные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и растворители. Коммерчески доступные реактивы были использованы без дополнительной очистки: фуллерен C_{70} (Фуллерен-Центр, 99.6%), трифторметилиодид (CF_3I , P&M Invest, 99.98%), цинк (Sigma-Aldrich, 98% пудра), сернокислая медь ($CuSO_4$, Химмед, 98%), кислота соляная (Химмед, 37%, “х.ч.”), *трет*-бутилат калия (Sigma-Aldrich, 97%), метил иодид (CH_3I , Acros Organics, 98%), кумарин 153 (Sigma-Aldrich, 99%). В качестве растворителей и элюентов были использованы *о*-дихлорбензол (*о*-ДХБ, Acros Organics, 99%), толуол (Химмед, “х.ч.”), диметилформамид (ДМФА, Химмед, “х.ч.”), предварительно осушенные и очищенные перегонкой.

Хромато-масс-спектрометрический анализ образцов проводили с использованием аналитического высокоэффективного жидкостного хроматографа Agilent 1100, совмещенного с трехкварцпольным масс-спектрометром Agilent 6410. Высокоэффективный жидкостной хроматограф Agilent 1100 оснащен четырехканальным градиентным насосом (максимальная скорость потока 5 мл мин⁻¹), термостатируемым колоночным отделением (23°C), диодноматричным детектором поглощения УФ- и видимого диапазона (190–950 нм) с оптическим разрешением 2 нм, инжектором с объемом петли для ввода образца 20 мкл и аналитической ВЭЖХ колонкой Cosmosil Buckyprep 4.6 мм в.д. × 25 см (Nacalai Tesque Inc.), содержащей в качестве стационарной фазы силикагель, модифицированный пиренилпропиловыми группами. В качестве элюента использовали толуол (скорость потока 1 мл мин⁻¹). Хроматограммы регистрировали на длине волны 290 нм. Масс-спектрометрический детектор Agilent 6410 оснащен источником химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД), регистрацию спектров проводили в режиме отрицательных ионов.

Высокоэффективная жидкостная хроматография. Хроматографическое выделение индивидуальных

соединений проводили с помощью высокоэффективного жидкостного хроматографа Waters Breeze 1515, оборудованного изократическим ВЭЖХ насосом (максимальная скорость потока 10 мл мин⁻¹), термостатируемым колоночным отделением, двухволновым детектором поглощения УФ- и видимого диапазона (190–700 нм), инжектором с объемом петли для ввода образца до 5 мл и препаративной ВЭЖХ колонкой *Cosmosil Buckyprep* 20 мм в.д. × 25 см (*Nacalai Tesque, Inc.*), содержащей в качестве стационарной фазы силикагель, модифицированный пиренилпропиловыми группами. В качестве элюента использовали толуол, хроматограммы регистрировали на длине волны 290 нм.

Масс-спектры матрично-активированной десорбции-ионизации (МАЛДИ) были зарегистрированы с помощью времяпролетного рефлекторного масс-спектрометра Bruker AutoFlex II, имеющего азотный газоразрядный лазер (длина волны 337 нм, длительность импульса 2.5 нс). Регистрацию осуществляли в режиме отрицательных ионов с использованием 2-*транс*-[3-(4-*трет*-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малононитрила в качестве матрицы; молярное отношение матрица/аналит в нанесенных пробах составляло не менее 1000/1.

Спектроскопия ЯМР. Одномерные (1H , ^{13}C и ^{19}F) и двумерные корреляционные (1H – ^{13}C НМВС) спектры ЯМР были зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance 600. В качестве растворителя использовали $CDCl_3$. В качестве внутренних стандартов использовали $CHCl_3$ (δ_H 7.27 м.д.) и C_6F_6 (δ_F –162.9 м.д.).

Спектры поглощения и флуоресцентная спектроскопия. Для регистрации спектров поглощения и флуоресценции использовали высокоэффективный оптоволоконный спектрофотометр Avantes ULS2048x64TEC SensLine с ультранизким рассеянием света. Спектрофотометр оборудован источником излучения AvaLight-DHc, 200–2500 нм, стабильность $\pm 1\%$ (дейтериевая и галогеновая лампы), что позволяет производить измерения в спектральном диапазоне 200–1100 нм. В качестве детектора в спектрофотометре используется CCD линейная матрица с 2048 элементами. В качестве источника возбуждения использовали лазерный модуль Laser Masters Pro с блоком питания LAB (максимум эмиссии на длине волны 405 нм, регулируемая выходная мощность: 50–200 мВт). Измерение спектров эмиссии проводили под углом 90° относительно источника возбуждения. Длина оптического пути при регистрации поглощения составляла 10 мм, а при регистрации спектров флуоресценции – 4 мм. Для определения квантового выхода флуоресценции использовали относительный метод, методика определения подробно описана в работе [20]. В качестве стандартов использовали растворы кумарина 153 в этаноле (Φ_F 0.546

[21]) и индивидуального изомера $C_2-C_{70}(CF_3)_8$ в циклогексане (Φ_F 0.27 [6]).

Квантово-химические расчеты. В работе были рассмотрены все теоретически возможные изомеры анионных интермедиатов $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)^-$ (33 структуры, не учитывая энантиомерные пары), полученные экзодральным присоединением метильной группы по всем неэквивалентным трехкоординированным атомам углерода каркаса $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ с сохранением позиций групп CF_3 . Оптимизацию молекулярной геометрии и расчет энергии образования проводили методом теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала PBE [22] и встроеного трехэкспонентного базиса TZ2p в программном пакете PRIRODA v.6 [23]. Аналогичным образом были оптимизированы геометрии и рассчитаны энергии образования возможных изомеров $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$, в которых метильная группа присоединена по атому углерода околоэкваториальной [5,6]-связи. Для отнесения резонансов спектра ЯМР¹⁹F экспериментального изомера $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$ были рассчитаны химические сдвиги на уровне ТФП PBE/TZ2p методом с использованием техники лондоновских орбиталей (GIAO).

МЕТОДИКИ СИНТЕЗА

Синтез трифторметилфуллерена $C_s-C_{70}(CF_3)_8$. Исходный трифторметилфуллерен был получен по стандартной двустадийной методике [24], включающей (1) реакцию фуллерена C_{70} (50 мг) с трифторметилюридом (~1 мл) в трехсекционной ампуле при $420 \pm 10^\circ C$ в течение 4 сут с образованием смеси высших трифторметилфуллеренов $C_{70}(CF_3)_{12-20}$, и (2) реакцию переалкилирования полученной смеси (75 мг) с фуллереном C_{70} (30 мг) при $440 \pm 10^\circ C$ в течение 2 сут с образованием смеси низших трифторметилфуллеренов $C_{70}(CF_3)_{2-10}$. Полученная смесь была обогащена изомером $C_s-C_{70}(CF_3)_8$. Выделение индивидуального изомера $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ было осуществлено с использованием препаративной ВЭЖХ (Cosmosil Buckyrep 20 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 9 мл мин⁻¹).

Синтез дигидрида $C_{70}(CF_3)_8H_2$ проводили по методике, описанной в работе [15]. Она основана на протонировании водой анионов $C_{70}(CF_3)_8^{2-}$, генерируемых *in situ* в бескислородной атмосфере восстановлением $C_{70}(CF_3)_8$ с помощью Zn/Cu пары. Цинк-медная пара была приготовлена непосредственно перед проведением реакции.

Приготовление Zn/Cu-пары. Для активации поверхности навеску цинковой пудры (около 1 г Zn) быстро промыли при перемешивании 3% водным раствором соляной кислоты (25 мл, 2 раза), затем декантировали осадок, промывали дистиллированной водой (5 раз), затем 2% водным раствором $CuSO_4$ (2 раза) и снова дистиллированной водой

(5 раз). При добавлении медного купороса раствор теряет голубую окраску, а нерастворимая взвесь чернеет.

Трифторметилфуллерен $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ (30 мг) растворили в толуоле (30 мл) и дегазировали, пропуская ток аргона. К полученному раствору в токе аргона добавили свежеприготовленную Zn/Cu-пару, диспергированную в 1–2 мл воды. Реакцию проводили при перемешивании при слабом нагревании (до $50^\circ C$) в течение 3.5 ч до образования желто-зеленого раствора. Протекание реакции контролировали с помощью ВЭЖХ–МС (Cosmosil Buckyrep 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹, ХИАД (отрицательные ионы)). Искомое соединение затем было выделено с использованием препаративной ВЭЖХ (Cosmosil Buckyrep 20 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 9 мл мин⁻¹). Идентификацию $C_{70}(CF_3)_8H_2$ проводили методом ВЭЖХ–МС, что позволило подтвердить молекулярный состав на основании МС ХИАД и по совпадению времени удерживания с ранее опубликованными данными. Дополнительным подтверждением строения выделенного соединения также стало совпадение спектров поглощения в УФ- и видимом диапазонах [15].

Синтез $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$. Полученный на предыдущей стадии $C_{70}(CF_3)_8H_2$ (25 мг) растворили в 10 мл смеси *о*-ДХБ и диметилформамида (*о*-ДХБ: ДМФА = 8:2 об./об.), дегазировали в течение 15 мин, продувая аргон, а затем в токе аргона добавили навеску *трет*-бутилата калия (2.5 экв.). Окраска раствора мгновенно изменилась с желто-зеленой на темно-зеленую, что свидетельствует об образовании дианиона, $C_{70}(CF_3)_8^{2-}$. Далее в раствор под инертной атмосферой добавили 100-кратный мольный избыток метилиодида и перемешивали 30 мин при комнатной температуре. При этом цвет раствора изменился с темно-зеленого на зелено-коричневый. Для завершения реакции в реакционную смесь добавили избыток трифторуксусной кислоты (~50 мкл), что привело к образованию желтого раствора, которое было пропущено через силикагель (элюент: толуол) для удаления неорганических компонентов. Индивидуальное соединение $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$ было выделено методом препаративной ВЭЖХ (Cosmosil Buckyrep 20 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 9 мл мин⁻¹). Полученное соединение было охарактеризовано методами МС ХИАД и МАЛДИ, спектроскопии поглощения в УФ- и видимом диапазонах, одномерной (¹H, ¹³C, ¹⁹F) и двумерной (¹H–¹³C НМВС) спектроскопии ЯМР и флуоресцентной спектроскопии. Согласно данным ВЭЖХ выход продукта $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$ составил 52%.

$C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$: t_R 4.7 мин (Cosmosil Buckyrep 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹); масс-спектр ХИАД (отрицательные ионы, m/z (%)): 1408 (100) {M⁻, $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$ }, 1407 (88)

{[M–H][–], C₇₀(CF₃)₈(CH₃)[–]}, 1392 (2) {[M–(CH₃)H][–], C₇₀(CF₃)₈}[–]; масс-спектр МАЛДИ (отрицательные ионы, *m/z* (%)): 1408.0 (100) {M[–], C₇₀(CF₃)₈(CH₃)H[–]}, 1407.0 (18) {[M–H][–], C₇₀(CF₃)₈(CH₃)[–]}, 1424.0 (16) {[M+O][–], C₇₀(CF₃)₈(CH₃)HO[–]}, 1440.0 (16) {[M+2O][–], C₇₀(CF₃)₈(CH₃)HO₂[–]}; спектр поглощения (толуол, λ_{max}, нм): 304, 374, 392, 414, 432, 458; спектр ЯМР ¹H (600.3 МГц, CDCl₃, δ_H, м. д.): 5.10 (уш. с. 2 Гц, 1H, CH), 2.64 (уш. с. 2.5 Гц, 3H, CH₃); спектр ЯМР ¹⁹F (376.3 МГц, CDCl₃, δ_F, м. д.): –61.17 (м, 3F, CF₃), –61.46 (м, 3F, CF₃), –61.74 (м, 6F, CF₃), –61.98 (м, 6F, CF₃), –64.21 (к, 3F, J_{FF} = 15.6 Гц, CF₃), –66.29 (к, 3F, J_{FF} = 15.6 Гц, CF₃); спектр ЯМР ¹³C (150.3 МГц, CDCl₃, δ_C, м. д.): 153.80, 157.70, 153.24, 152.97, 152.66, 152.38, 152.30, 152.07, 151.89, 151.51, 151.35, 151.33, 151.24, 151.13, 150.66, 150.60, 150.55, 150.51, 150.45, 149.32, 149.28, 149.15, 149.12, 149.07, 148.98, 148.86, 148.84, 148.76, 148.69, 148.60, 148.44, 148.34, 148.21, 148.15, 148.04, 147.87, 147.69, 147.56, 146.64, 146.48, 145.85, 145.83, 145.51, 145.16, 145.01, 143.11, 142.63, 139.94, 138.75, 137.88, 134.31, 132.35, 131.74, 130.24, 129.95, 129.92, 129.49, 128.47, 128.33, 128.16 (*sp*²–C каркаса фуллера), 124.80, 124.42, 124.32, 124.06, 122.93, 122.54, 122.46, 122.17 (*sp*³–C трифторметильных групп), 55.30 (C–H), 54.26 (C–CH₃), 34.82 (CH₃).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дифторметиленфуллерены и трифторметилфуллерены (за небольшими исключениями) являются электроноакцепторными соединениями, которые подвержены обратимому одноэлектронному восстановлению в апротонных средах вплоть до образования трианионов (а в ряде случаев до тетраанионов) [7,17]. Образующиеся карбанионы в отсутствии окислителей и электрофилов устойчивы при комнатной температуре и поэтому могут быть получены потенциостатическим электролизом на заданном потенциале или обработкой химическим восстановительным агентом с более отрицательным потенциалом окисления. Например, обработка Zn/Cu-парой производных фуллеренов приводит к их восстановлению до дианионного состояния, поскольку потенциал восстановления Zn^{2+/0} пары имеет более отрицательное значение по сравнению с величиной второго потенциала восстановления фуллереновых производных [15]. В присутствии протон-содержащих растворителей (например, воды) образующиеся карбанионы протонируются с образованием соответствующих гидридов. На этой реакции основаны препаративные методы гидрирования фуллеренов, полученные и охарактеризованы C₆₀H_{*n*}, *n*=2–6 и C₇₀H_{*m*}, *m*=2–10 [25]. В реакции восстановительного гидрирования легко вступают более электроноакцепторные фторсодержащие производные фуллеренов. Расположение аддендов оказывает определяющее

влияние на региоселективность гидрирования, обеспечивая одновременно и термодинамический, и кинетический контроль изомерного состава продуктов реакции, как это было показано для дифторметиленфуллеренов C₆₀(CF₂) и *цис*-2-C₆₀(CF₂)₂, а также трифторметилфуллеренов C_s-C₇₀(CF₃)₈ и C₇₀(CF₃)₁₀ [15,18,26]. В частности были разработаны методы региоселективного синтеза дигидридов 1,9-C₆₀(CF₂)H₂ и C₇₀(CF₃)₈H₂.

Дигидриды фуллеренов C₆₀H₂, C₇₀H₂, а также дифторметиленфуллереа 1,9-C₆₀(CF₂)H₂ проявляют свойства C–H кислот и депротонируются при обработке подходящим основанием (например, NaNH, *трем*-бутилатом калия) с образованием соответствующих дианионов C₆₀^{2–}, C₇₀^{2–} и C₆₀(CF₂)^{2–}. Обработка полученных дианионов электрофилами (например, активированными алкилгалогенидами) открывает доступ к разнообразным функциональным производным фуллеренов C₆₀RR' [27], C₇₀RR' [28,29], 1,9-C₆₀(CF₂)RR' [19]. Важно отметить, что первая стадия алкилирования алкилгалогенидами RX структурно-родственных дианионов C₆₀^{2–} и C₆₀(CF₂)^{2–} протекает по разным механизмам. Высокая делокализация отрицательного заряда в C₆₀^{2–} приводит к тому, что реакция протекает по механизму одноэлектронного переноса (SET механизм) с образованием C₆₀^{•–} и неустойчивого RX^{•–}, который диссоциирует с образованием R[•] и X[–], процесс заканчивается рекомбинацией C₆₀^{•–} и R[•] с образованием анионного интермедиата C₆₀R[–], который далее вступает в реакцию с пространственно незатрудненным RX по S_N2 механизму с образованием *пара*-аддукта C₆₀R₂ [30]. Напротив, высокая локализация зарядовой плотности в C₆₀(CF₂)^{2–} на мостиконесущих атомах углерода, приводит к тому, что реакция с RX чувствительна к размеру алкилгалогенида и протекает на обеих стадиях по S_N2 механизму с присоединением алкильных групп по мостиконесущим атомам с образованием 1,9-C₆₀(CF₂)R₂ [31].

В продолжении исследования закономерностей региоселективности функционализации полипроизводных фуллеренов мы предположили, что описанная выше стратегия алкилирования может быть использована для региоселективной функционализации обширного класса трифторметилпроизводных фуллеренов [32]. В качестве объекта исследования был выбран C_s-симметричный трифторметилфуллерен C₇₀(CF₃)₈ с околоэкваториальным расположением групп CF₃. В работе [15] было показано, что в дианионе C_s-C₇₀(CF₃)₈^{2–} избыточный отрицательный заряд локализован на атомах углерода, образующих околоэкваториальную [5,6]-связь, что предопределяет ее региоселективное протонирование с образованием дигидрида C_s-C₇₀(CF₃)₈H₂. Дигидрид C_s-C₇₀(CF₃)₈H₂ является наиболее удобным прекурсором для получения дианионов C_s-C₇₀(CF₃)₈^{2–} для исследований

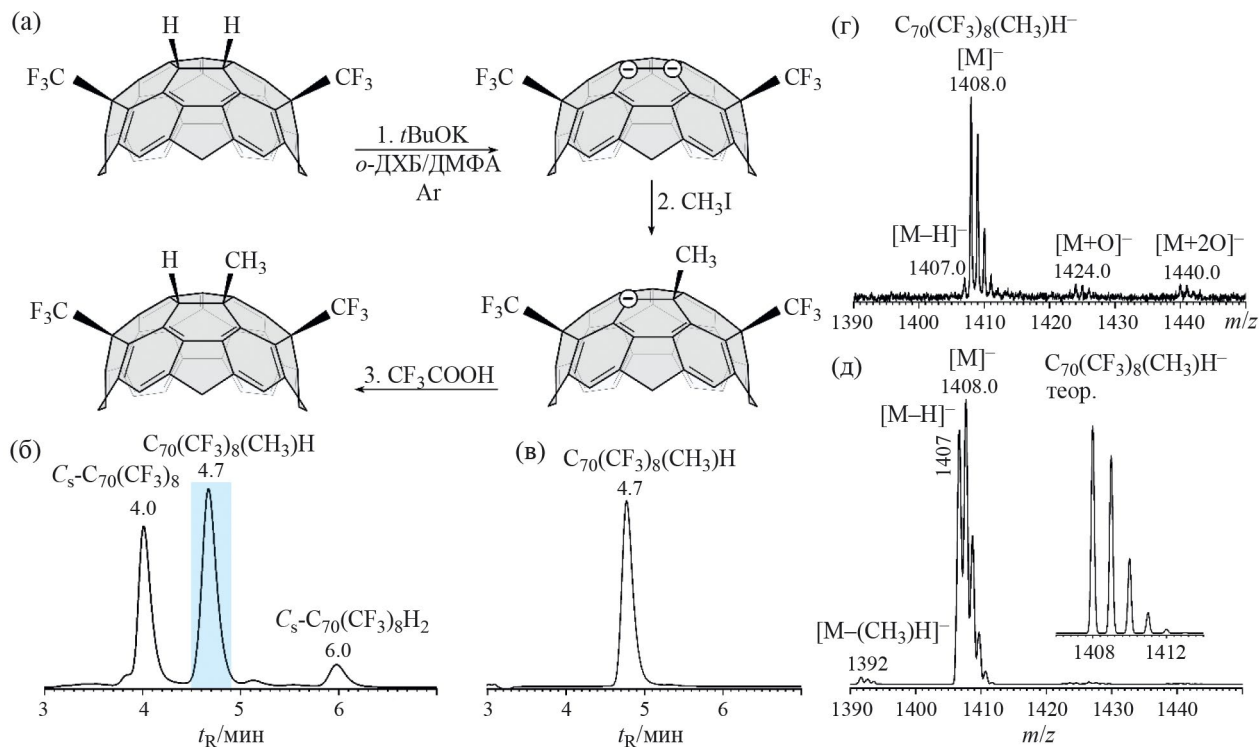


Рис. 1. Схема получения $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$ (показан фрагмент молекулы $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ с околоэкваториальной [5,6]-связью) (а), хроматограмма (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл/мин, 290 нм) реакционной смеси (б) и выделенной фракции (в), масс-спектры отрицательных ионов МАЛДИ (г) и ХИАД (д) для $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$.

закономерностей его электрофильной функционализации.

C_s -симметричный трифторметилфуллерен $C_{70}(CF_3)_8$ был получен из коммерчески доступного фуллерена C_{70} по известной двустадийной методике [24], включающей (i) синтез смеси высших трифторметилфуллеренов $C_{70}(CF_3)_{12-20}$ в реакции фуллерена с CF_3I на первой стадии, (ii) которую затем подвергли переалкилированию с фуллереном C_{70} для получения смеси низших трифторметилфуллеренов, обогащенных $C_s-C_{70}(CF_3)_8$. Индивидуальный изомер $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ был выделен с использованием препаративной ВЭЖХ и идентифицирован методами масс-спектрометрии и спектроскопии поглощения. Восстановительное гидрирование $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ проводили по известной методике [15] обработкой цинк-медной парой в смеси растворителей толуол/ H_2O при нагревании до $50^\circ C$ в инертной атмосфере. Степень протекания гидрирования контролировали, периодически отбирая реакционную смесь и анализируя ее состав методом ВЭЖХ–МС. По завершении реакции раствор приобрел желто-зеленый цвет. Целевой дигидрид $C_s-C_{70}(CF_3)_8H_2$ был выделен в качестве основного продукта синтеза методом препаративной ВЭЖХ.

Полученный дигидрид $C_s-C_{70}(CF_3)_8H_2$ был использован для проведения реакции алкилирования (рис. 1а). В качестве растворителя была использована смесь *о*-ДХБ и ДМФА (8:2 об./об.) для обеспечения хорошей растворимости фуллереновых субстратов и стабилизации анионных интермедиатов. Реакцию проводили при комнатной температуре в инертной атмосфере при перемешивании. При добавлении *трет*-бутилата калия (2.5 экв.) к дегазированному раствору $C_s-C_{70}(CF_3)_8H_2$ окраска раствора резко изменилась с желто-зеленой на темно-зеленую, что свидетельствует об образовании анионов $C_{70}(CF_3)_8^{2-}$. После этого в токе инертного газа в реакционную смесь был введен 100-кратный мольный избыток метилиодида, цвет реакционной смеси приобрел зелено-коричневую окраску. Спустя 30 мин реакция была остановлена добавлением трифторуксусной кислоты для протонирования анионных интермедиатов, в результате чего раствор приобрел желтый цвет.

Композиционный и изомерный состав продуктов функционализации фуллеренов был установлен методом ВЭЖХ–МС (рис. 1). Моноалкильное производное $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$ является основным продуктом реакции, образующееся с выходом около 50%. Примечательно, что в реакционной смеси

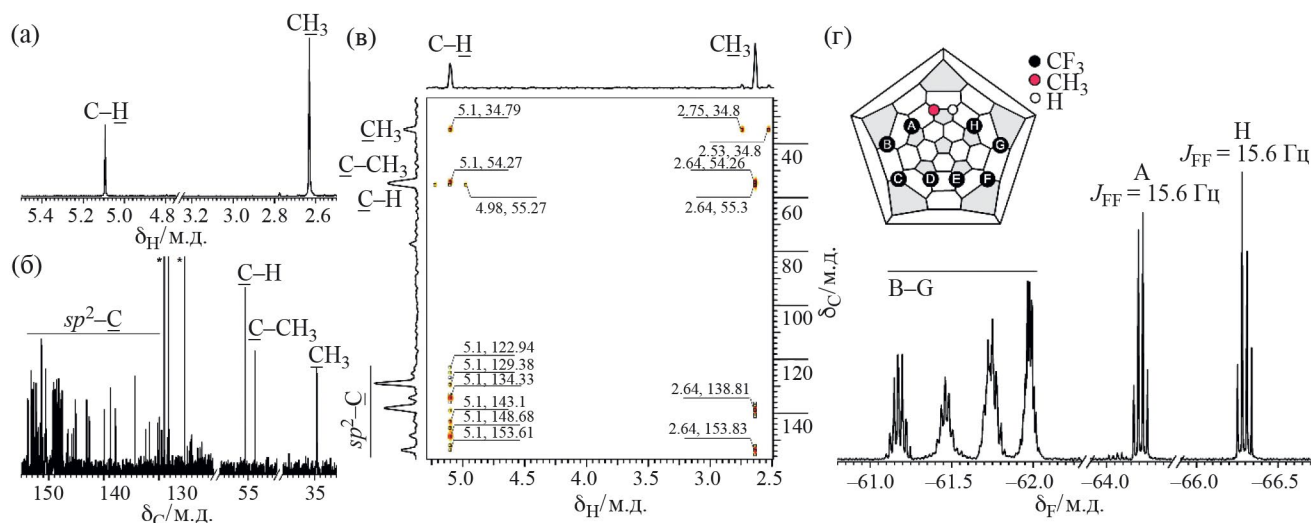


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H (а), ^{13}C (б), двумерный корреляционный спектр ЯМР ^1H – ^{13}C HMBC (в) и ^{19}F $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_3)\text{H}$ (растворитель CDCl_3 , в спектре ЯМР ^{13}C символом звезды отмечены сигналы сольватного толуола, на вставке диаграмма Шлегеля $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_3)\text{H}$, где черными кружками А–Н отмечены позиции CF_3 -групп).

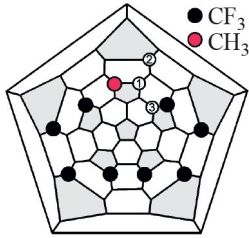
присутствует значительная доля трифторметил-фуллерена $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8$ (около 40%), который, вероятно, образуется в результате побочного окисления анионов $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8$. Обнаружение небольшого количества дигирида $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8\text{H}_2$ (около 7%) свидетельствует о сохранении непрореагировавших дианионов $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8^{2-}$ даже спустя 30 мин после начала алкилирования. Таким образом, реакция метилиодида с $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8^{2-}$ протекает региоселективно с образованием единственного продукта монометилирования и сопровождается побочным окислением с образованием $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8$, что свидетельствует о меньшей активности $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8^{2-}$ по отношению к метилиодида в сравнении с дианионами C_{60}^{2-} и $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2^{2-}$ [27,19]. Замедленная кинетика атаки дианиона $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8^{2-}$ стерически незатрудненным CH_3I является признаком того, что образование интермедиата $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8\text{CH}_3^-$ протекает по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$ замещения, чувствительного к размеру атакующей частицы, а не по пути одно-электронного переноса (SET) с последующей рекомбинацией радикалов.

Моноалкильное производное $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_3)\text{H}$ было выделено в индивидуальном виде методом ВЭЖХ (рис. 1в). В масс-спектре ХИАД соединения $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_3)\text{H}$ (рис. 1д), зарегистрированном в режиме отрицательных ионов, превалирует молекулярный ион $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_3)\text{H}^-$ с массой 1408 Да, а также наблюдается заметная фрагментация с отрывом атома водорода и метильной группы в процессе ионизации. Меньшая фрагментация соединений обнаружена в масс-спектре МАЛДИ отрицательных ионов (рис. 1г). Как видно из обоих масс-спектров, экспериментально наблюдаемое

изотопное распределение для молекулярного иона соответствует теоретически ожидаемому.

Строение синтезированного производного $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_3)\text{H}$ было подтверждено данными одномерной (^1H , ^{13}C , ^{19}F) и двумерной корреляционной (^1H – ^{13}C HMBC) спектроскопии ЯМР (рис. 2). В спектре ЯМР ^1H присутствуют два немого уширенных синглетных сигнала, соответствующие каркасному атому водорода (δ_{H} 5.10 м.д.) и трем эквивалентным атомам водорода метильной группы (δ_{H} 2.64 м.д.). В сравнении с исходным $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8\text{H}_2$ (δ_{H} 5.61 м.д.) химический сдвиг каркасного атома водорода сдвинут в область сильного поля на 0.5 м.д. В спектре ЯМР ^{19}F присутствуют два характерных квартета при δ_{F} –64.21 ($J_{\text{FF}} = 15.6$ Гц) и –66.30 ($J_{\text{FF}} = 15.6$ Гц) м.д., соответствующие двум терминальным CF_3 группам. В более сильном поле находятся частично перекрывающиеся резонансы шести групп CF_3 (мультиплетные сигналы при δ_{F} –61.98, –61.75, –61.46, –61.17 м.д.). Наличие двух квартетов в спектре ЯМР ^{19}F в сравнении с $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8$ (один квартет при δ_{F} –65.74 м.д. с $J_{\text{FF}} = 16.1$ Гц) и $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8\text{H}_2$ (один квартет при δ_{F} –66.30 м.д. с $J_{\text{FF}} = 15.8$ Гц) свидетельствует об отсутствии симметрии в молекуле. Суммарная интегральная интенсивность всех сигналов в спектре ЯМР ^{19}F $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_3)\text{H}$ подтверждает наличие 8 групп CF_3 . На рис. 2г приведено отнесение обнаруженных резонансов терминальных групп CF_3 , полученное с привлечением данных квантово-химического моделирования, аналогично работе [15, 20]. В спектре ЯМР ^{13}C присутствуют 60 сигналов sp^2 -гибридизированных атомов углерода фуллеренового каркаса, а также три

Таблица 1. Распределение отрицательного заряда в анионном интермедиате $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)^-$ и относительные энергии образования $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$ (ТФП (РВЕ/TZ2p), диаграмму Шлегеля для $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)^-$ см. на вставке)

	Позиция	e	ΔE , кДж моль $^{-1}$
	1	−0.042	0
	2	−0.038	51.9
	3	−0.035	39.7

Обозначения: Эффективный атомный заряд (e) согласно распределению электронной плотности по Хиршфельду в анионном интермедиате $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)^-$, ΔE — относительная энергия изомера $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$.

синглетных сигнала в sp^3 -области, соответствующие атомам углерода, несущим функциональные группы (δ_C 54.26 и 55.30 м.д.), и атому водорода метильной группы (δ_C 34.82 м.д.). Однозначное отнесение всех сигналов в одномерных спектрах ЯМР 1H и ^{13}C было сделано при детальном анализе двумерного корреляционного спектра ЯМР 1H – ^{13}C NMBC (рис. 2в).

Для объяснения региоселективного протекания реакции были проведены квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности (РВЕ/TZ2p) изомеров анионных интермедиатов $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)^-$ (см. дополнительные электронные материалы). Расчеты свидетельствуют, что наиболее энергетически предпочтительным изомером является анион с присоединением метильной группы по атому углерода, образующего околоэкваториальную [5,6]-связь. В следующем по энергии (+7.7 кДж моль $^{-1}$) изомере метильная группа присоединена в полюсной части молекулы. Остальные изомеры отстоят на более, чем 25 кДж моль $^{-1}$. Поскольку реакция происходит при комнатной температуре, то в данной ситуации происходит кинетический контроль состава продуктов реакции согласно корреляционному соотношению Бэлла–Эванса–Поляни, выполняющемуся для процессов присоединения к фуллеренам и их производным [33]. Присоединение метильной группы происходит по атому углерода каркаса, на котором локализован наибольший отрицательный заряд в дианионе $C_{70}(CF_3)_8^{2-}$.

В анионном интермедиате $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)^-$ отрицательный заряд (таблица 1) локализован, в первую очередь, на соседнем атоме углерода [5,6]-связи (1). При этом значительная электронная плотность сосредоточена также на атоме углерода в *пара*-положении относительно группы CH_3 (2) и на атоме углерода вблизи противоположной терминальной группы CF_3 (3). Однако среди возможных изомеров $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$ энергетически самым предпочтительным изомером является

продукт протонирования по позиции 1, в то время как продукты протонирования по позициям 2 и 3 лежат выше по энергии на 40 кДж моль $^{-1}$ и более.

Таким образом, квантово-химические расчеты свидетельствуют, что региоселективное образование $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$, в котором новые функциональные группы CH_3 и H замыкают экваториальный пояс аддендов на каркасе фуллерена C_{70} , определяется локализацией избыточного отрицательного заряда на атомах углерода [5,6]-околоэкваториальной связи и минимальными энергиями активации электрофильного присоединения в этом позиции. Такое присоединение приводит к разделению исходной сопряженной 68 π -электронной системы исходного трифторметилфуллерена C_s - $C_{70}(CF_3)_8$ на две 32- и 28 π -электронных подсистемы. Уменьшение связности π -системы приводит к увеличению ширины оптического зазора с 2.0 эВ для C_s - $C_{70}(CF_3)_8$ до 2.6 эВ для $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$. Аналогичная ситуация наблюдается и для описанных ранее дицидидрида $C_{70}(CF_3)_8H_2$ [15], циклоаддуктов [5,6]-закрытых $C_{70}(CF_3)_8[CH_2]$, где $X=H$ [34], p - C_6H_4OMe [35,36], а также смешанного производного $C_{70}(CF_3)_8[CF_2]H(OH)$ [20]. На рис. 3а приведено сравнение спектров поглощения в УФ-и видимом диапазонах нового полифункционального производного $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$ с описанными ранее с тем же мотивом присоединения аддендов. Как видно, во всех спектрах картина поглощения одинаковая, что обеспечивается электронными переходами между орбиталями, локализованными на сопряженных 32- и 28 π -электронных системах фуллеренового каркаса. Природа аддендов лишь незначительно смещает энергии переходов.

В спектре флуоресценции $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$ в циклогексане, зарегистрированном при возбуждении 405 нм, наблюдается колебательно-разрешенный сигнал с максимумом 474 нм. Квантовый выход составил 0.012, стоксов сдвиг — 737 см $^{-1}$. Среди родственных производных трифторметилфуллеренов с изученной флуоресценцией, у которых

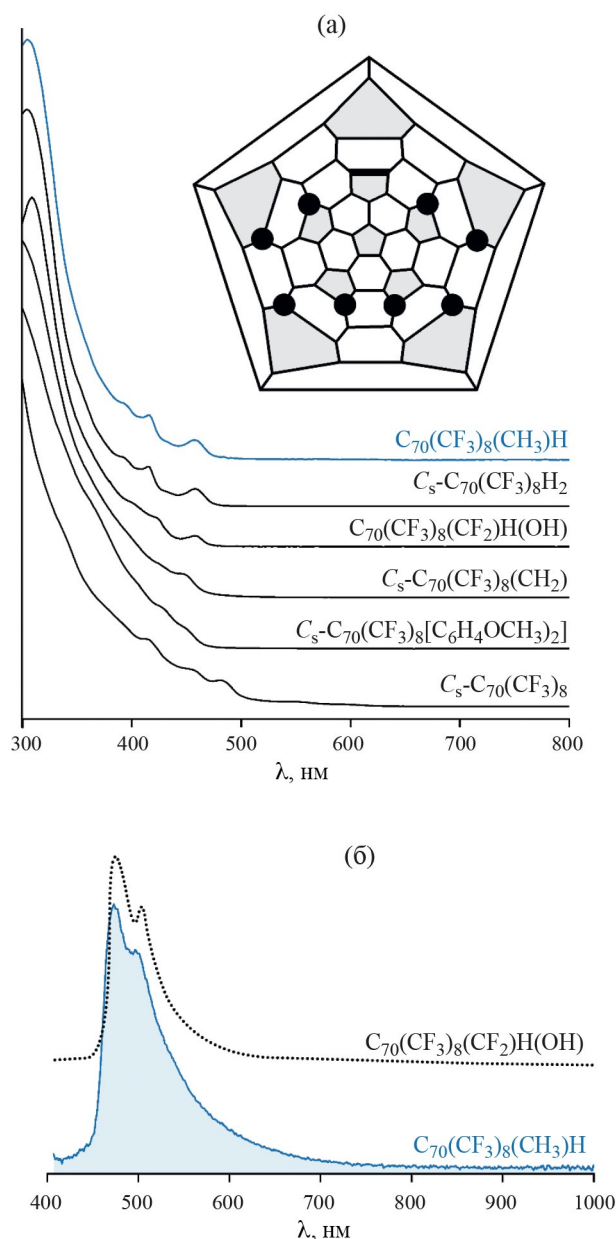


Рис. 3. Спектры поглощения $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ (а) и его аддуктов по околоэкваториальной [5,6]-связи (толуол, 300–800 нм, на вставке показана диаграмма Шлегеля $C_5-C_{70}(CF_3)_8$, где отмечены черными кружками позиции групп CF_3 , околоэкваториальная [5,6]-двойная связь показана жирной линией). Спектры флуоресценции (б) $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$ и $C_{70}(CF_3)_8[CF_2]H(OH)$ (циклогексан, $\lambda_{ex}=405$ нм).

в возбужденном состоянии атомы углерода околоэкваториальной [5,6]-связи остаются в sp^3 -гибридном состоянии, такая же картина наблюдается для $C_{70}(CF_3)_8[CF_2]H(OH)$ [20]. Напротив, для экваториального метанофуллерена $C_{70}(CF_3)_8[CX_2]$, где $X=p-C_6H_4OMe$, максимум эмиссии существенно

сдвинут в длинноволновую область (680 нм) [36], что является следствием диссоциации околоэкваториальной [5,6]-связи в возбужденном состоянии с восстановлением исходной сопряженной 68 π -электронной системы. В работе [37] были изучены флуоресцентные свойства изоструктурных соединений на основе полиметоксипроизводного $C_5-C_{70}(OCH_3)_8$. Было показано, что продукты присоединения $>O$, $(OH)_2$, $>O(OAc)_2$ групп по околоэкваториальной [5,6]-связи $C_5-C_{70}(OCH_3)_8$ демонстрируют аналогичные спектры эмиссии с максимумами, сдвинутыми на 10 нм в длинноволновую область за счет донорной природы аддендов, и также низкими квантовыми выходами флуоресценции 0.002–0.009.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о возможности региоселективного моноалкилирования околоэкваториальной [5,6]-двойной связи дианионов $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ при их обработке стерически незатрудненными активированными алкилгалогенидами, как было показано нами на примере синтеза монометилпроизводного $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$. Хотя реакция была проведена с использованием стерически незатрудненного CH_3I , замедленная кинетика алкилирования $C_5-C_{70}(CF_3)_8^{2-}$ и протекание в заметной степени побочного окисления $C_5-C_{70}(CF_3)_8^{2-}$ указывает на S_N2 -характер процесса, который чувствителен к размеру атакующего алкилгалогенида. Следовательно можно ожидать изменение региохимии алкилирования дианионов $C_5-C_{70}(CF_3)_8^{2-}$ при использовании более объемных алкилгалогенидов, как это происходит в случае нуклеофильного циклопропанирования $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ по реакции Бингеля–Хирша [38]. Это открывает возможность получать полифункциональные производные фуллеренов с нетипичными мотивами расположения аддендов, обеспечивающими пониженные энергии уровня НВМО, и, следовательно, повышенные электроноакцепторные свойства и суженный оптический зазор. Моноалкилпроизводные $C_{70}(CF_3)_8RH$ представляют интерес также как фотоактивные электроноакцепторные C–H кислоты с электронным типом проводимости, перспективные в качестве компонентов безметаллических фотоэлектрокатализаторов восстановления кислорода, эффективность которых недавно была продемонстрирована на примере простейшего производного $C_{60}(CF_3)H$ [39].

Н. С. Луконина благодарит за финансовую поддержку этой работы Российский научный фонд (грант No 22-23-00468). Дополнительные электронные материалы к статье содержат диаграммы Шлегеля и относительные энергии образования изомеров анионных интермедиатов $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)^-$ в диапазоне до 50 кДж моль $^{-1}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jia L., Chen M., Yang S. // *Mater. Chem. Front.* 2020. V. 4, № 8. P. 2256.
2. Shi W., Salerno F., Ward M.D. et al. // *Adv. Mater.* 2021. V. 33, № 1. P. 2004115.
3. Pan Y., Liu X., Zhang W. et al. // *Appl. Catal. B Environ.* 2020. V. 265. P. 118579.
4. Castro E., Garcia A.H., Zavala G., Echegoyen L. // *J. Mater. Chem. B.* 2017. V. 5, № 32. P. 6523.
5. Popov A.A., Kareev I.E., Shustova N.B. et al. // *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14. P. 107.
6. Castro K.P., Jin Y., Rack J.J. et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. V. 4. P. 2500.
7. Kosaya M.P., Rybalchenko A.V., Lukonina N.S. et al. // *Chem. Asian J.* 2018. V. 13, № 15. P. 1920.
8. Umeyama T., Miyata T., Jakowetz A.C. et al. // *Chem. Sci.* 2017. V. 8, № 1. P. 181.
9. Umeyama T., Igarashi K., Sakamaki D. et al. // *Chem. Commun.* 2018. V. 54, № 4. P. 405.
10. Diederich F., Kessinger R. // *Acc. Chem. Res.* 1999. V. 32. P. 537.
11. Cousseau J., Allard E., Chopin S. // *C.R. Acad. Sci.* 2006. V. 9. P. 1051.
12. Ni L., Chang W., Hou H.-L. et al. // *Org. Biomol. Chem.* 2011. V. 9, № 19. P. 6646.
13. Li S.-H., Li Z.-J., Yang W.W., Gao X. // *J. Org. Chem.* 2013. V. 78. P. 7208.
14. Lin H.-S., Matsuo Y. // *Chem. Commun.* 2018. V. 54, № 80. P. 11244.
15. Brotsman V.A., Bogdanov V.P., Rybalchenko A.V. et al. // *Chem. Asian J.* 2016. V. 11, № 13. P. 1945.
16. Романова Н.А., Марков В.Ю., Горюнков А.А. // *Журн. физ. химии.* 2023. Т. 97. № 9. С. 1297.
17. Броцман В.А., Луконина Н.С., Горюнков А.А. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2023. Т. 72, № 1. С. 20.
18. Rybalchenko A.V., Magdesieva T.V., Brotsman V.A. et al. // *Electrochim. Acta.* 2015. V. 174. P. 143.
19. Brotsman V.A., Ioutsi V.A., Rybalchenko A.V. et al. // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 219. P. 130.
20. Lukonina N.S., Semivrazhskaya O.O., Apenova M.G. et al. // *Asian J. Org. Chem.* 2019. V. 8, № 10. P. 1924.
21. Brouwer A.M. // *Pure Appl. Chem.* 2011. V. 83, № 12. P. 2213.
22. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.
23. Laikov D.N. // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 281. P. 151.
24. Belov N.M., Apenova M.G., Rybalchenko A.V. et al. // *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. P. 1126.
25. Nossal J., Saini R.K., Alemany L.B. et al. // *Eur. J. Org. Chem.* 2001. P. 4167–4180.
26. Bogdanov V.P., Semivrazhskaya O.O., Belov N.M. et al. // *Chem. Eur. J.* 2016. V. 22. P. 15485.
27. Meier M.S., Bergosh R.G., Gallagher M.E. et al. // *J. Org. Chem.* 2002. V. 67. P. 5946.
28. Wang Z., Meier M.S. // *J. Org. Chem.* 2003. V. 68. P. 3043.
29. Wang Z., Meier M.S. // *J. Org. Chem.* 2004. V. 69. P. 2178.
30. Fukuzumi S., Suenobu T., Hirasaka T. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 9220.
31. Bogdanov V.P., Brotsman V.A., Belov N.M. et al. // *Chem. Asian J.* 2020. V. 15, № 11. P. 1701.
32. Boltalina O.V., Popov A.A., Kuvychko I.V. et al. // *Chem. Rev.* 2015. V. 115, № 2. P. 1051.
33. Ignat'eva D.V., Goryunkov A.A., Ioffe I.N., Sidorov L.N. // *J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 117. P. 13009.
34. Semivrazhskaya O.O., Belov N.M., Rybalchenko A.V. et al. // *Eur. J. Org. Chem.* 2018. P. 750.
35. Rybalchenko A.V., Apenova M.G., Semivrazhskaya O.O. et al. // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 191. P. 980.
36. Gracheva S.V., Yankova T.S., Kosaya M.P. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022. V. 24, № 4. P. 26998.
37. Lou N., Li Y., Gan L. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56, № 9. P. 2403.
38. Ovchinnikova N.S., Goryunkov A.A., Khavrel P.A. et al. // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. P. 959.
39. Malkin N.A., Brotsman V.A., Rybalchenko A.V. et al. // *Electrochim. Acta.* 2024. V. 477. P. 143720.