ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 9, с. 1297–1311

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК: 544.15,544.16,544.144.7,544.437.3,544.135

ГИДРИРОВАНИЕ S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$

© 2023 г. Н. А. Романова[a],*, В. Ю. Марков[a], А. А. Горюнков[a]

[a] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

**e-mail: natroman1987@yandex.ru*

Поступила в редакцию 30.03.2023 г.
После доработки 03.04.2023 г.
Принята к публикации 07.04.2023 г.

Мы сообщаем о первых результатах гидрирования S_6-симметричного трифторметилфуллерена $C_{60}(CF_3)_{12}$ в двух типах реакций: (1) высокотемпературного радикального гидрирования 9,10-дигидроантраценом и (2) нуклеофильного гидрирования тетраборгидридом натрия в мягких условиях. Высокотемпературное радикальное гидрирование S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ сопровождается частичным отрывом групп CF_3 и приводит к образованию сложной смеси продуктов состава $C_{60}(CF_3)_{8-12}H_{18-22}$, а при гидрировании $NaBH_4$ в мягких условиях масс-спектрометрически зафиксировано селективное образование гидрида $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$. Выполнен кинетический анализ процесса последовательного нуклеофильного гидрирования S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ в предположении наличия линейной корреляции между энергией активации и энтальпией однотипных элементарных стадий с использованием квантово-химического моделирования на уровне теории функционала плотности. Предсказан изомерный состав в ряду анионных интермедиатов $C_{60}(CF_3)_{12}H^-_{2n-1}$ и продуктов их протонирования $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n}$, где $n = 1–6$. Показано, что гидрирование S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ должно приводить к образованию термодинамически и кинетически наиболее устойчивого продукта *opmo*-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$, в котором все атомы водорода расположены в соседних позициях около групп CF_3, формируя вместе с ними околоэкваториальный пояс из 24 аддендов при сохранении трифениленовых фрагментов на двух противоположных полюсах. Средняя энергия диссоциации связи, BDE(C–H) в *opmo*-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ составляет 298 кДж моль$^{-1}$, что примерно на 20 кДж моль$^{-1}$ выше величины BDE(C–H) известных гидридов фуллерена $C_{60}H_{18}$ и $C_{60}H_{36}$ (PBE0/def2-SVP).

Ключевые слова: фуллерен, гидрирование, перенос атома водорода, нуклеофильное гидрирование, трифторметил, теория функционала плотности, корреляционные уравнения, линейные соотношения свободных энергий, энергия диссоциации связи, наноуглерод, наносферы

DOI: 10.31857/S0044453723090200, **EDN:** XPLTGS

ВВЕДЕНИЕ

Фуллерены обладают большим числом близких по реакционной способности sp^2-гибридных атомов углерода. Формально это должно приводить к огромному композиционному и изомерному разнообразию продуктов присоединения. Например, для I_h-симметричного фуллерена C_{60}, где все атомы углерода эквивалентны, для продукта состава $C_{60}X_n$, в котором равновероятно присоединены n эквивалентных одноатомных аддендов X по 60 эквивалентным позициям, следует ожидать образование до $60!/[120(60-n)!n!]$ изомеров. Для аддукта состава $C_{60}X_{12}$ это составляет около 10 миллиардов (10^{10}) изомеров. Однако развитие химии фуллеренов показало, что существуют многочисленные примеры полиприсоединения, приводящего к образованию единственного продукта или малого числа изомерных аддуктов. Прямое гидрирование и галогенирование фуллерена C_{60} в определенных условиях идет с высокой композиционной и даже изомерной селективностью. В частности, получены изоструктурные C_{3v}-симметричные $C_{60}H_{18}$ и $C_{60}F_{18}$, $C_{60}H_{36}$ и $C_{60}F_{36}$ (как смесь T-, C_3- и C_1-симметричных изомеров), смесь двух изомеров D_3- и S_6-$C_{60}F_{48}$, индивидуальные бромфуллерены C_{2v}-$C_{60}Br_6$, C_{2v}-$C_{60}Br_8$, T_h-$C_{60}Br_{24}$, индивидуальные хлорфуллерены C_s-$C_{60}Cl_6$ и D_{3d}-$C_{60}Cl_{30}$ [1–5]. Есть примеры селективного полиприсоединения более сложных аддендов, например, в ходе высокотемпературного термолиза паров CF_3I в ампуле с фуллереном C_{60} основным продуктом синтеза является S_6-симметричный трифторметилфуллерен $C_{60}(CF_3)_{12}$ [6], а его хлорирование под действием $SbCl_5$ приводит к

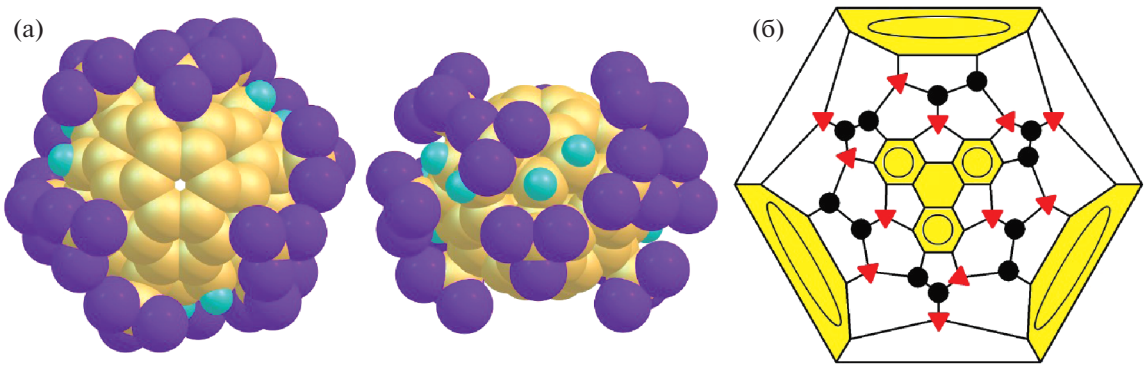

Рис. 1. Пространственное строение *орто*-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ вдоль оси S_6 и сбоку (данные ТФП) (а). Диаграмма Шлегеля *орто*-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ (б), треугольниками отмечены позиции групп CF_3, кружками – позиции атомов водорода; трифениленовые фрагменты отмечены цветом.

единственному изомеру S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}Cl_{12}$ [7]. Во всех перечисленных случаях селективно образующиеся продукты являются термодинамически наиболее устойчивыми среди всех возможных изомеров, причем дальнейшему протеканию реакции присоединения препятствуют кинетические ограничения (формирование ароматических систем и/или стерические препятствия).

Наличие подобных закономерностей, существенно ограничивающих изомерную и композиционную сложность продуктов функционализации фуллеренов, делает возможным вести предсказательный анализ возможности селективного синтеза производных фуллеренов заданного состава и строения.

Недавно было показано, что фуллерены катализируют гидрирование/дегидрирование $NaAlH_4$ и $LiBH_4$, что может быть использовано для создания гибридных материалов хранения водорода [8, 9]. Подобную каталитическую активность можно ожидать и для гидридов более сложных производных фуллеренов. В частности, было показано, что гидриды дифторметиленфуллеренов являются фотоэлектрокатализаторами восстановления молекулярного кислорода [10], что перспективно для создания на их основе безметальных электрокатализаторов и замены дорогостоящих катализаторов на основе металлов платиновой группы.

Исследуя закономерности гидрирования производных фуллеренов ранее мы разработали селективные методы восстановительного гидрирования дифторметиленфуллеренов $C_{60}(CF_2)$, *цис*-2-$C_{60}(CF_2)_2$ [11, 12] и трифторметилфуллеренов C_s-$C_{70}(CF_3)_8$ и C_1-$C_{70}(CF_3)_{10}$ [13]. В настоящей работе мы сосредоточили внимание на гидрировании S_6-симметричного трифторметилфуллерена $C_{60}(CF_3)_{12}$ и обнаружили возможность селективного получения термодинамически наиболее устойчивого аддукта *орто*-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$, обладающего уникальным строением (рис. 1), где все атомы водорода расположены в соседних позициях около групп CF_3, вместе с ними формируя околоэкваториальный пояс из 12 + 12 аддендов при сохранении трифениленовых фрагментов на двух противоположных полюсах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и оборудование. Фуллерен C_{60} (99.9%, Фуллерен-Центр), трифторметилиодид (CF_3I, 99%, P&M Invest), 9,10-дигидроантрацен (9.10-DHA, 97%, Acros Organics), боргидрид натрия ($NaBH_4$, 98%, Acros Organics), 2-*транс*-[3-(4-*трет*-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малононитрил (DCTB, >98%, Sigma-Aldrich), *о*-дихлорбензол (*о*-ДХБ, *о*-$C_6H_4Cl_2$, 99%, Aldrich), этанол (99.8%, Acros Organics) были использованы без дополнительной очистки. Толуол перегоняли над металлическим натрием при атмосферном давлении, собирая фракцию с $t_{кип}$ 108–109°C. Гексан перегоняли над оксидом фосфора при атмосферном давлении, собирая фракцию с $t_{кип}$ 68–69°C.

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 DCTB в качестве матрицы; мольное отношение матрица/аналит в нанесенных пробах составляло не менее 1000/1. Спектры ЯМР были зарегистрированы с использованием спектрометра Bruker Avance-600 на частоте 564.7 МГц (^{19}F) в *орто*-дихлорбензоле-d_4 при 25°C. В качестве внутреннего стандарта использовали гексафторбензол C_6F_6, δ_F –162.9 м.д.

Спектры ИК были зарегистрированы в диапазоне волновых чисел 400–4000 $см^{-1}$ (таблетка KBr, разрешение 2 $см^{-1}$) с использованием спектрометра FT-IR IRAffinity-1 (Shimadzu, Япония). Спектры поглощения были записаны с использованием оптоволоконного детектора AvaSpec-ULS2048 × × 64TEC-USB2 Sensline (Avantes, Netherlands, спектральный диапазон 200–1160 нм с улучшенной чувствительностью в УФ- и ближнем ИК-диапазонах, оптическое разрешение 1.2 нм) с источником излучения AvaLight-DHc (Avantes, Netherlands, диапазон 200–2500 нм, оснащенный дейтериевой и галогеновой лампами). Для анализа образцы растворяли в *о*-дихлорбензоле или *н*-гексане, измерения проводили в кварцевой кювете с длиной оптического пути 10 мм.

Для нумерации позиций расположения аддендов на фуллереновой сфере в синтезированных производных фуллеренов используется рекомендация IUPAC [14].

Синтез трифторметилфуллерена S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$. *Внимание!* Давление паров CF_3I при температуре 25°C составляет около 4.8 атмосфер [15], поэтому при работе требуется соблюдать меры предосторожности, обязательны очки для защиты от возможного взрыва ампулы, а градиентное нагревание ампулы нужно проводить под вытяжным шкафом.

Трифторметилфуллерен S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ был синтезирован по известной методике [6] в реакции фуллерена C_{60} с CF_3I в запаянной трехсекционной ампуле. В ампулу загружали навеску фуллерена C_{60} (60–100 мг), откачивали до давления 10^{-2} мм рт. ст., охлаждали в жидком азоте, после чего конденсировали 1–2 мл CF_3I (температура кипения CF_3I –22°C) [15]. Далее ампулу отпаивали и доводили до комнатной температуры. В высокотемпературной секции (420°C) находился фуллерен, средняя секция предназначена для конденсации продуктов трифторметилирования (находится в температурном градиенте от 300 до 250°C), третья секция находится снаружи печи при комнатной температуре и содержит сжиженный CF_3I (в этой секции происходит конденсация I_2). Реакцию проводили в течение 48 часов, не допуская полного расхода сжиженного CF_3I. По завершению реакции в средней секции ампулы образуется желто-оранжевый кристаллический конденсат. После остывания ампулы до комнатной температуры непрореагировавший CF_3I замораживали в жидком азоте и вскрывали ампулу. Продукт реакции извлекали механически из средней секции ампулы. Нагреванием продукта при 50–80°C на воздухе отгоняли остаточный иод, затем продукт был измельчен и перекристаллизован из кипящего *о*-дихлорбензола. Очищенный S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ представляет собой светло-желтый порошок, его выход составил 40–60 мг (30%).

S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$, 1,6,11,16,18,26,36,44,46,49,54,60-$C_{60}(CF_3)_{12}$: светло-желтый порошок. Спектр поглощения (*н*-гексан, λ_{max}, нм): 208, 227, 291, 318, 338, 378, 408, 428. Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, *m/z* (%): 1478.97 (100) $\{C_{60}(CF_3)_{11}^-, [M-CF_3]^-\}$, 1492.25 (26) $\{C_{60}(CF_3)_{11}^{-}{}^*, [M-CF_3]^{-*}$ (метастабильный)$\}$, 1409.95 (22) $\{C_{60}(CF_3)_{10}^-, M_1^-\}$, 1547.95 (10) $\{C_{60}(CF_3)_{12}^-, M^-\}$. Спектр ЯМР ^{19}F (564.7 МГц, *о*-$C_6D_4Cl_2$, δ, м.д., *J*, Гц): –64.15 (18F, м, CF_3), –65.46 (18F, CF_3). Спектр ИК (KBr, ν, $см^{-1}$): 518, 530, 574, 603, 645, 679, 714, 737, 743, 758, 767, 779, 793, 886, 940, 969, 988, 1009, 1079, 1110, 1158, 1180, 1199, 1222, 1225, 1259.

Гидрирование 9,10-дигидроантраценом (9,10-ДГА). Трифторметилфуллерен S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ (10 мг, 0.0065 ммоль) и 9,10-дигидроантрацен (120 мг, 0.67 ммоль) смешивали в мольном соотношении около 1 : 100, затем помещали в ампулу под атмосферой азота и отпаивали. Ампулу помещали в трубчатую печь и нагревали в одном из трех температурных интервалов 150–160 (50 мин), 250–280 (50 мин) или 330–360 (50 мин и 22 ч)°C. Протекание реакции контролировали визуально. Реакционная смесь при 250°C плавится с образованием ярко-желтого прозрачного раствора, свидетельствующего о полноте растворения навески S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ в расплавленном дигидроантрацене. Спустя указанное время ампулы вынимали из печи, охлаждали до комнатной температуры и, после вскрытия, механически собирали продукт. Непрореагировавший дигидроантрацен и антрацен из реакционной смеси удаляли сублимацией, нагревая ее в градиентной печи в динамическом вакууме (0.02 Торр) при температуре 130°C в течение 5–10 мин. Полученный продукт представлял собой темно-желтый порошок, состав которого определяли методом масс-спектрометрии МАЛДИ. Обнаружено, что высокотемпературное гидрирование сопровождается переалкилированием с образованием гидридов трифторметилфуллеренов, содержащих от 8 до 18 групп CF_3; в зависимости от температурного режима гидрирование приводит к присоединению от 2 до 22 атомов водорода к фуллереновому остову.

Гидрирование тетрагидроборатом натрия. Гидрирование трифторметилфуллерена S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ борогидридом натрия проводили в смеси растворителей толуол/этанол при нагревании до 40–60°C, мольное соотношение S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}/NaBH_4$ составило 1 : 100.

Навеску S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ (20 мг, 0.013 ммоль) диспергировали в толуоле (10 мл) с использованием ультразвуковой ванны; из-за малой растворимо-

сти S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ полного растворения не происходит и образуется желтая суспензия. Навеску тетрагидробората натрия (50 мг, 1.32 ммоль) растворяли в этаноле (10–15 мл). Так как $NaBH_4$ медленно реагирует со спиртами [16], для синтеза использовали свежеприготовленный раствор. Далее при интенсивном перемешивании к суспензии S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ в толуоле добавляли свежеприготовленный раствор $NaBH_4$ в этаноле и нагревали до 40–60°C в течение 20–120 мин. При смешении наблюдается газовыделение и, изначально мутный желтый раствор, становится прозрачным лимонно-желтого цвета. Для контроля за протекающей реакцией из реакционной смеси через заданные промежутки времени отбирали пробы для последующего анализа методом масс-спектрометрии МАЛДИ. По завершению реакции и охлаждении реакционной смеси до комнатной температуры выпадает желтый мелкокристаллический осадок, свидетельствующий о низкой растворимости продуктов реакции. Согласно масс-спектральным данным, последовательное гидрирование $C_{60}(CF_3)_{12}$ с селективным образованием по завершении реакции продукта состава $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$.

$C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$: светло-желтый порошок. Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z (%): 1491.04 (100) $\{C_{60}(CF_3)_{11}H_{12}^-, [M-CF_3]^-\}$, 1559.03 (41) $\{C_{60}(CF_3)_{12}H_{11}^-, [M-H]^-\}$, 1412.97 (34) $\{C_{60}(CF_3)_{10}H_3^-, [M_1-H]^-\}$.

Квантово-химическое моделирование. Изначально оптимизацию геометрии молекул проводили с использованием молекулярно-динамического пакета TINKER 8 с использованием набора параметров силовых полей MM2 [17]. Дальнейшую оптимизацию геометрии и расчет относительной энергии образования молекул проводили полуэмпирическим методом AM1 в программном пакете Firefly 8.2.0 [18], частично основанном на программном коде GAMESS(US) [19]. Далее для структур с относительной энергией образования в диапазоне до 100 кДж моль$^{-1}$, рассчитанных на уровне AM1, проводили расчет методом теории функционала плотности с использованием квантово-химического пакета Priroda 11 [20] с обменно-корреляционным функционалом PBE [21] и встроенным трехэкспонентным базисным набором качества TZ2P. Детали последовательной генерации списка изомеров состава $C_{60}(CF_3)_{12}H_n$, $n = 1–14$, а также списки наиболее энергетически предпочтительных структур приведены в электронном приложении. Для ряда структур выполнены оптимизации молекулярной геометрии, расчет энергии образования и средней энергии диссоциации связи (BDE) на уровне ТФП с использованием гибридного функционала PBE0 [22] и базиса с разделенной валентной поляризацией def2-SVP [23] в программном пакете Firefly 8.2.0.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энергия связи C–H в S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$. S_6-симметричный трифторметилфуллерен $C_{60}(CF_3)_{12}$ – один из наиболее синтетически доступных трифторметилфуллеренов [6], селективный синтез которого оказывается возможным благодаря его высокой термодинамической стабильности и кинетической устойчивости в последующих реакциях трифторметилирования [24, 25]. Такая стабильность предопределена особенностью его строения: 12 групп CF_3 присоединены в *пара*- и *мета*-положениях относительно друг друга в сочлененных шестичленных циклах, которые формируют околоэкваториальный пояс (рис. 2).

Такой мотив присоединения формирует два трифениленовых фрагмента на противоположных полюсах молекулы и оставляет 6 двойных связей в околоэкваториальных позициях, каждая из которых окружена тремя группами CF_3. Появление двух ароматических фрагментов и типичное для продуктов трифторметилирования фуллеренов формирование пояса из сочлененных *пара*-$C_6(CF_3)_2$ и *мета*-$C_6(CF_3)_2$ гексагонов приводит к наименьшей энергии образования S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ среди возможных изомеров с иным расположением групп CF_3, одновременно обеспечивая повышенную энергию активации для следующей стадии радикального присоединения радикала $CF_3^\bullet$ и, соответственно, пониженную реакционную способность [24].

Большая химическая инертность и нетипично низкая для трифторметилфуллеренов растворимость в большинстве органических растворителей [6] ограничивают возможность дальнейшей функционализации S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$. До сих пор единственным примером его успешной функционализации было высокотемпературное хлорирование в растворе $SbCl_5$ (см. рис. 2) [7]. Нагревание реакционной смеси при температуре 270–280°C в течение 24 ч приводит к образованию смешанного производного состава $C_{60}(CF_3)_{12}Cl_{12}$ в качестве основного продукта. Хлорированию подвергаются оба трифениленовых фрагмента, к каждому из которых присоединяется по три пары атомов хлора в *пара*-позиции относительно друг друга с образованием S_6-симметричного продукта, с мотивом расположения аддендов, аналогичным T_h-$C_{60}Br_{24}$ [26]. Обозначим данный мотив аддендов в S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}Cl_{12}$ как *пара*-S_6 мотив.

Более плотному расположению атомов хлора в $C_{60}(CF_3)_{12}Cl_{12}$ препятствует его размер. Мы предположили, что присоединение меньшего

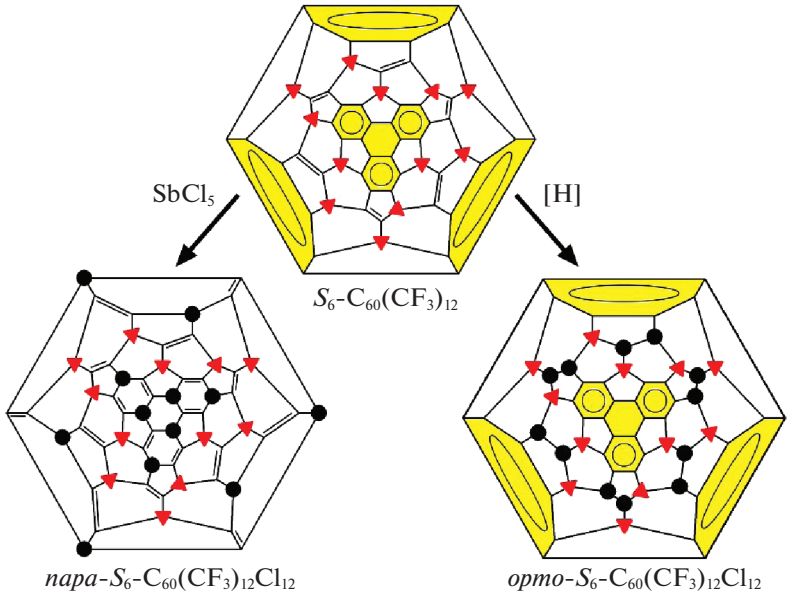

Рис. 2. Региоселективное хлорирование (слева) и гидрирование (справа) S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$. На диаграммах Шлегеля треугольниками отмечены позиции групп CF_3, кружками позиции хлора (слева) или водорода (справа). Трифениленовые фрагменты отмечены цветом.

по размеру атома водорода приведет к более плотному расположению, в частности, может оказаться возможным гидрирование 6 околоэкваториальных двойных связей с образованием $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$, в котором сохранены оба трифениленовых фрагмента, обеспечивающих дополнительную стабилизацию молекулы, а все адденды будут формировать экваториальный пояс (см. рис. 2). При этом идеализированная точечная группа симметрии S_6 молекулы сохранится, такой мотив присоединения обозначим как *opmo*-S_6.

Для проверки этого предположения на уровне теории функционала плотности (PBE0/def2-SVP) были рассчитаны энергии образования *opmo*-S_6 и *napa*-S_6 изомеров $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ (Таблица 1). Изомер с околоэкваториальным расположением всех аддендов оказался на 375 кДж моль$^{-1}$ стабильнее изомера с расположением атомов водорода на трифениленовых полюсах. Для изомеров $C_{60}(CF_3)_{12}Cl_{12}$ порядок стабильности оказывается инвертирован: экспериментально обнаруженный *napa*-S_6 $C_{60}(CF_3)_{12}Cl_{12}$ на 432 кДж моль$^{-1}$ предпочтительнее гипотетического околоэкваториального изомера *opmo*-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}Cl_{12}$.

О возможности образования *opmo*-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ с околоэкваториальным располо-

Таблица 1. Относительные энергии образования изомеров S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}X_{12}$, где X = H и Cl, а также средние энергии диссоциации связей C–H, C–Cl и C–CF_3 в производных фуллерена C_{60}

Структура	$\Delta_f E$, кДж моль$^{-1}$	X =	BDE(C–X), кДж моль$^{-1}$		
			PBE0/def2-SVP	PBE/tz2p	Эксперимент
opmo-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$	0	H	298	287	н.д.
napa-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$	+375 (+425)	H	267	252	н.д.
C_{3v}-$C_{60}H_{18}$	–	H	279	267	н.д.
C_3-$C_{60}H_{36}$	–	H	276	265	255.4 ± 0.8 [27]
opmo-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}Cl_{12}$	+432 (+463)	Cl	127	113	н.д.
napa-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}Cl_{12}$	0	Cl	163	152	н.д.
D_{3d}-$C_{60}Cl_{30}$	–	Cl	176	166	195 ± 5 [28]
T_h-$C_{60}Cl_{24}$	–	Cl	171	165	н.д.
S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$	–	CF_3	237	191	233 ± 14 [25]

Примечание. Расчет выполнен на уровне ТФП PBE0/def2-SVP (в скобках указаны значения, рассчитанные на уровне ТФП PBE/tz2p) для реакций вида: $1/n\ C_{60}X_n = 1/n\ C_{60} + X$, $1/n\ C_{60}(CF_3)_{12}X_n = 1/n\ C_{60}(CF_3)_{12} + X$. н.д. – нет данных.

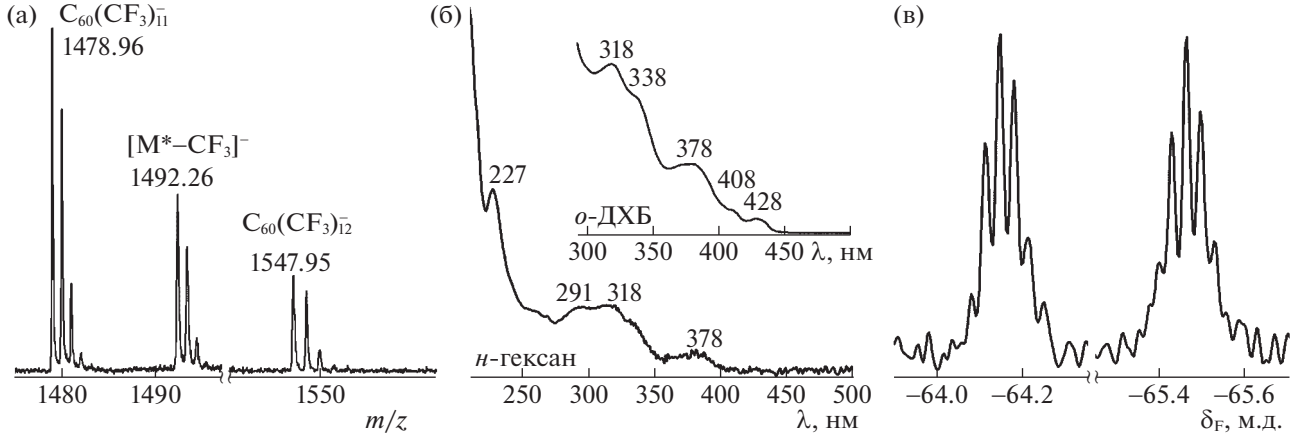

Рис. 3. Идентификация S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$: масс-спектр МАЛДИ (а), спектры УФ/вид в *н*-гексане (б) (на вставке, спектр в *о*-дихлорбензоле) и спектр ЯМР на ядрах ^{19}F (в).

жением атомов водорода свидетельствует высокая средняя энергия диссоциации связи BDE(C–H), равная 298 кДж моль$^{-1}$, что на 19 и 22 кДж моль$^{-1}$ выше, чем у известных гидридов C_{3v}-$C_{60}H_{18}$ и $C_{60}H_{36}$. Для *пара*-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}Cl_{12}$ величина BDE(C–Cl) на 8–12 кДж моль$^{-1}$ ниже, чем у известных T_h-$C_{60}Cl_{24}$ и D_{3d}-$C_{60}Cl_{30}$. Тем не менее, даже в этом случае хлорпроизводное *пара*-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}Cl_{12}$ экспериментально зафиксирован как основной продукт хлорирования S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ [6].

Методы гидрирования фуллеренов. Результаты теоретического моделирования свидетельствуют о высокой вероятности селективного гидрирования S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ с образованием *орто*-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$. Поэтому мы предприняли попытку экспериментальной проверки этой гипотезы. В качестве возможных путей гидрирования мы использовали два подхода, проходящих по различным механизмам: радикальный перенос атома водорода и нуклеофильное гидрирование.

Первый подход заключается в нагревании смеси 9,10-дигидроантрацена (9,10-ДГА) с фуллереновым субстратом при повышенных температурах. Ранее нагреванием фуллерена C_{60} в 9,10-ДГА при 350°C были получены C_{3v}-$C_{60}H_{18}$ и смесь изомеров $C_{60}H_{36}$ [29, 30, 2, 31]. Фуллерен C_{60} растворяется в расплавленном 9,10-ДГА, что обеспечивает его гомогенное гидрирование с образованием $C_{60}H_{36}$ за 30 мин. Более длительное нагревание реакционной смеси (24 ч) приводит к дегидрированию $C_{60}H_{36}$ с образованием C_{3v}-$C_{60}H_{18}$. Считается, что реакция протекает по радикальному пути через перенос атома водорода от 9,10-ДГА к активированному ненасыщенному субстрату [32].

Второй подход использует реакцию гидрирования раствора фуллерена в толуоле при его обработке раствором $NaBH_4$ в этаноле при нагревании до 60°C [33]. Этим методом был получен $C_{60}H_2$ с выходом 59%. Реакция протекает по механизму нуклеофильного гидрирования с последующим протонированием карбанионного интермедиата присутствующим этанолом, выступающим в роли протонного донора. Этот метод, в основном, используется для восстановления альдегидов и кетонов до спиртов, однако в присутствии каталитических количеств $InCl_3$ или $NiCl_2$, выступающих в качестве слабых кислот Льюиса, происходит также гидрирование двойных связей в активированных сопряженных алкенах [16]. В случае фуллеренов, благодаря высокой их электроноакцепторности, гидрирование борогидридом натрия идет без дополнительных катализаторов.

Альтернативный путь нуклеофильного гидрирования фуллереновых субстратов заключается в их обработке Zn/Cu-парой в присутствии воды. Например, этим методом были получены гидриды фторсодержащих фуллеренов $C_{60}(CF_2)$, *цис*-2-$C_{60}(CF_2)_2$, $C_{70}(CF_3)_8$ и $C_{70}(CF_3)_{10}$ [11–13]. Однако, в этом случае реакция идет на границе раздела фаз между твердыми частицами Zn/Cu-пары и растворителем, содержащим растворенный фуллереновый субстрат. Но поскольку трифторметилфуллерен S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ сам характеризуется крайне слабой растворимостью, мы решили отказаться от применения этой гетерогенной методики.

Исходный трифторметилфуллерен S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ был синтезирован по известной методике в реакции между CF_3I и C_{60} в запаянной ампуле при градиентном нагревании до 420°C [6]. Продукт был очищен перекристаллизацией из кипящего *о*-дихлорбензола. Результаты анализа методами масс-спектрометрии МАЛДИ, спектроскопии ЯМР на ядрах ^{19}F (рис. 3), а также ИК-спектроскопии для полученного соединения находятся в хорошем

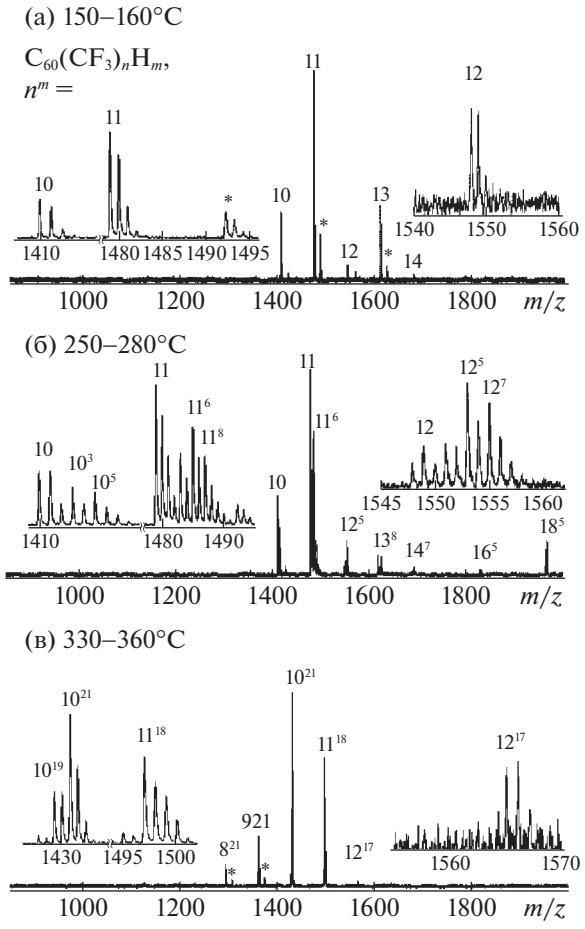

Рис. 4. Масс-спектры МАЛДИ продуктов высокотемпературного гидрирования S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ в трех температурных диапазонах (а–в) 150–160 (50 мин), 250–280 (50 мин) и 330–360 (22 ч) °C.

согласии с литературными данными [6, 25]. Характерной особенностью масс-спектров МАЛДИ для трифторметилфуллерена S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ является превалирование фрагментного пика $C_{60}(CF_3)_{11}^-$ над пиком молекулярного иона $C_{60}(CF_3)_{12}^-$ (рис. 3а). Это может быть связано как с низкой растворимостью S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ (и, как следствие с его несмешиваемостью с матрицей DCTB, что ведет к повышенной фрагментации при лазерной десорбции), так и повышенным сродством к электрону радикала $C_{60}(CF_3)_{11}^{\bullet}$, что частично компенсирует энергию, требуемую для отрыва группы CF_3, как это характерно для высших трифторметилфуллернов $C_{70}(CF_3)_{2n}$, $2n$ = 12–20 [34–39].

Гидрирование S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ по механизму переноса атома водорода. Гидрирование S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ в реакции с 9,10-ДГА, протекающей по механизму переноса атома водорода, проводили аналогично работе [29], нагревая их смесь (100-кратный мольный избыток 9,10-ДГА) в трех температурных интервалах: 150–160 (50 мин), 250–280 (50 мин) и 330–360 (50 мин и 22 ч)°C. Согласно данным масс-спектрометрии МАЛДИ (рис. 4), нагревание в нижнем температурном интервале не приводит к образованию продуктов гидрирования, но сопровождается частичным переалкилированием с образованием трифторметилфуллеренов с 14 группами CF_3. При температуре выше 250°C реакционная смесь превращается в ярко-желтый прозрачный расплав, что свидетельствует о полном растворении S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$. В масс-спектре продуктов реакции при 250–280°C обнаружены ионы, соответствующие соединениям состава $C_{60}(CF_3)_nH_m$, n = 10–18 и m = = 2–8, а общее число аддендов $n+m$ достигает 20–22. Превалирующими компонентами являются $C_{60}(CF_3)_{12}$ и $C_{60}(CF_3)_{12}H_6$. Нагревание до 330–360°C в течение 50 мин приводит к увеличению степени гидрирования до 14–18 атомов водорода. Более длительное нагревание (22 ч) ведет к увеличению степени гидрирования до 18–22 атомов водорода, но сопровождается отрывом до четырех групп CF_3, приводя к соединениям состава $C_{60}(CF_3)_nH_m$, n = 8–12 и m = 18–22, а суммарное число аддендов $n + m$ достигает 30–32 групп.

На схеме 1 представлен итоговый процесс гидрирования $C_{60}(CF_3)_{12}$ с использованием 9,10-ДГА. Гидрирование S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ начинается при температурах выше 250°C, причем максимальная степень гидрирования возрастает от 8 до 22 атомов водорода при повышении температуры до 360°C. Одновременно при повышении температуры от 250 до 360°C увеличивается общее число аддендов от 20 до 32 групп. Реакция осложняется переалкилированием, приводящим к перераспределению групп CF_3, в том числе образуются трифторметилфуллерены с 18 группами CF_3. Увеличение времени синтеза с 50 мин до 22 ч хотя и сопровождается ростом степени гидрирования, однако сопровождается отрывом до четырех групп CF_3. В отличие от исходного S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$, полученный продукт растворим в смесях толуол/гексан, однако его хроматографический анализ показал сложную смесь продуктов. Таким образом, реакция протекает неселективно, а максимальная степень гидрирования S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ достигает 18.

Гидрирование S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ в расплаве 9,10-дигидроантрацена требует повышенных темпера-

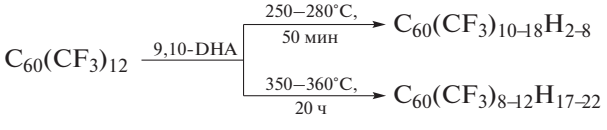

Схема 1. Гидрирование S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ в расплаве 9,10-дигидроантрацена.

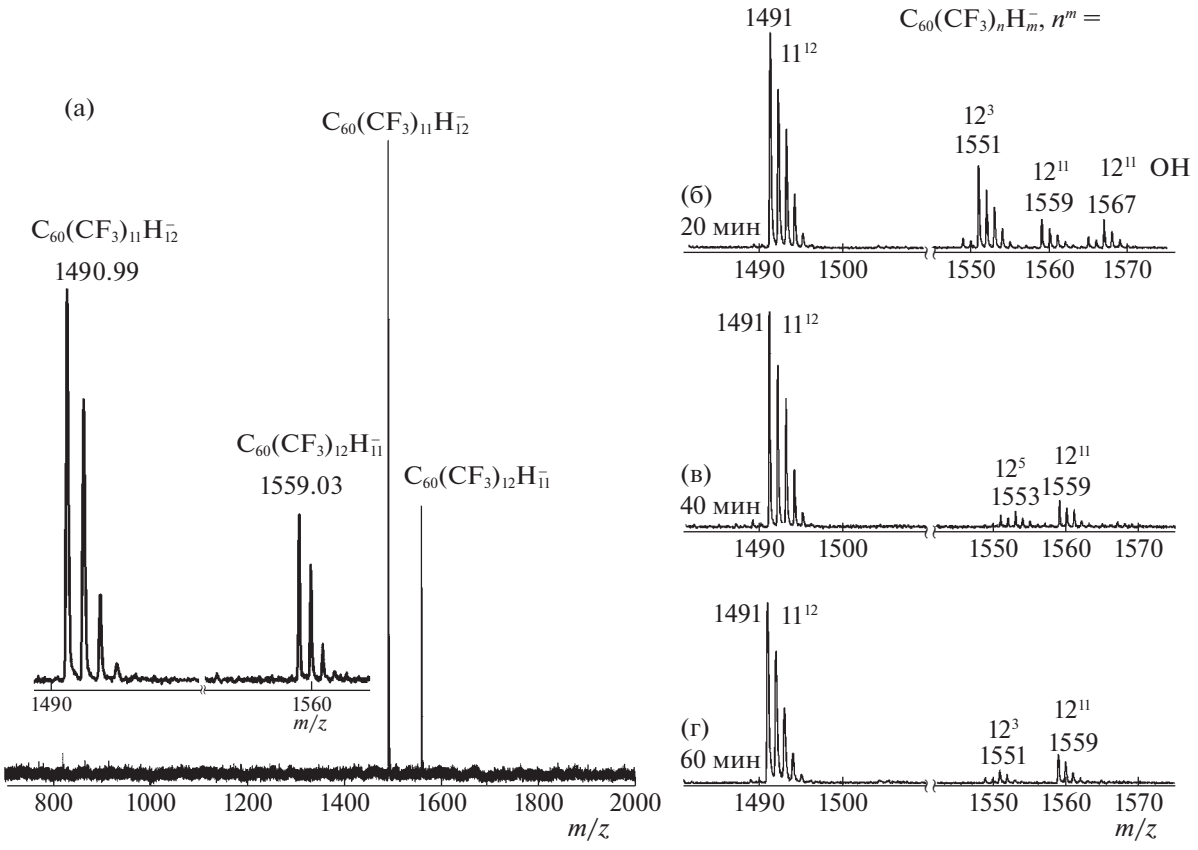

Рис. 5. Масс-спектр МАЛДИ продуктов нуклеофильного гидрирования S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ (а). На вставках (б–г) увеличенные масс-спектры продуктов реакции спустя 20, 40 и 60 мин после начала реакции.

тур (от 250°C и выше) и сопровождается частичной потерей групп CF_3, а также процессами переалкилирования с образованием высших трифторметилфуллеренов. Отметим, что в случае хлорирования S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ в $SbCl_5$, протекающего в схожем температурном диапазоне 270–280°C, подобных процессов не было зафиксировано [7], хотя последовательное хлорирование предположительно также протекает по механизму радикального присоединения.

Нуклеофильное гидрирование S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$. Для минимизации деструкции S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ в ходе его гидрирования мы апробировали второй подход, заключающийся в реакции между фуллереновым субстратом и $NaBH_4$ (схема 2). Фуллерены, являясь полиненасыщенными электроноакцепторными полиенами, вступают в реакцию нуклеофильного присоединения. Например, дигидрид и тетрагидриды фуллерена C_{60} образуются при его обработке $NaBH_4$ в растворе смеси толуола с этанолом при аккуратном нагревании до 60°C [33]. Близость первого потенциала восстановления C_{60} (–1.1 В отн. $Fc^{+/0}$) [11] и потенциала окисления $NaBH_4$ (оценивается около –1.0 В отн $Fc^{+/0}$) [40] свидетельствует, что фуллерен способен окислять анион BH_4^-, поэтому механизм реакции может быть осложнен стадией электронного переноса. В нашем исследовании мы предполагаем, что формально реакция протекает как присоединение к фуллереновому субстрату гидрид-аниона H^- с образованием карбанионного интермедиата, который далее протонируется до электроней-

$$C_{60}(CF_3)_{12} \xrightarrow[\text{толуол/EtOH, 60°C}]{NaBH_4} C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$$

$$C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n} \xrightarrow{[H^-]} C_{60}(CF_3)_{12}H^-_{2n+1} \xrightarrow{[H^+]} C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n+2}$$
$$n = 0–5$$

Схема 2. Нуклеофильное гидрирование S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$.

трального гидрида (донором протона выступает этанол).

Добавление раствора $NaBH_4$ в этаноле к суспензии S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ в толуоле при 40–60°C приводит к газовыделению и, изначально мутный желтый раствор становится прозрачным раствором лимонно-желтого цвета. Масс-спектрометрический анализ проб, отбираемых из реакционной смеси спустя 20, 40 и 60 мин после начала реакции, свидетельствует об образовании гидридов S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ (рис. 5). Масс-спектры содержат фрагментные ионы $C_{60}(CF_3)_{12}H^-_{2n-1}$ и $C_{60}(CF_3)_{11}H^-_{2n}$, которые мы приписываем продуктам гидрирования $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n}$, где $2n = 2$, 4, 6 и 12. С течением времени наблюдается увеличение степени гидрирования трифторметилфуллерена, спустя час после начала реакции главным продуктом становится $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$.

Примечательно, что в отличие от нефункционализированного C_{60} [33], гидрирование S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ не останавливается на образовании продукта присоединения 2, 4 или 6 атомов водорода, а идет вплоть до присоединения 12 атомов. Похожее поведение было обнаружено при нуклеофильном гидрировании фуллерена C_{70} с использованием Zn/Cu-пары в присутствии воды, которое приводит к образованию $C_{70}H_8$ и $C_{70}H_{10}$ с околоэкваториальным расположением атомов водорода [41, 42]. Причину такого поведения S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ мы связываем с особенностью его строения: гидрированию подвергаются 6 эквивалентных практически изолированных друг от друга околоэкваториальных двойных связей, насыщение которых слабо изменяет электроноакцепторные свойства молекулы. Действительно, согласно данным квантово-химических расчетов (см. далее), энергия уровня НВМО с насыщением каждой околоэкваториальной двойной связи повышается на 0.02–0.1 эВ вплоть до образования $C_{60}(CF_3)_{12}H_{10}$, а для *орто*-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ уровень НВМО возрастает уже на 0.22 эВ.

Напротив, для менее симметричных трифторметилфуллеренов C_s-$C_{70}(CF_3)_8$ и C_1-$C_{70}(CF_3)_{10}$ нуклеофильное гидрирование Zn/Cu-парой в присутствии воды завершается после присоединения двух или четырех атомов водорода, соответственно [13]. Дополнительной иллюстрацией к этому является поведение $C_{60}(CF_3)_{10}$, который был обнаружен как минорная примесь в одном из синтезированных препаратов S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ (см. рис. *S*4–*S*6 в электронном приложении). Его гидрирование под действием $NaBH_4$ завершается образованием ди- и тетрагидрида $C_{60}(CF_3)_{10}H_2$ и $C_{60}(CF_3)_{10}H_4$, тогда как S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ превращается в $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$.

Полезно сравнить поведение S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ и продукта его гидрирования $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ при регистрации масс-спектров МАЛДИ. В обоих случаях превалируют фрагментные отрицательные ионы. При этом в случае $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ они образованы отрывом либо одной группы CF_3, либо атома водорода. Этому обстоятельству можно дать ряд объяснений. Во-первых, вполне вероятно, имеет место плохая смешиваемость фаз аналита и матрицы при пробоподготовке, как и в случае исходного S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$. Во-вторых, нейтральная частица, соответствующая отрыву одного адденда от молекулы $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$, может обладать относительно высоким сродством к электрону. В пользу последнего объяснения свидетельствует тот факт, что для масс-спектров МАЛДИ производных фуллеренов с атомами водорода на сфере характерно формирование отрицательных ионов за счет депротонирования [13]. Другой особенностью масс-спектра МАЛДИ гидрида $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ является отсутствие фрагментных ионов, образованных отрывом двух или более атомов водорода, хотя это типично для гидридов производных фуллеренов и наблюдается также для смешанных $C_{70}(CF_3)_8H_2$, $C_{70}(CF_3)_{10}H_2$, $C_{70}(CF_3)_{10}H_4$ [13]. Кроме того, в отличие от масс-спектра S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$, в масс-спектре $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ полностью отсутствуют пики, отвечающие как молекулярному иону, так и его распаду в бесполевой области (метастабильный пик). Таким образом, фрагментационные процессы молекулярных ионов завершаются до их попадания в масс-анализатор [34].

Аналогично исходному трифторметилфуллерену S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$, продукт его гидрирования $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ оказался нерастворимым в органических растворителях. Поэтому пока нам не удалось провести его полную идентификацию спектральными методами. Однако, установив состав продукта гидрирования S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ и, учитывая селективность образования $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$, мы поставили задачу оценить расчетными методами, является ли изомер с околоэкваториальным расположением атомов водорода наиболее вероятным продуктом такого состава или есть другие, близкие по относительной энергии и кинетически достижимые изомеры.

Кинетический анализ продуктов нуклеофильного гидрирования S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$. Наиболее ранние подходы к теоретическому анализу региохимии полиприсоединения к фуллеренам основаны на использовании экспериментально обнаруженных закономерностей функционализации фуллеренов (например, активность определенных типов C–C-связей, активация соседних позиций, учет предпочтительных мотивов последовательного присоединения, формирование ароматических подструктур) [43–46]. Это позволяет значи-

тельно снизить число рассматриваемых структур, но не свободно от эмпирических предположений, что ограничивает предсказательную способность. Однако использование этого подхода оказалось продуктивно для структурной идентификации производных фуллеренов при наличии спектральных данных (чаще всего комбинация данных масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР), накладывающих ограничения на молекулярную симметрию, а также тип и число функциональных групп. Использование данного подхода позволило предсказать ряд возможных мотивов расположения аддендов на фуллереновой сфере, которые позже нашли экспериментальное подтверждение. Так, состав и строение наиболее стабильного гидрида C_{3v}-$C_{60}H_{18}$ были предсказаны исходя из теоретических предпосылок [47], а позже этот гидрид [30] и изоструктурный ему фторид C_{3v}-$C_{60}F_{18}$ [48] были синтезированы и охарактеризованы. Аналогично было предсказано околоэкваториальное расположение 20 аддендов в гидридах D_{5d}-$C_{60}H_{20}$ [43, 45] и D_2-$C_{76}H_{20}$ [49], а позже были экспериментально зафиксированы родственные им фторфуллерены D_{5d}-$C_{60}F_{20}$ [50–52] и D_2-$C_{76}F_{20}$ [53].

Более формальный подход к прогнозированию продуктов полиприсоединения к фуллеренам основан на рассмотрении этого процесса как последовательности однотипных элементарных актов присоединения. В силу ненасыщенности и пирамидализации атомов углерода в фуллеренах эти элементарные реакции существенно экзотермичны. При этом обычно пренебрегают процессами изомеризации, что часто обосновано необратимостью присоединения адденда в условиях реакции. Такой подход позволяет использовать энергетические корреляции для описания кинетического поведения, что значительно упрощает задачу предсказания композиционного и изомерного состава продуктов. В частности, оказывается эффективным использование принципа Белла–Эванса–Поляни (БЭП) о линейной корреляции между энергией активации (и, следовательно, скорости реакции) и энтальпией для рассматриваемого семейства однотипных элементарных реакций присоединения. В этом случае на каждой стадии последовательного присоединения к набору изомеров-предшественников, например состава $C_{60}X_n$, следует ожидать наибольшей скорости образования сравнительно небольшого числа наиболее термодинамически выгодных аддуктов $C_{60}X_{n+1}$, которые имеет смысл рассматривать в качестве предшественников для следующего поколения аддуктов $C_{60}X_{n+2}$. Выбирая адекватный энергетический зазор относительной энергии образования изомеров на каждой из стадии присоединения можно значительно сократить число структур, необходимых для теоретического рассмотрения на каждом последующем этапе.

В этом подходе используют итеративную процедуру последовательного присоединения: (1) к стартовому набору изомеров, например, $C_{60}X_n$ (на первом этапе к исходному фуллерену) присоединяют одну группу X по всем доступным неэквивалентным позициям (sp^2-гибридным атомам углерода), (2) для всех неэквивалентных изомеров $C_{60}X_{n+1}$ находят энергию образования на выбранном уровне теории, (3) выбирают набор энергетически наиболее предпочтительных изомеров $C_{60}X_{n+1}$, чья относительная энергия образования лежит в заданном интервале (обычно 60–100 кДж/моль относительно лучшего по энергии изомера) и (4) полученный набор изомеров $C_{60}X_{n+1}$ используют как стартовый набор для этапа (1). Данный цикл повторяют от начального набора структур и доходят до заданного числа аддендов. На примере последовательного трифторметилирования и фторирования C_{60} и C_{70} [24, 54, 55] было показано, что такой подход позволяет при сохранении качества предсказательной способности на многие порядки снизить число изомеров, которые необходимо учитывать при построении схемы последовательного присоединения. Для снижения числа возможных изомеров, помимо энергетического критерия, возможно использование дополнительных ограничений, таких как требование сохранения определенных структурных фрагментов на фуллереновом остове (например, ароматических фрагментов), ограничение на близость расположения при присоединении объемных аддендов, присоединение групп по заданному мотиву или в заданной окрестности от уже присоединенной группы.

Этот подход был успешно апробирован для анализа закономерностей последовательного трифторметилирования $C_{60}(CF_3)_{2n}$ и $C_{70}(CF_3)_{2m}$, $2n = 2–18$ и $2m = 2–22$ [24, 56–58], изомеров высших фуллеренов C_{84} [59–62]. Отметим также, что такое существенное снижение числа возможных изомеров позволяет вести направленный поиск наиболее вероятных продуктов, в частности, так был теоретически предсказан C_{3v}-$C_{60}(CF_3)_{18}$ [63], который позже был экспериментально обнаружен и охарактеризован [64], а также ряда других трифторметилфуллеренов [38, 65]. Применение этого подхода может быть расширено и на другие реакции, включающие серии последовательных однотипных элементарных стадий. Например, с использованием этого подхода были объяснены закономерности региохимии процессов замещения атомов хлора на фтор в реакции $C_{60}Cl_6$ с AgF [66], восстановительного гидрирования C_s-$C_{70}(CF_3)_8$ и C_1-$C_{70}(CF_3)_{10}$, *цис*-2-$C_{60}(CF_2)_2$ [11–13],

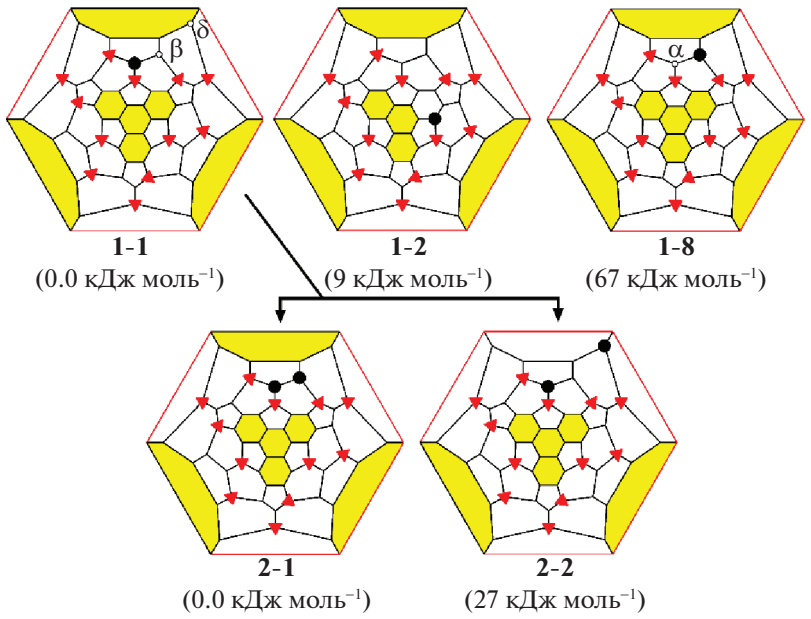

Рис. 6. Ранние стадии нуклеофильного гидрирования: изомеры $C_{60}(CF_3)_{12}H^-$ и $C_{60}(CF_3)_{12}H_2$ (α-, β- и δ-позиции указывают на локализацию избыточного отрицательного заряда, бензолоподобные фрагменты отмечены цветом, позиции атомов водорода и групп CF3 показаны кружками и треугольниками, соответственно).

нуклеофильного циклопропанирования C_s- и C_2-$C_{70}(CF_3)_8$ [67, 68].

Этот широко и успешно апробированный подход на разных типах полипроизводных фуллеренов, в том числе и смешанного типа, мы использовали для описания гидрирования S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ в реакции с $NaBH_4$. Хотя механизм реакции между активированными сопряженными алкенами и $NaBH_4$ детально не изучен, мы предполагаем, что реакция протекает аналогично восстановлению кетонов борогидридом натрия [16, 69]. Гидрирование двойной связи включает две стадии: присоединение гидрид-аниона к фуллереновому субстрату $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n}$, $2n = 0–10$, с образованием анионного интермедиата $C_{60}(CF_3)_{12}H^-_{2n+1}$, после чего следует стадия его протонирования с образованием гидрида $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n+2}$. Так как реакция протекает в мягких условиях, миграцию присоединенных групп CF_3 и атомов водорода мы исключаем.

Первоначально были рассчитаны энергии равновесных молекулярных геометрий всех возможных изомерных карбанионных интермедиатов $C_{60}(CF_3)_{12}H^-$ (8 структур) и нейтральных дигидридов $C_{60}(CF_3)_{12}H_2$ (62 структуры). Далее использовали следующую итеративную процедуру последовательного гидрирования $C_{60}(CF_3)_{12}H_n$, $n = 2–14$: (*i*) для каждого изомера из набора изомерных структур-предшественников $C_{60}(CF_3)_{12}H_n$ (полученных на предыдущей стадии итерации) экзоэдрально присоединяли атом водорода по всем неэквивалентным sp^2-C атомам фуллеренового каркаса; (*ii*) для полученного таким образом структур $C_{60}(CF_3)_{12}H_{n+1}$ (моноанионов, если $n + 1$ нечетно, и нейтральных соединений, для четного числа $n + 1$) рассчитывали энергии равновесных молекулярных геометрий; (*iii*) пользуясь энергетическим критерием отбирали лучшие по относительной энергии образования изомеры (до 60–100 кДж моль$^{-1}$) и полученный набор структур использовали в качестве структур-предшественников для следующей итерации, возвращаясь на этап (*i*). Этот подход существенно снизил число анализируемых структур (максимальное число структур, требующих рассмотрения, было в случае $C_{60}(CF_3)_{12}H_8$, около 95 тыс. структур). Детали расчета и списки найденных энергетически наиболее выгодных структур $C_{60}(CF_3)_{12}H^-_{2n+1}$ и $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n+2}$, $2n = 0–12$, приведены в электронном приложении к статье.

Рассмотрим ранние стадии гидрирования S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ (см. рис. 6 и Таблица *S*2 в электронном приложении). Наиболее энергетически выгодным изомером $C_{60}(CF_3)_{12}H^-$ (**1–1**) является продукт присоединения гидрид-аниона в α-позицию околоэкваториальной двойной связи (по соседству с двумя группами CF_3). Избыточный отрицательный заряд в этом изомере сосредоточен в β-позиции (*орто*-положение к присоединенному атому водорода) и стабилизирован сопряжением

с трифениленовым фрагментом. Следующий по величине отрицательный заряд находится в δ-позиции на одном из атомов углерода трифениленового фрагмента.

Следующая группа изомеров $C_{60}(CF_3)_{12}H^-$ (от **1–2** до **1–7**) лежит выше по энергии образования на 9–45 кДж моль$^{-1}$. В этой группе изомеров водород присоединен к одному из трифениленовых фрагментов, что снижает ароматическую стабилизацию структуры. Замыкает этот ряд изомер $C_{60}(CF_3)_{12}H^-$ (**1–8**) с относительной энергией 67 кДж моль$^{-1}$, в котором происходит гидрирование околоэкваториальной двойной связи в β-позицию. Этот изомер значительно дестабилизирован поскольку карбанионный центр оказывается локализован в α-позиции и исключен из π-сопряжения.

Среди изомерных дигидридов $C_{60}(CF_3)_{12}H_2$ наиболее энергетически стабильным оказывается продукт **2–1**, в котором одна околоэкваториальная связь насыщена и сохранены оба трифениленовых фрагмента (рис. 6, см. Таблица *S*3 в электронном приложении). Более того, образование этого изомера при протонировании лучшего по энергии карбаниона $C_{60}(CF_3)_{12}H^-$ **1–1** диктуется локализацией в β-позиции избыточного отрицательного заряда. Следующие по энергии изомеры $C_{60}(CF_3)_{12}H_2$ (от **2–2** до **2–5**) лежат значительно выше по энергии (27–50 кДж моль$^{-1}$), в этих случаях один из трифениленовых фрагментов оказывается восстановленным до фенантренового фрагмента.

Аналогичный анализ был проведен для последующих стадий гидрирования с образованием анионных интермедиатов $C_{60}(CF_3)_{12}H^-_{2n+1}$ и нейтральных гидридов $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n+2}$, где $2n = 2–12$ (Таблицы *S*4–*S*15). Во всех случаях наиболее энергетически выгодный изомер является продуктом гидрирования околоэкваториальной двойной связи при сохранении обоих трифениленовых фрагментов. Примечательно, что гидрированию последовательно подвергаются α- и β-позиции околоэкваториальной двойной связи, ближайшей к уже восстановленной. В результате при гидрировании обеспечивается последовательный обход экваториальной области молекулы (рис 7а). С одной стороны, такое последовательное присоединение типично для малых аддендов (водорода, фтора), которые формируют компактные группы на фуллереновом остове, оставляя ароматические домены [1–4]. С другой стороны, это типично для нуклеофильного гидрирования фуллеренов, проходящего через образование анионных интермедиатов, в которых карбанионные центры оказываются удалены от предыдущего места гидрирования [2, 41, 70]. Группа изомерных гидридов с околоэкваториальным расположением атомов водорода лежит в диапазоне относительных энергий 0–13 кДж моль$^{-1}$ для каждого из составов $C_{60}(CF_3)_{12}H^-_{2n+1}$ и $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n+2}$, где $2n = 2–10$. В свою очередь, другая группа изомерных гидридов, в которых гидрированию подвергается трифениленовый фрагмент, оказываются выше по энергии на 23–75 кДж моль$^{-1}$. Лишь в том случае, когда все околоэкваториальные двойные связи оказываются насыщенными, т.е. после образования *орто*-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$, энергетически предпочтительными изомерами становятся продукты гидрирования трифениленовых фрагментов в 1,4-позиции с формированием фенантреновых фрагментов (табл. *S*14 и *S*15).

Предполагая, что стадия присоединения гидрид-аниона является скорость определяющей, мы провели анализ изменения энтальпии этой реакции в последовательной серии однотипных реакций $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n} + H^-$, где $2n = = 0–12$ (рис. 7б, строение соответствующих $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n}$ структур приведено на рис. 7а). Видно, что в ряду $C_{60}(CF_3)_{2n}$, $2n = 2–10$, энтальпия реакции слабо повышается на 0–7 кДж моль$^{-1}$. Однако для *орто*-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ энтальпия присоединения гидрид-аниона резко возрастает на 49 кДж моль$^{-1}$. Используя принцип БЭП о линейной корреляции между энергией активации и энтальпией реакции для семейства однотипных экзотермичных реакций, можно заключить, что нуклеофильное гидрирование в ряду $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n}$, где $2n = 0–10$, будет происходить с близкой скоростью, однако при образовании *орто*-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ реакция будет замедляться.

К этому же выводу приводит и анализ изменения энергии НВМО для лучших по энергии изомеров $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n}$, где $2n = 0–10$ (рис 7в). В этом ряду соединений уровень энергии НВМО постепенно возрастает с шагом 0.02–0.10 эВ. Однако для *орто*-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ энергия НВМО возрастает сразу на 0.22 эВ. Резкое снижение электроноакцепторности при образовании *орто*-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ по сравнению с предшественниками $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n}$, где $2n = 0–10$ является одной из причин замедления дальнейшего нуклеофильного гидрирования и накопления *орто*-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$.

Таким образом, опираясь на термодинамические и кинетические критерии, можно заключить, что нуклеофильное гидрирование S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ должно протекать селективно по шести околоэкваториальным двойным связям с образованием единственного продукта *орто*-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$, что согласуется с экспериментальными данными.

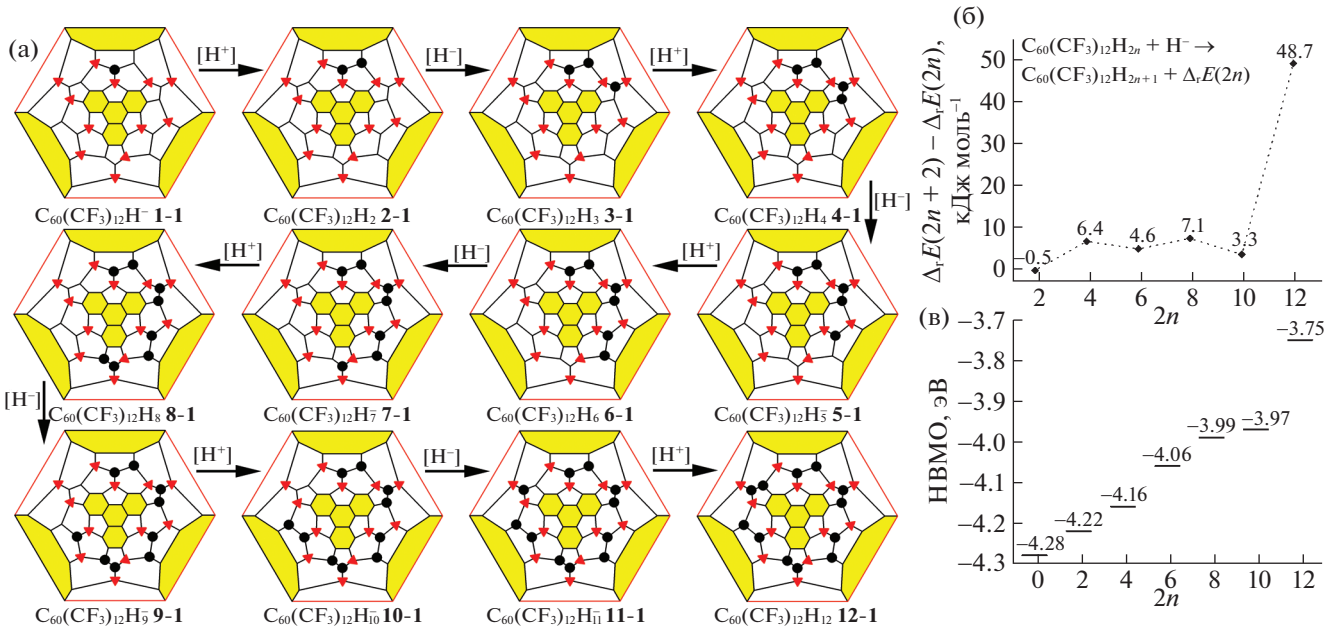

Рис. 7. Предполагаемый путь нуклеофильного гидрирования S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ (а) (показаны диаграммы Шлегеля для наиболее энергетически выгодных изомеров, треугольниками обозначены позиции групп CF_3, кружками – позиции атомов водорода; бензолоподобные фрагменты отмечены цветом). Разница между энтальпиями реакций присоединения H^- к смежным соединениям $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n+2}$ и $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n}$, n = 0–6 (б) (см. схему слева, данные ТФП PBE/tz2p). Энергии уровня НВМО для лучших по энергии изомеров $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n}$, n = 0–6 (структуры S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$, **2–1**, **4–1**, **6–1**, **8–1**, **10–1** и **12–1**, данные ТФП PBE/tz2p) (в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой работе мы сообщаем первые результаты исследования гидрирования S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$. Само исследование было вдохновлено догадкой о возможности провести региоселективное гидрирование этого трифторметилфуллерена по околоэкваториальным двойным связям с образованием смешанного гидротрифторметилфуллерена *орто*-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$, уникального по своей структуре продукта присоединения 24 аддендов в виде околоэкваториального пояса. Квантово-химическое моделирование подтвердило такую возможность, причем энергия диссоциации связи C–H в этом соединении оказывается на 20 кДж моль$^{-1}$ выше, чем в известных гидридах фуллеренов $C_{60}H_{18}$ и $C_{60}H_{36}$. Для проверки этой гипотезы было проведено гидрирование S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ в реакции переноса водорода взаимодействием с 9,10-дигидроантраценом при повышенных температурах, а также в реакции восстановительного гидрирования с $NaBH_4$ при слабом нагревании. В первом случае наблюдается частичная деградация трифторметилфуллерена и не достигается композиционная селективность гидрирования. Зато нуклеофильное гидрирование действительно позволило селективно получить продукт, чей состав был доказан масс-спектрометрией МАЛДИ как $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$. Детальный теоретический анализ последовательного гидрирования показал, что все наиболее энергетически предпочтительные интермедиаты ведут к образованию *орто*-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$. Анализ изменения энтальпии реакции присоединения гидрид-аниона, а также анализ динамики энергии уровня НВМО свидетельствуют, что *орто*-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ является терминальным продуктом нуклеофильного гидрирования S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$.

Само соединение *орто*-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$, образованное углеродной наносферой, которая упорядоченно функционализирована 12 электроноакцепторными группами CF_3 и 12 атомами водорода, и при этом сохраняет трифениленовые фрагменты на полюсах молекулы (обеспечивающие супрамолекулярное упорядочение в кристаллическом материале), представляет интерес как компонент гибридных материалов хранения водорода и электрокатализаторов восстановления молекулярного кислорода.

В будущих работах мы планируем получить *орто*-S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ в препаративных количествах, провести его надежную спектральную и структурную характеризацию, а также исследовать функциональные свойства материалов на его основе.

Авторы благодарны Н.М. Белову за регистрацию спектров ЯМР. Н.А.Р. благодарит за финансовую поддержку Российский научный фонд (грант № 22-73-10042). Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного в рамках федерального проекта “Развитие инфраструктуры для научных исследований и подготовки кадров” национального проекта “Наука и университеты”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П.* // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 4. С. 353.
2. *Nossal J., Saini R.K., Alemany L.B. et al.* // Eur. J. Org. Chem. 2001. P. 4167.
3. *Taylor R.* // J. Fluorine Chem. 2004. V. 125. P. 359.
4. *Горюнков А.А., Овчинникова Н.С., Трушков И.В. и др.* // Успехи химии. 2007. Т. 76. С. 323.
5. *Troyanov S.I., Kemnitz E.* // Curr. Org. Chem. 2012. V. 16. P. 1060.
6. *Troyanov S.I., Dimitrov A., Kemnitz E.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. P. 1971.
7. *Troyanov S.I., Kemnitz E.* // Mendeleev Commun. 2008. V. 18. P. 27.
8. *Berseth P.A., Harter A.G., Zidan R. et al.* // Nano Lett. 2009. V. 9. № 4. P. 1501.
9. *Scheicher R.H., Li S., Araujo C.M. et al.* // Nanotechnology. 2011. V. 22. № 33. P. 335401.
10. *Броцман В.А., Луконина Н.С., Горюнков А.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2023. Т. 72. № 1. С. 20.
11. *Rybalchenko A.V., Magdesieva T.V., Brotsman V.A. et al.* // Electrochim. Acta. 2015. V. 174. P. 143.
12. *Bogdanov V.P., Semivrazhskaya O.O., Belov N.M. et al.* // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. P. 15485.
13. *Brotsman V.A., Bogdanov V.P., Rybalchenko A.V. et al.* // Chem. Asian J. 2016. V. 11. № 13. P. 1945.
14. *Powell W.H., Cozzi F., Moss G.P. et al.* // Pure Appl. Chem. 2002. V. 74. P. 629.
15. *Duan Y.Y., Shi L., Sun L.Q. et al.* // Int. J. Thermophys. 2000. V. 21 (2). P. 393.
16. *Banfi L., Narisano E., Riva R. et al.* // Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2014. P. 1.
17. *Rackers J.A., Wang Z., Lu C. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2018. V. 14. № 10. P. 5273.
18. *Granovsky A.A. Firefly* v. 8.2.0 (Formerly PC GAMESS). 2016. http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html
19. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347.
20. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
21. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
22. *Adamo C., Barone V.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 13. P. 6158.
23. *Weigend F., Ahlrichs R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297.
24. *Ignat'eva D.V., Goryunkov A.A., Ioffe I.N. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. P. 13009.
25. *Romanova N.A., Papina T.S., Luk'yanova V.A. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2013. V. 66. P. 59.
26. *Tebbe F.N., Harlow R.L., Chase D.B. et al.* // Science. 1992. V. 256. P. 822.
27. *Pimenova S.M., Melkhanova S.V., Kolesov V.P. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 2127.
28. *Papina T., Luk'yanova V., Troyanov S. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2007. V. 81. P. 159.
29. *Rüchardt C., Gerst M., Ebenhoch J. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1993. V. 32. P. 584.
30. *Darwish A.D., Avent A.G., Taylor R. et al.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1996. P. 2051.
31. *Gakh A.A., Romanovich A.Y., Bax A.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 26. P. 7902.
32. *Rüchardt C., Gerst M., Nölke M.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992. V. 31. № 11. P. 1523.
33. *Wang G.-W., Li Y.-J., Li F.-B. et al.* // Lett. Org. Chem. 2005. V. 2. P. 595.
34. *Markov V.Y., Borschevsky A.Y., Sidorov L.N.* // Int. J. Mass Spectrom. 2012. V. 325–327. P. 100.
35. *Khatymov R.V., Markov V.Y., Tuktarov R.F. et al.* // Ibid. 2008. V. 272. P. 119.
36. *Khatymov R.V., Tuktarov R.F., Markov V.Y. et al.* // JETP Letters. 2013. V. 96. P. 659.
37. *Romanova N.A., Tamm N.B., Markov V.Y. et al.* // Mendeleev Commun. 2012. V.22. P. 297.
38. *Kosaya M.P., Yankova T.S., Rybalchenko A.V. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2021. V. 125. P. 7876.
39. *Lavrent'eva O.N., Romanova N.A.* // Abstracts of Invited Lectures & Contributed Papers. St. Petersburg, Russia, 2015. P. 77.
40. *Çelikkan H., Şahin M., Aksu M.L. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2007. V. 32. № 5. P. 588.
41. *Spielmann H.P., Wang G.-W., Meier M.S. et al.* // J. Org. Chem. 1998. V. 63. P. 9865.
42. *Spielmann H.P., Weedon B.R., Meier M.S.* // Ibid. 2000. V. 65. P. 2755.
43. *Clare B.W., Kepert D.L.* // J. Mol. Struct. Theochem. 1994. V. 315. P. 71.
44. *Clare B.W., Kepert D.L.* // Ibid. 2003. V. 621. P. 211.
45. *Clare B.W., Kepert D.L.* // Ibid. 2003. V. 622. P. 185.
46. *Kepert D.L., Clare B.W.* // Coord. Chem. Rev. 1996. V. 155. P. 1.
47. *Clare B.W., Kepert D.L.* // J. Mol. Struct. Theochem. 1994. V. 303. P. 1.
48. *Boltalina O.V., Markov V.Y., Taylor R. et al.* // Chem. Commun. 1996. V. 22. P. 2549.
49. *Clare B.W., Kepert D.L.* // J. Mol. Struct. 2001. V. 536. P. 99.
50. *Boltalina O.V., Markov V.Y., Troshin P.A., et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. № 4. P. 787.
51. *Popov A.A., Goryunkov A.A., Goldt I.V. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 11449.
52. *Shustova N.B., Mazej Z., Chen Y.-S. et al.* // Angew. Chem. Int. J. 2010. V. 49. P. 812.
53. *Boltalina O.V., Goryunkov A.A., Markov V.Y. et al.* // Int. J. Mass Spectrom. 2003. V. 228. P. 807.
54. *Lier G.V., Cases M., Ewels C.P. et al.* // J. Org. Chem. 2005. V. 70. P. 1565.

55. *Ewels C.P., Van Lier G., Geerlings P. et al.* // J. Chem. Inf. Model. 2007. V. 47. № 6. P. 2208.

56. *Dorozhkin E.I., Ignat'eva D.V., Tamm N.B. et al.* // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. P. 3876.

57. *Dorozhkin E.I., Goryunkov A.A., Ioffe I.N. et al.* // Eur. J. Org. Chem. 2007. P. 5082.

58. *Belov N.M., Apenova M.G., Rybalchenko A.V. et al.* // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. P. 1126.

59. *Tamm N.B., Fritz M.A., Romanova N.A. et al.* // ChemistrySelect. 2022. V. 7. № 44. https://doi.org/10.1002/slct.202202214

60. *Tamm N.B., Fritz M.A., Romanova N.A. et al.* // ChemistrySelect. 2022. V. 7. № 19. https://doi.org/10.1002/slct.202200968

61. *Романова Н.А., Фритц М.А., Чанг К. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2014. P. 2657.

62. *Romanova N.A., Fritz M.A., Chang K. et al.* // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 11707.

63. *Troyanov S.I., Goryunkov A.A., Dorozhkin E.I. et al.* // J. Fluor. Chem. 2007. V. 128. P. 545.

64. *Samokhvalova N.A., Khavrel P.A., Markov V.Y. et al.* // Eur. J. Org. Chem. 2009. P. 2935.

65. *Kosaya M.P., Rybalchenko A.V., Lukonina N.S. et al.* // Chem. Asian J. 2018. V. 13. № 15. P. 1920.

66. *Khavrel P.A., Serov M.G., Petukhova G.G. et al.* // J. Fluor. Chem. 2020. P. 109598.

67. *Apenova M.G., Semivrazhskaya O.O., Borkovskaya E.V. et al.* // Chem. Asian J. 2015. V. 10. P. 1370.

68. *Ovchinnikova N.S., Goryunkov A.A., Khavrel P.A. et al.* // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 959.

69. *Wigfield D.C.* // Tetrahedron. 1979. V. 35. № 4. P. 449.

70. *Bergosh R.G., Meier M.S., Laske Cooke J.A. et al.* // J. Org. Chem. 1997. V. 62. P. 7667.