

Дифторметиленфуллерены: синтез, структура и свойства.

Пименова Анна Сергеевна

Студент

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, Россия

E-mail: aspimenova@thermo.chem.msu.ru

Фуллерены, представляющие собой сферические замкнутые углеродные молекулы, одновременно проявляют свойства полиенов и ароматических соединений. Таким образом, они с легкостью вступают в реакции нуклеофильного и радикального присоединения. В результате реакции [2+1]-циклоприсоединения, считающейся одним из наиболее распространенных способов функционализации фуллереновой сферы, получают или метанофуллерены, или гомофуллерены. В общем случае для производных фуллерена C_{60} возможно четыре изомера: [5,6]-открытые и [6,6]-закрытые являются наиболее стабильными и наблюдаются экспериментально [1], [5,6]-закрытые обнаружены только среди продуктов присоединения германенов $[:GeR_2]$ к C_{60} , и, наконец, образование [6,6]-открытых структур никогда ранее не наблюдалось.

В данной работе мы впервые сообщаем о получении дифторметиленфуллеренов. Разработанная нами методика позволяет получать аддукты с присоединением от одной до пяти CF_2 -групп [2]. Среди продуктов реакции выделен в индивидуальном виде и охарактеризован моноаддукт $C_{60}(CF_2)$. Методом ^{19}F - и ^{13}C - ЯМР спектроскопии доказано, что рассматриваемое соединение представляет собой [6,6]-открытый изомер. Этот экспериментальный факт был подтвержден результатами квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности. В УФ-спектре $C_{60}(CF_2)$ не наблюдается полос поглощения в области от 424 до 432 нм [3], характерной для циклопропанового (т.е. закрытого) фрагмента, что является дополнительным свидетельством в пользу открытой структуры дифторметиленфуллерена. Интересной особенностью соединения, согласно проведенным расчетам, является возможность контроля открытия фуллеренового каркаса путем электронного возбуждения или ионизации.

Одним из наиболее эффективных методов функционализации фуллереновой сферы является реакция Бингеля. Поэтому в настоящей работе была изучено взаимодействие полученного моноаддукта $C_{60}(CF_2)$ с диэтилброммалонатом в присутствии основания. Показано, что реакция Бингеля с $C_{60}(CF_2)$ протекает обычным путем и приводит к образованию смеси изомеров моноаддукта $C_{60}(CF_2)C(CO_2Et)_2$. Полученные соединения были выделены методом ВЭЖХ и изучены методом ^{19}F -ЯМР спектроскопии.

Таким образом, образование фуллеропроизводного с [6,6]-открытой структурой является необычным в химии фуллеренов, а уникальное строение данного соединения приводит к возникновению специфических свойств подобных молекул.

[1] B.W. Clare and D.L. Kepert. *J. Mol. Struct. (Theochem)*. **548**, 61 (2001)

[2] A.S. Pimenova, A.A. Kozlov, A.A. Goryunkov, V.Yu. Markov, P.A. Khavrel, S.M. Avdoshenko, I.N. Ioffe, S.G. Sakharov, S.I. Troyanov and L.N. Sidorov. *Chem. Commun.* 374 (2007)

[3] A.B. Smith, R.M. Strongin, L. Brard, G.T. Furst, W.J. Romanov, K.G. Owens, R.J. Goldschmidt, R.C. King, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5492 (1995)