

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

на правах рукописи



Броцман Виктор Андреевич

**Фторсодержащие и двусферные производные фуллеренов:
синтез, строение, физико-химические свойства
и фотовольтаические приложения**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель
д.х.н., в.н.с. Горюнков А.А.

Москва – 2018

Оглавление

Введение	6
2. Обзор литературы	12
2.1. Общие сведения о строении фуллеренов C_{60} и C_{70}	12
2.2. Метанофуллерены и гомофуллерены	13
2.3. Методы получения гидридов фуллеренов	16
2.4. Синтетические стратегии с использованием анионов фуллеренов	19
2.5. Синтез и строение трифторметилпроизводных фуллеренов	23
2.6. Двусферные производные фуллеренов	24
2.7. Применение производных фуллеренов в органической фотовольтаике	29
2.8. Заключение	40
3. Экспериментальная часть	41
3.1. Используемые реагенты и экспериментальное оборудование	41
3.2. Синтез дифторметиленовых производных C_{60} и C_{70}	49
3.3. Синтез и выделение $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ и $C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$	51
3.4. Приготовление Zn/Cu-пары	52
3.5. Общая методика гидрирования дифторметиленовых и трифторметильных производных фуллерена C_{60} и C_{70}	53
3.6. Синтез диалкилированных производных дифторметилена-гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$..	57
3.7. Синтез моноалкилированных производных гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$	60
3.8. Синтез гетеродиалкилированных производных дифторгомофуллерена $C_{60}(CF_2)$	61
3.9. Общая методика синтеза эфиров глицина <i>пара</i> -толуолсульфонатов	62
3.10. Общая методика синтеза двусферных производных фуллеренов C_{60} и C_{70}	64
3.11. Общая методика приготовления опытных фотовольтаических устройств с объемным гетеропереходом	74
3.12. Экспериментальный стенд для исследования фотоэлектрических характеристик ..	76
3.13. Методика измерения вольтамперных характеристик	77
3.14. Методика регистрации спектров фототока	78
4. Обсуждение результатов	79
4.1. Разработка синтетического подхода направленной функционализации дифторметиленовых производных фуллеренов C_{60} и C_{70}	79
4.1.1. Теоретические аспекты	79
4.1.2. Синтез и разделение смесей дифторметиленовых производных фуллеренов C_{60} и C_{70}	80

4.1.3. Синтез и строение $C_{60}(CF_2)H_2$	84
4.1.4. Синтез и строение двух изомеров $C_{70}(CF_2)H_2$	86
4.1.4. Синтез диалкилированных производных гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$	88
4.1.5. Строение диалкилированных производных гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$	91
4.1.6. Синтез монозамещенных производных гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$	97
4.1.8. Строение моноалкилированных производных дифторгомофуллерена $C_{60}(CF_2)$...	99
4.1.7. Синтез гетеродиалкилированных производных дифторгомофуллерена $C_{60}(CF_2)$	101
4.2. Синтез и строение гидридов $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ и $C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$	102
4.3. Двусферные производные фуллеренов C_{60} и C_{70}	109
4.3.1. Синтез и характеристика новых двусферных производных фуллерена C_{60}	110
4.3.2. Синтез и характеристика двусферных производных фуллерена C_{70} и смешанных C_{60}/C_{70} двусферных производных	116
4.4. Исследование физико-химических свойств соединений, перспективных для фотовольтаических приложений	120
4.4.1. Оценка растворимости синтезированных соединений	120
4.4.2. Исследование термической стабильности диалкилированных производных гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$ и двусферных производных фуллеренов C_{60} и C_{70}	122
4.4.3. Особенности электронного строения диалкилированных производных гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$ и двусферных производных фуллеренов C_{60} и C_{70}	123
4.4.3.1. Диалкилированные производные гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$	124
4.4.3.2. Двусферные производные фуллерена C_{60}	127
4.4.3.3. Смешанные C_{60}/C_{70} двусферные производные и двусферные производные фуллерена C_{70}	132
4.5. Исследование синтезированных соединений в качестве компонентов с n-типом проводимости в органических солнечных батареях с объемным гетеропереходом.....	135
4.5.1. Фотовольтаические устройства	135
4.5.2. Солнечные батареи на основе РЗНТ и диалкилированных производных гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$	137
4.5.3. Солнечные батареи на основе РЗНТ и высокорастворимых двусферных производных фуллерена C_{60}	142
4.5.4. Влияние алкильного заместителя в двусферных производных фуллеренов на фотовольтаические характеристики и морфологию солнечных батарей на их основе.	151
5. Заключение.....	155
6. Основные результаты и выводы	156
7. Список литературы.....	158

Список обозначений и сокращений

НВМО – низшая вакантная молекулярная орбиталь

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

МО – молекулярная орбиталь

СФЭ – солнечный фотоэлемент

РЗНТ – поли(3-гексилтиофен-2,5-диил)

rr-РЗНТ – региорегулярный поли(3-гексилтиофен-2,5-диил)

ИТО – indium tin oxide – твердый раствор оксидов индия (III) и олова (IV) (90% вес. In_2O_3 и 10% вес. SnO_2)

PEDOT:PSS – поли(3,4-этилендиокситиофен)/поли(стиролсульфонат)

ВКЭ – внешняя квантовая эффективность

ВАХ – вольтамперная характеристика

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

НМВС – Heteronuclear Multiple-Bond Coherence – гетероядерная когерентность через несколько связей

HSQC – Heteronuclear Single-Bond Quantum Correlation – гетероядерная квантовая корреляция через одну связь

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

МАЛДИ – матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация

ТФП – теория функционала плотности

КССВ – константа спин-спинового взаимодействия

РСА – рентгеноструктурный анализ

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ИЭР – ионизация электрораспылением

[60]PCBM – метиловый эфир фенил- C_{61} -бутановой кислоты

Me – метил, CH_3

Bn – бензил, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

Allyl – аллил, CH_2CHCH_2

PFB – пентафторбензил, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5$

СЕМ – карбоксиэтилметил, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

Ts – тозил, *пара*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$

о-ДХБ – *орто*-дихлорбензол

ТДАЕ – тетракис(диметиламино)этилен

ДМФА – диметилформамид

ТГФ – тетрагидрофуран

Благодарность

Автор глубоко благодарен своему научному руководителю д.х.н. Горюнкову Алексею Анатольевичу за постоянный интерес к работе, плодотворное обсуждение научных результатов, помощь и советы в процессе выполнения диссертационной работы. Автор выражает благодарность к.х.н. Лукониной Наталье Сергеевне за проведение квантово-химических расчетов, а также неоценимую помощь и всестороннюю поддержку при выполнении и оформлении диссертации. Автор признателен проф., д.х.н. Троянову Сергею Игоревичу, благодаря помощи которого было установлено строение ряда новых соединений методом РСА. Автор признателен д.х.н. Маркову Виталию Юрьевичу за кропотливый масс-спектральный анализ, к.х.н. Иоутси Виталию Алексеевичу за регистрацию масс-спектров высокого разрешения для исследуемых соединений, к.х.н. Татьяне Борисовне Шаталовой за проведение термогравиметрического анализа, к.ф.-м.н. Труханову Василию Андреевичу и Зубову Дмитрию Николаевичу за анализ образцов методом атомно-силовой микроскопии, Белову Никите Михайловичу за анализ методом спектроскопии ЯМР, Рыбальченко Алексею Владимировичу за проведение электрохимических исследований. Автор выражает свою признательность д.ф.-м.н. Иоффе Илье Нафтольевичу за полезные консультации и советы. Автор благодарит проф., д.ф.-м.н. Парашука Дмитрия Юрьевича за возможность, советы и помощь при проведении фотофизических исследований. Автор благодарит проф. Эдгарда Кемница и проф. д.х.н. Троянова Сергея Игоревича за возможность проведения исследований в лаборатории Университета имени Гумбольдтов в Берлине (Германия). Автор выражает свою признательность всем сотрудникам лаборатории термохимии за создание благоприятной рабочей атмосферы, а также своим близким за понимание и заботу.

Введение

Актуальность работы. Органическая фотовольтаика – новое, интенсивно развивающееся направление материаловедения, сфокусированное на направленном дизайне, синтезе, исследовании оптоэлектронных свойств и применении малых органических молекул и полимеров, обладающих электрической проводимостью и демонстрирующих фотоэлектрический эффект. Интерес к подобным устройствам обусловлен низкой себестоимостью, пластичностью, малым весом, низкой токсичностью, биodeградируемостью и возможностью использования печатных и рулонных технологий для массового производства. Архитектура фотовольтаических устройств на органической основе предполагает создание планарных или объемных гетеропереходов, состоящих из акцепторных и донорных органических соединений, обладающих электронной и дырочной проводимостью. Совершенствование архитектуры устройств с объемным гетеропереходом и оптимизация физико-химических свойств материалов привели к созданию устройств с КПД более 12%, что делает возможным их коммерческое производство и использование в потребительском секторе [1]. Однако остается ряд нерешенных проблем, среди которых можно выделить низкую эффективность преобразования длинноволновой области солнечного спектра, неоптимальные морфологию и транспортные характеристики объемного гетероперехода, а также недолговечность устройств при их длительной экспозиции на солнечном свете [2]. Одним из возможных путей решения этих проблем является создание новых акцепторных материалов с заданными физико-химическими и электронными свойствами, обеспечивающими улучшенную морфологию и транспортные свойства гетероперехода.

Перспективными объектами для применения в органической электронике в качестве акцепторных материалов являются трифторметил- и дифторметанофуллерены. Показано, что в большинстве случаев перенос электрона в этих соединениях протекает электрохимически обратимо, а их электроноакцепторные свойства определяются мотивом присоединения групп и могут меняться в широком интервале. Большое разнообразие известных трифторметил- и дифторметанофуллеренов позволяет направленно выбирать соединения с необходимыми значениями сродства к электрону и энергией уровней граничных молекулярных орбиталей (МО). Однако необходима дополнительная функционализация этих соединений для оптимизации их физико-химических и электронных свойств, что важно для создания эффективного объемного гетероперехода. Известные методы радикального, нуклеофильного и циклоприсоединения оказываются малоэффективны для региоселективной функционализации дифторметанофуллеренов.

Однако стабильность анионов трифторметил- и дифторметанофуллеренов и локализация избыточного отрицательного заряда на выделенных атомах углерода фуллеренового каркаса свидетельствуют о возможности развития новых региоселективных методов функционализации подобных соединений.

Особый интерес для изготовления светочувствительных слоев в органических электронных устройствах представляют соединения, содержащие две или более связанные фуллереновые сферы. Ковалентное связывание фуллереновых сфер должно способствовать увеличению подвижности носителей заряда, улучшению морфологии объемного гетероперехода и его стабилизации для повышения долговечности фотовольтаических устройств. Основной причиной, препятствующей использованию олигомерных производных фуллеренов в органической фотовольтаике, является их недостаточная растворимость. Однако недавно предложенный метод синтеза производных, в которых фуллереновые сферы соединены пирролизидиновым и циклобутановым фрагментами, позволяет решить эту проблему [3]. Варьирование сложноэфирной цепи в пирролизидиновом фрагменте позволяет плавно регулировать физико-химические свойства соединений, в т.ч. смешиваемость с полимерной фазой донора, что важно для оптимизации морфологии объемного гетероперехода.

Целью работы стали создание новых акцепторных материалов на основе трифторметилфуллеренов, дифторметанофуллеренов и двухсферных производных фуллеренов и тестирование их фотовольтаической активности, а также выявление взаимосвязи между особенностями молекулярного и электронного строения производных фуллеренов и характеристиками солнечных фотоэлементов (СФЭ) на их основе.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие задачи:

1. Разработка методик синтеза анионов дифторметановых и трифторметильных производных фуллеренов и установление закономерностей их электрофильной функционализации. Определение строения и физико-химических свойств ряда впервые синтезированных гидридов и алкилпроизводных фторсодержащих фуллеренов.

2. Синтез, доказательство молекулярного и кристаллического строения, а также определение физико-химических свойств представительного ряда двухсферных производных фуллеренов.

3. Разработка и оптимизация протоколов конструирования фотовольтаических устройств классической архитектуры с объемным гетеропереходом на основе диалкилированных производных $C_{60}(CF_2)$ и поли(3-гексилтиофен-2,5-диила) РЗНТ.

Определение влияния алкильной группы на фотовольтаические характеристики устройства и морфологию гетероперехода.

4. Разработка и оптимизация протоколов конструирования фотовольтаических устройств классической архитектуры с объемным гетеропереходом на основе двусферных производных фуллерена C_{60} и РЗНТ. Оценка подвижности носителей заряда и определение эффекта эфирного заместителя на фотовольтаические характеристики устройства и морфологию гетероперехода.

Научная новизна. В работе впервые получены следующие результаты:

1. Синтезированы, спектрально и структурно охарактеризованы семь новых гидридов дифторметано- и трифторметилфуллеренов: $C_{60}(CF_2)H_2$, $C_{70}(CF_2)H_2$ (2 изомера), $C_{70}(CF_3)_8H_2$, $C_{70}(CF_3)_{10}H_2$ (2 изомера) и $C_{70}(CF_3)_{10}H_4$. Показано, что обработка дигидридов основанием является удобным методом синтеза соответствующих дианионов фторсодержащих фуллеренов. Разработан региоселективный метод алкилирования дифторметанофуллеренов по реакции дианиона $C_{60}(CF_2)^{2-}$ с активными алкилгалогенидами. Синтезированы, спектрально и структурно охарактеризованы 10 новых моно- и диалкилпроизводных $C_{60}(CF_2)$. Показано, что алкилирование $C_{60}(CF_2)$ приводит к увеличению растворимости, а также смещению первых потенциалов восстановления в отрицательную область на величину до 0.25 В.

2. Синтезированы, спектрально и структурно охарактеризованы 13 новых двусферных производных фуллеренов C_{60} и C_{70} . Выявлено влияние углеродного каркаса и алкильных заместителей на их растворимость и электрохимические свойства.

3. Предложен протокол конструирования и измерены фотовольтаические характеристики фотовольтаических ячеек стандартной архитектуры (ITO/PEDOT:PSS/активный слой/Ca/Al на основе производных $C_{60}(CF_2)$ и донорного полимера РЗНТ. Показано, что наличие алкильной группы приводит к значительному улучшению морфологии объемного гетероперехода и фотовольтаических характеристик устройства.

4. Разработан и оптимизирован протокол конструирования устройств на основе *n*-алкильных эфиров двусферных производных фуллерена C_{60} . Установлено существенное влияние второй фуллереновой сферы и эфирного заместителя на морфологию и степень кристалличности объемного гетероперехода, а также на фотовольтаические характеристики устройств. Показано, что электронная подвижность в пленках двусферных производных фуллеренов достигает величин, сравнимых с лучшими фуллереновыми акцепторами.

Положения, выносимые на защиту:

1. Синтез и строение гидридов дифторметановых и трифторметильных производных фуллеренов. Метод генерации дианионов фторпроизводных фуллеренов из соответствующих дигидридов. Синтез и строение алкилированных производных $C_{60}(CF_2)$. Эффект алкильной группы на растворимость и акцепторные свойства производных $C_{60}(CF_2)$.
2. Молекулярное строение двусферных производных фуллеренов C_{60} и C_{70} . Влияние двусферного углеродного каркаса и алкильных заместителей на их растворимость и акцепторные свойства.
3. Влияние алкильных групп на морфологию объемного гетероперехода и фотовольтаические характеристики устройств на основе производных $C_{60}(CF_2)$ и РЗНТ.
4. Влияние двухсферного углеродного каркаса и алкильных групп на морфологию объемного гетероперехода и фотовольтаические характеристики устройств на основе *n*-алкильных эфиров двухсферных производных C_{60} и РЗНТ.

Практическая значимость. Разработанные методы использования анионного пути для региоселективной функционализации сложных акцепторных полипроизводных фуллеренов расширяют синтетические возможности в фуллереновой химии и позволяют получать гидриды фторсодержащих фуллеренов, важные синтетические прекурсоры, а также алкилпроизводные фторсодержащих фуллеренов с улучшенными физико-химическими и электронными свойствами. Варьирование алкильных групп в $C_{60}(CF_2)R_2$, а также ковалентное присоединение второй фуллереновой сферы и подбор алкильного заместителя в двусферных производных фуллеренов позволяют оптимизировать физико-химические и электронные свойства этих молекул для применения в качестве акцепторных материалов в органической фотовольтаике. Полученные экспериментальные данные для представительного ряда фотовольтаических устройств позволили сделать выводы о влиянии строения исследуемых соединений на морфологию объемного гетероперехода и характеристики устройств, что важно для дизайна новых акцепторных материалов и создания эффективных СФЭ.

Степень достоверности. Степень достоверности обеспечивается применением современного оборудования, использованием современных пакетов квантово-химического моделирования, согласием экспериментальных и теоретических результатов, полученных различными методами, хорошо себя зарекомендовавшими в химии фуллереновых систем, а также публикациями в рецензируемых журналах и обсуждением на международных и российских научных конференциях.

Личный вклад автора. В диссертационной работе представлены результаты исследований, выполненных автором в лаборатории термохимии на кафедре физической химии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова. Личный вклад автора заключается в сборе, анализе и систематизации литературных данных по исследуемой научной тематике, планировании, подготовке и проведении экспериментов, разработке методов синтеза целевых соединений, выделении индивидуальных соединений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), регистрации масс-спектров матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) высокого разрешения, обработке полученных спектральных и расчетных данных, в получении монокристаллических образцов для их последующего рентгеноструктурного анализа (РСА), а также в конструировании СФЭ с объемным гетеропереходом на основе синтезированных соединений и измерении их характеристик. РСА с использованием синхротронного излучения проведен проф., д.х.н. С.И. Трояновым. Квантово-химические расчеты проведены к.х.н. Н.С. Лукониной, д.ф.-м.н. И.Н. Иоффе и д.х.н. А.А. Горюнковым. Регистрация масс-спектров МАЛДИ выполнена д.х.н. В.Ю. Марковым. Термогравиметрический анализ синтезированных соединений проведен к.х.н. Т.Б. Шаталовой. Электрохимическое исследование проведено А.В. Рыбальченко. Регистрация спектров ЯМР осуществлена Н.М. Беловым. Регистрация масс-спектров ионизации электрораспылением (ИЭР) проведена к.х.н. В.А. Иоутси. Данные оптической и атомно-силовой микроскопии получены к.ф.-м.н. В.А. Трухановым и Д.Н. Зубовым. Исследование температурной зависимости спектров КР тонких пленок фотоактивных слоев проведено А.А. Манановым. Измерение подвижностей носителей заряда в тонких пленках осуществлено Г.К. Галимовой.

Апробация работы. Основные результаты данной работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на международных конференциях «International Conference on Organic Electronics» (2017, Санкт-Петербург, Россия), «Advanced Carbon Nanostructures» (2017, 2015, 2013, 2011, Санкт-Петербург, Россия), «International Conference on Materials, Technologies and Modeling» (2016, 2014, Ариэль, Израиль), «International Conference on Nanostructured Materials» (2014, Москва, Россия), «International Conference on Coherent and Nonlinear Optics, Lasers, Applications, and Technologies» (2013, Москва, Россия), международной школе-конференции «International Fall School on Organic Electronics» (2014, Московская область, Россия), международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (2016, 2012, Москва, Россия) и

выставке инновационных проектов Химического факультета «Навстречу 88-летию Химического Факультета» (2017, Москва, Россия).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, индексируемых в базах Web of Science, Scopus, RSCI.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, заключения и выводов, списка литературы из 143 наименований и приложения. Материалы диссертации изложены на 173 страницах машинописного текста, содержат 104 рисунка и 28 таблиц.

Во введении обоснована актуальность исследований, сформулированы основные цели, научная новизна, представлены практическая значимость и апробация материалов диссертационной работы.

Вторая глава посвящена обзору литературы. В ней кратко освещены основные вопросы строения и номенклатуры фуллеренов и их производных. Представлена информация о методах региоселективной функционализации фуллеренов и их фторсодержащих производных. Уделено внимание известным к настоящему моменту методам получения многосферных производных фуллеренов, а также применению акцепторных производных фуллеренов в органической фотовольтаике.

В экспериментальной части приведен перечень используемых в работе реактивов и материалов, характеристики использованного оборудования, методики проведения синтетических работ и экспериментов, а также спектральные и кристаллографические данные для впервые синтезированных соединений. Описаны методики конструирования СФЭ и измерения их характеристик.

2. Обзор литературы

2.1. Общие сведения о строении фуллеренов C_{60} и C_{70}

Фуллерены представляют собой выпуклые замкнутые каркасные молекулы, состоящие из 20 или более трехкоординированных атомов углерода [4]. Наиболее распространенные фуллерены C_n построены из 12 пяти- и $n/2-10$ шестиугольников и подчиняются правилу изолированных пятиугольников (Isolated Pentagon Rule), согласно которому все пятиугольные грани в молекуле не имеют общих ребер. Самыми легкодоступными и хорошо изученными фуллеренами являются C_{60} и C_{70} . Молекула C_{60} высокосимметрична (I_h), все атомы углерода эквивалентны и образуют два типа связей (Рис. 1): более короткие двойные связи между двумя шестичленными циклами (т. н. [6,6]-связь) и более длинные ординарные между пяти- и шестичленными циклами (т. н. [5,6]-связь). По сравнению с C_{60} в молекуле C_{70} добавление 10 атомов углерода в экваториальную область приводит к понижению симметрии до D_{5h} . Таким образом, в молекуле присутствуют 5 неэквивалентных атомов углерода, которые образуют 8 неэквивалентных связей, проявляющих различный характер согласно длинам связей [5].

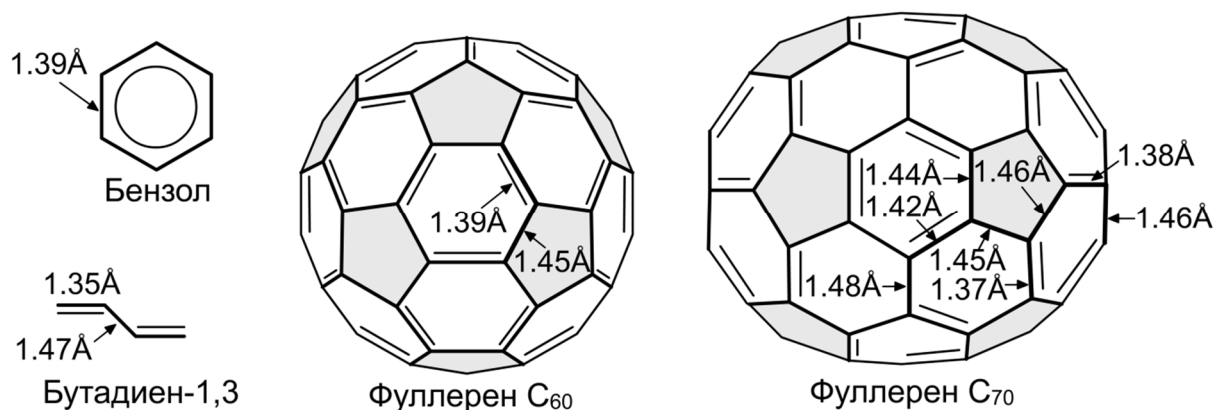


Рисунок 1. Длины неэквивалентных связей в фуллеренах C_{60} и C_{70} в сравнении с бензолом и бутадиеном-1,3.

Фуллерены представляют собой слабо сопряженные полиены и основными реакциями их дальнейших химических превращений являются различные реакции присоединения – радикального, нуклеофильного и циклоприсоединения [6–9]. Особенностью фуллеренов является наличие большого числа эквивалентных реакционных центров, что зачастую приводит к образованию сложной смеси продуктов, различающихся как по числу присоединенных групп, так и по мотиву их расположения на углеродном каркасе. При присоединении одновалентных аддендов к фуллеренам в большинстве случаев наблюдается наибольшая дисперсия состава продуктов реакции,

примером такой реакции может служить реакция трифторметилирования [10]. Тем не менее, в химии фуллеренов встречаются реакции, приводящие к региоселективному образованию полипроизводных, например, некоторых галогенидов, $C_{60}F_{18}$, $C_{60}Cl_6$, $C_{60}Cl_{30}$, $C_{70}Cl_{10}$ и других [11], $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$ [12].

Важное синтетическое значение в химии фуллеренов имеют реакции аннелирования различных циклов к каркасу, в большинстве случаев позволяющих селективно получать моноаддукты. К наиболее широко используемым можно отнести реакции [2+1], [2+3] и [2+4] циклоприсоединения [6–9]. При аннелировании циклов в зависимости от характера каркасной связи, вступающей в реакцию, происходит ее сохранение с образованием т. н. «закрытого» аддукта или разрыв с образованием т. н. «открытого» производного или гомофуллерена. Таким образом, при моноциклоприсоединении к фуллерену C_{60} теоретически может образоваться 4 типа производных (Рис. 2), наиболее часто реализуемыми среди них являются [6,6]-закрытый и [5,6]-открытый аддукты.

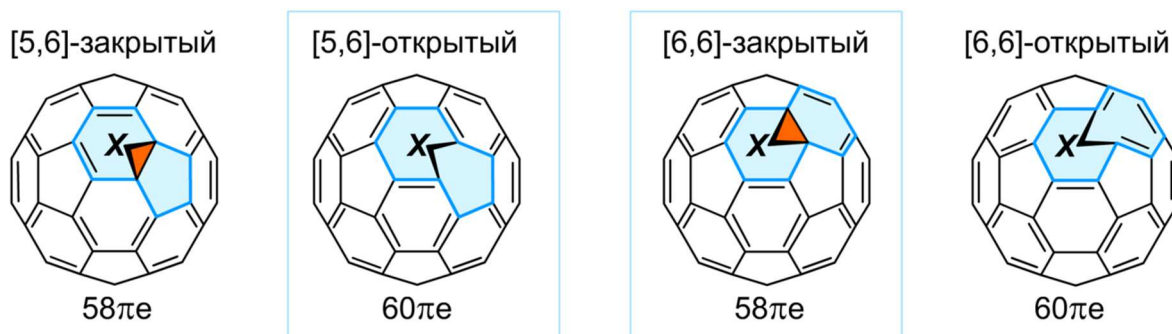


Рисунок 2. Типы циклоаддуктов, которые могут образоваться в реакции моноциклоприсоединения к фуллерену C_{60} .

2.2. Метанофуллерены и гомофуллерены

Метанофуллерены были одними из первых полученных органических производных фуллеренов. Одним из наиболее эффективных путей синтеза является циклопропанирование C_{60} стабилизированными α -галогенкарбанионами, впервые предложенное К. Бингелем [13]. Реакция протекает как первоначальное нуклеофильное присоединение стабилизированного α -галогенкарбаниона к фуллерену C_{60} с последующим внутримолекулярным замещением атома галогена анионным центром, генерируемым на фуллереновой сфере (Рис. 3). В последствии была предложена эффективная модификация этой реакции, заключающейся в генерации α -галогенкарбоанионов *in situ* в реакционной среде из малонатов в присутствии 1,8-диазбицикло[5.4.0]унидец-7-ена в качестве основания и I_2 (реакция Бингеля-Дидериха [14]) или CBr_4 (реакция Бингеля-Хирша [15]).

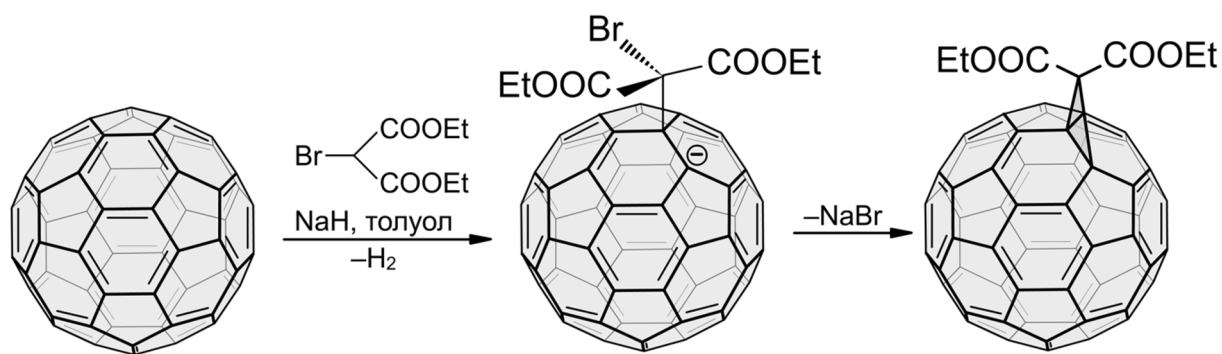


Рисунок 3. Реакция Бингеля.

Альтернативным путем циклопропанирования фуллерена C_{60} является присоединение карбенов. В зависимости от природы заместителей основное электронное состояние карбенов может быть синглетным или триплетным, что приводит к различиям в их строении и химической активности. Для метилена и других диалкилкарбенов наиболее энергетически предпочтительной является триплетная форма, в то время как для дигалокарбенов – синглетная. Например, согласно данным квантово-химических расчетов разница в энергии синглетного и триплетного состояния дихлоркарбена $:\text{CCl}_2$ составляет $56.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [16]. Стабилизация синглетной формы дигалокарбенов, по-видимому, обусловлена перекрыванием неподеленной пары электронов атома галогена и НВМО карбена.

Присоединение синглетных карбенов к фуллерену C_{60} происходит синхронно по двойной [6,6]-связи преимущественно с образованием метанофуллеренов [17,18]. Впервые дихлорметанофуллерены были получены в реакции с трихлорацетатом натрия при кипячении в среде бензола и диглима [17,19]. В таких условиях происходит присоединение к фуллереновому каркасу до трех групп $>\text{CCl}_2$ с преимущественным образованием единственного изомера $\text{C}_{60}(\text{CCl}_2)$ (выход 25%), имеющего [6,6]-закрытое строение метанофуллерена. Позднее было показано, что при использовании трихлорацетатов щелочных металлов в качестве источника дихлоркарбенов также реализуется и альтернативный путь протекания реакции по механизму присоединения-отщепления. Так, образующийся при термоллизе солей карбанион CCl_3^- присоединяется к фуллерену C_{60} с образованием интермедиата $\text{C}_{60}\text{CCl}_3^-$, который далее подвергается внутримолекулярному нуклеофильному замещению [20].

Неожиданным открытием стало обнаружение, что присоединение дифторкарбенов, генерируемых *in situ* при термоллизе дифторхлорацетатов щелочных металлов, происходит

по [6,6]-связи фуллерена C_{60} двойного характера с ее разрывом [21,22]. Синтезированный дифторметиленгофуллерен $C_{60}(CF_2)$ уникален по своему строению – атомы углерода, несущие фрагмент $>CF_2$, находятся в sp^2 -гибридизованном состоянии, таким образом сохраняется исходная 60πе сопряженная система, как у C_{60} . (Рис. 4) Напротив, в метанофуллеренах каркасные атомы углерода в основании метиленового мостика sp^3 -гибридизованы, поэтому формируется 58πе сопряженная система. Введение к каркасу электроноакцепторного фрагмента $>CF_2$ и сохранение 60πе сопряженной системы в молекуле приводит к ее более выраженным электроноакцепторным свойствам. Так, первый потенциал восстановления у $C_{60}(CF_2)$ сдвинут на 0.10 В в область отрицательных потенциалов относительно исходного фуллерена C_{60} [23].

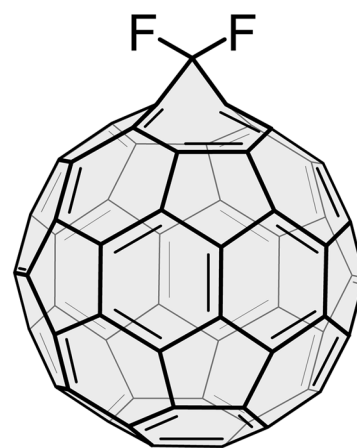


Рисунок 4. Строение гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$.

Полигалогенметаны также служат источником карбенов при депротонировании сильным основанием с последующим взаимодействием образующихся частиц с фуллереном. Таким методом были получены $C_{60}(CBr_2)$ (выход 40%) и $C_{60}[CH(CN)]$ (выход 15%) обработкой диизопропиламидом лития раствора C_{60} и $CHBr_3$ или $CH_2Br(CN)$ в толуоле при охлаждении до $-78\text{ }^{\circ}C$, соответственно [24]. Согласно данным спектроскопии ЯМР ^{13}C продукты имеют [6,6]-закрытое строение.

Еще одним методом получения метанопроизводных фуллеренов является реакция Бамфорда-Стивенса, основанная на взаимодействии с тозилгидразонами в апротонной среде в присутствии основания [25,26]. Эта реакция может протекать по двум механизмам: как присоединение карбенов, генерируемых *in situ* при разложении диазосоединений, или как первоначальное 1,3-диполярное циклоприсоединение диазосоединения к фуллерену с последующей экструзией азота из пиразолинового интермедиата. Термически активированное присоединение диазосоединений к фуллерену идет сложнее, чем в случае синглетных карбенов, и часто приводит к образованию (в зависимости от строения диазосоединений и условий реакций) смеси [6,6]-закрытых и [5,6]-открытых изомерных циклоаддуктов [6,7].

2.3. Методы получения гидридов фуллеренов

Одним из простейших методов химической модификации фуллеренов является их гидрирование [27]. Первоначально, гидриды фуллеренов рассматривали как удобный способ связывания и хранения водорода, что важно для развития водородной энергетики. Однако позднее было установлено, что их дегидрирование приводит к деградации фуллеренов. Сегодня гидриды фуллеренов нашли свое применение как удобные субстраты для генерации анионов фуллеренов и их дальнейших превращений.

Несмотря на то, что присоединение двух одновалентных аддендов к C_{60} может теоретически привести к образованию 23 изомерных продуктов $C_{60}R_2$, на практике реализуется лишь два мотива присоединения – *орто*- и *пара*- (Рис. 5) – в зависимости от размера присоединяемой группы [28].

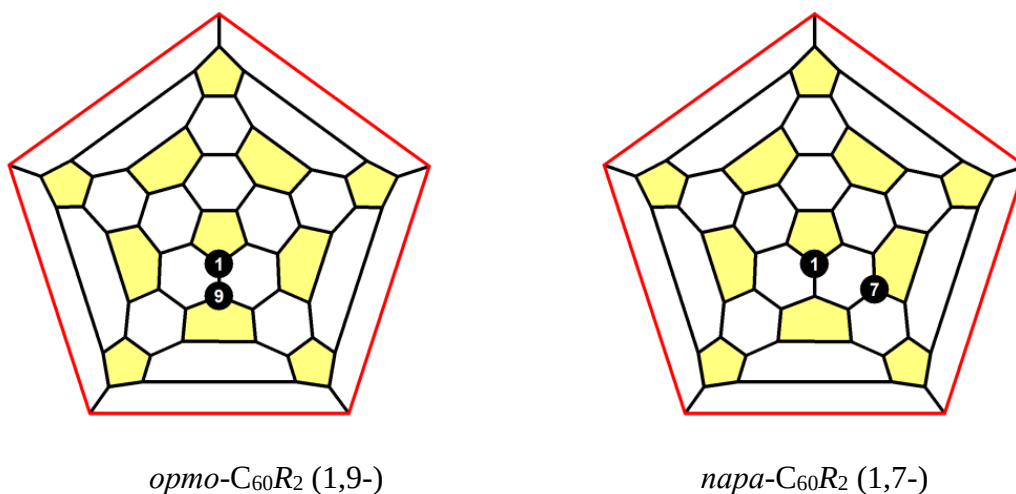


Рисунок 5. Диаграммы Шлегеля изомеров $C_{60}R_2$ с *орто*- и *пара*-мотивом присоединения.

Впервые гидриды фуллерена C_{60} были получены реакцией гидроборирования [28].

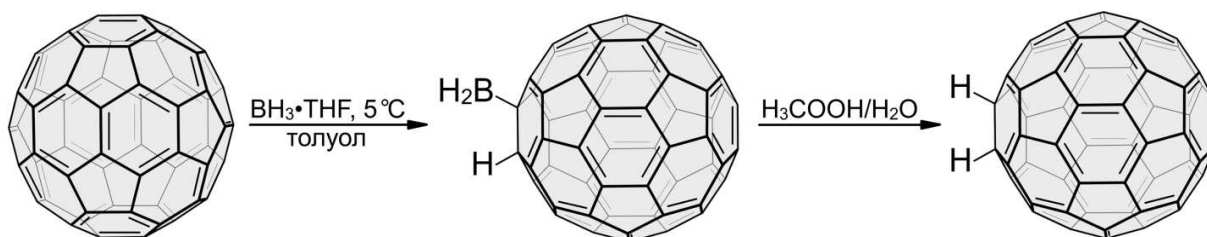


Рисунок 6. Реакция гидроборирования фуллерена C_{60} .

Взаимодействие C_{60} с $BH_3 \cdot THF$ в толуоле при $5^\circ C$ с последующим гидролизом привело к образованию *орто*- $C_{60}H_2$ (выход 10–30%), которое было выделено с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), Рис. 6. При его дальнейшем гидрировании была получена смесь изомерных соединений $C_{60}H_4$ с суммарным выходом

около 10%, в которой доминирующим продуктом оказался изомер 1,2,9,12- $C_{60}H_4$ (Рис. 7) [28].

В отличие от C_{60} взаимодействие фуллерена C_{70} с $BH_3 \cdot THF$ происходит при комнатной температуре и приводит к смеси 8,25- и 7,22- $C_{70}H_2$ в соотношении около 2:1 с суммарным выходом 20% (Рис. 8) [29]. Изомер 7,22- $C_{70}H_2$ энергетически менее предпочтителен по сравнению с 8,25- $C_{70}H_2$, но оба соединения устойчивы длительное время при хранении в растворе толуола или гексана при $-20^\circ C$. Отмечается, что оба вещества более чувствительны к действию света и воздуха, чем $C_{60}H_2$ [27].

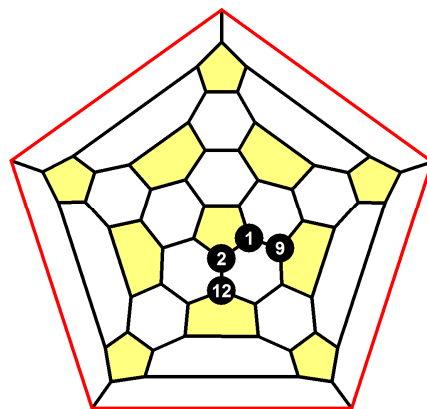


Рисунок 7. Диаграмма Шлегеля 1,2,9,12- $C_{60}H_4$.

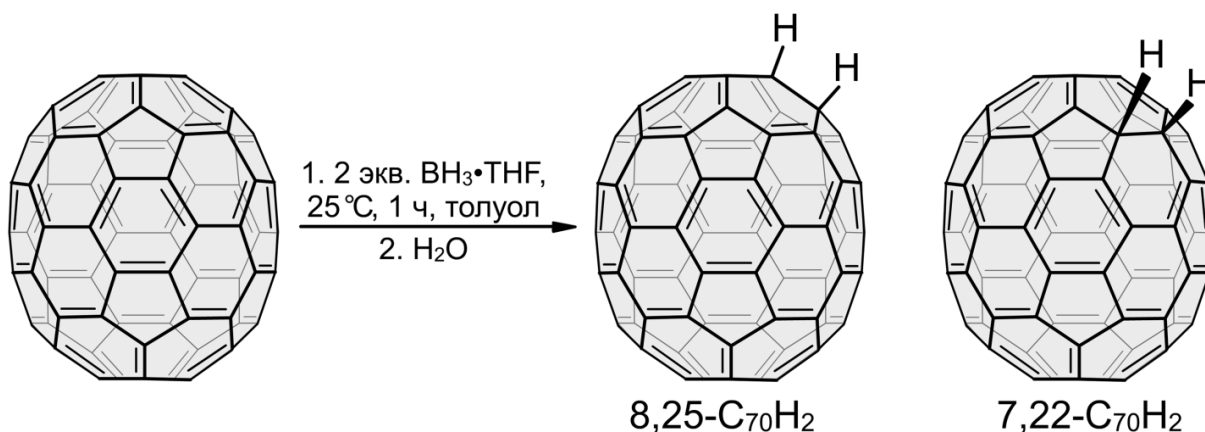


Рисунок 8. Реакция гидроборирования фуллерена C_{70} .

В литературе описаны и другие методы гидрирования фуллеренов C_{60} и C_{70} , например, гидроциркониrowание (реакция с реактивом Шварца: цирконоценом гидрохлоридом, $(C_5H_5)_2ZrHCl$, [30]), обработка $NaBH_4$ в этаноле, восстановление водородом в присутствии 5% Pt/C и других катализаторов [31], ацетатом Cr(II) и диимидом водорода в присутствии 5% Pt/C нестабильны на свету и в присутствии кислорода воздуха превращаются в фуллеролы. Продукты восстановления C_{60} и C_{70} диимидом образуются с высоким выходом, при этом реакция отличается простотой исполнения. Основным продуктом восстановления C_{60} диимидом является 1,2,9,12-тетрагидрофуллерен $C_{60}H_4$; кроме него образуются и другие изомеры $C_{60}H_4$ и более высокогидрированные соединения. При восстановлении C_{70} диимидом получено восемь продуктов: два из них были

охарактеризованы как тетрагидриды 8,23,24,25- $C_{70}H_4$ и 7,8,22,25- $C_{70}H_4$, еще два – как дигидриды 8,25- $C_{70}H_2$ и 7,22- $C_{70}H_2$, аналогичные полученным ранее при восстановлении дибораном [29].

Альтернативным путем получения гидридов фуллеренов является обработка протонными кислотами анионов фуллеренов, генерируемых *in situ* (Рис. 9). Для этого используют Zn/Cu-пару, способную восстановить фуллерен до дианиона. В этом случае процесс гидрирования фуллерена рассматривают как последовательную серию процессов переноса электрона на фуллереновый субстрат с образованием анионов и последующей атаки электрофила [33,34]. При этом лимитирующей стадией процесса является перенос электрона. Поскольку формальные потенциалы восстановления Zn ($E^{2+/0} = -1.40$ В отн. $Fc^{+/0}$) и фуллерена C_{60} ($E^{-/2-} = -1.40$ В отн. $Fc^{+/0}$) близки, на поверхности раздела фаз Zn/Cu–толуольный раствор происходит восстановление молекул C_{60} до дианиона. Дианион C_{60}^{2-} является сильным основанием, что иллюстрируют значения констант pK_a для $C_{60}H_2$ (в ДМСО): 4.7 и 16 [35]. По мере увеличения степени гидрирования от $C_{60}H_2$ до $C_{60}H_6$ потенциал восстановления продуктов смещается в катодную область, что приводит к замедлению последующих восстановительных процессов. Фактически, в случае использования в качестве восстановителя металлического цинка наблюдается присоединение до шести атомов водорода к C_{60} [34] и до десяти к C_{70} [36,37].

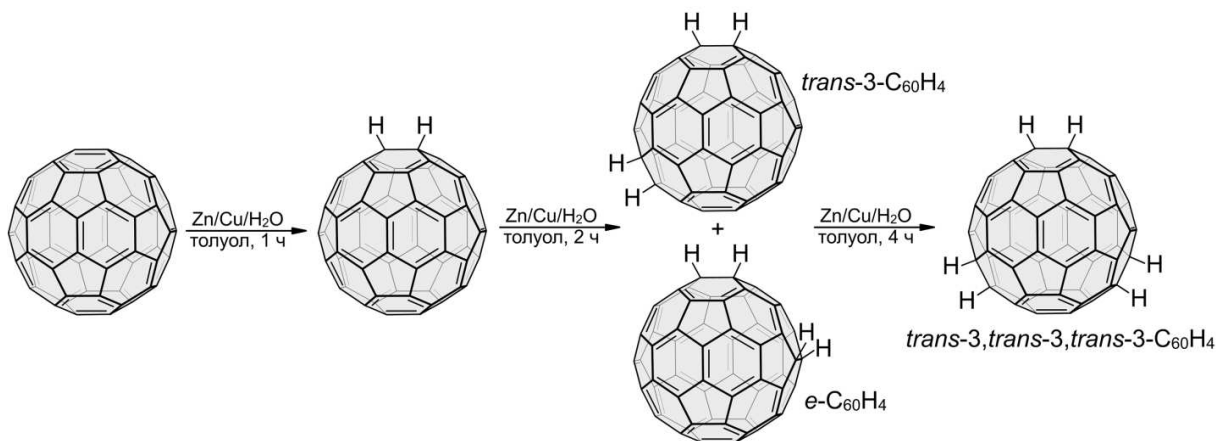


Рисунок 9. Гидрирование Zn/Cu-парой.

Стоит отметить, что при высоких температурах фуллерены становятся дегидрирующими агентами по отношению к некоторым углеводородам. Так, обработка C_{60} в запаянной стеклянной ампуле при 350 °С в инертной атмосфере расплавом 9,10-дигидроантрацена приводит к быстрому (30 мин) его обесцвечиванию. Установлено, что восстановление фуллерена C_{60} в условиях некаталического переноса атомов водорода от донора к акцептору приводит к полигидридам $C_{60}H_{18}$ и $C_{60}H_{36}$ [38].

Для получения высших гидридов фуллеренов также применяют известный метод восстановления по Берчу-Хюккелю (*Рис. 10*), который приводит к образованию смеси $C_{60}H_{18}$ – $C_{60}H_{36}$ с доминированием $C_{60}H_{32}$.

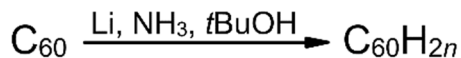


Рисунок 10. Восстановление по Берчу-Хюккелю.

Фуллерен C_{70} в условиях восстановления по Берчу дает в качестве основного продукта $C_{70}H_{30}$. Предполагается, что гидрирование фуллерена происходит в результате 1,4-присоединения водорода к двойным связям C_{70} [27].

2.4. Синтетические стратегии с использованием анионов фуллеренов

Фуллерены, будучи электроноакцепторными соединениями, легко восстанавливаются и способны обратимо принимать до 6 электронов [39]. НВМО фуллерена C_{60} троекратно вырождена, и при ее заполнении характерно нарушение правило Хунда (*Рис. 11*).

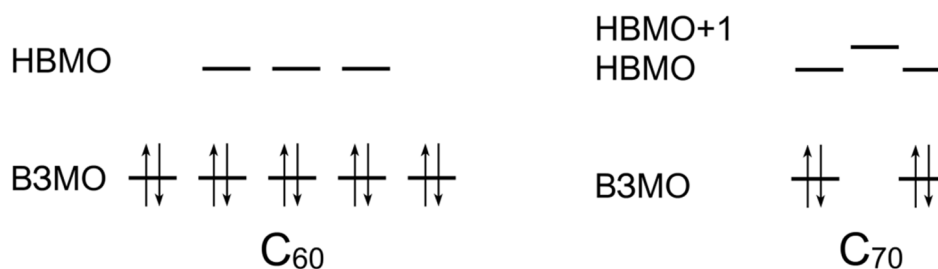


Рисунок 11. Диаграммы электронного строения фуллеренов C_{60} и C_{70} .

Таким образом, все анионы фуллерена C_{60}^{n-} с нечетным числом электронов n будут иметь суммарное спиновое квантовое число $\frac{1}{2}$ и будут парамагнитны, а с четным n – нулевой суммарный спин в основном состоянии и диамагнитны. В фуллерене C_{70} НВМО двукратно вырождена, также в молекуле присутствует низколежащая НВМО+1. В работе [40] экспериментально показано, что для дианиона C_{70}^{2-} более энергетически предпочтительным оказывается триплетное состояние, таким образом, в отличие от C_{60} в молекуле C_{70} при заполнении орбиталей правило Хунда выполняется. Вследствие этого, большой интерес представляет изучение магнитных свойств анионов фуллеренов в виде комплексных солей [41–44].

Кроме того, интерес к анионам фуллеренов обусловлен их применением для направленной функционализации фуллеренов. Из литературных данных известно множество методов химической генерации анионов фуллеренов, такие как

восстановление щелочными металлами, металлоорганическими (кобальтоцен, тетрафенилпорфирилат хрома(II) и др.) и органическими соединениями (амины (ТДАЕ и др.), тиолы, гидросульфит и тетрафенилборат ионы, анион-радикал нафталина и др.), депротонирование соответствующего гидрида фуллерена [7,39,45–47], а также электрохимическое восстановление фуллерена в апротонных растворителях до соответствующего аниона [48,49].

Электрохимическое восстановление фуллерена C_{60} с последующей обработкой активированным алкилгалогенидом позволило синтезировать диалкилпроизводные $C_{60}R_2$ ($R = C_6H_5CH_2-$, $2-BrC_6H_4CH_2-$, $3-BrC_6H_4CH_2-$, $4-BrC_6H_4CH_2-$), $C_{60}R(R')$ ($R=t-Bu$, $R'=C_6H_5CH_2-$). Кроме того, было получено моноалкилпроизводное $C_{60}(t-Bu)H$ протонированием образовавшегося анионного интермедиата трифторуксусной кислотой на первой стадии [50].

Согласно квантово-химическим расчетами среди 23 изомеров диметильных производных фуллерена C_{60} наиболее термодинамически стабильными являются *орто*- и *пара*-изомеры, при этом энергия образования *пара*-изомера больше, чем *орто*-изомера [51]. Избыточная электронная плотность в дианионе C_{60}^{2-} равномерно делокализована по всему углеродному каркасу (значение эффективного заряда для наиболее отрицательно заряженных атомов углерода не превышает -0.06). В анионе $C_{60}R^-$ максимальный отрицательный заряд сосредоточен на соседнем (по [6,6]-связи) с группой атоме углерода – C9. Значение эффективного заряда на данном атоме углерода в незначительной степени зависит от адденда R и составляет приблизительно $-0.33e^-$, в то время как на каждом из атомов углерода, C7 и C11, расположенных в *пара*-позициях относительно присоединенной группы, значение эффективного заряда составляет порядка $-0.15e^-$ (Рис. 12). Благодаря такой локализации заряда в $C_{60}R^-$ следует ожидать присоединения электрофильных частиц по позиции C9 (максимальный отрицательный заряд) или эквивалентным позициям C7 или C11, в случае объемных заместителей (стерически более доступны) [46]. Полученные теоретические данные находятся в хорошем согласии с экспериментальными. При взаимодействии C_{60}^{2-} и

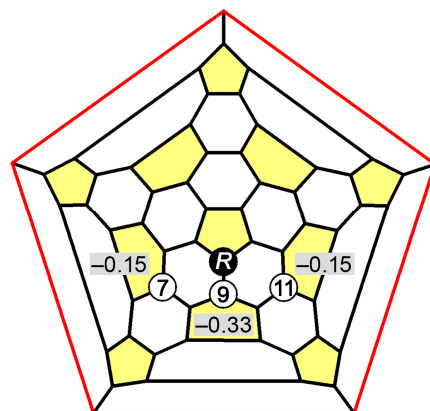


Рисунок 12. Распределение отрицательного заряда в анионе $C_{60}R^-$.

метилйодида (CH_3I) в бензонитриле (PhCN) был синтезирован $\text{C}_{60}(\text{CH}_3)_2$ в виде смеси двух изомеров (*орто*- и *пара*-изомеры) в соотношении 2:1 с общим выходом 44% [51].

Для получения моноалкилпроизводных фуллеренов известен синтетический подход, не требующий электрохимической генерации моноанионов, основанный на восстановлении фуллерена цинк-медной парой в присутствии различных алкилбромидов, α -бромацетонитрила и α -бромкетонов в среде ДМФА [52].

Удобным синтетическим подходом к получению моно- и диалкильных производных C_{60} является алкилирование анионов фуллерена C_{60} , генерируемых в результате депротонирования основанием соответствующего гидрида фуллерена. Авторами работы [47] были взяты гидриды 1,9- C_{60}H_2 и 8,25- C_{70}H_2 в качестве источников химического генерирования анионов C_{60}^{2-} и C_{70}^{2-} . В результате реакции с различными алкилирующими агентами были получены моноалкил- и диалкилпроизводные фуллеренов C_{60} и C_{70} . Депротонированием моноалкилированных производных C_{60} с последующей обработкой другим алкилгалогенидом были получены также гетеродиалкилпроизводные C_{60} [47].

В работе [46], авторы сообщают об использовании анионов фуллеренов для гетеродиалкилирования, т.е. синтезе аддуктов фуллерена C_{60} с двумя различными алкильными группами (Рис. 13).

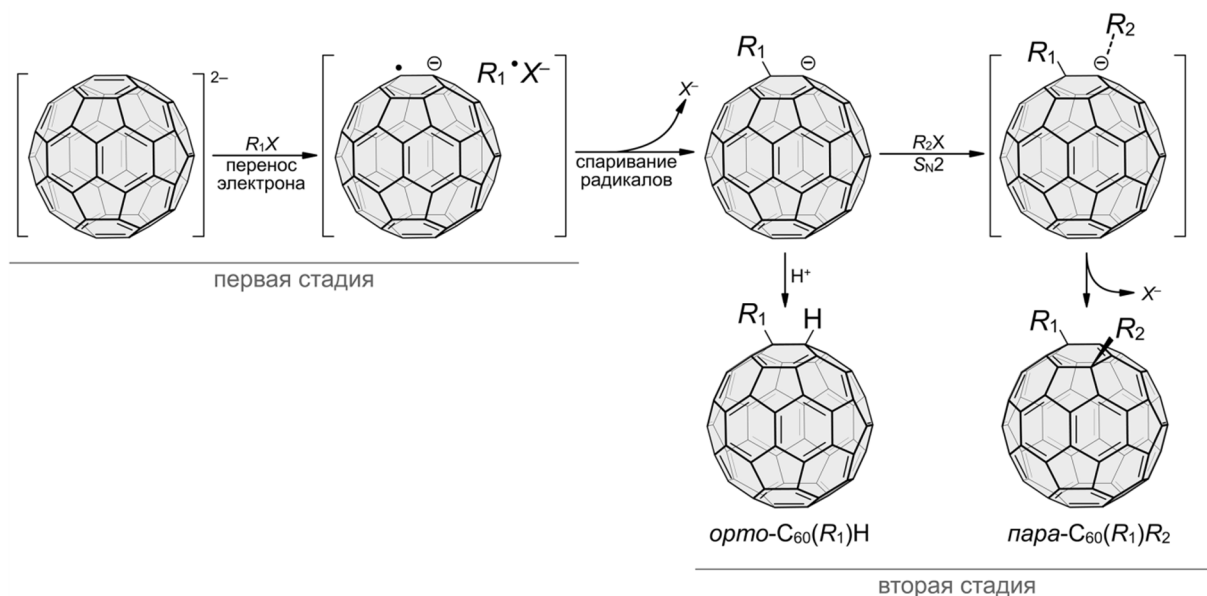


Рисунок 13. Механизм двухстадийного формирования диалкилированных производных C_{60} .

Общая схема реакции включает в себя первую стадию взаимодействия дианиона C_{60}^{2-} с первым алкилгалогенидом ($\text{R}_1\text{-X}$) с образованием моноалкиланиона $\text{C}_{60}\text{R}_1^-$, реакция которого со вторым алкилгалогенидом ($\text{R}_2\text{-X}$) сопровождается образованием

диалкилфуллерена $C_{60}R_1(R_2)$. Этот последовательный процесс получения производных фуллерена C_{60} оказывается возможным из-за значительно более высокой реакционной способности C_{60}^{2-} по сравнению с $C_{60}R^-$, что позволяет разделить во времени первую и вторую стадии реакции.

Для определения механизмов реакции C_{60}^{2-} и $C_{60}R^-$ с алкилгалогенидами авторы работы [46] регистрировали спектры поглощения реакционных смесей с 15 различными алкилгалогенидами. Полосы поглощения дианиона C_{60}^{2-} и моноаниона $C_{60}(t-Bu)^-$ наблюдали в области 600–1100 нм. Определенные константы скоростей реакций были сопоставлены с величинами констант скоростей реакций этих же алкилгалогенидов с анион-радикалом тетраметилсепмихинона ($Me_4Q^\bullet$) и анионом тетрафенилпорфирина кобальта(I) ($CoTPP^-$), для которых ранее были установлены механизмы реакций как SET и S_N2 . Оказалось, что существует линейная корреляция между логарифмами констант скоростей реакций алкилгалогенидов с C_{60}^{2-} и скоростей электронного переноса на те же алкилгалогениды от анион-радикала $Me_4Q^\bullet$, имеющего тот же потенциал окисления, что и дианион C_{60}^{2-} (Рис. 14, а). Это позволило авторам работы [46] сделать вывод о том, что первая стадия реакции между дианионом C_{60}^{2-} и алкилгалогенидами происходит как одноэлектронный перенос, а образовавшийся моноанион $C_{60}R^-$ далее вступает в S_N2 -реакцию, которая приводит к образованию диалкилированного производного фуллерена C_{60} .

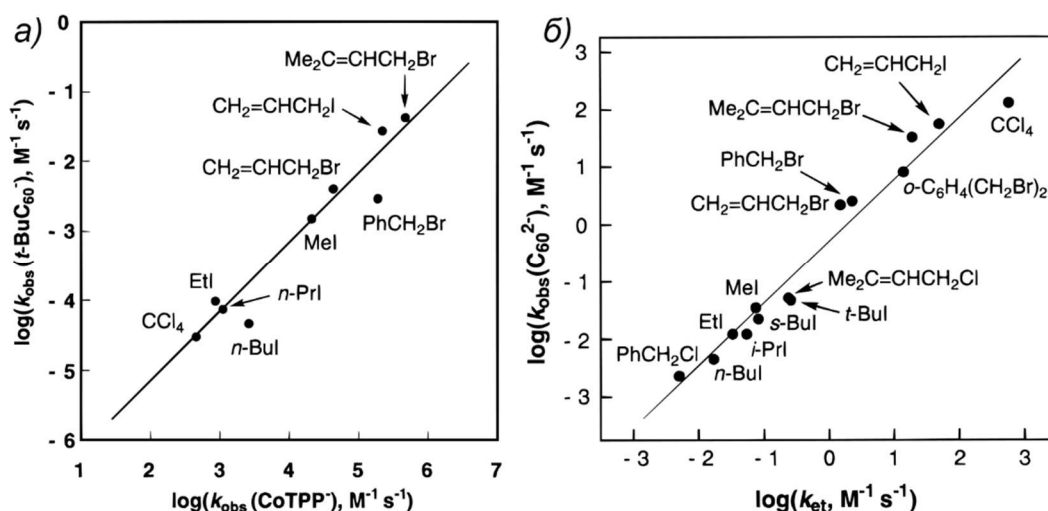


Рисунок 14. Корреляции измеренных констант скоростей реакции C_{60}^{2-} (а) и $C_{60}(t-Bu)^-$ (б) с различными алкилгалогенидами с константами скоростей реакций этих же алкилгалогенидов с $Me_4Q^\bullet$ и $CoTPP^-$, соответственно [46].

Вывод о том, что вторая стадия реакции протекает по механизму S_N2 был сделан на основании сравнения констант скоростей для реакции $C_{60}(t-Bu)^-$ с набором алкилгалогенидов и реакции аниона $CoTPP^-$ с теми же алкилгалогенидами, протекающих

по S_N2 -механизму (Рис. 14, б.). Благодаря тому, что при присоединении к фуллерену первой и второй алкильных групп константы скоростей реакций различаются на несколько порядков, оказалось возможным последовательно ввести в C_{60} два различных алкильных адденда [46].

Авторы работ [50,53] применили данный синтетический подход к соединениям типа $C_{60}R_2$. В качестве исходного соединения они взяли не фуллерен C_{60} , а полученное и выделенное в индивидуальном виде ранее соединение *пара*- $C_{60}Bn_2$. Аналогично описанному ранее проводили двухэлектронное восстановление $C_{60}Bn_2$ анион-радикалом нафталина до дианиона $[C_{60}Bn_2]^{2-}$ и, вводя его в реакцию с алкилгалогенидами, получали тетраалкильные производные C_{60} [53]. Оказалось, что реакция с $[C_{60}Bn_2]^{2-}$ протекает также, как и с C_{60}^{2-} : на первой стадии процесса происходит одноэлектронный перенос, давая моноанион $[C_{60}Bn_3]^-$, а на второй – нуклеофильная атака алкилгалогенида по S_N2 -механизму с образованием изомеров 1,6,11,18- $C_{60}Bn_4$ и 1,6,9,18- $C_{60}Bn_4$.

2.5. Синтез и строение трифторметилпроизводных фуллеренов

Трифторметилирование фуллеренов, протекающее по радикальному механизму, относится к неселективным реакциям и приводит к образованию сложных смесей продуктов [10,54]. Варьирование условий проведения эксперимента позволяет получать смеси, обогащенные теми или иными изомерами трифторметилфуллеренов [55–57]. Единственным примером региоселективного синтеза является получение S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ при определенных условиях [12]. Тем не менее, успешное применение метода ВЭЖХ для разделения сложных смесей продуктов позволило накопить знания о строении и свойствах большого числа трифторметилфуллеренов с числом присоединенных групп CF_3 от 2 до 20 и различными мотивами их присоединения [10]. Особый интерес вызывают трифторметильные производные именно фуллерена C_{70} , поскольку реакция протекает более селективно в сравнении с C_{60} и возможно с высоким выходом получить некоторые индивидуальные изомеры для дальнейшего изучения их химических превращений. К наиболее доступным и, соответственно, широко изученным относятся два трифторметилфуллерена: C_{11} - $C_{70}(CF_3)_{10}$ [55] и C_5 - $C_{70}(CF_3)_8$ [58]. Присоединение групп CF_3 к фуллереновому каркасу происходит преимущественно в *мета*- и *пара*-позиции гексагонов (образование первого *орто*-соседства обнаруживается у высших трифторметилфуллеренов, начиная с $C_{70}(CF_3)_{12}$ [59]).

В молекулах C_{11} - $C_{70}(CF_3)_{10}$ и C_5 - $C_{70}(CF_3)_8$ (Рис. 15), являющегося его подструктурой, 8 групп CF_3 располагаются в экваториальной области молекул, образуя непрерывный пояс

из пара- $C_6(CF_3)_2$ гексагонов. В $C_{1-70}(CF_3)_{10}$ две дополнительные группы присоединяются в приполюсной области молекулы. Наличие большого числа объемных групп CF_3 в $C_{1-70}(CF_3)_{10}$ оставляет доступным для функционализации второй полюс молекулы. Первые реакции функционализации, Бингеля-Хирша [60] и Дильса-Альдера [61], с трифторметилфуллеренами были проведены именно с $C_{1-70}(CF_3)_{10}$. Оказалось, циклоприсоединение протекает региоселективно по приполюсной связи **a** (Рис. 15). Наблюдаемую региоселективность авторы объясняют стерической доступностью полюсной области молекулы и локализацией на связи **a** низколежащей НВМО+1 [60].

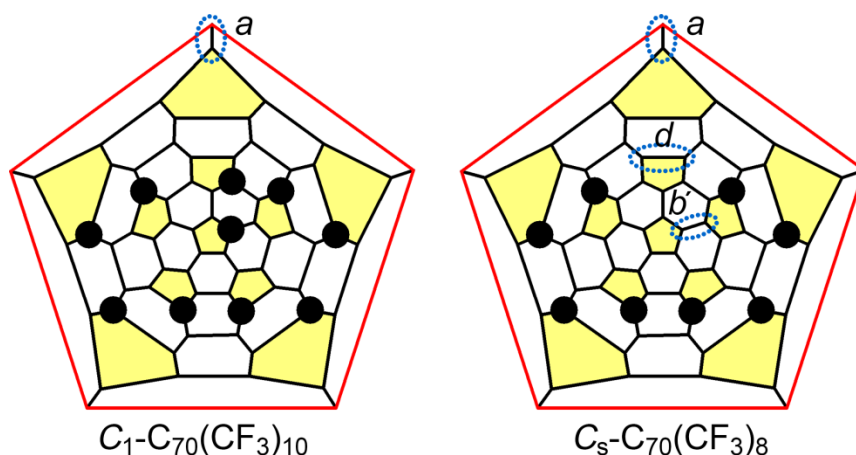


Рисунок 15. Диаграммы Шлегеля $C_{1-70}(CF_3)_{10}$ и $C_s-C_{70}(CF_3)_8$.

В молекуле $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ мотив расположения групп обеспечивает формирование высоко реакционноспособной околоэкваториальной [5,6]-связи **d** двойного характера: ее длина составляет 1.418 Å [58], что значительно меньше длины соответствующей связи в молекуле C_{70} (1.437 Å) [5]. Кроме того, именно на каркасных атомах, формирующих эту связь, в основном локализована НВМО. При этом также доступными для дальнейшей функционализации остаются два полюса молекулы. И оказывается, что присоединение стерически незатрудненных аддендов происходит региоселективно по связи **d** – примерами могут служить выделенные и структурно охарактеризованные производные $C_{70}(CF_3)_8Cl_2$ [62], $C_{70}(CF_3)_8(CN)_2$ [63], $C_{70}(CF_3)_8[CF_2]$ и $C_{70}(CF_3)_8[C(C_6H_4-OCH_3)_2]$ [64], $C_{70}(CF_3)_8[CH_2]$ [65]. В случае объемных заместителей, например, в реакции Бингеля-Хирша [66], присоединение происходит по приполюсным связям **a** и **b'**.

2.6. Двусферные производные фуллеренов

Одним из классов соединений, представляющих особый интерес с точки зрения практического использования в органической фотовольтаике, является класс двусферных производных фуллеренов.

На данный момент синтезирован и охарактеризован ряд двусферных производных фуллеренов C_{60} и C_{70} . Среди них можно выделить димеры C_{120} , C_{130} , C_{140} и $C_{120}O$, $C_{130}O$, $C_{140}O$, в которых соответствующие фуллереновые каркасы связаны циклобутановым и фурановым фрагментами [67–70]; димеры, в которых фуллереновые сферы связаны пиразолин-пирролидиновым мостиком [71,72]; двусферные соединения, в которых два каркаса соединены длинным линкером [73–75] и взаимодействие между ними отсутствует. Это касается как сопряженных линкеров, так и тех, в которых нет непрерывной цепи сопряжения, поскольку линкеры соединены с фуллереновыми сферами атомами углерода в sp^3 -гибридизованном состоянии. Для реализации взаимодействия между сферами «через пространство», они должны быть тесно связаны. Однако такие соединения, как правило, неустойчивы в анионном состоянии и легко диссоциируют на отдельные молекулы.

Наиболее широко используемым подходом к синтезу двусферных производных фуллеренов является реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения азометинилидов к фуллереновой сфере (реакция Прато) [73,74]. Азометинилиды получают *in situ* декарбоксилированием иммониевых солей, образующихся при конденсации α -аминокислот с альдегидами. Некоторые примеры реакций [2+3] циклоприсоединения азометинилидов к фуллерену C_{60} с образованием двусферных производных приведены на Рис. 16.

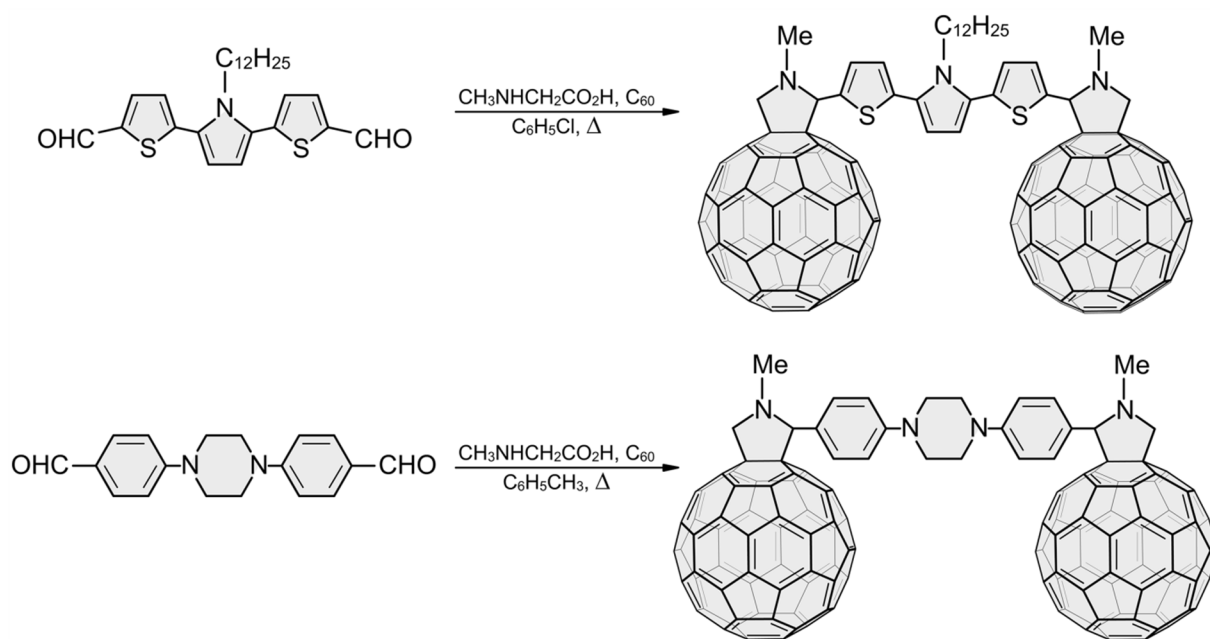


Рисунок 16. Схемы синтеза двусферных производных фуллеренов по реакции Прато.

Еще одним подходом к синтезу двусферных производных фуллеренов является введение фуллерена в реакцию [4+2] циклоприсоединения (реакция Дильса-Альдера). В качестве примера на Рис. 17 приведен синтез бисфероидного производного фуллерена C_{60} с участием тетраметилен[4Н]тетратиафульвена, генерируемого *in situ* из соответствующего

тетрабромида в результате иод-индуцированного элиминирования брома в присутствии 18-краун-6 эфира [75].

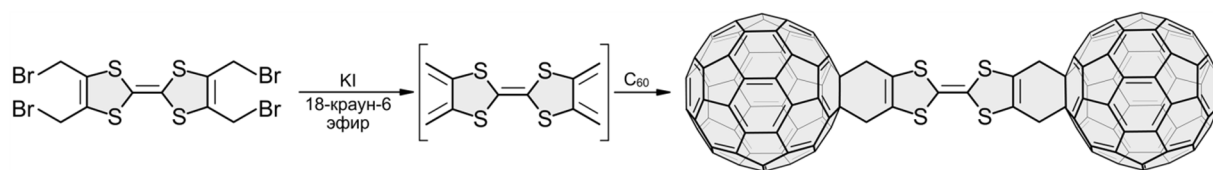


Рисунок 17. Схема синтеза бисфериода с тетраиафульвеновым линкером.

В работе [76] было показано, что генерируемый *in situ* бис-орто-хинодиметан соединяет две молекулы фуллерена C_{60} с образованием соответствующего бисфериода (Рис. 18).

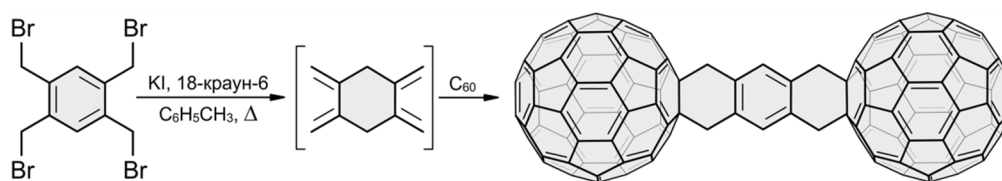


Рисунок 18. Схема образования бисфериодов с использованием генерируемых *in situ* бис-орто-хинодиметанов.

Аналогичным методом был получен и гетеросферный бисфериод, содержащий фуллерены C_{60} и C_{70} . Таким методом синтезировано большое количество двусферных производных с протяженным органическим линкером, в которых взаимодействие между сферами полностью отсутствует.

Другим подходом к синтезу двусферных производных фуллеренов является твердофазный синтез с использованием высокоскоростной шаровой мельницы (механоактивация). Перетирание смеси фуллерена C_{60} и пентацена в шаровой мельнице привело к образованию, наряду с продуктами моно- и бисциклоприсоединения пентацена к фуллерену, двусферного аддукта, в котором две фуллереновые сферы соединены пентаценовым мостиком (Рис. 19) [77].

Механоактивация была использована и в ряде других работ, где были синтезированы димеры C_{120} , C_{130} , $C_{120}O$, и $C_{120}SiPh_2$ [67,68,78–80], а также тример C_{180} [67]. Фуллереновые сферы в таких молекулах соединены циклобутановыми фрагментами, что приводит к пространственному сближению фуллереновых каркасов. Эти соединения особенно интересны, поскольку создают

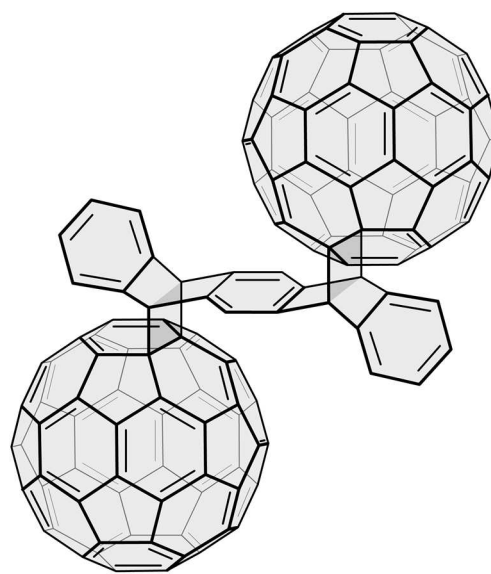
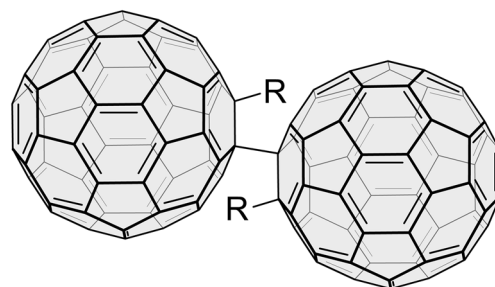


Рисунок 19. Бисфериод с пентаценовым линкером.

определенные предпосылки для реализации электронного взаимодействия между каркасами, что может способствовать улучшению проводимости в пленках данных материалов. Образование этих соединений в условиях твердофазного синтеза катализируется присутствующими в реакционной смеси добавками, являющимися источниками нуклеофильных частиц (такими как, например, CN^- и F^-). Как правило, их синтез протекает с образованием промежуточных катион- или анион-радикальных частиц, либо карбенов.

Другим интересным примером синтеза двусферных производных фуллеренов является димер $(\text{C}_{60}\text{R})_2$, в котором две сферы фуллерена C_{60} соединены одной С–С связью (Рис. 20). Он был получен в ходе одноэлектронного окисления соответствующих анионов C_{60}R^- с последующей рекомбинацией радикальных продуктов $\text{C}_{60}\text{R}^\bullet$ [81,82].



Интересным классом двусферных производных фуллеренов являются

Рисунок 20. Строение димера $(\text{C}_{60}\text{R})_2$, где $\text{R} = -\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$.

спирофуллерены, в которых в роли мостиковой группы выступают четвертичный атом углерода или фрагмент $\text{C}=\text{C}$. Подобные соединения, $(\text{C}_{60})_2\text{C}$ и $(\text{C}_{60})_2\text{C}_2$, были зафиксированы среди продуктов термической обработки дигалогенметанофуллеренов [83]. Авторы предположили, что промежуточным соединением в процессе синтеза спирофуллеренов может являться карбен $\text{C}_{60}\text{C}^\bullet$, образующийся при дегалогенировании дигалогенметанофуллеренов.

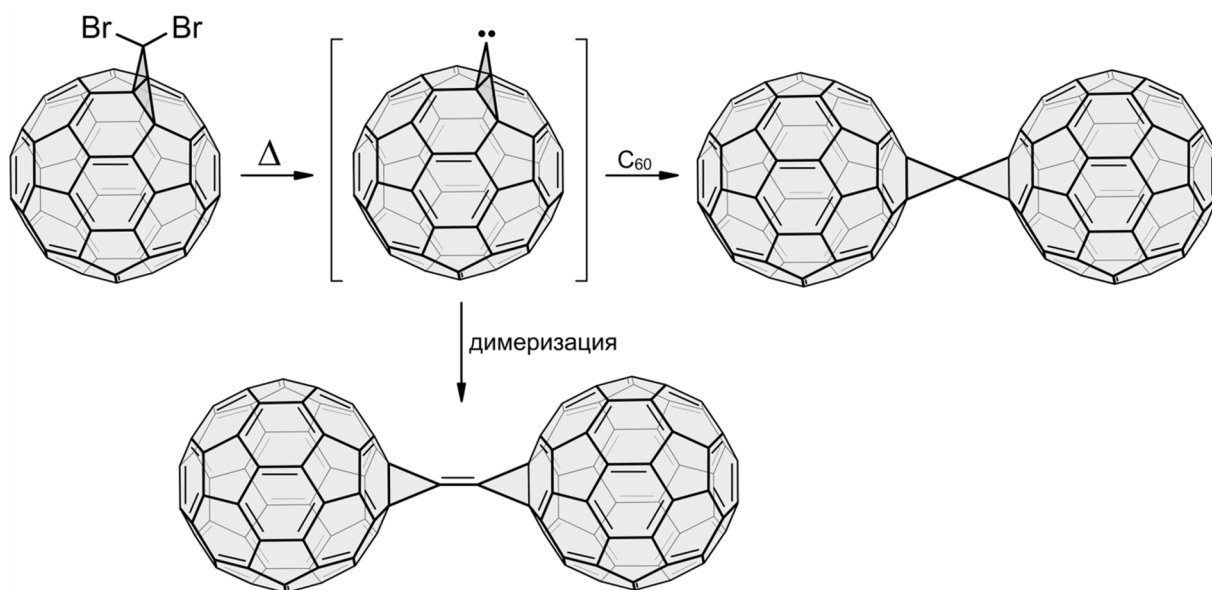


Рисунок 21. Образование спирофуллеренов C_{121} и C_{122} .

Так, была разработана методика твердофазного синтеза бисфероида C_{121} (Рис. 21), где в качестве исходного соединения использовали дибромметанофуллерен $C_{60}CBr_2$ [84]. Смесь C_{60} и $C_{60}CBr_2$ нагревали до 723 К со скоростью 5 К·мин⁻¹ и затем охлаждали до комнатной температуры. В результате были выделены три изомера спирофуллерена C_{121} и C_{122} , как побочный продукт реакции.

Получение спирофуллеренов C_{121} , C_{131} и C_{141} также возможно при облучении фуллеренов C_{60} , C_{70} или их смеси пучком нейтронов. Особенностью реакции является отсутствие побочных продуктов гомодимеризации C_{120} , C_{130} и C_{140} [85].

Конечно же нельзя не отметить недавно синтезированный класс высокорастворимых двусферных производных фуллеренов, в которых фуллереновые сферы соединены пирролизидиновым с боковой цепью и циклобутановым фрагментами [3]. Предполагаемый механизм образования двусферных производных фуллеренов представлен на Рис. 22.

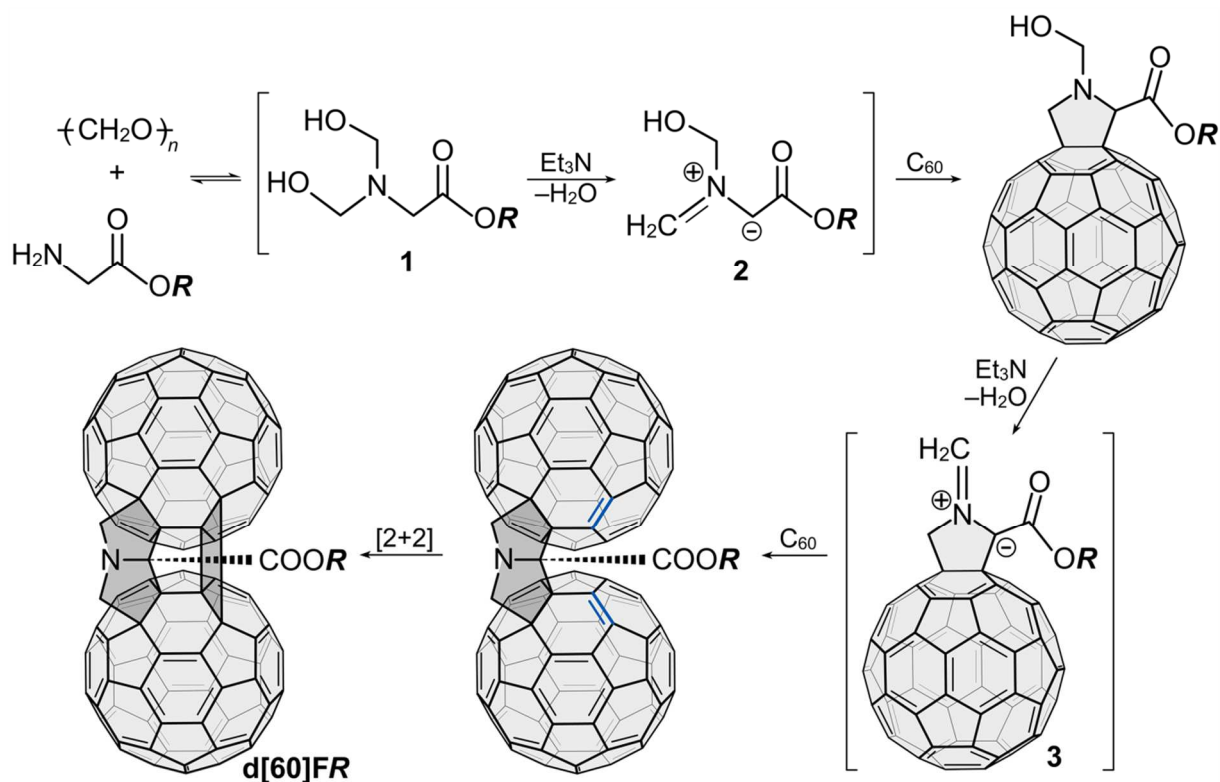


Рисунок 22. Предполагаемый механизм образования двусферных производных фуллерена C_{60} .

Процесс генерации активных частиц начинается с образования неустойчивого интермедиата **1**, который теряет молекулу воды с образованием азометинида **2**. Стабилизированный азометинирид **2** в свою очередь взаимодействует с фуллереном C_{60} с образованием *N*-замещенного фуллеропирролидина, который при отщеплении молекулы воды дает фуллеренсодержащий азометинирид **3**. Последний, реагируя с фуллереном C_{60} , образует двусферный аддукт с пирролизидиновым циклом, который далее претерпевает

внутримолекулярное термически активируемое [2+2] циклоприсоединение с образованием соединения d[60]FR.

Авторами работы [3] было показано, что данные двусферные соединения являются акцепторными материалами, способными обратимо участвовать в процессах переноса электрона. Возможность легкого варьирования боковой цепи для достижения требуемых физико-химических свойств позволяет плавно регулировать растворимость соединений, что играет существенную роль при конструировании СФЭ.

2.7. Применение производных фуллеренов в органической фотовольтаике

Солнечные фотоэлементы (СФЭ, фотовольтаические ячейки) – полупроводниковые устройства, прямо преобразующие солнечную энергию в электрический ток. Все разнообразие описанных в литературе конструкций органических фотовольтаических устройств можно разделить на две основные группы: фотоэлементы с планарным (фотоактивные компоненты нанесены отдельными слоями) и объемным (донорные и акцепторные компоненты смешаны в фотоактивном слое) гетеропереходами. Кроме того, существуют tandemные СФЭ, в структуре которых последовательно соединены две и более фотовольтаические ячейки с планарным и/или объемным гетеропереходами [8,86].

Основная идея гетероперехода состоит в использовании двух полупроводниковых материалов с различными значениями электронного сродства и потенциала ионизации, что приводит к эффективной диссоциации экситона на свободные электрон (e^-) и дырку (h^+) на их границе. Принцип работы органического СФЭ схематично представлен на *Рис. 23*.

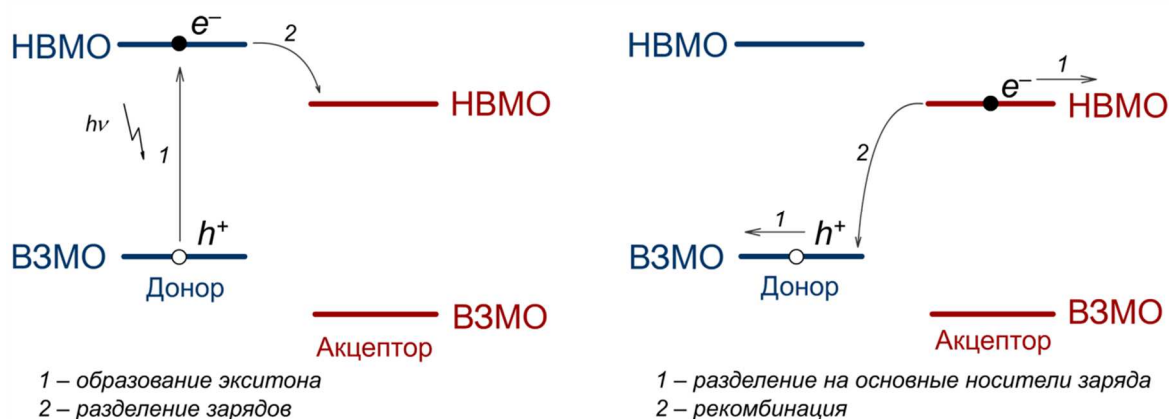


Рисунок 23. Принцип работы фотовольтаического устройства на органической основе.

Под действием света в активном слое СФЭ происходит генерация экситонов. В фуллереновых СФЭ этот процесс в большей степени происходит в объеме донорного

компонента, который эффективнее поглощает в видимом диапазоне. Ввиду низкой диэлектрической проницаемости органических материалов ($\epsilon=2-4$) при облучении образуются т. н. экситоны Френкеля с достаточно большой энергией связи порядка 0.3–1 эВ. Такая энергия связи существенно больше тепловой энергии при комнатной температуре и для разделения экситонов на свободные носители заряда необходимо преодолеть достаточно большой кулоновский барьер. Время жизни экситонов Френкеля оценивается от 100 пс до 1 нс, при этом длина свободного пробега составляет 3–30 нм [87]. Поскольку разделение экситонов на свободные носители заряда происходит на границе материалов двух типов, то эффективность работы первых органических СФЭ с планарным гетеропереходом (последовательное нанесение донорного и акцепторного компонента, *Рис. 24, а*) оказалась очень низкой, т. к. вклад в фототок могли дать только экситоны, возбужденные лишь в непосредственной близости от границы. В фотоэлементах с объемным гетеропереходом (*Рис. 24*) граница раздела фаз простирается по всему объему фотоактивного слоя, и экситоны, возбужденные в любой точке объема гетероперехода, могут достичь границы раздела полупроводниковых материалов и диссоциировать на свободные носители заряда. При этом только в упорядоченном гетеропереходе (*Рис. 24, в*) все фотогенерируемые заряды могут достичь электродов, тогда как в неупорядоченном гетеропереходе (*Рис. 24, б*) заметная доля зарядов может оказаться изолированной от соответствующих электродов.

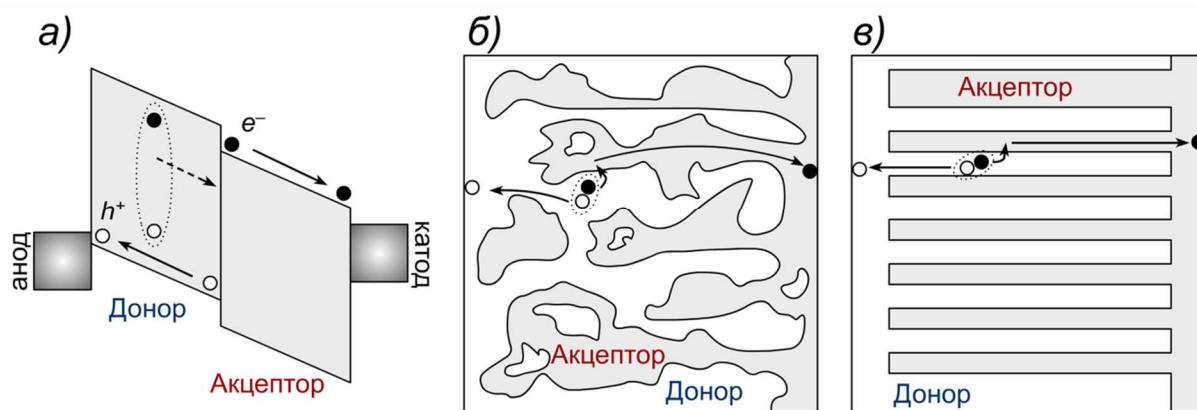


Рисунок 24. Схема фотовольтаического устройства на основе планарного гетероперехода, объемный гетеропереход (а) и упорядоченный объемный гетеропереход (б).

При достижении экситоном гетероперехода на интерфейсе быстро формируется состояние с разделенным зарядом, из которого затем образуются свободные носители заряда или происходит их рекомбинация в основное состояние (*Рис. 25*) [88]. Фототок обеспечивается транспортом свободных носителей заряда к соответствующим электродам.

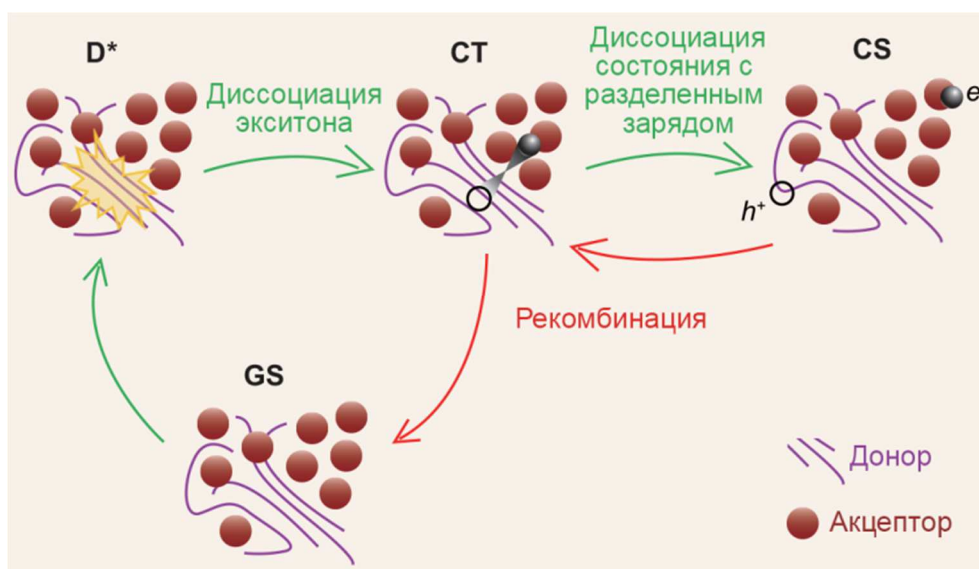


Рисунок 25. Схематичное представление процессов образования свободных носителей заряда и рекомбинации в СФЭ.

Основным показателем органического СФЭ является его вольтамперная характеристика, измеренная в стандартизованных условиях при облучении светом со спектром, близким к AM1.5g (Air Mass 1.5 global), для чего используется симулятор солнечного света. Мощность светового потока составляет 100 мВт см^{-2} . Из «световых» вольтамперных характеристик фотовольтаического элемента можно определить три основных параметра: напряжение холостого хода (V_{oc}), плотность тока короткого замыкания (J_{sc}) и фактор заполнения (FF), на основании которых рассчитывают значение КПД элемента (η):

$$\eta(\%) = \frac{P_{max}}{P_{in}} \times 100 = \frac{J_{max}V_{max}}{P_{in}} \times 100 = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}} \times 100,$$

где P_{in} – мощность падающего излучения от внешнего источника, P_{max} – максимальная электрическая мощность, обеспечиваемая работой СФЭ.

На Рис. 26 показана типичная вольтамперная характеристика органического СФЭ. На вольтамперной кривой при нулевой величине приложенного напряжения определяется плотность тока короткого замыкания, а напряжение, которое нужно приложить, чтобы скомпенсировать ЭДС ячейки, называется напряжением холостого хода. Фактор заполнения (FF) определяется по формуле:

$$FF(\%) = \frac{P_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \times 100 = \frac{J_{max}V_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \times 100.$$

Если выражать графически, то фактор заполнения – это отношение площади прямоугольника со сторонами J_{max} и V_{max} (на Рис. 26 этот прямоугольник закрашен желтым цветом) к площади прямоугольника со сторонами J_{sc} и V_{oc} (выделен зеленым цветом).

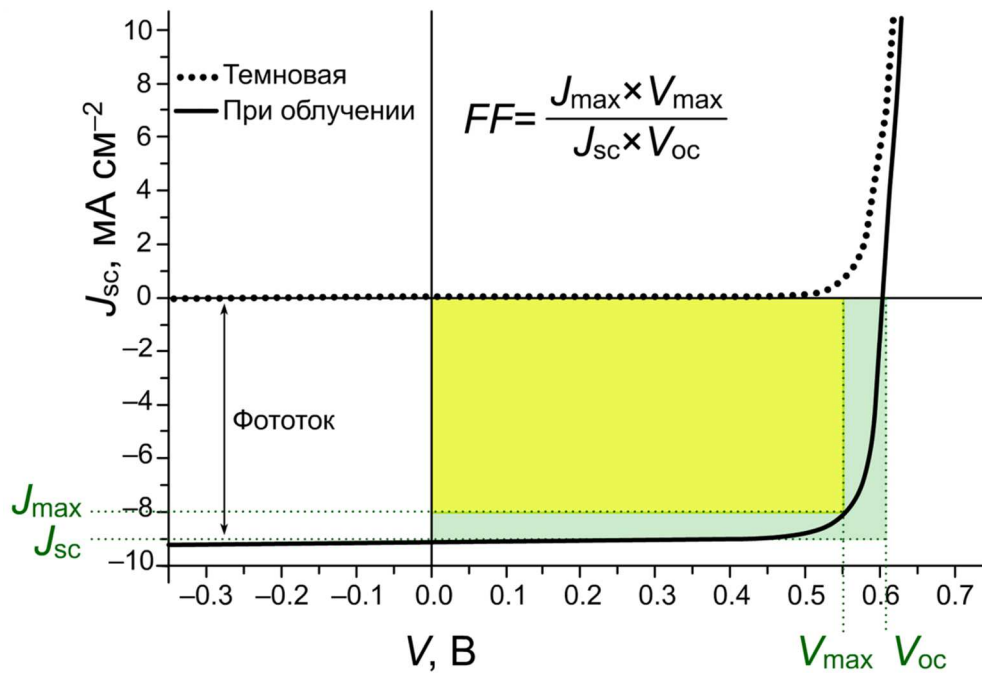


Рисунок 26. Типичная вольтамперная характеристика фотовольтаического элемента.

Эквивалентная электрическая схема p - n -перехода используется для описания вольтамперных характеристик модельных устройств. На Рис. 27 представлены эквивалентные электрические схемы идеального и реального СФЭ.

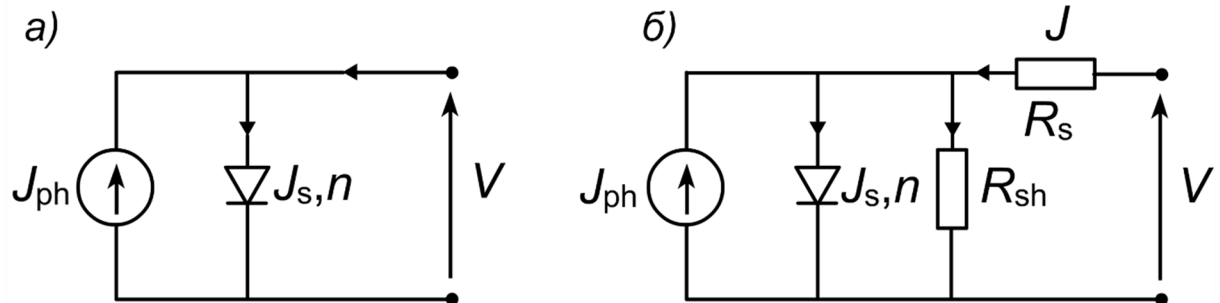


Рисунок 27. Эквивалентные электрические схемы идеальной (а) и реальной (б) солнечной батареи.

Идеальный СФЭ можно представить в виде простой схемы, состоящей из идеального фотоиндуцированного источника тока и параллельно присоединенного к нему диода (Рис. 27, а). Выражение для плотности тока идеального СФЭ имеет следующий вид:

$$J(V) = J_s \left[\exp \left(\frac{qV}{k_B T} \right) - 1 \right] - J_{ph},$$

где J_{ph} – фотоиндуцированная плотность тока, J_s – темновой ток насыщения диода, q – элементарный заряд, k_B – константа Больцмана. Из данного выражения следует, что в случае идеального СФЭ плотность тока короткого замыкания $J_{sc} = -J_{ph}$ (при $V = 0$),

напряжение холостого хода $V_{oc} \approx \frac{k_B T}{q \ln \frac{J_{ph}}{J_s}}$, (при $J = 0$), а фактор заполнения (FF_0) может быть рассчитан по формуле [89]:

$$FF_0 = \frac{v_{oc} - \ln(v_{oc} + 0.72)}{v_{oc} + 1},$$

где $v_{oc} \approx \frac{qV_{oc}}{k_B T}$.

Реальные СФЭ отличаются от идеальных тем, что в них всегда присутствуют внутренние потери, ухудшающие их характеристики. Потери тока, возникающие за счет объемного сопротивления полупроводниковых материалов, сопротивления контактов и омических потерь на тыльной стороне контактов, а также за счет токов утечки через p - n -переход, могут быть смоделированы с помощью последовательного (R_s) и шунтирующего (параллельно присоединенного к диоду) сопротивления (R_{sh}), соответственно (Рис. 27, б). В связи с этим, J - V характеристика реальной солнечной батареи описывается выражением:

$$J(V) = J_s \left[\exp \left(\frac{e(V - JR_s)}{nk_B T} \right) - 1 \right] + \frac{V - JR_s}{R_{sh}} - J_{ph}.$$

Из полученного выражения следует, что $J_{sc} \approx J_s \exp \left(-\frac{eJR_s}{k_B T} \right) + \frac{JR_s}{R_{sh}} - J_{ph} \approx \frac{JR_s}{R_{sh}} - J_{ph}$ (при $V = 0$). Это говорит о том, что для достижения больших плотностей тока необходимо уменьшать последовательное сопротивление R_s .

Внутренние потери также снижают значение напряжения холостого хода: $J_{ph} = J_s \exp \left(-\frac{eV_{oc}}{k_B T} \right) - \frac{V_{oc}}{R_{sh}}$ (при $J = 0$). В свою очередь, при достаточно больших значениях R_{sh} экспоненциальный член уравнения становится преобладающим и выражение для напряжения холостого хода сводится к случаю идеального СФЭ.

Значение фактора заполнения реального СФЭ может быть рассчитано по формуле [89]:

$$FF = FF_s \left(1 - \frac{v_{oc} + 0.7 FF_s}{v_{oc}} \frac{r_s}{r_{sh}} \right)$$

где $v_{oc} = \frac{qV_{oc}}{nk_B T}$, $r_{sh} = \frac{J_{sc} R_s}{V_{oc}}$, $r_s = \frac{J_{sc} R_{sh}}{V_{oc}}$, а $FF_s = FF_0(1 - 1.1r_s) + \frac{r_s^2}{5.4}$ – фактор заполнения СФЭ, в эквивалентной электрической схеме которого присутствует только последовательное сопротивление. Из данных выражений явно видно, что для достижения максимального значения FF необходимо уменьшать последовательное сопротивление R_s и, напротив, увеличивать шунтирующее R_{sh} . Стоит отметить, что для корректного сравнения СФЭ друг с другом последовательное и шунтирующее сопротивления принято определять в расчете на единицу площади.

Поскольку эффективность работы СФЭ прямопропорционально зависит от трех основных показателей: J_{sc} , V_{oc} и FF , рассмотрим каждый из них отдельно.

Плотность тока короткого замыкания J_{sc} . Плотность генерируемого фототока в органических батареях зависит, в первую очередь, от эффективности поглощения квантов света фотоактивным слоем [8]. Для увеличения плотности генерируемого фототока необходимо расширять спектр поглощения используемых полупроводниковых материалов. Ключевым параметром, определяющим диапазон поглощения света, является ширина запрещенной зоны донорного и акцепторного материалов ΔE_g^D и ΔE_g^A . Во всех эффективно работающих системах с участием производных фуллеренов $\Delta E_g^D < \Delta E_g^A$, потому именно донорный материал определяет спектральный диапазон преобразования света. В настоящее время интенсивно ведутся работы по созданию донорных полимеров с ΔE_g^D менее 2.0 эВ и их использованию в фотовольтаических устройствах.

Напряжение холостого хода V_{oc} . Значение V_{oc} определяется разницей в энергиях ВЗМО донора и НВМО акцептора, и линейно зависит от величин потенциалов восстановления и окисления полупроводниковых материалов, соответственно [90]. Увеличение значения V_{oc} может быть реализовано за счет понижения энергии ВЗМО донора или повышения энергии НВМО акцептора (Рис. 28). Использование электронодонорного полимера с более низкой энергией ВЗМО приводит к увеличению его ширины запрещенной зоны и, следовательно, к ухудшению эффективности поглощения квантов света и уменьшению величины генерируемого фототока. Альтернативным путем увеличения значения V_{oc} является повышение энергии НВМО акцептора, что, в свою очередь, уменьшает разницу НВМО^{донор}–НВМО^{акцептор}, являющуюся движущей силой для преодоления энергии связи в экситоне. Считается, что для эффективного разделения экситона эта разница должна превышать величину 0.3 эВ [91]. Хотя в некоторых работах, например [92,93], показано, что и меньшее значение НВМО^{донор}–НВМО^{акцептор}, порядка 0.05–0.2 эВ, может быть достаточным для эффективной генерации свободных носителей заряда.

Эмпирически была определена формула: $eV_{oc} = E_{CT} - (0.6 \pm 0.1 \text{ эВ})$, свидетельствующая о том, что потери на рекомбинацию составляют ~0.6 эВ [94]. В целом, энергетические потери (E_{loss}) в СФЭ могут быть определены как $E_{loss} = E_g - eV_{oc}$, где E_g – наименьшее значение оптического зазора для донорного или акцепторного компонентов и складываются за счет нескольких процессов (Рис. 28): ΔE_1 – энергии для образования состояния с разделенным зарядом и излучательной (ΔE_2) и безизлучательной (ΔE_3)

рекомбинации. Таким образом, для улучшения эффективности СФЭ энергетические потери должны быть минимизированы соответствующим увеличением E_{CT} и подавлением рекомбинационных процессов. Минимизировать рекомбинацию зарядов возможно при строгом упорядочении фаз донора и акцептора, и образовании композита со структурированной наноразмерной доменной структурой [2,8].

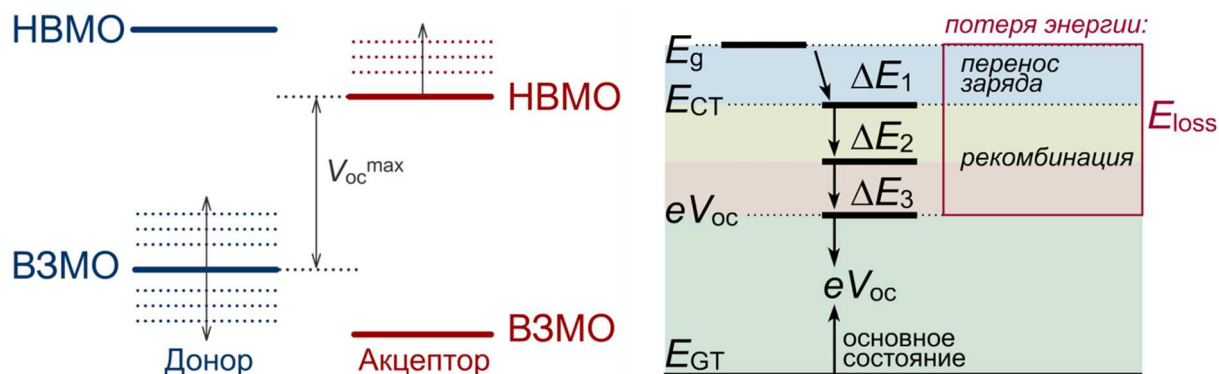


Рисунок 28. Возможные пути увеличения V_{oc} и энергетические потери в СФЭ.

Фактор заполнения FF . Фактор заполнения в СФЭ определяется процессами переноса свободных носителей заряда в фотоактивном слое по направлению к соответствующим электродам, а также процессами на границе между фотоактивным композитом и электродами. Зарядово-транспортные свойства фотоактивного слоя определяются подвижностями носителей зарядов в полимере (компонент p -типа) и производном фуллерена (компонент n -типа), а также морфологией их нанокомпозита. Подвижность положительных носителей заряда в лучших полисопряженных полимерах составляет 10^{-3} – 10^{-1} $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а иногда достигает $1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, в то время как транспортные свойства соединений фуллеренов сильно зависят от числа и природы аддендов. Присоединение аддендов к фуллерену ухудшает его транспортные свойства ввиду уменьшения размера сопряженной π -системы и экранирования фуллереновой сферы. Например, подвижность электронов в пленках немодифицированного фуллерена C_{60} достигает $8 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а в пленках [60]PCBM составляет 10^{-2} – 10^{-3} $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [8].

Кроме вышеперечисленного, плотность тока и фактор заполнения сильно зависят от морфологии фотоактивного слоя солнечной батареи. Под морфологией понимают образование отдельных фаз донорного и акцепторного компонентов в пленках, а также их взаимное упорядочение. Фазы донорного и акцепторного материалов в солнечных батареях с объемным гетеропереходом должны быть равномерно распределены по всему объему фотоактивного слоя для возникновения каналов проводимости для обоих типов носителей заряда. Кроме того, оптимальное по величине разделение фаз важно для достижения эффективной генерации зарядов на границе раздела фаз. Поэтому принято

считать, что оптимальный размер доменов фуллеренового и полимерного материалов должен быть близок к длине диффузии (свободного пробега) экситонов в данном материале (10–30 нм) [95].

Полимер-фуллереновые СФЭ с объемным гетеропереходом активно исследуют с 1994 г., когда в работах А. Хигера было показано, что добавление фуллерена C_{60} в сопряженный полимер поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилен] (МЕН-PPV) увеличивает КПД фотоэлемента на несколько порядков [96]. Существенного увеличения КПД солнечных батарей удалось достичь с появлением высокорастворимого метанофуллерена [60]PCBM (Рис. 29) и разработкой методик получения полимер-фуллереновых композитов из растворов с высоким соотношением донор/акцептор (1:1 и выше по массе). Значительная доля фуллеренового производного в композите необходима для достижения баланса подвижностей электронов и дырок в объемном гетеропереходе.

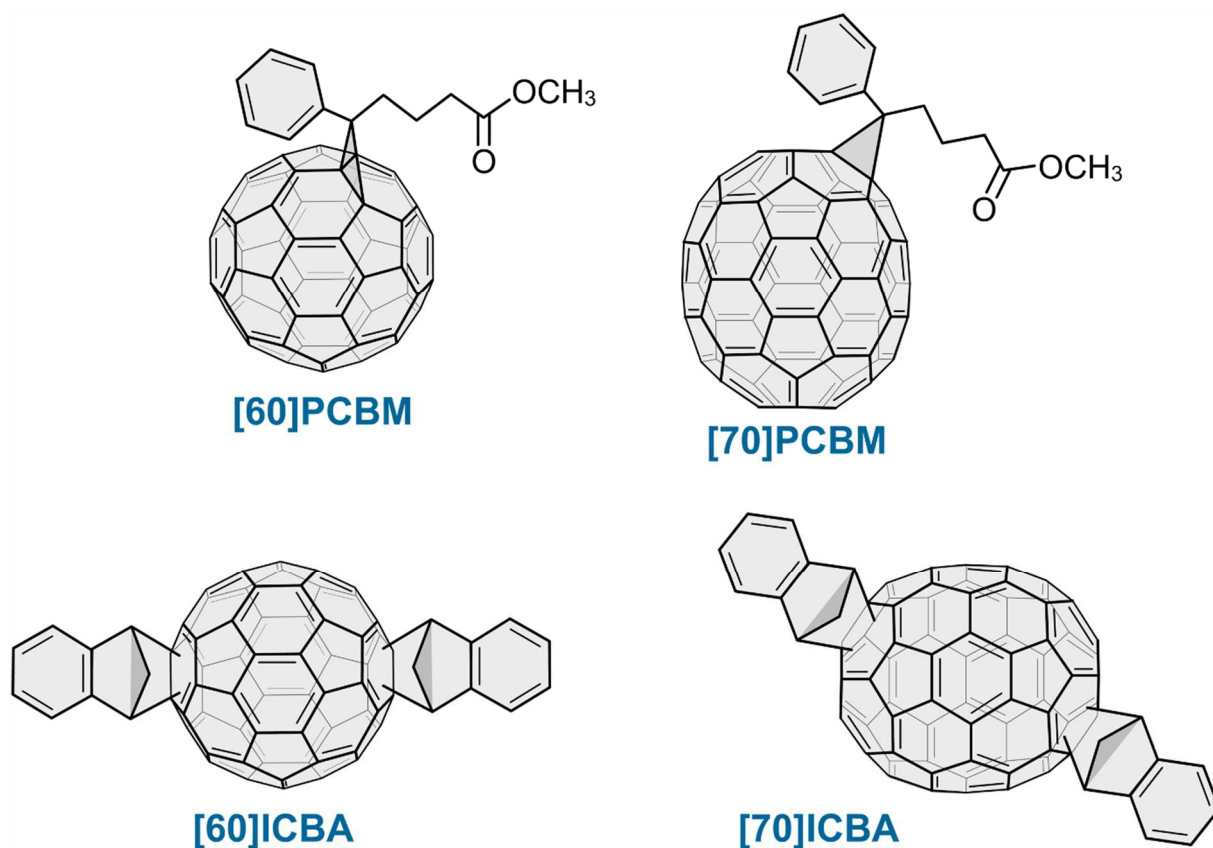


Рисунок 29. Строение акцепторных производных фуллеренов, используемых для создания СФЭ с объемным гетеропереходом.

Классическими электронодонорным материалами, широко применяемыми для изготовления фотовольтаических устройств с объемным гетеропереходом, являются MDMO-PPV и региорегулярный РЗНТ (Рис. 30).

Эффективность устройств на основе MDMO-PPV/[60]PCBM достигает 2.5% [97]. Эта величина близка к теоретическому максимуму для данной системы и привисить ее

крайне сложно. С одной стороны, электронные уровни материалов не позволяют увеличить V_{oc} в ячейках выше 900 мВ. С другой стороны, узкий спектральный диапазон поглощения света (350–600 нм) ограничивает максимальные значения плотности генерируемого фототока в пределах 5–6 mA cm^{-2} .

Следующим важным этапом на пути развития органической фотовольтаики стало использование в качестве электронодонорных материалов региорегулярных поли(3-алкилтиофенов), в частности, РЗНТ. Переход от MDMO-PPV к РЗНТ был не случайным, так как РЗНТ имеет ряд серьезных преимуществ по сравнению с MDMO-PPV:

1. широкий спектр поглощения обуславливает высокие плотности тока (до 10–11 mA cm^{-2});
2. способность образовывать ламеллярные структуры в пленках обеспечивает высокую подвижность носителей зарядов;
3. большие температуры плавления по сравнению с полимерами группы PPV обеспечивают устройствам необходимую термическую стабильность и приемлемый срок эксплуатации [8].

Интенсивное изучение системы РЗНТ/[60]PCBM позволило достигнуть эффективностей преобразования солнечного света около 3.5–4%, при этом замена акцепторного материала в фотоактивном слое на [60]ICBA (*Рис. 29*) позволила увеличить КПД до 5.5–6.5% за счет выигрыша в V_{oc} [98]. Одним из недостатков фуллерена C_{60} и его производных является их низкое поглощение в видимой области спектра, ограничивающее поглощение полимер-фуллеренового композита. Использование высших фуллеренов, например, C_{70} , позволило увеличить значение КПД до 7.4% в случае [70]ICBA за счет прироста в J_{sc} , что связано в первую очередь со способностью [70]ICBA поглощать свет в более широком спектральном диапазоне [99]. Следует отметить, что исследования в области органической фотовольтаики уже многие годы идут по пути совершенствования электронодонорного материала, в то время как в качестве электроноакцепторных материалов используют классические производные фуллеренов [60]PCBM, [60]ICBA и их аналоги на основе фуллерена C_{70} (*Рис. 29*). СФЭ с объемным гетеропереходом на основе узкощелевых полимеров (РТВ7, PCDTBT и PBDTTT-C (*Рис. 30*) в комбинации с [70]PCBM и [70]ICBA) демонстрируют высокие показатели эффективности преобразования света (КПД до ~9.4%) [100,101].

Использование димеров фуллеренов для изготовления светочувствительных слоев органических СФЭ представляет особый интерес с точки зрения увеличения стабильности и долговечности СФЭ, а также увеличения плотности тока за счет

соседства фуллереновых сфер, способствующего увеличению подвижности носителей заряда в таких акцепторных материалах.

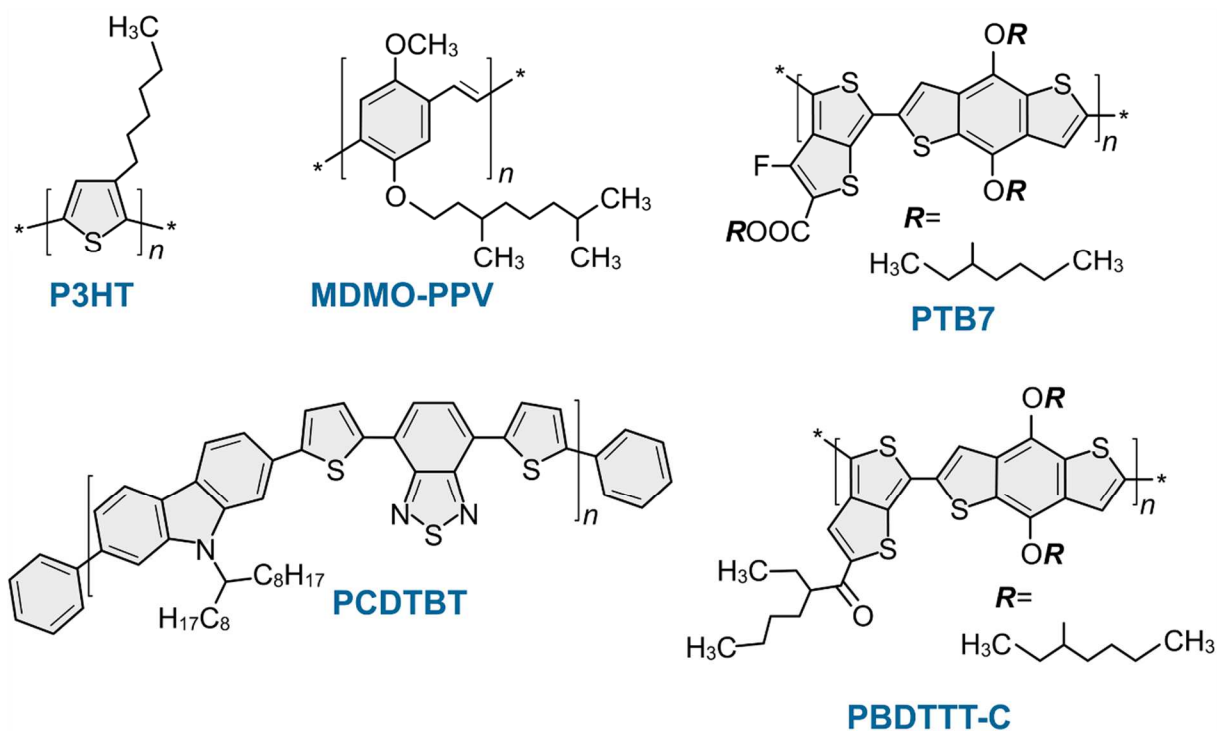
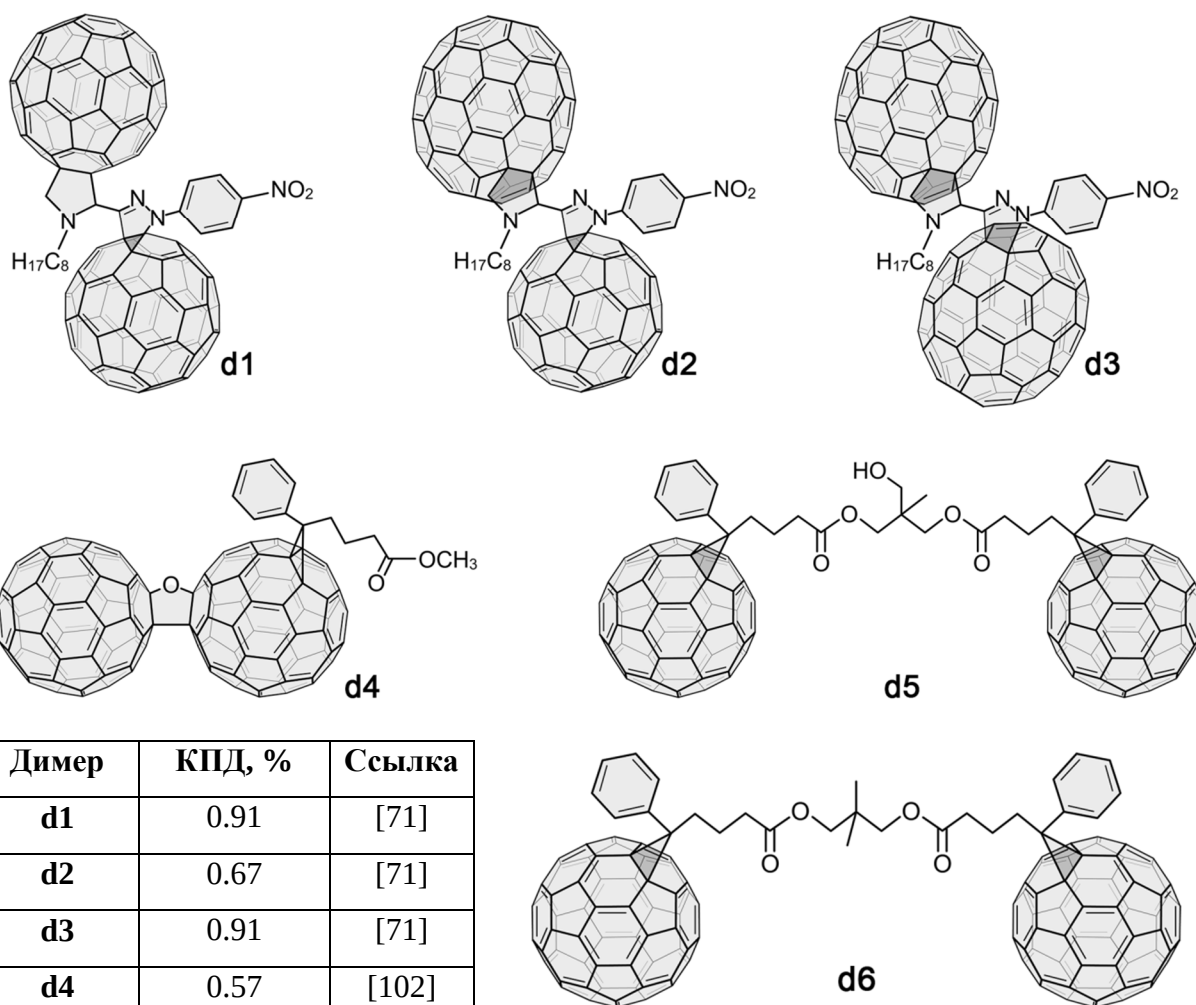


Рисунок 30. Строение наиболее распространенных сопряженных полимеров, используемых в качестве электронодонорных полупроводниковых материалов в СФЭ.

На данный момент известен ряд двусферных производных фуллеренов C_{60} и C_{70} (Табл. 1), которые были апробированы в качестве акцепторного материала в СФЭ с объемным гетеропереходом с использованием в качестве донора региорегулярного РЗНТ.

Таблица 1. Димеры фуллеренов, опробованные в СФЭ с объемным гетеропереходом.



Димер	КПД, %	Ссылка
d1	0.91	[71]
d2	0.67	[71]
d3	0.91	[71]
d4	0.57	[102]
d5	2.64	[103]
d6	3.70	[104]

2.8. Заключение

Подводя итог обзора литературы, следует отметить, что к настоящему моменту получены обширные библиотеки электроноакцепторных фторсодержащих производных фуллеренов, изучены их спектроскопические и электрохимические свойства. Разнообразие полисопряженных π -систем приводит к значительному варьированию электроноакцепторности и оптических свойств этих соединений, отсутствие легко уходящих групп приводит к устойчивости этих соединений в процессах переноса электрона, наличие перфторированных фрагментов может способствовать улучшению организации донорных и акцепторных доменов в объемном гетеропереходе. Однако использование фторсодержащих производных фуллеренов в качестве строительных блоков для органических электронных устройств требует развития методов их направленной функционализации. Перспективным с этой точки зрения является использование анионных форм фторсодержащих производных фуллеренов для региоселективного электрофильного алкилирования. Такой подход хорошо себя зарекомендовал в случае нефункционализированных фуллеренов, однако ранее не был апробирован для фторсодержащих производных фуллеренов.

Другими перспективными акцепторными материалами для органической электроники являются высокорастворимые двусферные производные фуллеренов, в которых фуллереновые каркасы плотно связаны циклобутановым и пирролизидиновым фрагментами. Растворимость и смешиваемость этих соединений с донорными полимерами можно настраивать, варьируя сложноэфирную группу.

На сегодняшний день не существует простых моделей, объясняющих взаимосвязь природы функциональных групп донорных и акцепторных производных с морфологией и электронными характеристиками объемного гетероперехода. Поэтому поиск наиболее эффективных акцепторных материалов для фотовольтаических устройств неизбежно связан с тестированием серий родственных производных с различными функциональными группами и одновременной оптимизацией протокола изготовления устройств.

3. Экспериментальная часть

3.1. Используемые реагенты и экспериментальное оборудование

3.1.1. Реактивы и растворители

В работе были использованы коммерчески доступные реагенты: фуллерен C₆₀ (*Fullerene-center*, 99.98%), фуллерен C₇₀ (*Fullerene-center*, 99.8%), дифторхлорацетат натрия (CF₂ClCOONa, *Sigma-Aldrich*, 96%), 18-краун-6 эфир ((C₂H₄O)₆, *Acros Organics*, 99%), цинк (Zn, *Sigma-Aldrich*, 98%), сернокислая медь (CuSO₄·5H₂O, *Химмед*, ч.), кислота соляная (HCl, *Химмед*, х.ч.), гидрид натрия (NaNH₂, *Sigma-Aldrich*, 95%), *трет*-бутиловый спирт (*t*-BuOH, *Химмед*, 96%), *трет*-бутилат калия (*t*-BuOK, *Sigma-Aldrich*, 97%), бензилбромид (C₆H₅CH₂Br, *Sigma-Aldrich*, 98%), аллилбромид (CH₂CHCH₂Br, *Sigma-Aldrich*, 99%), α -бромпентафтортолуол (C₆F₅CH₂Br, *Aldrich*, 97%), трифторуксусная кислота (CF₃COOH, *Sigma-Aldrich*, 99%), трифторметилиодид (CF₃I, *P&M Invest*, 99.98%), метилиодид (CH₃I, *Sigma-Aldrich*, 99.5%), этилиодид (C₂H₅I, *Sigma-Aldrich*, 99%), гексилбромид (C₆H₁₃Br, *Sigma-Aldrich*, 98%), этилбромацетат (C₂H₅COOCH₂Br, *Sigma-Aldrich*, 98%), перхлорат лития (LiClO₄, *Acros Organics*, 99+%), параформальдегид ((CH₂O)_n, *Acros Organics*, 96%), триэтиламин ((C₂H₅)₃N, *Acros Organics*, 99.7%), глицин (NH₂CH₂COOH, *Acros Organics*, 99%), 1-октадеканол (*n*-C₁₈H₃₇OH, *Sigma-Aldrich*, 95%), 1-деканол (*n*-C₁₀H₂₁OH, *Sigma-Aldrich*, 98%), 1-нонанол (*n*-C₉H₁₉OH, *Sigma-Aldrich*, 98%), 1-октанол (*n*-C₈H₁₇OH, *Sigma-Aldrich*, 99%), 1-гексанол (*n*-C₆H₁₃OH, *Sigma-Aldrich*, 98%), 1-бутанол (*n*-C₄H₉OH, *Sigma-Aldrich*, 99%), аммоний хлористый (NH₄Cl, *Химмед*, ч.), оксид фосфора (V) (P₂O₅, *Химмед*, х.ч.), металлический натрий (Na, *Sigma-Aldrich*, 99+%), бензофенон ((C₆H₅)₂CO, *Химмед*, х.ч.), силикагель для колоночной хроматографии (*Sigma-Aldrich*, 60 Å), региорегулярный поли(3-гексилтиофен-2,5-диил) (PЗНТ, *Rieke Metals Inc.*, 99.99%), региорегулярный поли(3-гексилтиофен-2,5-диил) (PЗНТ, *Sigma-Aldrich*, electronic grade, 99.99%), поли(3,4-этилендиокситиофен)/поли(стиролсульфонат) (PEDOT:PSS HTL Solar, *Baytron P VP Al 4083*, *H.C. Starck*).

В качестве растворителей и элюентов были использованы *о*-дихлорбензол (1,2-C₆H₄Cl₂, *Acros Organics*, 99%), толуол (C₆H₅CH₃, *Химмед*, х.ч.), гексан (C₆H₁₄, *Химмед*, х.ч.), тетрагидрофуран (C₄H₈O, *Химмед*, стабилизированный, х.ч.), бензонитрил (C₆H₅CN, *Acros Organics*, 99%), этилацетат (CH₃COOCH₂CH₃, *Химмед*, х.ч.), хлористый метилен (CH₂Cl₂, «*Химмед*», х.ч.), диметилформамид ((CH₃)₂NCONH₂, *Химмед*, х.ч.), диметилсульфоксид ((CH₃)₂SO, *Химмед*, х.ч.), гексафторбензол (C₆F₆, *Acros Organics*, 99%), хлороформ (CHCl₃, *Химмед*, х.ч.).

3.1.2. Очистка растворителей

Толуол кипятили 2–3 ч с металлическим натрием, затем перегоняли при атмосферном давлении (760 мм рт.ст.), собирая фракцию с $t_{\text{кип}}$ 110–111 °С.

Диметилформамид перемешивали над P_2O_5 в течение 1 сут, затем перегоняли в вакууме при 10 мм.рт.ст., собирая фракцию с $t_{\text{кип}}$ 40 °С.

Гексан кипятили 2 ч над оксидом фосфора, затем перегоняли, собирая фракцию с $t_{\text{кип}}$ 68–69 °С (760 мм рт.ст.).

Тетрагидрофуран кипятили над металлическим натрием с добавлением бензофенона, затем перегоняли, собирая фракцию с $t_{\text{кип}}$ 64–65 °С (760 мм рт.ст.).

Этилацетат перегоняли при атмосферном давлении (760 мм рт.ст.), собирая фракцию с $t_{\text{кип}}$ 77–78 °С.

3.1.3. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)

Хроматографический анализ образцов проводили с использованием аналитического высокоэффективного жидкостного хроматографа *Agilent 1100*, оснащенного четырехканальным градиентным насосом (максимальная скорость потока 5 мл·мин⁻¹), термостатируемым колоночным отделением, диодноматричным детектором поглощения УФ и видимого диапазонов (190–950 нм) с оптическим разрешением 2 нм, инжектором с объемом петли для ввода образца 20 мкл и аналитической ВЭЖХ колонкой *Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см (*Nacalai Tesque, Inc.*), содержащей в качестве стационарной фазы силикагель, модифицированный пиренилпропиловыми группами.

Хроматографическое разделение реакционных смесей и выделение индивидуальных соединений проводили с помощью высокоэффективного жидкостного хроматографа *Waters Breeze 1515* (оборудован 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 от 20 мкл до 2 мл и ВЭЖХ колонкой *Cosmosil Buckyprep* 10 мм в.д. × 25 см (*Nacalai Tesque, Inc.*), содержащей в качестве стационарной фазы силикагель, модифицированный пиренилпропиловыми группами), а также *Shimadzu LC 20 Series* (оснащен изократическим ВЭЖХ насосом (максимальная скорость потока 100 мл·мин⁻¹, термостатируемым колоночным отделением, системой рециклирования, двухволновым детектором поглощения УФ и видимого диапазонов (190–700 нм) и диодноматричным детектором поглощения УФ и видимого диапазонов (190–900 нм), инжектором с объемом петли для ввода образца от 2 до 10 мл и ВЭЖХ

колонками *Cosmosil Buckyprep* 10 мм в.д. × 25 см и *Cosmosil Buckyprep* 20 мм в.д. × 25 см (*Nacalai Tesque, Inc.*), содержащими в качестве стационарной фазы силикагель, модифицированный пиренилпропиловыми группами.

В качестве элюентов использовали толуол и смесь толуол/гексан в различных объемных соотношениях.

3.1.4. Спектроскопия поглощения в УФ и видимом диапазонах

Спектры поглощения были зарегистрированы в ходе ВЭЖХ анализа образцов с использованием диодноматричного детектора УФ и видимого диапазонов (190–950 нм) серии *Agilent* 1100 с разрешением до 2 нм. В качестве растворителя выступал применяемый для хроматографического анализа элюент (толуол, гексан или их смеси). Для регистрации спектров поглощения в диапазоне 300–900 нм тонких пленок и растворов индивидуальных соединений с известной концентрацией ($1\text{--}5 \times 10^{-5}$ М, растворитель – CH_2Cl_2) использовали оптоволоконный диодноматричный спектрофотометр *Avantes AvaSpec-2048* с оптическим разрешением до 1 нм. Тонкие пленки производных фуллеренов и их композитов с РЗНТ наносили на стеклянные подложки методом центрифугирования на установках *Spin Coater TC100 AG (MTI)* и *Spin Coater KW-4A (Chemat Technology Inc.)*.

3.1.5. Масс-спектрометрический анализ

Масс-спектрометрический анализ образцов методом матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) проводили на приборе *Bruker AutoFlex II* с времяпролетным рефлексорным масс-анализатором (азотный лазер с длиной волны 337 нм и импульсом 2.5 нс) в диапазоне масс 500–4000 m/z (разрешающая способность прибора 12000, точность определения массы 50 м.д.). Регистрацию масс-спектров осуществляли в режиме отрицательных или положительных ионов с использованием в качестве матрицы 2-*транс*-[3-(4-*трет*-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малононитрила (ДЦТБ). В описании масс-спектров МАЛДИ буквой (М) обозначены молекулярные, а звездочкой (*) – метастабильные ионы.

Масс-спектрометрический анализ высокого разрешения с ионизацией электрораспылением (ИЭР) и методом МАЛДИ проводили с использованием масс-спектрометров *AB Sciex TripleTOF 5600+* (источник *DuoSpray*) и *Thermo-Scientific LTQ Orbitrap XL*, соответственно.

3.1.6. Спектроскопия ЯМР

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F были зарегистрированы при помощи *Bruker Avance-400* и *Bruker Avance-600* спектрометров на частотах 400.3, 100.6, 376.5 МГц и 600.3, 150.9, 564.7 МГц, соответственно. В качестве растворителей использовали CDCl_3 , бензол- d_6 , толуол- d_8 , *o*-ДХБ- d_4 ($\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$) и бромбензол- d_5 . В качестве внутренних стандартов к растворам добавляли небольшое количество тетраметилсилана, (ТМС, $\delta_{\text{H}} = 0.0$ м.д., $\delta_{\text{C}} = 0.0$ м.д.) и гексафторбензола (C_6F_6 , $\delta_{\text{F}} = -162.9$ м.д.).

3.1.7. ИК спектроскопия

ИК спектры полупрозрачных таблеток ($d = 13$ мм), приготовленных перетиранием безводного KBr с анализируемым препаратом и последующим прессованием, были зарегистрированы на ИК спектрометрах *Bruker Tensor 27 FT-IR* и *Shimadzu IRAffinity-1 FT-IR* с преобразованием Фурье в диапазоне $4500\text{--}450\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} и 2 см^{-1} , соответственно.

3.1.8. Термогравиметрия

Исследование термической стабильности образцов проводили методом термогравиметрии (ТГ) с использованием системы *METTLER TA-300*, а также синхронного термоанализатора STA 409 PC Luxx, совмещенного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos (NETZSCH, Германия). Анализ проводили в токе аргона.

3.1.9. Рентгеноструктурный анализ

Монокристаллы, пригодные для проведения РСА, были получены медленным испарением растворов хроматографически очищенных фракций в соответствующем растворителе или перекристаллизацией из других растворителей (толуол, *o*-ДХБ, CDCl_3). Набор данных для монокристаллов при 100 К был получен с помощью *CCD* детектора *MAR225* с использованием синхротронного излучения ($\lambda = 0.88561\text{ Å}$) на накопительном кольце *BESSY (BL14.2, PSF, Свободный университет, Берлин, Германия)*. Структуры были решены и уточнены в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием программного пакета *SHELX* [105].

3.1.10. Электрохимические измерения

Электрохимические измерения были проведены с помощью потенциостата-гальваностата *Pi-50Pro3* в специально сконструированной ячейке (рабочий объем 200 мкл) при комнатной температуре в перчаточной камере с контролируемой аргоновой атмосферой (содержание H_2O и O_2 менее 1 м.д.). В качестве рабочего и вспомогательного

электродов использовали дисковый и спиральный платиновые электроды, соответственно, а электрод сравнения представлял собой серебряную проволоку, погруженную в раствор AgNO_3 (0.01 М в CH_3CN), отделенную мембраной из стекла Vycor®. Для исследования образцы растворяли *o*-ДХБ (концентрацию варьировали в диапазоне от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М), в качестве фонового электролита использовали $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ (0.15 М). Перед проведением экспериментов *o*-ДХБ перегоняли в токе аргона над CaH_2 . В конце каждого эксперимента в ячейку добавляли раствор ферроцена (бис- η^5 -циклопентадиенилжелеза(II)) в качестве внутреннего стандарта. Формальный потенциал окисления ферроцена $\text{Fc}^{+/0}$ относительно электрода сравнения в указанных условиях составляет 0.24 В. Вольтамперные кривые регистрировали при скорости развертки потенциала $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Полученные потенциалы пересчитывали с учетом омических потерь.

3.1.11. Атомно-силовая микроскопия

Морфология полученных композитов РЗНТ с синтезированными производными фуллеренов была изучена методами оптической и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Изображения АСМ были получены с помощью приборов *NTEGRA Spectra* и *NTEGRA Prima (NT-MDT)* в режиме полуконтакта с использованием силиконовых кантилеверов NSG01. Данные оптической микроскопии были получены с использованием прибора *OPTEM Zoom 125*. Толщины пленок определяли методом АСМ. Для это исследовали профили царапин, нанесенных иглой. Толщину органических слоев определяли по разности уровней на профиле царапины, в предположении, что игла царапает только мягкие органические слои, не повреждая слой ИТО.

3.1.12. Оценка растворимости синтезированных соединений

Для определения растворимости синтезированных соединений в *o*-ДХБ были приготовлены их насыщенные растворы перемешивания избыточного количества синтезированного производного фуллерена в известном объеме растворителя (*o*-ДХБ) в течение 2–3 д. По истечении данного времени насыщенные растворы были отцентрифугированы и профильтрованы через PTFE (0.45 мкм) фильтр в стеклянную баночку объемом 4 мл известной массы с контролем объема отфильтрованного раствора. Затем *o*-ДХБ отгоняли в вакууме. Растворимость определяли по разности массы пустой баночки и баночки с твердым остатком после отгонки растворителя.

3.1.13. Квантово-химические расчеты

Для предсказания возможных продуктов гидрирования $C_{60}(CF_2)$, [6,6]-закрытого и [6,6]-открытого изомеров $C_{70}(CF_2)$, $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ и $C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$ были рассмотрены соответствующие наборы изомерных гидридов и их анионных интермедиатов. В работе также были рассмотрены все теоретически возможные изомеры соединений $C_{60}(CF_2)RH$ и $C_{60}(CF_2)R_2$ и анионных интермедиатов $C_{60}(CF_2)R^-$, где $R = -CH_2C_6H_5$, $-CH_2C_6F_5$, $-CH_2CHCH_2$, $-CH_2CO_2C_2H_5$. Полные списки изомеров $C_{60}(CF_2)R^-$ и $C_{60}(CF_2)R_2$ были построены присоединением одного или двух аддендов R ко всем каркасным атомам углерода без геометрических ограничений. Для построения списков изомеров $C_{60}(CF_2)RH$ были выбраны наиболее энергетически предпочтительные изомеры анионных интермедиатов $C_{60}(CF_2)R^-$, к которым в дальнейшем присоединяли атом водорода ко всем доступным атомам углерода каркаса. Генерацию списков изомеров и дальнейшую работу с ними осуществляли с помощью программного обеспечения, разработанного д.х.н. Горюнковым А.А. Полное число изомеров и число изомеров, рассмотренных различными методами приведены в Табл. 2.

Таблица 2. Детали квантово-химических расчетов.

Соединения и интермедиаты	Полный список	Число рассмотренных изомеров		
		ТФП в одной точке		ТФП
$C_{60}(CF_2)R^-$, $R = -Bn, -PFB, -Allyl, -CEM$				
$C_{60}(CF_2)RH$, $R =$	$-Bn, -PFB$		a	b
	$-Allyl, -CEM$		a	b
$C_{60}(CF_2)R_2$, $R =$	$-Bn$	466	a	b
	$-PFB$	466	57^a	20^b
	$-Allyl$	466	55^a	21^b
	$-CEM$	466	a	b

^{*a*} диапазон энергий до 100 кДж·моль⁻¹ согласно методу AM1; ^{*b*} диапазон энергий до 50 кДж·моль⁻¹ согласно методу ТФП в одной точке.

На начальном этапе молекулярная геометрия всех изомеров была оптимизирована методом молекулярной механики с использованием программного пакета молекулярного моделирования *TINKER* v. 4.2 [106] с потенциалом *MM2*. Далее молекулярная геометрия была оптимизирована полуэмпирическим методом *AM1* с использованием программного пакета *Firefly QC* (7.1.C [107], частично основанного на программном коде *GAMESS (US)* [108]). Энергия изомеров с геометрией, оптимизированной методом *AM1*, была рассчитана

методом теории функционала плотности (ТФП) в одной точке; окончательная оптимизация геометрии, расчеты энергии изомеров осуществлены в приближении метода функционала плотности с использованием трехэкспонентного базиса *TZ2P* и обменно-корреляционного функционала *PBE* [109] в программном пакете *PRIRODA* v. 6 [110]. Для экспериментально наблюдаемых изомеров были рассмотрены возможные конформации методом ТФП с полной оптимизацией геометрии. Анализ распределения граничных МО был проведен для оптимизированных методом ТФП молекулярных геометрий при помощи программы *Gabedit* [111].

Расчет химических сдвигов атомов фтора, водорода, углерода в спектрах ЯМР для оптимизированных геометрий проводили методом ТФП (PBE/TZ2P). Для известных из литературы производных фуллеренов были построены корреляционные зависимости между расчетными и экспериментальными значениями химических сдвигов.

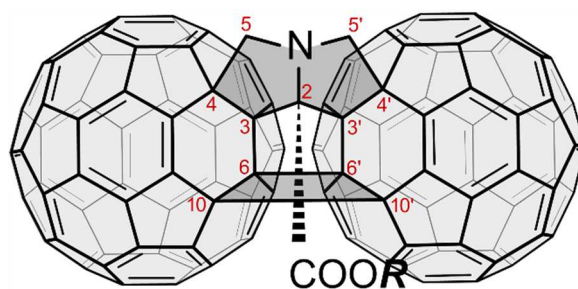


Рисунок 31. Нумерация атомов углерода для интерпретации расчета химических сдвигом ядер ^{13}C .

Полученные уравнения линейной аппроксимации ($R^2 = 0.96\text{--}0.98$) были использованы для уточнения теоретически рассчитанных значений химических сдвигов для впервые синтезированных в данной работе соединений.

Значения химических сдвигов ^{13}C (нумерация приведена на Рис. 31) для двусферных производных фуллерена C_{60} и C_{70} , а также смешанных $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$, приведены в Табл. 3–5.

Таблица 3. Теоретически рассчитанные значения химических сдвигов ядер ^{13}C для двусферных производных фуллерена C_{60} с циклобутановым циклом.

Соединение	Атом углерода / изомер	Теоретический δ_{C} , м.д.	
		I	II
d[60]FDec	C(2)	109.0	101.5
	C(3)	87.5	80.3
	C(4)	72.8	75.8
	C(5)	67.2	54.7
	C(6)	78.2	148.0
	C(10)	74.3	133.5
	C(O)	164.4	163.1
Отн. энергия образования, кДж·моль $^{-1}$		0	29

Таблица 4. Теоретически рассчитанные значения химических сдвигов ядер ^{13}C для двусферных производных фуллерена C_{70} с циклобутановым циклом.

Соединение	Атом углерода / изомер	Теоретический δ_{C} , м.д.					
		AA	A'A'	AA'	AB	A'B	BB
d[70]FDec	C(2)	108.06	108.02	108.11	108.31	108.90	108.47
	C(3)	81.98	77.45	79.52	81.47	80.15	81.26
	C(3')	80.36	80.12	80.67	79.50	79.15	78.63
	C(4)	61.76	63.73	63.24	58.29	58.92	58.28
	C(4')	62.49	62.93	62.34	62.49	63.06	59.13
	C(5)	72.23	63.97	65.51	68.43	66.81	66.66
	C(5')	71.66	64.59	70.43	70.31	64.07	66.04
	C(6)	69.53	69.03	67.48	71.50	73.01	71.95
	C(6')	70.06	67.83	70.32	70.49	68.18	73.00
	C(10)	61.65	67.30	67.51	67.41	67.56	70.18
	C(10')	61.15	67.10	61.61	63.36	69.85	69.88
	C(O)	169.28	168.85	169.35	168.42	168.42	167.65
Отн. энергия образования*, кДж·моль $^{-1}$		17 (21)	0.0 (18)	8 (19)	14 (35)	6 (35)	13 (51)

* в скобках представлены значения для конфигураций, не связанных циклобутановым фрагментом.

Таблица 5. Теоретически рассчитанные значения химических сдвигов ядер ^{13}C для смешанных двусферных производных с циклобутановым циклом.

Соединение	Атом углерода / изомер	Теоретический δ_{C} , м.д.		
		A'	A	B
d[60/70]FDec	C(2)	109.81	109.62	110.31
	C(3)	87.28	87.78	86.23
	C(3')	80.54	81.92	82.80
	C(4)	72.55	72.36	72.51
	C(4')	64.12	63.42	59.33
	C(5)	68.76	70.42	68.57
	C(5')	65.30	71.47	68.33
	C(6)	78.97	77.80	78.96
	C(6')	69.20	71.15	72.98
	C(10)	74.58	74.66	77.15
	C(10')	67.59	61.82	67.96
	C(O)	166.78	167.37	166.06
Отн. энергия образования*, кДж·моль $^{-1}$		0 (26)	10 (28)	8 (43)

* в скобках представлены значения для конфигураций, не связанных циклобутановым фрагментом.

Значение сродства к электрону экспериментально наблюдаемых соединений было рассчитано (ТФП, PBE/TZ2P) по разности энергии аниона и нейтральной молекулы с использованием масштабирующего множителя (0.91), определенного из данных теоретически рассчитанного (2.92 эВ) и определенного экспериментально значения сродства к электрону фуллерена C₆₀ (2.66 эВ) [112].

Энергия реорганизации при переносе электрона (λ_i) была рассчитана (ТФП, PBE/TZ2P) по формуле:

$$\lambda_i = (E_{opt,N}^N - E_{opt,A}^N) + (E_{opt,A}^A - E_{opt,N}^A),$$

где $E_{opt,N}^N$ – энергия оптимизированной нейтральной молекулы в нейтральном состоянии, $E_{opt,A}^N$ – энергия оптимизированной нейтральной молекулы в анионном состоянии, $E_{opt,A}^A$ – энергия оптимизированного аниона в анионном состоянии и $E_{opt,N}^A$ – энергия оптимизированного аниона в нейтральном состоянии.

3.2. Синтез дифторметиленовых производных C₆₀ и C₇₀

Синтез C₆₀(CF₂)_n, n = 1–3, проводили аналогично работам [17,21], выбрав в качестве источника дифторкарбена дифторхлорацетат натрия. К раствору фуллерена C₆₀ (150 мг) в о-ДХБ (150 мл) добавляли обезвоженный дифторхлорацетат натрия (соотношение C₆₀:CF₂ClCOONa = 1:5) и небольшое количество катализатора межфазного переноса (18-краун-6 эфир) и кипятили 1.5–2 ч. Изменение состава смеси в ходе реакции контролировали методами ВЭЖХ и масс-спектрометрии МАЛДИ. Реакцию останавливали до образования большого количества C₆₀(CF₂)_n, n ≥ 2. По завершении кипячения реакционную смесь фильтровали от неорганического осадка (NaCl и непрореагировавший CF₂ClCOONa), и упаривали в вакууме. Полученный остаток дополнительно очищали флеш-хроматографией (элюент – толуол, сорбент – силикагель). Основным продуктом смеси, гомофуллерен C₆₀CF₂, был выделен методом ВЭЖХ (Cosmosil Buckyprep 4.6 мм в.д. × 25 см, 4.6 мл·мин⁻¹) с использованием в качестве элюентов толуола на первой стадии хроматографического разделения и смеси толуол/гексан (v/v = 1/1) – на второй стадии.

Дифторметиленовые производные C₇₀ были получены по аналогичной методике, однако в данном случае использовали десятикратный мольный избыток дифторхлорацетата натрия по отношению к фуллерену C₇₀. Моноаддукты C₇₀CF₂ (два доминирующих и один минорный) были выделены из смеси методом ВЭЖХ (Cosmosil Buckyprep 4.6 мм в.д. × 25 см, 15 мл·мин⁻¹) с использованием толуола в качестве элюента (во всех случаях выделение проводили в два этапа, с использованием системы рециклирования на второй стадии хроматографической очистки).

C₆₀CF₂, 1a,1a-дифторо-1aH-1(9)a-гомо(C₆₀-I_h)фуллерен. Выход 50% (на основании данных ВЭЖХ анализа), 43% (по массе выделенного продукта). *t_R* 3.7 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 2 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, *m/z* (*I*_{отн.} %): 770.0 (C₆₁F₂⁻, M⁻, 100%), 1020.1 ([M+ДЦТБ]⁻, 4%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max}, нм): 335, 408, 420, 526, 594. Спектр ЯМР ¹⁹F (376.3 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): –118.94 (2F, с, CF₂). Спектр ЯМР ¹³C (150.9 МГц, *o*-ДХБ-*d*₄, δ, м.д., *J*, Гц): 144.96, 144.43, 143.76, 143.53, 143.47, 143.28, 142.93, 142.55, 142.26, 142.18, 141.89, 141.87, 141.75, 141.55, 139.17 (т, ³*J*_{CF} 1.7, *sp*²-C, C₆₀), 137.49 (*sp*²-C, C₆₀), 110.44 (т, ¹*J*_{CF} 266.7, CF₂), 107.47 (т, ²*J*_{CF} 33.3, CCF₂).

C₇₀CF₂-I, [6,6]-закрытый изомер, 7a,7a-дифторо-7aH-7(22)a-метано(C₇₀-D_{5h(6)})фуллерен. Выход 21% (на основании данных ВЭЖХ анализа), 13% (по массе выделенного продукта). *t_R* 11.9 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, *m/z* (*I*_{отн.} %): 890.0 (C₇₁F₂⁻, M₁⁻, 100%), 940.0 (C₇₂F₄⁻, M₂⁻, 5%), 1140.0 ([M₁+ДЦТБ]⁻, 3%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max}, нм): 318, 378, 442, 488, 506, 542, 582, 616, 632. Спектр ЯМР ¹⁹F (564.7 МГц, *o*-ДХБ-*d*₄, δ, м.д., *J*, Гц): –124.90 (1F, д, ²*J*_{FF} 168.2, CF₂), –127.46 (1F, д, ²*J*_{FF} 168.2, CF₂). Спектр ЯМР ¹³C (150.9 МГц, *o*-ДХБ-*d*₄, δ, м.д., *J*, Гц): 152.85, 151.02, 149.97, 149.62, 149.35, 149.29, 148.30, 148.21, 148.15, 148.10, 147.95, 147.27, 146.94, 146.83, 146.68, 146.25, 145.85, 145.69, 145.42, 144.87, 144.51, 144.39, 144.26, 143.56, 142.80, 141.44, 141.37, 135.20, 133.00, 131.98, 131.92, 131.28, 130.74, 129.68, 129.62, 126.13 (*sp*²-C, C₇₀), 102.82 (т, ¹*J*_{CF} 285.0, CF₂), 69.42 (т, ²*J*_{CF} 23.1, CCF₂). Масс-спектр высокого разрешения (МАЛДИ), отрицательные ионы, *m/z*: M⁻, найдено 889.9960, рассчитано 889.9968 для C₇₁F₂⁻.

C₇₀CF₂-II, [6,6]-открытый изомер, 8a,8a-дифторо-8aH-8(25)a-гомо(C₇₀-D_{5h(6)})фуллерен. Выход 26% (на основании данных ВЭЖХ анализа), 18% (по массе выделенного продукта). *t_R* 13.8 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, *m/z* (*I*_{отн.} %): 890.0 (C₇₁F₂⁻, M₁⁻, 100%), 940.0 (C₇₂F₄⁻, M₂⁻, 3%), 1140.0 ([M₁+ДЦТБ]⁻, 3%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max}, нм): 336, 386, 472, 516, 558, 604, 622, 646. Спектр ЯМР ¹⁹F (564.7 МГц, *o*-ДХБ-*d*₄, δ, м.д.): –111.88 (2F, с, CF₂). Спектр ЯМР ¹³C (150.9 МГц, *o*-ДХБ-*d*₄, δ, м.д., *J*, Гц): 153.40, 151.40, 150.53, 150.11, 149.61, 149.14, 148.63, 148.36, 147.61, 147.30, 147.27, 147.21, 146.88, 146.85, 146.78, 146.23, 145.72, 145.11, 145.04, 144.94, 144.93, 144.84, 144.72, 144.70, 141.39, 140.86 (т, ³*J*_{CF} 2.2, *sp*²-C, C₇₀), 139.98, 137.01, 136.85, 135.47 (т, ³*J*_{CF} 2.20, *sp*²-C, C₇₀), 132.00, 130.89, 129.69, 129.10, 128.28 (*sp*²-C, C₇₀), 111.62 (т, ¹*J*_{CF} 257.5, CF₂), 99.16 (т, ²*J*_{CF} 38.5, CCF₂), 98.20 (т, ²*J*_{CF} 37.4, CCF₂).

Масс-спектр высокого разрешения (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z : M^- , найдено 889.9959, рассчитано 889.9968 для $C_{71}F_2^-$.

$C_{70}CF_2$ -III, [5,6]-открытый изомер, 1a,1a-дифторо-1aH-1(6)a-гомо(C_{70} - $D_{5h(6)}$)фуллерен.

Выход 6% (на основании данных ВЭЖХ анализа), 3% (по массе выделенного продукта). t_R 14.3 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), $C_{71}F_2^-$, отрицательные ионы, m/z ($I_{\text{отн.}}$ %): 890.0 ($C_{71}F_2^-$, M_1^- , 100%), 940.0 ($C_{72}F_4^-$, M_2+CF_2]⁻, 11%), 1140.0 ($[M_1+\text{ДЦТБ}]^-$, 3%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 318, 336, 370, 388, 426, 486, 522, 566, 618, 660, 678. Спектр ЯМР ¹⁹F (564.7 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): -92.43 (1F, д, ² J_{FF} 211.5, CF_2), -121.60 (1F, д, ² J_{FF} 211.5, CF_2). Спектр ЯМР ¹³C (150.9 МГц, *o*-ДХБ-*d*₄, δ , м.д., J , Гц): 151.17, 150.57, 150.34, 149.55, 149.23, 149.17, 149.03, 148.22, 147.75, 147.67, 147.40, 147.24, 147.05, 146.83, 146.59, 145.27, 145.24, 144.76, 144.67, 144.06, 144.03, 143.98, 143.73, 143.07, 143.00, 138.14, 137.61, 137.23, 132.53, 131.21, 130.84, 130.57, 128.71, 128.45, 127.90 (д, д, ² J_{CF} 27.5, CF_2), 116.77 (д, д, ¹ J_{CF} 241.0, CF_2). Масс-спектр высокого разрешения (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z : M^- , найдено 889.9963, рассчитано 889.9968 для $C_{71}F_2^-$.

3.3. Синтез и выделение C_5 - $C_{70}(CF_3)_8$ и C_1 - $C_{70}(CF_3)_{10}$

Синтез проводили по двустадийной методике [56]. Первоначально была синтезирована смесь высших трифторметилфуллеренов $C_{70}(CF_3)_n$, $n=12-20$. Затем реакцией переалкилирования смеси высших трифторметилфуллеренов, получали смесь низших трифторметилфуллеренов, $C_{70}(CF_3)_n$, $n=2-10$.

Получение смеси $C_{70}(CF_3)_n$, $n=12-20$. Фуллерен C_{70} (59 мг) помещали в трехсекционную ампулу, которую затем вакуумировали. В ампулу конденсировали CF_3I (около 1–2 мл) при охлаждении жидким азотом и отпаивали в динамическом вакууме. Запаянную ампулу помещали в печь с градиентом температур таким образом, чтобы один конец ампулы (содержащий фуллерен) находился в горячей зоне при 420 ± 20 °C, а другой конец (содержащий жидкий CF_3I) оставался при комнатной температуре, и выдерживали в течение 4 сут. За счет существующего градиента температур образующиеся в горячей зоне трифторметилфуллерены сублимировали в более холодную часть ампулы. Затем ампулу охлаждали, вскрывали, образовавшийся йод удаляли сублимацией при нагревании и получившийся оранжево-коричневый порошок собирали механически. При загрузке 59 мг фуллерена C_{70} в реакции было получено 146 мг смеси $C_{70}(CF_3)_n$, $n = 12-20$, согласно данным масс-спектрометрии МАЛДИ.

Смесь $C_{70}(CF_3)_n$, $n = 12-20$. Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{\text{отн.}}$ %): 1668.0 ($C_{82}F_{36}^-$, M_1^- , 42%), 1737.0 ($C_{83}F_{39}^-$, $[M_2-CF_3]^-$, 16%), 1750.3 ($[M_2^*-CF_3]$, 10%), 1806.0

(C₈₄F₄₂[−], M₂[−], 68%), 1875.0 (C₈₅F₄₅[−], [M₃–CF₃][−], 86%), 1888.3 ([M₃*–CF₃][−], 23%), 1945.0 (C₈₆F₄₈[−], M₃[−], 98%), 2013.0 (C₈₇F₅₁[−], [M₄–CF₃][−], 61%), 2026.3 ([M₄*–CF₃][−], 11%), 2082.0 (C₈₈F₅₄[−], M₄[−], 58%), 2151.0 (C₈₉F₅₇[−], [M₅–CF₃][−], 30%), 2165.3 ([M₅*–CF₃][−], 2%), 2220.0 (C₉₀F₆₀[−], M₅[−], 7%).

Получение смеси C₇₀(CF₃)_n, n=2–10. К смеси C₇₀(CF₃)_n, n=12–20, (71.3 мг), полученную в предыдущей реакции, добавляли фуллерен C₇₀ (22 мг), тщательно перетирали и помещали в двухсекционную ампулу, которую затем вакуумировали и прогревали при 90–100°C в течение 10–15 мин в динамическом вакууме. Далее ампулу отпаивали, помещали в печь при 440°C и выдерживали 60 ч. Затем ампулу охлаждали, вскрывали, образовавшуюся черно-коричневую смесь собирали механически. Согласно данным масс-спектрометрии МАЛДИ, продукт реакции представляет собой смесь трифторметилфуллеренов C₇₀(CF₃)_n, n = 2–10.

Смесь C₇₀(CF₃)_n, n = 2–10. Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z (I_{отн.} %): 978.0 (C₇₂F₆[−], M₁[−], 3%), 1116.0 (C₇₄F₁₂[−], M₂[−], 6%), 1254.0 (C₇₆F₁₈[−], M₃[−], 17%), 1392.0 (C₇₈F₂₄[−], M₄[−], 100%), 1530.0 (C₈₀F₃₀[−], M₅[−], 28%).

Выделение индивидуальных изомеров C₅–C₇₀(CF₃)₈ и C₁–C₇₀(CF₃)₁₀ осуществляли методом препаративной ВЭЖХ (Cosmosil Buckyprep 20 в.д. мм × 25 см, толуол, 12 мл·мин^{−1}).

C₅–C₇₀(CF₃)₈, 1,4,11,19,31,41,51,64-окта(трифторметил)-(C₇₀-D_{5h(6)})фуллерен. Выход 21% (по массе выделенного продукта). t_R 4.3 мин (Cosmosil Buckyprep 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл·мин^{−1}). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z (I_{отн.} %): 1392.0 (C₇₈F₂₄[−], M[−], 100%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max}, нм): 342, 386, 414, 454, 482, 546, 596. Спектр ЯМР ¹⁹F (376.3 МГц, CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): −61.46 (12F, м, CF₃), −61.68 (6F, м, CF₃), −65.74 (6F, к, J_{FF} 16.1, CF₃).

C₁–C₇₀(CF₃)₁₀, 1,4,10,19,25,41,49,60,66,69-дека(трифторметил)-(C₇₀-D_{5h(6)})фуллерен. Выход 25% (по массе выделенного продукта). t_R 3.4 мин (Cosmosil Buckyprep 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл·мин^{−1}). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z (I_{отн.} %): 1530.0 (C₈₀F₃₀[−], M[−], 100%), 1474.3 ([M*–CF₃][−], 12%), 1461.0 (C₇₉F₂₇[−], [M–CF₃][−], 4%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max}, нм): 376, 424, 494. Спектр ЯМР ¹⁹F (376.3 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): −59.2 (3F, м, CF₃), −61.5 (3F, м, CF₃), −62.1 (3F, м, CF₃), −62.2 (3F, м, CF₃), −62.4 (3F, м, CF₃), −62.8 (3F, м, CF₃), −63.4 (3F, м, CF₃), −64.3 (3F, м, CF₃), −67.6 (3F, к, J_{FF} 15.9, CF₃), −70.7 (3F, к, J_{FF} 10.3, CF₃).

3.4. Приготовление Zn/Cu-пары

Для проведения гидрирования дифторметиленовых производных фуллеренов C₆₀ и

C₇₀, а также трифторметилпроизводных фуллерена C₇₀ использовали цинк-медную пару, приготовленную согласно методике [113] непосредственно перед проведением реакции. Для активации поверхности навеску цинковой пудры (около 45 мг Zn на 1 мг смеси дифторметиленовых производных или трифторметилпроизводных фуллерена) обрабатывали при перемешивании 10 мл 3% водного раствора HCl несколько мин, после чего декантировали осадок (эту процедуру повторили три раза). Остаток промыли дистиллированной водой (3 раза). Полученный осадок быстро промыли 2% водным раствором CuSO₄ (2 раза). В ходе обработки медным купоросом взвесь чернела. Осадок декантировали и промыли дистиллированной водой (5 раз). Приготовленный влажный черный осадок цинк-медной пары перед использованием помещали в атмосферу аргона.

3.5. Общая методика гидрирования дифторметиленовых и трифторметильных производных фуллерена C₆₀ и C₇₀

Аналогично методике, приведенной в работах [37,114], проводили гидрирование смеси C₆₀(CF₂)_n, n = 0–3, индивидуальных изомеров C₇₀(CF₂) (C₇₀(CF₂)-I и C₇₀(CF₂)-II), а также C₅-C₇₀(CF₃)₈ и C₁-C₇₀(CF₃)₁₀. Навеску смеси C₆₀(CF₂)_n (150 мг), полученной согласно методике, описанной в разделе 3.2, полностью растворили в толуоле (100 мл). Для удаления кислорода воздуха из реакционной смеси раствор C₆₀(CF₂)_n, n = 0–3, в толуоле (1.5 мг/мл) продували аргоном 5–10 мин. Затем в токе аргона вносили свежеприготовленную цинк-медную пару (Zn, 6.750 г, 0.104 моль) в виде суспензии в 1–2 мл дистиллированной воды и оставляли перемешиваться при 50 °С. Изменение состава смеси в ходе реакции контролировали методами ВЭЖХ и масс-спектрометрии МАЛДИ. После завершения реакции полученную смесь пропустили через силикагель (элюент – толуол), профильтровали и высушили. Твердый остаток подвергли последовательному разделению при помощи ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyprep* 10 мм в.д. × 25 см, 4.6 мл·мин⁻¹) с использованием в качестве элюентов толуола на первой стадии хроматографической очистки и смеси толуол/гексан (v/v = 3/2) – на второй. Гидрирование индивидуальных изомеров C₇₀(CF₂)-I, C₇₀(CF₂)-II, C₅-C₇₀(CF₃)₈ и C₁-C₇₀(CF₃)₁₀ проводили аналогично. После окончания реакции полученные смеси были подвержены последовательному хроматографическому разделению с использованием ВЭЖХ, оснащенной системой рециклирования (*Cosmosil Buckyprep* 20 мм в.д. × 25 см и *Cosmosil Buckyprep* 10 мм в.д. × 25 см, 12 и 4.6 мл·мин⁻¹, соответственно), в качестве элюента был использован толуол. В результате были выделены два изомера C₇₀(CF₂)H₂, C₇₀(CF₃)₈H₂, два изомера C₇₀(CF₃)₁₀H₂ и C₇₀(CF₃)₁₀H₄.

C₆₀(CF₂)H₂, 1,9-дигидро-(1a,1a-дифторо-1aH-1(9)а-гомо(C₆₀-I_h))фуллерен). Выход 65% (на основании данных ВЭЖХ анализа), 52% (по массе выделенного продукта). t_R 3.3 мин

(*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 2 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{\text{отн.}}$ %): 772.0 ($\text{C}_{61}\text{F}_2\text{H}_2^-$, M^- , 100%), 771.0 ($\text{C}_{61}\text{F}_2\text{H}^-$, $[\text{M}-\text{H}]^-$, 20%), 770.0 ($\text{C}_{61}\text{F}_2^-$, $[\text{M}-2\text{H}]^-$, 12%), 1022.1 ($[\text{M}+\text{ДЦТБ}]^-$, 3%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 323, 434. Спектр ЯМР ^1H (600.3 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 7.06 (2H, т, $^3J_{\text{HF}}$ 9.25, CH). Спектр ЯМР ^{19}F (376.3 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): -87.33 (2F, т, $^3J_{\text{HF}}$ 9.25, CF_2). Спектр ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 149.20, 147.12, 147, 146.35 (т, $^3J_{\text{CF}}$ 6.6, $sp^2\text{-C}$, C_{60}), 146.30, 145.45, 145.16, 144.29, 143.44, 143.31, 143.25, 142.79, 141.20, 138.33, 137.95, 134.75 ($sp^2\text{-C}$, C_{60}), 120.72 (т, $^1J_{\text{CF}}$ 236.6, CF_2), 56.35 (т, $^2J_{\text{CF}}$ 30.8, CCF_2). Спектр ИК (KBr, ν , см⁻¹): 2949, 2920, 2849, 1464, 1423, 1209, 1193, 1126, 1106, 1098, 1068, 1055, 1014, 834, 790, 764, 752, 703, 596, 587, 559, 556, 552, 545, 529, 525.

$\text{C}_{70}(\text{CF}_2)\text{H}_2\text{-I}$, 7,22-дигидро-(7а,7а-дифторо-7аН-7(22)а-гомо($\text{C}_{70}\text{-D}_{5h(6)}$)фуллерен). Выход 90% (по массе выделенного продукта). t_R 11.7 мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{\text{отн.}}$ %): 892.0 ($\text{C}_{71}\text{F}_2\text{H}_2^-$, M_1^- , 100%), 891.0 ($\text{C}_{71}\text{F}_2\text{H}^-$, $[\text{M}_1-\text{H}]^-$, 30%), 890.01 ($\text{C}_{71}\text{F}_2^-$, $[\text{M}_1-2\text{H}]^-$, 14%), 1142.2 ($[\text{M}_1+\text{ДЦТБ}]^-$, 5%), 942.0 ($\text{C}_{72}\text{F}_4\text{H}_2^-$, M_2^- , 4%), 840.01 (C_{70}^- , $[\text{M}_1-\text{CF}_2\text{H}_2]^-$, 4%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 318, 366, 400, 442, 596, 638, 682. Спектр ЯМР ^1H (600.3 МГц, *o*-ДХБ- d_4 , δ , м.д., J , Гц): 5.36 (2H, д, д, $^3J_{\text{HF}}$ 10.4, $^3J_{\text{HF}}$ 8.7, CH). Спектр ЯМР ^{19}F (564.7 МГц, *o*-ДХБ- d_4 , δ , м.д., J , Гц): -90.89 (1F, д, т, $^2J_{\text{FF}}$ 279.2, $^3J_{\text{HF}}$ 10.4, CF_2), -93.18 (1F, д, т, $^2J_{\text{FF}}$ 279.2, $^3J_{\text{HF}}$ 8.7, CF_2). Спектр ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, *o*-ДХБ- d_4 , δ , м.д., J , Гц): 155.73, 153.19, 151.90, 151.12, 151.03, 150.88, 150.87, 150.61, 150.53, 149.94, 149.21, 148.72, 148.62, 148.60, 147.65, 147.46, 147.27, 147.00, 146.93, 146.76, 146.75, 146.25, 146.17, 145.55, 145.46, 145.32, 144.84, 144.62, 144.10, 143.12, 141.06, 140.73, 137.04, 136.80 ($sp^2\text{-C}$, C_{70}), 117.47 (т, $^1J_{\text{CF}}$ 234.4, CF_2), 54.57 (т, $^2J_{\text{CF}}$ 29.7, CCF_2). Масс-спектр высокого разрешения (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z : M^- , найдено 892.0104, рассчитано 892.0124 для $\text{C}_{71}\text{F}_2\text{H}_2^-$.

$\text{C}_{70}(\text{CF}_2)\text{H}_2\text{-II}$, 8,25-дигидро-(8а,8а-дифторо-8аН-8(25)а-гомо($\text{C}_{70}\text{-D}_{5h(6)}$)фуллерен). Выход 92% (по массе выделенного продукта). t_R 11.2 мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{\text{отн.}}$ %): 892.0 ($\text{C}_{71}\text{F}_2\text{H}_2^-$, M_1^- , 100%), 891.0 ($\text{C}_{71}\text{F}_2\text{H}^-$, $[\text{M}_1-\text{H}]^-$, 17%), 890.01 ($\text{C}_{71}\text{F}_2^-$, $[\text{M}_1-2\text{H}]^-$, 8%), 944.0 ($\text{C}_{72}\text{F}_4\text{H}_2^-$, M_2^- , 7%), 1142.2 ($[\text{M}_1+\text{ДЦТБ}]^-$, 1%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 310, 338, 398, 456, 528, 598, 650. Спектр ЯМР ^1H (600.3 МГц, *o*-ДХБ- d_4 , δ , м.д., J , Гц): 6.11 (1H, д, т, $^3J_{\text{HF}}$ 9.72, $^4J_{\text{HH}}$ 5.87, CH), 4.75 (1H, д, т, $^3J_{\text{HF}}$ 8.99, $^4J_{\text{HH}}$ 6.05, CH). Спектр ЯМР ^{19}F (564.7 МГц, *o*-ДХБ- d_4 , δ , м.д., J , Гц): -87.43 (2F, т, $^3J_{\text{HF}}$ 8.67, CF_2). Спектр ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, *o*-ДХБ- d_4 , δ , м.д., J , Гц): 160.99 (т, $^3J_{\text{CF}}$ 6.60, $sp^2\text{-C}$, C_{70}), 154.43, 151.10, 151.07, 150.94, 150.60, 150.44, 149.94, 149.71, 149.02, 148.77, 148.63, 148.53, 148.24, 148.02, 147.60, 147.11, 146.83,

146.66, 144.92, 144.52, 143.94, 143.86, 143.53, 142.94, 139.14 (т, $^3J_{CF}$ 6.60, sp^2 -C, C₇₀), 135.68, 134.93, 133.12, 131.93, 130.90, 130.82 (sp^2 -C, C₇₀), 117.27 (т, $^1J_{CF}$ 236.58, C_{CF}), 54.37 (т, $^2J_{CF}$ 30.81, C_{CF}), 54.06 (т, $^2J_{CF}$ 30.81, C_{CF}). Масс-спектр высокого разрешения (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z : M⁻, найдено 892.0111, рассчитано 892.0124 для C₇₁F₂H₂⁻.

C₇₀(CF₃)₈H₂, 11,29-дигидро-1,4,19,41,49,60,66,69-окта(трифторметил)-(C₇₀-D_{5h(6)})фуллерен. Выход 91% (по массе выделенного продукта). t_R 5.5 мин (Cosmosil Buckyprep 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{отн.}$ %): 1394.0 (C₇₈F₂₄H₂⁻, M⁻, 100%), 1393.0 (C₇₈F₂₄H⁻, [M-H]⁻, 17%), 1392.0 (C₇₈F₂₄⁻, [M-2H]⁻, 4%), 1338.2 ([M*-CF₃]⁻, 5%), 1325.0 (C₇₇F₂₁H₂⁻, [M-CF₃]⁻, 2%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 304, 374, 392, 414, 432, 458. Спектр ЯМР ¹H (600.3 МГц, CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 5.61 (2H, уш. с, CH). Спектр ЯМР ¹⁹F (564.7 МГц, CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): -61.5 (6F, м, CF₃), -61.7 (6F, м, CF₃), -62.1 (6F, м, CF₃), -66.3 (6F, к, J_{FF} 15.9, CF₃). Кристаллографические данные для C₇₀(CF₃)₈H₂·C₆H₅CH₃: пластинки желто-оранжевого цвета, 0.4×0.4×0.2, $M = 1468.93$, моноклинная, пространственная группа $P2_1/n$, $a = 15.033(1)$, $b = 21.052(2)$, $c = 16.652(1)$ Å, $\beta = 98.913(7)^\circ$, $V = 5206.6(7)$ Å³, $Z = 4$. Число измеренных отражений – 88282, уточнение 1046 параметров проведено по 13169 независимым отражениям, $R_{int} = 0.029$, $R_1(F) = 0.056$ для 11747 отражений с $I > 2\sigma(I)$ и $wR_2(F^2) = 0.143$ для всех отражений.

C₇₀(CF₃)₁₀H₂-I, 33,34-дигидро-1,4,10,19,25,41,49,60,66,69-дека(трифторметил)-(C₇₀-D_{5h(6)})фуллерен. Выход 21% (по массе выделенного продукта). t_R 3.7 мин (Cosmosil Buckyprep 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{отн.}$ %): 1532.0 (C₈₀F₃₀H₂⁻, M⁻, 100%), 1531.0 (C₈₀F₃₀H⁻, [M-H]⁻, 50%), 1530.0 (C₈₀F₃₀⁻, [M-2H]⁻, 5%), 1476.3 ([M*-CF₃]⁻, 10%), 1463.0 (C₇₉F₂₇H₂⁻, [M-CF₃]⁻, 5%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 320, 392, 455, 486, 506, 524. Спектр ЯМР ¹H (600.3 МГц, CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 6.06 (1H, д, J_{HH} 17.8, CH), 6.03 (1H, д, J_{HH} 17.8, CH). Спектр ЯМР ¹⁹F (564.7 МГц, CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): -59.2 (3F, м, CF₃), -59.8 (3F, м, CF₃), -60.3 (3F, м, CF₃), -60.8 (3F, м, CF₃), -61.0 (3F, м, CF₃), -61.4 (3F, м, CF₃), -62.2 (3F, м, CF₃), -62.8 (3F, м, CF₃), -66.6 (3F, к, J_{FF} 16.4, CF₃), -69.0 (3F, к, J_{FF} 10.0, CF₃). Масс-спектр высокого разрешения (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z : M⁻, найдено 1531.9648, рассчитано 1531.9732 для C₈₀F₃₀H₂⁻. Кристаллографические данные для C₇₀(CF₃)₁₀H₂-I·1.5C₆H₅CH₃: пластинки желто-оранжевого цвета, 0.8×0.8×0.4, $M = 1671.02$, моноклинная, пространственная группа $P2_1/n$, $a = 14.7246(4)$, $b = 21.8294(5)$, $c = 18.2045(4)$ Å, $\beta = 95.579(2)^\circ$, $V = 5823.7(2)$ Å³, $Z = 4$. Число измеренных отражений – 94666, уточнение 1175 параметров проведено по 15654

независимым отражениям, $R_{\text{int}} = 0.100$, $R_1(F) = 0.054$ для 10223 отражений с $I > 2\sigma(I)$ и $wR_2(F^2) = 0.100$ для всех отражений.

$C_{70}(CF_3)_{10}H_2$ -II, 11,29-дигидро-1,4,10,19,25,41,49,60,66,69-дека(трифторметил)-(C_{70} - $D_{5h(6)}$)фуллерен. Выход 29% (по массе выделенного продукта). t_R 3.9 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{\text{отн.}}$ %): 1532.0 ($C_{80}F_{30}H_2^-$, M^- , 100%), 1531.0 ($C_{80}F_{30}H^-$, $[M-H]^-$, 48%), 1530.0 ($C_{80}F_{30}^-$, $[M-2H]^-$, 6%), 1476.3 ($[M^*-CF_3]^-$, 17%), 1463.0 ($C_{79}F_{27}H_2^-$, $[M-CF_3]^-$, 6%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 318, 352, 384, 408, 432, 458. Спектр ЯМР 1H (600.3 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): Спектр ЯМР 1H (600.3 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 5.52 (1H, д, J_{HH} 11.9, CH), 5.36 (1H, д, J_{HH} 11.9, CH). Спектр ЯМР ^{19}F (564.7 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): -57.4 (3F, м, CF_3), -61.5 (3F, м, CF_3), -61.8 (3F, м, CF_3), -62.0 (3F, м, CF_3), -62.1 (3F, м, CF_3), -63.3 (3F, м, CF_3), -64.0 (3F, м, CF_3), -66.4 (3F, к, J_{FF} 16.4, CF_3), -67.9 (3F, к, J_{FF} 20.8, CF_3), -68.5 (3F, м, CF_3). Масс-спектр высокого разрешения (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z : M^- , найдено 1531.9655, рассчитано 1531.9732 для $C_{80}F_{30}H_2^-$.

$C_{70}(CF_3)_{10}H_4$, 11,29,33,34-тетрагидро-1,4,10,19,25,41,49,60,66,69-дека(трифторметил)-(C_{70} - $D_{5h(6)}$)фуллерен. Выход 26% (по массе выделенного продукта). t_R 4.1 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), $C_{80}F_{30}H_4^-$, отрицательные ионы, m/z ($I_{\text{отн.}}$ %): 1534.0 ($C_{80}F_{30}H_4^-$, M^- , 100%), 1533.0 ($C_{80}F_{30}H_3^-$, $[M-H]^-$, 44%), 1532.0 ($C_{80}F_{30}H_2^-$, $[M-2H]^-$, 25%), 1531.0 ($C_{80}F_{30}H^-$, $[M-3H]^-$, 11%), 1530.0 ($C_{80}F_{30}^-$, $[M-4H]^-$, 2%), 1465.0 ($C_{79}F_{27}H_4^-$, $[M-CF_3]^-$, 14%), 1478.3 ($[M^*-CF_3]^-$, 10%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 310, 334, 354, 400, 434. Спектр ЯМР 1H (600.3 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 5.56 (1H, д, J_{HH} 17.4, CH), 5.47 (1H, д, J_{HH} 17.4, CH), 5.21 (1H, д, J_{HH} 11.55, CH), 5.00 (1H, д, J_{HH} 11.55, CH). Спектр ЯМР ^{19}F (564.7 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): -58.5 (3F, м, CF_3), -61.8 (3F, м, CF_3), -61.2 (3F, м, CF_3), -62.3 (3F, м, CF_3), -63.2 (3F, м, CF_3), -63.8 (3F, м, CF_3), -63.9 (3F, м, CF_3), -66.7 (3F, к, J_{FF} 17.3, CF_3), -68.0 (3F, к, J_{FF} 20.8, CF_3), -68.5 (3F, м, CF_3). Масс-спектр высокого разрешения (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z : M^- , найдено 1533.9769, рассчитано 1533.9888 для $C_{80}F_{30}H_4^-$. Кристаллографические данные для $C_{70}(CF_3)_{10}H_4 \cdot 1.5C_6H_5CH_3$: пластинки желто-оранжевого цвета, $0.8 \times 0.8 \times 0.4$, $M = 1665.01$, моноклинная, пространственная группа $P2_1/n$, $a = 14.6582(3)$, $b = 21.8711(3)$, $c = 18.3948(4)$ Å, $\beta = 95.958(2)^\circ$, $V = 5865.35(19)$ Å³, $Z = 4$. Число измеренных отражений – 71988, уточнение 1184 параметров проведено по 15750 независимым отражениям, $R_{\text{int}} = 0.060$, $R_1(F) = 0.044$ для 11983 отражений с $I > 2\sigma(I)$ и $wR_2(F^2) = 0.105$ для всех отражений.

3.6. Синтез диалкилированных производных дифторметиленгомофуллерепа $C_{60}(CF_2)$

К раствору смеси $C_{60}(CF_2)_nH_{2n}$ (102.1 мг), где $n = 0-3$, в *o*-ДХБ/ДМФА ($v/v = 10/1$) в токе аргона добавляли два эквивалента свежеприготовленного *t*-BuOK в абсолютном ТГФ при перемешивании, при этом окраска раствора мгновенно менялась с темно-коричневой на черно-красную. Затем полученный дианион $C_{60}CF_2^{2-}$ обрабатывали избытком соответствующего алкилгалогенида и оставляли перемешиваться в атмосфере аргона 1–2 ч при комнатной температуре (Табл. 6).

Таблица 6. Получение диалкилированных производных $C_{60}(CF_2)R_2$.

$m(C_{60}(CF_2)_nH_{2n})^1$, мг	Основание	R-Br	Выход, % ²
102.1	<i>t</i> -BuOK (2 экв.)	$C_6H_5CH_2Br$ (5 экв.)	51
50.3		CH_2CHCH_2Br (5 экв.)	49
112.0		$C_6F_5CH_2Br$ (5 экв.)	54
80.7		$C_2H_5CO_2CH_2Br$ (5 экв.)	32
~10 ³		CH_3I (2 экв.)	50

¹ доля $C_{60}(CF_2)H_2$ составляет ~50%, ² на основании данных ВЭЖХ анализа, ³ использовали индивидуальный $C_{60}(CF_2)H_2$ (чистота согласно данным ВЭЖХ составляет 95+%).

По завершении перемешивания реакционную смесь обрабатывали 2–3 мл насыщенного водного раствора NH_4Cl (или 50 мкл трифторуксусной кислоты CF_3COOH), отделяли органическую фазу, отфильтровывали от неорганического осадка и отгоняли растворитель в вакууме при 80 °С. Твердый остаток растворяли в толуоле (при этом оставался нерастворимый осадок), полученный раствор пропускали через слой силикагеля (элюент – толуол). В случае синтеза $C_{60}(CF_2)Bn_2$, $C_{60}(CF_2)Allyl_2$ и $C_{60}(CF_2)CEM_2$ продукты реакции очищали методом колоночной хроматографии (элюент – толуол/гексан ($v/v = 4/1$)), затем толуол, в случае $C_{60}(CF_2)CEM_2$ – толуол/этилацетат ($v/v = 9/1$)), а затем подвергали последовательному разделению методом ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyprep* 10 мм в.д. × 25 см, 4.6 мл·мин⁻¹) с использованием в качестве элюентов толуола на первой стадии хроматографического разделения и смеси толуол/гексан ($v/v = 1/1$) на второй стадии, где это было необходимо. В случае $C_{60}(CF_2)PFB_2$ проводили одностадийное хроматографическое разделение реакционной смеси с использованием полупрепаративной ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyprep* 10 мм в.д. × 25 см, толуол, 4.6 мл·мин⁻¹).

$C_{60}(CF_2)Me_2$, **1,9-диметил-1,9-дигидро-(1а,1а-дифторо-1аН-1(9)а-гомо(C_{60} - I_h)фуллерен).** Выход 50% (на основании данных ВЭЖХ анализа). t_R 2.7 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 2 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{отн.}$ %): 800.0 ($C_{75}F_2H_{14}^-$, M^- , 100%), 878.3 ($[M+ДЦТБ]^-$, 3%). Спектр поглощения

(толуол, $\lambda_{\max}$, нм): 323, 420. Спектр ЯМР ^1H (600.3 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 3.14 (3H, т, $^3J_{\text{HF}}$ 2.0, CH_3). Спектр ЯМР ^{19}F (376.5 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): -98.91 (2F, уш. септ, $^3J_{\text{HF}}$ 2.0, CF_2). Спектр ЯМР ^{13}C (100.6 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 153.21 (т, $^3J_{\text{CF}}$ 4.4, $sp^2\text{-C}$, C_{60}), 149.07, 147.40, 146.93, 146.13, 145.47, 145.05, 144.44, 143.71, 143.47, 142.90, 142.59, 141.25, 138.00, 137.83, 133.48 ($sp^2\text{-C}$, C_{60}), 122.30 (т, $^1J_{\text{CF}}$ 248.7, CF_2), 59.80 (т, $^2J_{\text{CF}}$ 34.1, CCF_2), 34.26 (т, $^3J_{\text{CF}}$ 6.6, CH_3).

$\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{Bn}_2$, 1,9-дибензил-1,9-дигидро-(1а,1а-дифторо-1аН-1(9)а-гомо(С₆₀-1 h)фуллерен). Выход 51% (на основании данных ВЭЖХ анализа), 37% (по массе выделенного продукта). t_R 2.2 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 2 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{\text{отн.}}$ %): 952.1 ($\text{C}_{75}\text{F}_2\text{H}_{14}^-$, M^- , 100%), 878.3 ($[\text{M}^* - \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^-$, 39%), 861.1 ($\text{C}_{68}\text{F}_2\text{H}_7^-$, $[\text{M} - \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^-$, 34%), 787.2 ($[\text{M}^* - 2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^-$, 5%), 770.0 ($\text{C}_{61}\text{F}_2^-$, $[\text{M} - 2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^-$, 5%), 968.1 ($\text{C}_{75}\text{F}_2\text{H}_{14}\text{O}^-$, $[\text{M} + \text{O}]^-$, 2%). Спектр поглощения (толуол, $\lambda_{\max}$, нм): 323, 420. Спектр ЯМР ^1H (400.3 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.37 (4H, м, *орто*- ArH), 7.26 (4H, м, *мета*- ArH), 7.19 (2H, м, *пара*- ArH), 4.66 (4H, уш. с, CH_2). Спектр ЯМР ^{19}F (376.5 МГц, *о*-ДХБ- d_4 , δ , м.д.): -94.14 (2F, с, CF_2). Спектр ЯМР ^{13}C (100.6 МГц, *о*-ДХБ- d_4 , δ , м.д., J , Гц): 150.92 (т, $^3J_{\text{CF}}$ 3.7, $sp^2\text{-C}$, C_{60}), 148.78, 147.42, 146.61, 145.89, 145.30, 144.88, 144.10, 143.52, 143.28, 142.73, 142.24, 141.06, 137.60, 136.53, 134.22 ($sp^2\text{-C}$, C_{60}), 137.23 (*unco*- ArC), 132.10 (*орто*- ArC), 128.32 (*мета*- ArC), 127.29 (*пара*- ArC), 124.05 (т, $^1J_{\text{CF}}$ 244.2, CF_2), 65.25 (т, $^2J_{\text{CF}}$ 26.9, CCF_2), 50.75 (т, $^3J_{\text{CF}}$ 6.1, CH_2). Спектр ИК (KBr, ν , см⁻¹): 3027, 2921, 1454, 708, 700, 527. Масс-спектр высокого разрешения (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z : M^- , найдено 952.1055, рассчитано 952.1063 для $\text{C}_{75}\text{H}_{14}\text{F}_2^-$.

$\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{Allyl}_2$, 1,9-диаллил-1,9-дигидро-(1а,1а-дифторо-1аН-1(9)а-гомо(С₆₀-1 h)фуллерен). Выход 49% (на основании данных ВЭЖХ анализа), 34% (по массе выделенного продукта). t_R 2.4 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 2 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{\text{отн.}}$ %): 852.1 ($\text{C}_{67}\text{F}_2\text{H}_{10}^-$, M^- , 100%), 818.9 ($[\text{M}^* - \text{C}_3\text{H}_5]^-$, 54%), 811.0 ($\text{C}_{64}\text{F}_2\text{H}_5^-$, $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5]^-$, 29%), 770.0 ($\text{C}_{61}\text{F}_2^-$, $[\text{M} - 2\text{C}_3\text{H}_5]^-$, 27%), 777.9 ($[\text{M}^* - 2\text{C}_3\text{H}_5]^-$, 21%). Спектр поглощения (толуол, $\lambda_{\max}$, нм): 323, 420. Спектр ЯМР ^1H (600.3 МГц, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$, δ , м.д., J , Гц): 6.40 (2H, м, $-\text{CH=}$), 5.20 (2H, д, $^3J_{\text{HH}}$ 17.1, *транс*- HCH=), 5.18 (2H, д, $^3J_{\text{HH}}$ 10.0, *цис*- HCH=), 4.11 (4H, уш. д, $^3J_{\text{HH}}$ 7.4, CH_2). Спектр ЯМР ^{19}F (564.7 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): -95.05 (2F, т, J_{HF} 2.2, CF_2). Спектр ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$, δ , м.д., J , Гц): 152.05 (т, $^3J_{\text{CF}}$ 5.2, $sp^2\text{-C}$, C_{60}), 149.10, 147.46 (уш. с), 146.99, 146.20, 145.44, 145.12, 144.46, 143.83, 143.59, 142.98, 142.62, 141.45, 137.99, 137.74, 134.53 ($sp^2\text{-C}$, C_{60}), 135.61 (т, J_{CF} 3.4, $-\text{CH=}$), 124.25 (т, $^1J_{\text{CF}}$ 244.4, CF_2), 119.24 ($\text{H}_2\text{C=}$), 64.08 (т, $^2J_{\text{CF}}$ 27.5, CCF_2), 52.54 (т, $^3J_{\text{CF}}$ 4.6, CH_2). Спектр ИК (KBr, ν , см⁻¹): 2956, 2924, 2853, 1443, 1111, 1071, 1043, 925, 596, 527. Кристаллографические данные для

$C_{60}(CF_2)Allyl_2$: пластинки черного цвета, $0.3 \times 0.3 \times 0.1$, $M = 852.75$, моноклинная, пространственная группа $C2/c$, $a = 15.385(1)$, $b = 12.209(1)$, $c = 17.982(1)$ Å, $\beta = 107.14(1)^\circ$, $V = 3227.6(4)$ Å³, $Z = 4$. Число измеренных отражений – 23312, уточнение 332 параметров проведено по 3435 независимым отражениям, $R_{int} = 0.086$, $R_1(F) = 0.063$ для 2709 отражений с $I > 2\sigma(I)$ и $wR_2(F^2) = 0.159$ для всех отражений.

$C_{60}(CF_2)PFB_2$, 1,9-дипентафторбензил-1,9-дигидро-(1a,1a-дифторо-1aH-1(9)a-гомо(C_{60} -I_h))фуллерен). Выход 54% (на основании данных ВЭЖХ анализа), 40% (по массе выделенного продукта). t_R 4.2 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 2 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{отн.}$ %): 951.0 ($C_{68}F_7H_2^-$, $[M-CH_2C_6F_5]^-$, 100%), 770.0 ($C_{61}F_2^-$, $[M-2CH_2C_6F_5]^-$, 26%), 1132.0 ($C_{75}F_{12}H_4^-$, M^- , 18%), 984.6 ($[M^*-CH_2C_6F_5]^-$, 16%), 803.2 ($[M^*-2CH_2C_6F_5]^-$, 10%), 1201.0 ($[M-CH_2C_6F_5+ДЦТБ]^-$, 2%), 1382.0 ($[M+ДЦТБ]^-$, 1%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 323, 420. Спектр ЯМР ¹H (600.3 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 4.86 (4H, с, $\underline{CH_2}$). Спектр ЯМР ¹⁹F (376.5 МГц, CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): -96.27 (2F, пент, J_{FF} 4.62, $\underline{CF_2}$), -139.54 (4F, д. д., $^3J_{FF}$ 20.47, $^2J_{FF}$ 4.62, *орто*-Ar $\underline{F}$), -154.44 (2F, т, J_{FF} 20.81, *пара*-Ar $\underline{F}$), -162.72 (4F, м, *мета*-Ar $\underline{F}$). Спектр ЯМР ¹³C (150.9 МГц, CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 149.13, 148.80 (т, $^3J_{CF}$ 3.87, sp^2 -C, C_{60}), 146.87, 146.34, 146.18 (уш. с), 145.48, 145.15, 144.27, 143.72, 143.59, 143.11, 142.63, 141.20, 137.60, 136.55, 134.11 (sp^2 -C, C_{60}), 146.01 (м, *орто*-Ar $\underline{C}$), 140.99 (м, *пара*-Ar $\underline{C}$), 137.57 (м, *мета*-Ar $\underline{C}$), 123.54 (т, $^1J_{CF}$ 246.49, $\underline{CF_2}$), 111.39 (д. т, $^2J_{CF}$ 18.93, $^3J_{CF}$ 4.40, *инсо*-Ar $\underline{C}$), 64.49 (т, $^2J_{CF}$ 26.39, $\underline{CCF_2}$), 37.19 (т, $^3J_{CF}$ 7.17, $\underline{CH_2}$). Спектр ИК (KBr, ν , см⁻¹): 2920, 1522, 1506, 769, 527. Масс-спектр высокого разрешения (МАЛДИ) отрицательные ионы, m/z : M^- , найдено 1132.0160, рассчитано 1132.0121 для $C_{75}H_4F_{12}^-$. Кристаллографические данные для $C_{60}(CF_2)PFB_2 \cdot 0.51CHCl_3$: иголки черного цвета, $0.6 \times 0.1 \times 0.1$, $M = 1193.86$, гексагональная, пространственная группа $P6_3cm$, $a = 28.0170(6)$, $c = 9.8031(2)$ Å, $V = 6664.0(2)$ Å³, $Z = 6$. Число измеренных отражений – 92291, уточнение 431 параметров проведено по 5310 независимым отражениям, $R_{int} = 0.057$, $R_1(F) = 0.051$ для 4836 отражений с $I > 2\sigma(I)$ и $wR_2(F^2) = 0.137$ для всех отражений. В кристаллической упаковке присутствует 0.51 молекулы сильно разупорядоченного сольватированного $CHCl_3$.

$C_{60}(CF_2)CEM_2$, 1,9-дикарбоэтоксиметил-1,9-дигидро-(1a,1a-дифторо-1aH-1(9)a-гомо(C_{60} -I_h))фуллерен). Выход 47% (на основании данных ВЭЖХ анализа), 32% (по массе выделенного продукта). t_R 2.8 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{отн.}$ %): 944.0 ($C_{69}F_2O_4H_{14}^-$, M^- , 100%), 873.5 ($[M^*-CH_2CO_2C_2H_5]^-$, 10%), 857.0 ($C_{65}F_2O_2H_7^-$, $[M-CH_2CO_2C_2H_5]^-$, 2%), 1194.2 ($[M+ДЦТБ]^-$, 1%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 323, 420. Спектр ЯМР ¹H (600.3 МГц, CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 4.41 (4H, уш. с, $\underline{CH_2}$), 4.38 (4H, к, $^3J_{HH}$ 7.2, $\underline{OCH_2}$), 1.41 (6H, т, $^3J_{HH}$ 7.2, $\underline{CH_3}$). Спектр ЯМР

^{19}F (564.7 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): -93.37 (2F, с, CF_2). Спектр ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 169.27 ($\text{C}=\text{O}$), 150.69 (т, $^3J_{\text{CF}}$ 4.0, $\text{sp}^2\text{-C}$, C_{60}), 149.13, 147.00, 146.15, 146.09 (уш. с), 145.39, 145.03, 144.38, 143.60, 143.51, 143.00, 142.73, 141.42, 137.98, 137.88, 134.24 ($\text{sp}^2\text{-C}$, C_{60}), 123.03 (т, $^1J_{\text{CF}}$ 245.5, CF_2), 62.65 (т, $^2J_{\text{CF}}$ 27.0, CCF_2), 61.42 (OCH_2), 51.17 (т, $^3J_{\text{CF}}$ 4.6, CH_2CO), 14.17 (CH_3). Масс-спектр высокого разрешения (ИЭР), m/z : $[\text{M}+\text{K}]^+$, найдено 983.0501, рассчитано 983.0491 для $\text{C}_{69}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{O}_4\text{K}^+$.

3.7. Синтез моноалкилированных производных гомофуллерена $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$

К раствору смеси $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_n\text{H}_{2n}$, где $n = 0-3$, полученной аналогично методике, описанной в разделе 3.5, в *о*-ДХБ/ДМФА ($v/v = 9/1$) в инертной атмосфере добавляли один эквивалент свежеприготовленного *t*-BuOK в абсолютном ТГФ при перемешивании. Затем в реакционную смесь добавляли один эквивалент соответствующего алкилбромид ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{Br}$ или $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Br}$) и оставляли перемешиваться в атмосфере аргона в течении 1 ч при комнатной температуре. По истечении времени перемешивания реакционную смесь обрабатывали трифторуксусной кислотой (CF_3COOH) (50 мкл), при этом окраска раствора менялась с зелено-коричневой на темно-коричневую. Затем реакционную смесь очищали флеш-хроматографией (элюент – толуол, сорбент – силикагель) и отгоняли растворитель в вакууме. Полученный остаток растворяли в толуоле и подвергали двустадийному хроматографическому разделению методом ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyrep* 10 мм в.д. $\times$ 250 мм, 4.6 мл·мин $^{-1}$) с использованием в качестве элюента толуола на первой стадии, а при необходимости смеси толуол/гексан ($v/v = 9/1$) – на второй.

$\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{Bn})\text{H}$, 1-бензил-1,9-дигидро-(1а,1а-дифторо-1аН-1(9)а-гомо($\text{C}_{60}\text{-I}_h$))фуллерен). Выход 44% (на основании данных ВЭЖХ анализа), 31% (по массе выделенного продукта). t_R 5.2 мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл·мин $^{-1}$). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{\text{отн.}}$ %): 862.1 ($\text{C}_{68}\text{F}_2\text{H}_8^-$, M^- , 100%), 861.03 ($\text{C}_{68}\text{F}_2\text{H}_7^-$, $[\text{M}-\text{H}]^-$, 21%), 771.0 ($\text{C}_{61}\text{F}_2\text{H}^-$, $[\text{M}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^-$, 20%), 770.0 ($\text{C}_{61}\text{F}_2^-$, $[\text{M}-(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}]^-$, 5%), 1112.1 ($[\text{M}+\text{ДЦТБ}]^-$, 2%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 323, 434. Спектр ЯМР ^{19}F (564.7 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): -90.10 (2F, д, J_{FH} 11.8, CF_2). Спектр ЯМР ^1H (600.3 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 7.46 (2H, м, *орто*-ArH), 7.35 (2H, м, *мета*-ArH), 7.31 (1H, м, *пара*-ArH), 7.03 (1H, т, $^3J_{\text{HF}}$ 11.8, CH), 4.78 (4H, уш. с, CH_2).

$\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{Allyl})\text{H}$, 1-аллил-1,9-дигидро-(1а,1а-дифтор-1аН-1(9)а-гомо($\text{C}_{60}\text{-I}_h$))фуллерен). Выход 41% (на основании данных ВЭЖХ анализа), 26% (по массе выделенного продукта). t_R 5.5 мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл·мин $^{-1}$). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{\text{отн.}}$ %): 812.0 ($\text{C}_{64}\text{F}_2\text{H}_6^-$, M^- , 100%), 811.01 ($\text{C}_{64}\text{F}_2\text{H}_5^-$,

$[M-H]^-$, 17%), 771.0 ($C_{61}F_2H^-$, $[M-C_3H_5]^-$, 7%), 770.0 ($C_{61}F_2^-$, $[M-(C_3H_5)H]^-$, 3%), 1062.1 ($[M+ДЦТБ]^-$, 3%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 323, 434. Спектр ЯМР ^{19}F (564.7 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): -90.52 (2F, д, д, $^3J_{FH}$ 11.6, $^4J_{FH}$ 2.31, CF_2). Спектр ЯМР 1H (600.3 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 7.03 (1H, т, $^3J_{HF}$ 11.6, CH), 6.53 (1H, м, $-CH=$), 5.38 (1H, д, $^3J_{HH}$ 17.6, *транс*- $HCH=$), 5.35 (1H, д, $^3J_{HH}$ 10.5, *цис*- $HCH=$), 4.29 (2H, уш. д, $^3J_{HH}$ 7.5, CH_2).

$C_{60}CF_2(CEM)H$, 1-карбоэтоксиметил-1,9-дигидро-(1а,1а-дифторо-1аH-1(9)а-гомо(C_{60} -I_h)фуллерен). Выход 44% (на основании данных ВЭЖХ анализа), 29% (по массе выделенного продукта). t_R 5.6 мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл·мин $^{-1}$). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{отн.}$ %): 858.0 ($C_{65}F_2H_8O_2^-$, M^- , 100%), 857.0 ($C_{65}F_2H_7O_2^-$, $[M-H]^-$, 9%), 771.0 ($C_{61}F_2H^-$, $[M-CH_2COOC_2H_5]^-$, 5%), 770.0 ($C_{61}F_2^-$, $[M-(CH_2COOC_2H_5)H]^-$, 2%), 1108.2 ($[M+ДЦТБ]^-$, 2%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 323, 434. Спектр ЯМР ^{19}F (564.7 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): -89.95 (2F, д, $^3J_{FH}$ 11.6, CF_2). Спектр ЯМР 1H (600.3 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 7.03 (1H, т, $^3J_{HF}$ 11.6, CH), 4.41 (2H, с, CH_2), 4.41 (2H, к, J_{HH} 7.0, CH_2CH_3), 1.44 (3H, м, J_{HH} 7.0, CH_3).

3.8. Синтез гетеродиакилированных производных дифторгомофуллерена $C_{60}(CF_2)$

Аналогично описанной выше методике получения монозамещенных производных $C_{60}(CF_2)H_2$ в реакцию были введены предварительно синтезированные и выделенные в индивидуальном виде (условия синтеза и выделения см. раздел 3.7) $C_{60}(CF_2)(Bn)H$, $C_{60}(CF_2)(Allyl)H$ и $C_{60}(CF_2)(CEM)H$. По истечении времени реакции полученная смесь была разделена с помощью полупрепаративной ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyrep* 10 мм в.д. $\times$ 250 мм, 4.6 мл·мин $^{-1}$) с использованием толуола в качестве элюента.

$C_{60}(CF_2)(Bn)(PFB)$, 1-бензил-9-пентафторбензил-1,9-дигидро-(1а,1а-дифторо-1аH-1(9)а-гомо(C_{60} -I_h)фуллерен). Выход 93%. t_R 2.9 мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 2 мл·мин $^{-1}$). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{отн.}$ %): 861.1 ($C_{68}F_2H_7^-$, $[M-CH_2C_6F_5]^-$, 100%), 1042.0 ($C_{75}F_7H_9^-$, M^- , 87%), 894.5 ($[M^*-CH_2C_6F_5]^-$, 25%), 951.0 ($C_{68}F_7H_2^-$, $[M-CH_2C_6H_5]^-$, 22%), 770.0 ($C_{61}F_2^-$, $[M-(CH_2C_6H_5)(CH_2C_6F_5)]^-$, 14%), 787.2 ($[M^*-(CH_2C_6H_5)(CH_2C_6F_5)]^-$, 13%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 323, 420. Спектр ЯМР ^{19}F (564.7 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): -95.29 (2F, т, J_{FF} 5.2, CF_2), -139.55 (2F, д, д, $^3J_{FF}$ 20.81, $^2J_{FF}$ 5.2, *орто*- Ar_F), -154.68 (1F, т, J_{FF} =20.8, *пара*- Ar_F), -162.81 (2F, м, *мета*- Ar_F). Спектр ЯМР 1H (600.3 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 7.42 (2H, м, *орто*- Ar_H), 7.34 (2H, м, *мета*- Ar_H), 7.30 (1H, м, *пара*- Ar_H), 4.84 (2H, уш. с, $CH_2C_6F_5$), 4.81 (2H, уш. с, $CH_2C_6H_5$). Масс-спектр высокого разрешения (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z : M^- , найдено 1042.0570, рассчитано 1042.0592 для $C_{75}F_7H_9^-$.

C₆₀(CF₂)(Allyl)(PFB), 1-аллил-9-пентафторбензил-1,9-дигидро-(1a,1a-дифторо-1aH-1(9)а-гомо(C₆₀-I_h)фуллерен). Выход 91%. *t_R* 3.0 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 2 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, *m/z* (*I*_{отн.} %): 811.0 (C₆₄F₂H₆⁻, [M–CH₂C₆F₅]⁻, 100%), 992.0 (C₇₁F₇H₇⁻, M⁻, 74%), 770.0 (C₆₁F₂⁻, [M–(C₃H₅)(CH₂C₆F₅)]⁻, 13%), 951.0 (C₆₈F₇H₂⁻, [M–C₃H₅]⁻, 11%), 1061.2 ([M–CH₂C₆F₅]+ДЦТБ]⁻, 4%), 1242.2 ([M+ДЦТБ]⁻, 3%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max}, нм): 323, 420. Спектр ЯМР ¹⁹F (564.7 МГц, CDCl₃, δ, м.д., *J*, Гц): –95.79 (2F, д. т, *J*_{FF} 4.3, CF₂), –139.54 (2F, д. д, ³*J*_{FF} 20.8, ²*J*_{FF} 4.3 *орто*-Ar_F), –154.65 (1F, т, *J*_{FF} 20.8, *пара*-Ar_F), –162.75 (2F, м, *мета*-Ar_F). Спектр ЯМР ¹H (600.3 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 6.50 (1H, м, –CH=), 5.35 (2H, д, ³*J*_{HH} 17.1, *транс*-HCH=), 5.32 (2H, д, ³*J*_{HH} 10.1, *цис*-HCH=), 4.84 (2H, уш. с, CH₂C₆H₅), 4.11 (2H, уш. д, ³*J*_{HH} 7.3, CH₂).

3.9. Общая методика синтеза эфиров глицина *пара*-толуолсульфонатов

Синтез эфиров глицина *пара*-толуолсульфонатов проводили аналогично работе [115]. В круглодонную колбу помещали 3 г (0.04 моль) глицина, 7.6 г (0.04 моль) моногидрата *пара*-толуолсульфоновой кислоты, 0.16 моль соответствующего спирта и 150 мл бензола. Смесь кипятили 4–5 ч, удаляя воду в виде азеотропной смеси с бензолом при помощи насадки Дина-Старка. После отгонки всего объема воды (~5–10 мл), реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли в нее еще 50 мл бензола и 200 мл сухого эфира. После отстаивания смеси при 4 °С на протяжении 2 ч твердый осадок отфильтровывали, промывали эфиром и перекристаллизовывали из смеси метанол/диэтиловый эфир.

***n*-бутиловый эфир глицина *пара*-толуолсульфонат.** Выход 92%. Спектр ЯМР ¹H (600.3 МГц, CDCl₃, м.д.): δ_H 8.01 (3H, уш. т, ³*J*_{HH} 5.3 Гц, NH₃⁺), 7.71 (2H, м, ²*J*_{HH} 8.1 Гц, *орто*-Ar_H, Ts), 7.10 (2H, м, ²*J*_{HH} 8.1 Гц, *мета*-Ar_H, Ts), 3.99 (2H, т, ³*J*_{HH} 6.6 Гц, CH₂, *n*-бутил), 3.67 (2H, к, ²*J*_{HH} 5.6 Гц, CH₂), 2.33 (3H, уш. с, CH₃, Ts), 1.47 (2H, м, CH₂, *n*-бутил), 1.25 (2H, м, CH₂, *n*-бутил), 0.85 (3H, т, ³*J*_{HH} 7.3 Гц, CH₃, *n*-бутил). Спектр ЯМР ¹³C (150.9 МГц, CDCl₃, м.д.): δ_C 167.43 (C=O), 141.28 (Ts, *ипсо*-C), 140.31 (Ts, *пара*-C), 128.83 (Ts, *орто*-C), 125.97 (Ts, *мета*-C), 65.95 (CH₂, *n*-бутил), 40.36 (CH₂), 30.18 (CH₂, *n*-бутил), 21.25 (CH₃, Ts), 18.83 (CH₂, *n*-бутил), 13.56 (CH₃, *n*-бутил).

***n*-гексиловый эфир глицина *пара*-толуолсульфонат.** Выход 94%. Спектр ЯМР ¹H (600.3 МГц, CDCl₃, м.д.): δ_H 8.01 (3H, уш. т, ³*J*_{HH} 5.1 Гц, NH₃⁺), 7.71 (2H, м, ²*J*_{HH} 8.1 Гц, *орто*-Ar_H, Ts), 7.10 (2H, м, ²*J*_{HH} 8.1 Гц, *мета*-Ar_H, Ts), 3.97 (2H, т, ³*J*_{HH} 6.9 Гц, CH₂, *n*-гексил), 3.66 (2H, к, ²*J*_{HH} 5.9 Гц, CH₂), 2.33 (3H, уш. с, CH₃, Ts), 1.48 (2H, м, CH₂, *n*-гексил), 1.26 (2H, м, CH₂, *n*-гексил), 1.22 (4H, м, CH₂, *n*-гексил), 0.87 (3H, т, ³*J*_{HH} 7.1 Гц, CH₃, *n*-гексил). Спектр ЯМР

^{13}C (150.9 МГц, CDCl_3 , м.д.): δ_{C} 167.44 ($\text{C}=\text{O}$), 141.17 (Ts, *unco-C*), 140.36 (Ts, *para-C*), 128.87 (Ts, *ortho-C*), 125.96 (Ts, *meta-C*), 66.28 (CH_2 , *n*-гексил), 40.37 (CH_2), 31.35 (CH_2 , *n*-гексил), 28.14 (CH_2 , *n*-гексил), 25.31 (CH_2 , *n*-гексил), 22.46 (CH_2 , *n*-гексил), 21.28 (CH_3 , Ts), 13.97 (CH_3 , *n*-гексил).

бензиловый эфир глицина *пара*-толуолсульфонат. Выход 91%. Спектр ЯМР ^1H (600.3 МГц, CDCl_3 , м.д.): δ_{H} 8.01 (3H, уш. т, $^3J_{\text{HH}}$ 5.3 Гц, NH_3^+), 7.79 (2H, м, $^2J_{\text{HH}}$ 8.1 Гц, *ortho-ArH*, Ts), 7.26 (3H, м, *para-ArH* и *meta-ArH*, бензил), 7.20 (2H, м, *ortho-ArH*, бензил), 6.99 (2H, м, $^2J_{\text{HH}}$ 8.1 Гц, *meta-ArH*, Ts), 4.99 (2H, уш. с, CH_2 , бензил), 3.72 (2H, к, $^2J_{\text{HH}}$ 5.6 Гц, CH_2), 2.24 (3H, уш. с, CH_3 , Ts). Спектр ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, CDCl_3 , м.д.): δ_{C} 167.42 ($\text{C}=\text{O}$), 141.14 (Ts, *unco-C*), 140.41 (Ts, *para-C*), 134.65 (Ph, *unco-C*), 128.92 (Ts, *ortho-C*), 128.46 (Ph, *ortho-C*), 128.35 (Ph, *para-C*), 128.24 (Ph, *meta-C*), 125.96 (Ts, *meta-C*), 67.70 (CH_2 , бензил), 40.50 (CH_2), 21.22 (CH_3 , Ts).

***n*-октиловый эфир глицина *пара*-толуолсульфонат.** Выход 92%. Спектр ЯМР ^1H (600.3 МГц, CDCl_3 , м.д.): δ_{H} 8.04 (3H, уш. т, $^3J_{\text{HH}}$ 5.1 Гц, NH_3^+), 7.71 (2H, м, $^2J_{\text{HH}}$ 8.1 Гц, *ortho-ArH*, Ts), 7.11 (2H, м, $^2J_{\text{HH}}$ 8.1 Гц, *meta-ArH*, Ts), 3.99 (2H, т, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц, CH_2 , *n*-октил), 3.67 (2H, к, $^2J_{\text{HH}}$ 5.7 Гц, CH_2), 2.34 (3H, уш. с, CH_3 , Ts), 1.50 (2H, пент, $^2J_{\text{HH}}$ 6.7 Гц, CH_2 , *n*-октил), 1.28 (2H, м, CH_2 , *n*-октил), 1.24 (8H, м, CH_2 , *n*-октил), 0.89 (3H, т, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц, CH_3 , *n*-октил). Спектр ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, CDCl_3 , м.д.): δ_{C} 167.43 ($\text{C}=\text{O}$), 141.08 (Ts, *unco-C*), 140.45 (Ts, *para-C*), 128.90 (Ts, *ortho-C*), 125.99 (Ts, *meta-C*), 66.34 (CH_2 , *n*-октил), 40.37 (CH_2), 31.78 (CH_2 , *n*-октил), 29.19 (CH_2 , *n*-октил), 29.16 (CH_2 , *n*-октил), 28.22 (CH_2 , *n*-октил), 25.67 (CH_2 , *n*-октил), 22.62 (CH_2 , *n*-октил), 21.31 (CH_3 , Ts), 14.08 (CH_3 , *n*-октил).

***n*-нониловый эфир глицина *пара*-толуолсульфонат.** Выход 89%. Спектр ЯМР ^1H (600.3 МГц, CDCl_3 , м.д.): δ_{H} 7.99 (3H, уш. т, $^3J_{\text{HH}}$ 5.3 Гц, NH_3^+), 7.71 (2H, м, $^2J_{\text{HH}}$ 8.2 Гц, *ortho-ArH*, Ts), 7.09 (2H, м, $^2J_{\text{HH}}$ 8.2 Гц, *meta-ArH*, Ts), 3.97 (2H, т, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц, CH_2 , *n*-нонил), 3.65 (2H, к, $^2J_{\text{HH}}$ 5.7 Гц, CH_2), 2.33 (3H, уш. с, CH_3 , Ts), 1.48 (2H, пент, $^2J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц, CH_2 , *n*-нонил), 1.29 (2H, м, CH_2 , *n*-нонил), 1.25 (4H, м, CH_2 , *n*-нонил), 1.22 (6H, м, CH_2 , *n*-нонил), 0.89 (3H, т, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц, CH_3 , *n*-нонил). Спектр ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, CDCl_3 , м.д.): δ_{C} 167.44 ($\text{C}=\text{O}$), 141.20 (Ts, *unco-C*), 140.26 (Ts, *para-C*), 128.82 (Ts, *ortho-C*), 125.96 (Ts, *meta-C*), 65.24 (CH_2 , *n*-нонил), 40.33 (CH_2), 31.81 (CH_2 , *n*-нонил), 29.43 (CH_2 , *n*-нонил), 29.22 (CH_2 , *n*-нонил), 28.18 (CH_2 , *n*-нонил), 25.64 (CH_2 , *n*-нонил), 22.61 (CH_2 , *n*-нонил), 21.24 (CH_3 , Ts), 14.05 (CH_3 , *n*-нонил).

***n*-октадециловый эфир глицина *пара*-толуолсульфонат.** Выход 85%. Спектр ЯМР ^1H (600.3 МГц, CDCl_3 , м.д.): δ_{H} 8.03 (3H, уш. т, $^3J_{\text{HH}}$ 5.3 Гц, NH_3^+), 7.72 (2H, м, $^2J_{\text{HH}}$ 8.1 Гц, *ortho-ArH*, Ts), 7.11 (2H, м, $^2J_{\text{HH}}$ 8.1 Гц, *meta-ArH*, Ts), 3.99 (2H, т, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц, CH_2 , *n*-октадецил),

3.67 (2H, к, $^2J_{\text{HH}}$ 5.6 Гц, CH_2), 2.34 (3H, уш. с, CH_3 , Ts), 1.50 (2H, пент, $^2J_{\text{HH}}$ 6.4 Гц, CH_2 , *n*-октадецил), 1.32 (2H, м, CH_2 , *n*-октадецил), 1.27 (22H, м, CH_2 , *n*-октадецил), 1.24 (6H, м, CH_2 , *n*-октадецил), 0.89 (3H, т, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц, CH_3 , *n*-октадецил). Спектр ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, CDCl_3 , м.д.): δ_{C} 167.41 ($\text{C}=\text{O}$), 141.17 (Ts, *ипсо-C*), 140.40 (Ts, *пара-C*), 128.90 (Ts, *орто-C*), 126.00 (Ts, *мета-C*), 65.35 (CH_2 , *n*-октадецил), 40.37 (CH_2), 31.91 (CH_2 , *n*-октадецил), 29.71 (CH_2 , *n*-октадецил), 29.66 (CH_2 , *n*-октадецил), 29.56 (CH_2 , *n*-октадецил), 29.35 (CH_2 , *n*-октадецил), 29.29 (CH_2 , *n*-октадецил), 28.26 (CH_2 , *n*-октадецил), 25.71 (CH_2 , *n*-октадецил), 22.67 (CH_2 , *n*-октадецил), 21.30 (CH_3 , Ts), 14.10 (CH_3 , *n*-октадецил).

3.10. Общая методика синтеза двусферных производных фуллеренов C_{60} и C_{70}

Аналогично методике, приведенной в работе [3], осуществляли синтез двусферных производных фуллеренов C_{60} и C_{70} . В раствор или суспензию (0.17 ммоль) *пара*-толуолсульфоната соответствующего эфира глицина в 2–4 мл хлористого метилена добавляли 23 мкл (0.17 ммоль) триэтиламина, затем 20–30 мл толуола и смесь упаривали в вакууме до половины объема. Полученную смесь добавляли в раствор 100 мг фуллерена C_{60} (0.14 ммоль) или C_{70} (0.12 ммоль) в 150 мл толуола, в случае же получения смешанных двусферных производных – в раствор 100 мг смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} ($w/w = 3/7$). Затем добавляли 36 мг (1.2 ммоль) параформальдегида, 18 мг (0.17 ммоль) перхлората лития и 23 мкл (0.17 ммоль) триэтиламина и кипятили 3–4 ч. Продукты выделяли методом колоночной хроматографии (элюент – толуол/гексан ($v/v = 3/1$), а затем толуол). В качестве побочного продукта в некоторых случаях были выделены соответствующие эфиры 3,4-фуллеропротина (элюент – толуол, а затем толуол/этилацетат ($v/v = 5/1$)). Затем выделенные фракции подвергали дополнительной очистке при помощи ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyprep* 20 мм в.д. $\times$ 250 мм и *Cosmosil Buckyprep* 10 мм в.д. $\times$ 250 мм, 18 и 4.6 мл·мин $^{-1}$) с использованием в качестве элюента толуола.

d[60]FВu, *n*-бутиловый эфир 3,4,6,7-бис-[60]фуллера-1-азабицикло[3,3,0]октан-5-карбоновой кислоты. Выход 40%. t_{R} 13.1 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл·мин $^{-1}$). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{\text{отн.}}$ %): 1595.1 ($\text{C}_{128}\text{H}_{13}\text{NO}_2^-$, М $^-$, 11%), 875.1 ($\text{C}_{68}\text{H}_{13}\text{NO}_2^-$, $[\text{M}-\text{C}_{60}]^-$, 9%), 720.0 (C_{60}^- , $[\text{M}-\text{C}_{60}(\text{CH}_2)_2\text{NC}_2\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_9]^-$, 100%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 328, 432. Спектр ЯМР ^1H (600.3 МГц, *о*-ДХБ- d_4 , δ , м.д., J , Гц): 5.67 (2H, д, $^2J_{\text{HH}}$ 11.4 Гц, CH_2N), 5.65 (2H, д, $^2J_{\text{HH}}$ 11.4 Гц, CH_2N), 4.11 (2H, т, $^3J_{\text{HH}}$ 6.6 Гц, CH_2O), 1.36 (2H, м, CH_2 , *n*-бутил), 1.08 (2H, м, CH_2 , *n*-бутил), 0.68 (3H, т, $^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Гц, CH_3 , *n*-бутил). Спектр ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, *о*-ДХБ- d_4 , δ , м.д., J , Гц): 170.01 ($\text{C}=\text{O}$), 154.56, 153.03, 149.31, 149.13, 148.91, 148.46, 148.26, 148.16,

148.00, 147.19, 147.01, 146.99, 146.93, 146.41, 146.37, 146.28, 146.13, 145.71, 145.63, 145.57, 145.06, 144.89, 144.85, 144.83, 144.78, 144.59, 144.52, 144.45, 144.28, 144.25, 144.18, 144.09, 144.02, 143.88, 143.84, 143.53, 143.44, 142.94, 142.81, 142.57, 142.55, 142.47, 142.33, 142.27, 141.42, 141.29, 141.14, 138.63, 137.78, 137.36, 137.21, 132.74 (sp^2 -C, сфера C_{60}), 109.55 ($\underline{C}COO$), 84.70 (sp^3 -C, сфера C_{60}), 77.16 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{60}), 71.82 ($\underline{C}H_2N$), 70.86 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{60}), 69.43 (sp^3 -C, сфера C_{60}), 65.67 ($\underline{C}H_2O$), 30.76 ($\underline{C}H_2$, *n*-бутил), 19.50 ($\underline{C}H_2$, *n*-бутил), 13.65 ($\underline{C}H_3$, *n*-бутил). Масс-спектр высокого разрешения (ИЭР), m/z : $[M+H]^+$, найдено 1596.1018, рассчитано 1596.1019 для $C_{128}H_{14}NO_2^+$.

d[60]FHex, *n*-гексильный эфир 3,4,6,7-бис-[60]фуллера-1-азабицикло[3,3,0]октан-5-карбоновой кислоты. Выход 45%. t_R 5.9 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 2 мл·мин⁻¹). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 328, 432. Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{отн.}$ %): 1623.1 ($C_{130}H_{17}NO_2^-$, M^- , 100%), 903.1 ($C_{70}H_{17}NO_2^-$, $[M-C_{60}]^-$, 10%), 720.0 (C_{60}^- , $[M-C_{60}(CH_2)_2NC_2O_2C_6H_{13}]^-$, 73%). Спектр ЯМР 1H (600.3 МГц, *o*-ДХБ- d_4 , м.д.): δ_H 5.68 (2H, д, $^2J_{HH}$ 11.5 Гц, $\underline{C}H_2N$), 5.65 (2H, д, $^2J_{HH}$ 11.5 Гц, $\underline{C}H_2N$), 4.12 (2H, т, $^3J_{HH}$ 6.5 Гц, $\underline{C}H_2O$), 1.32 (4H, м, $\underline{C}H_2$, *n*-гексил), 0.97 (4H, м, $\underline{C}H_2$, *n*-гексил), 0.70 (3H, т, $^3J_{HH}$ 7.2 Гц, $\underline{C}H_3$, *n*-гексил). Спектр ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, *o*-ДХБ- d_4 , м.д.): δ_C 169.96 ($\underline{C}=O$), 154.55, 153.04, 149.37, 149.13, 148.92, 148.46, 148.27, 148.16, 148.01, 147.20, 147.03, 146.99, 146.93, 146.43, 146.38, 146.29, 146.15, 145.71, 145.64, 145.57, 145.07, 144.88, 144.87, 144.84, 144.79, 144.60, 144.53, 144.48, 144.45, 144.29, 144.18, 144.10, 144.01, 143.89, 143.85, 143.52, 143.46, 142.95, 142.82, 142.59, 142.56, 142.48, 142.35, 142.29, 141.43, 141.30, 141.16, 138.67, 137.77, 137.35, 137.21, 132.76 (sp^2 -C, сфера C_{60}), 109.63 ($\underline{C}COO$), 84.71 (sp^3 -C, сфера C_{60}), 77.18 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{60}), 71.87 ($\underline{C}H_2N$), 70.72 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{60}), 69.44 (sp^3 -C, сфера C_{60}), 66.11 ($\underline{C}H_2O$), 31.55 ($\underline{C}H_2$, *n*-гексил), 28.82 ($\underline{C}H_2$, *n*-гексил), 26.27 ($\underline{C}H_2$, *n*-гексил), 22.84 ($\underline{C}H_2$, *n*-гексил), 14.10 ($\underline{C}H_3$, *n*-гексил). Масс-спектр высокого разрешения (ИЭР), m/z : $[M+H]^+$, найдено 1624.1354, рассчитано 1624.1259 для $C_{130}H_{18}NO_2^+$.

d[60]FBn, бензиловый эфир 3,4,6,7-бис-[60]фуллера-1-азабицикло[3,3,0]октан-5-карбоновой кислоты. Выход 44%. t_R 13.4 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{отн.}$ %): 1629.1 ($C_{131}H_{11}NO_2^-$, M^- , 40%), 909.1 ($C_{71}H_{11}NO_2^-$, $[M-C_{60}]^-$, 6%), 720.0 (C_{60}^- , $[M-C_{60}(CH_2)_2NC_2O_2CH_2C_6H_5]^-$, 100%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 328, 432. Спектр ЯМР 1H (600.3 МГц, *o*-ДХБ- d_4 , δ , м.д., J , Гц): 7.10 (3H, м, *пара*- Ar_H и *мета*- Ar_H), 6.97 (2H, м, *орто*- Ar_H), 5.65 (2H, д, $^2J_{HH}$ 11.5 Гц, $\underline{C}H_2N$), 5.62 (2H, д, $^2J_{HH}$ 11.5 Гц, $\underline{C}H_2N$), 5.13 (2H, с,

$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$). Спектр ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, *o*-ДХБ- d_4 , δ , м.д., J , Гц): 170.10 ($\text{C}=\text{O}$), 154.47, 152.93, 149.19, 149.11, 148.91, 148.4, 148.24, 148.15, 147.99, 147.19, 146.98, 146.93, 146.39, 146.37, 146.28, 146.15, 145.61, 145.55, 145.37, 145.04, 144.85, 144.82, 144.78, 144.77, 144.56, 144.51, 144.44, 144.26, 144.18, 144.16, 143.07, 143.98, 143.88, 143.83, 143.81, 143.51, 143.41, 142.94, 142.78, 142.56, 142.51, 142.46, 142.31, 142.26, 141.38, 141.27, 141.12, 138.54, 137.86, 137.36, 137.18, 132.79 (sp^2 -C, сферы C_{60}), 134.95 (Ph, *unco*-C), 129.25 (Ph, *орто*-C), 128.70 (Ph, *мета*-C), 125.63 (Ph, *пара*-C), 109.18 (CCOO), 84.78 (sp^3 -C, сфера C_{60}), 77.15 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{60}), 71.89 (CH_2N), 71.16 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{60}), 69.31 (sp^3 -C, сфера C_{60}), 67.81 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$). Масс-спектр высокого разрешения (ИЭР), m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено 1630.0857, рассчитано 1630.0863 для $\text{C}_{131}\text{H}_{12}\text{NO}_2^+$. Кристаллографические данные для $\text{d}[60]\text{FBn} \cdot 0.48\text{C}_7\text{H}_8 \cdot 0.43\text{C}_6\text{H}_{14}$: иголки красного цвета, $0.05 \times 0.02 \times 0.01$, $M = 1711.35$, моноклинная, пространственная группа $C2/c$, $a = 40.551(3)$, $b = 16.4821(5)$, $c = 21.648(2)$ Å; $\beta = 110.12(1)^\circ$, $V = 13585.8(18)$ Å³, $Z = 8$. Число измеренных отражений – 104442, уточнение 1364 параметров проведено по 13522 независимым отражениям, $R_{\text{int}} = 0.102$, $R_1(F) = 0.079$ для 9149 отражений с $I > 2\sigma(I)$ и $wR_2(F^2) = 0.206$ для всех отражений. Бензильный заместитель сложноэфирной группы пирролизидинового фрагмента разупорядочен по двум положениям.

d[60]FOct, *n*-октиловый эфир 3,4,6,7-бис-[60]фуллера-1-азабицикло[3,3,0]октан-5-карбоновой кислоты. Выход 42%. t_R 5.6 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 2 мл·мин⁻¹). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 328, 432. Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{\text{отн.}}$ %): 1651.2 ($\text{C}_{132}\text{H}_{21}\text{NO}_2^-$, M^- , 100%), 931.1 ($\text{C}_{72}\text{H}_{21}\text{NO}_2^-$, $[\text{M}-\text{C}_{60}]^-$, 10%), 720.0 (C_{60}^- , $[\text{M}-\text{C}_{60}(\text{CH}_2)_2\text{NC}_2\text{O}_2\text{C}_8\text{H}_{17}]^-$, 94%), 1901.3 ($[\text{M}+\text{DCTB}]^-$, 18%). Спектр ЯМР ^1H (600.3 МГц, *o*-ДХБ- d_4 , м.д.): δ_H 5.68 (2H, д, $^2J_{\text{HH}}$ 11.5 Гц, CH_2N), 5.65 (2H, д, $^2J_{\text{HH}}$ 11.5 Гц, CH_2N), 4.12 (2H, т, $^3J_{\text{HH}}$ 6.5 Гц, CH_2O), 1.34 (2H, м, CH_2 , *n*-октил), 1.22 (2H, м, CH_2 , *n*-октил), 1.14 (2H, м, CH_2 , *n*-октил), 1.00 (6H, м, CH_2 , *n*-октил), 0.79 (3H, т, $^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Гц, CH_3 , *n*-октил). Спектр ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, *o*-ДХБ- d_4 , м.д.): δ_C 169.96 ($\text{C}=\text{O}$), 154.55, 153.04, 149.38, 149.13, 148.92, 148.46, 148.27, 148.17, 148.01, 147.20, 147.04, 146.99, 146.93, 146.44, 146.38, 146.29, 146.15, 145.72, 145.65, 145.58, 145.07, 144.90, 144.88, 144.84, 144.79, 144.60, 144.53, 144.45, 144.29, 144.18, 144.10, 144.02, 143.89, 144.85, 143.53, 143.47, 142.95, 142.82, 142.57, 142.48, 142.35, 142.29, 141.43, 141.30, 141.16, 138.67, 137.77, 137.35, 137.22, 132.76 (sp^2 -C, сфера C_{60}), 109.63 (CCO_2), 84.72 (sp^3 -C, сфера C_{60}), 77.19 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{60}), 71.88 (CH_2N), 70.69 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{60}), 69.44 (sp^3 -C, сфера C_{60}), 66.13 (CH_2O), 31.96 (CH_2 , *n*-октил), 29.52 (CH_2 , *n*-октил), 29.44 (CH_2 , *n*-октил), 28.89 (CH_2 , *n*-октил), 26.57 (CH_2 , *n*-октил), 23.01 (CH_2 ,

n-октил), 14.35 ($\underline{\text{CH}}_3$, *n*-октил). Масс-спектр высокого разрешения (ИЭР), m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено 1652.1646, рассчитано 1652.1572 для $\text{C}_{132}\text{H}_{22}\text{NO}_2^+$.

d[60]FNon, *n*-нониловый эфир 3,4,6,7-бис-[60]фуллера-1-азабицикло[3,3,0]октан-5-карбоновой кислоты. Выход 48%. t_R 5.3 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 2 мл·мин⁻¹). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 328, 432. Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{\text{отн.}}$ %): 1665.2 ($\text{C}_{133}\text{H}_{23}\text{NO}_2^-$, M^- , 100%), 945.2 ($\text{C}_{73}\text{H}_{23}\text{NO}_2$, $[\text{M}-\text{C}_{60}]^-$, 6%), 720.0 (C_{60}^- , $[\text{M}-\text{C}_{60}(\text{CH}_2)_2\text{NC}_2\text{O}_2\text{C}_9\text{H}_{19}]^-$, 85%), 1915.4 ($[\text{M}+\text{DCTB}]^-$, 12%). Спектр ЯМР ^1H (600.3 МГц, *o*-ДХБ- d_4 , м.д.): δ_{H} 5.69 (2H, д, $^2J_{\text{HH}}$ 11.5 Гц, $\underline{\text{CH}}_2\text{N}$), 5.66 (2H, д, $^2J_{\text{HH}}$ 11.5 Гц, $\underline{\text{CH}}_2\text{N}$), 4.12 (2H, т, $^3J_{\text{HH}}$ 6.5 Гц, $\underline{\text{CH}}_2\text{O}$), 1.35 (2H, м, $\underline{\text{CH}}_2$, *n*-нонил), 1.17 (2H, м, $\underline{\text{CH}}_2$, *n*-нонил), 1.08 (4H, м, $\underline{\text{CH}}_2$, *n*-нонил), 1.00 (6H, м, $\underline{\text{CH}}_2$, *n*-нонил), 0.82 (3H, т, $^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Гц, $\underline{\text{CH}}_3$, *n*-нонил). Спектр ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, *o*-ДХБ- d_4 , м.д.): δ_{C} 169.96 ($\underline{\text{C}}=\text{O}$), 154.55, 153.04, 149.38, 149.13, 148.92, 148.46, 148.27, 148.18, 148.01, 147.21, 147.04, 146.99, 146.93, 146.44, 146.38, 146.30, 146.15, 145.72, 145.65, 145.58, 145.08, 145.07, 144.91, 144.88, 144.85, 144.79, 144.60, 144.53, 144.45, 144.29, 144.27, 144.19, 144.10, 144.03, 143.89, 143.85, 143.53, 143.47, 142.97, 142.82, 142.59, 142.57, 142.48, 142.35, 142.29, 141.44, 141.30, 141.16, 138.67, 137.77, 137.35, 137.22, 132.76 (sp^2 -C, сфера C_{60}), 109.64 ($\underline{\text{C}}\text{COO}$), 84.73 (sp^3 -C, сфера C_{60}), 77.19 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{60}), 71.89 ($\underline{\text{CH}}_2\text{N}$), 70.87 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{60}), 69.44 (sp^3 -C, сфера C_{60}), 66.13 ($\underline{\text{CH}}_2\text{O}$), 32.19 ($\underline{\text{CH}}_2$, *n*-нонил), 29.82 ($\underline{\text{CH}}_2$, *n*-нонил), 29.51 ($\underline{\text{CH}}_2$, *n*-нонил), 29.49 ($\underline{\text{CH}}_2$, *n*-нонил), 28.89 ($\underline{\text{CH}}_2$, *n*-нонил), 26.60 ($\underline{\text{CH}}_2$, *n*-нонил), 23.01 ($\underline{\text{CH}}_2$, *n*-нонил), 14.39 ($\underline{\text{CH}}_3$, *n*-нонил). Масс-спектр высокого разрешения (ИЭР), m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено 1666.1804, рассчитано 1666.1729 для $\text{C}_{133}\text{H}_{24}\text{NO}_2^+$.

d[60]FDec, *n*-дециловый эфир 3,4,6,7-бис-[60]фуллера-1-азабицикло[3,3,0]октан-5-карбоновой кислоты. Выход 49%. t_R 11.2 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{\text{отн.}}$ %): 1679.2 ($\text{C}_{134}\text{H}_{25}\text{NO}_2^-$, M^- , 71%), 959.2 ($\text{C}_{74}\text{H}_{25}\text{NO}_2^-$, $[\text{M}-\text{C}_{60}]^-$, 12%), 720.0 (C_{60}^- , $[\text{M}-\text{C}_{60}(\text{CH}_2)_2\text{NC}_2\text{O}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21}]^-$, 100%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 328, 432. Спектр ЯМР ^1H (600.3 МГц, *o*-ДХБ- d_4 , δ , м.д., J , Гц): 5.69 (2H, д, $^2J_{\text{HH}}$ 11.8, $\underline{\text{CH}}_2\text{N}$), 5.65 (2H, д, $^2J_{\text{HH}}$ 11.8, $\underline{\text{CH}}_2\text{N}$), 4.12 (2H, т, $^3J_{\text{HH}}$ 6.4, $\underline{\text{CH}}_2\text{O}$), 1.35 (2H, м, $\underline{\text{CH}}_2$, *n*-децил), 1.20 (4H, м, $\underline{\text{CH}}_2$, *n*-децил), 1.11 (4H, м, $\underline{\text{CH}}_2$, *n*-децил), 1.01 (6H, м, $\underline{\text{CH}}_2$, *n*-децил), 0.83 (3H, т, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0, $\underline{\text{CH}}_3$, *n*-децил). Спектр ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, *o*-ДХБ- d_4 , δ , м.д., J , Гц): 169.92 ($\underline{\text{C}}=\text{O}$), 154.55, 153.02, 149.36, 149.12, 148.91, 148.46, 148.25, 148.17, 148.00, 147.19, 147.03, 146.98, 146.91, 146.43, 146.36, 146.27, 146.14, 145.70, 145.63, 145.57, 145.06, 144.88, 144.83, 144.78, 144.59, 144.51, 144.44, 144.27, 144.17, 144.09, 144.00, 143.87, 143.83, 143.52, 143.45, 142.96, 142.80, 142.56,

142.46, 142.34, 142.28, 141.42, 141.29, 141.15, 138.65, 137.75, 137.33, 137.21, 132.75 (sp^2 -C, сферы C_{60}), 109.60 ($\underline{C}COO$), 84.71 (sp^3 -C, сфера C_{60}), 77.19 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{60}), 73.20 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{60}), 71.85 ($\underline{C}H_2N$), 69.44 (sp^3 -C, сфера C_{60}), 66.12 ($\underline{C}H_2O$), 32.18 ($\underline{C}H_2$, *n*-децил), 29.85 ($\underline{C}H_2$, *n*-децил), 29.78 ($\underline{C}H_2$, *n*-децил), 29.69 ($\underline{C}H_2$, *n*-децил), 29.49 ($\underline{C}H_2$, *n*-децил), 28.88 ($\underline{C}H_2$, *n*-децил), 26.60 ($\underline{C}H_2$, *n*-децил), 23.03 ($\underline{C}H_2$, *n*-децил), 14.39 ($\underline{C}H_3$, *n*-децил). Спектр ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 2922, 2852, 1742, 1462, 1429, 1382, 1298, 1260, 1191, 1126, 1071, 797, 726, 526.

d[60]FDecO, оксид *n*-децилового эфира 3,4,6,7-бис-[60]фуллера-1-азабицикло[3,3,0]октан-5-карбоновой кислоты. Выделение продукта окисления *n*-децилового эфира 3,4,6,7-бис-[60]фуллера-1-азабицикло[3,3,0]октан-5-карбоновой кислоты осуществляли с помощью полупрепаративной ВЭЖХ, оснащенной системой рециклирования (*Cosmosil Buckyprep* 10×250 мм, 4.6 мл·мин⁻¹), с использованием в качестве элюента толуола. t_R 12.1 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{отн.}$ %): 1695.2 ($C_{134}H_{25}NO_3^-$, M^- , 90%), 975.2 ($C_{74}H_{25}NO_3^-$, $[M-C_{60}]^-$, 18%), 720.0 (C_{60}^- , $[M-C_{60}(CH_2)_2NC_2O_3C_{10}H_{21}]^-$, 100%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 286, 328, 428. Спектр ЯМР 1H (600.3 МГц, *o*-ДХБ- d_4 , δ , м.д., J , Гц): 5.85 (1H, д, $^2J_{HH}$ 10.7, $\underline{C}H_2N$), 5.61 (1H, д, $^2J_{HH}$ 10.7, $\underline{C}H_2N$), 5.36 (1H, д, $^2J_{HH}$ 13.0, $\underline{C}H_2N$), 5.34 (1H, д, $^2J_{HH}$ 13.0, $\underline{C}H_2N$), 4.13 (1H, д. т, $^3J_{HH}$ 6.4, $^2J_{HH}$ 11.0, $\underline{C}H_2O$), 4.05 (1H, д. т, $^3J_{HH}$ 6.4, $^2J_{HH}$ 11.0, $\underline{C}H_2O$), 1.32 (2H, м, $\underline{C}H_2$, *n*-децил), 1.19 (2H, м, $\underline{C}H_2$, *n*-децил), 1.11 (4H, м, $\underline{C}H_2$, *n*-децил), 1.02 (2H, м, $\underline{C}H_2$, *n*-децил), 0.90 (6H, м, $\underline{C}H_2$, *n*-децил), 0.84 (3H, т, $^3J_{HH}$ 7.1, $\underline{C}H_3$, *n*-децил). Спектр ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, *o*-ДХБ- d_4 , δ , м.д., J , Гц): 169.35 ($\underline{C}=O$), 155.31, 155.23, 151.72, 149.72, 149.11, 148.97, 148.68, 148.62, 148.35, 148.11, 148.04, 147.90, 147.87, 147.80, 147.74, 147.65, 147.48, 147.33, 147.11, 147.09, 147.02, 146.98, 146.93, 146.90, 146.83, 146.76, 146.62, 146.54, 146.51, 146.46, 146.43, 146.39, 146.32, 146.18, 146.09, 145.93, 145.87, 145.77, 145.63, 145.59, 145.56, 145.51, 145.47, 145.33, 145.21, 145.20, 144.94, 144.85, 144.80, 144.76, 144.72, 144.64, 144.61, 144.60, 144.58, 144.52, 144.50, 144.48, 144.40, 144.37, 144.33, 144.29, 144.23, 144.19, 144.18, 144.15, 144.12, 144.03, 143.96, 143.86, 143.78, 143.68, 143.66, 143.64, 143.55, 143.53, 143.11, 142.99, 142.88, 142.81, 142.70, 142.66, 142.60, 142.24, 141.94, 141.81, 141.73, 141.56, 141.51, 141.49, 141.34, 141.30, 141.18, 140.38, 140.30, 139.36, 138.03, 137.84, 137.59, 137.56, 137.49, 136.21, 129.14, 128.41, 128.32 (sp^2 -C, сферы C_{60}), 109.79 ($\underline{C}COO$), 89.25 (sp^3 -C, сфера C_{60}), 83.25 (sp^3 -C, сфера C_{60}), 78.73 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{60}), 78.40 ($\underline{C}O$), 78.38 ($\underline{C}O$), 75.17 ($\underline{C}H_2N$), 74.96 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{60}), 71.49 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{60}), 70.70 (sp^3 -C, сфера C_{60}), 70.55 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{60}), 70.10 ($\underline{C}H_2N$), 66.16

(CH_2O), 59.24 ($sp^3\text{-C}$, сфера C_{60}), 32.24 (CH_2 , *n*-децил), 29.92 (CH_2 , *n*-децил), 29.84 (CH_2 , *n*-децил), 29.75 (CH_2 , *n*-децил), 29.54 (CH_2 , *n*-децил), 28.88 (CH_2 , *n*-децил), 26.65 (CH_2 , *n*-децил), 23.07 (CH_2 , *n*-децил), 14.44 (CH_3 , *n*-децил). Спектр ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 2950, 2920, 2850, 1746, 1462, 1428, 1376, 1358, 1304, 1298, 1262, 1191, 1176, 1094, 1068, 1047, 1023, 796, 526. Масс-спектр высокого разрешения (ИЭР), m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено 1696.1949, рассчитано 1696.1907 для $\text{C}_{134}\text{H}_{26}\text{NO}_3^+$. Кристаллографические данные для $\text{d}[60]\text{FDecO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$: желтые пластинки, $0.06\times0.04\times0.01$, $M = 1849.42$, триклинная, пространственная группа $P-1$, $a = 10.054(2)$, $b = 17.530(4)$, $c = 21.829(4)$ Å; $\alpha = 78.16(3)$, $\beta = 78.85(3)$, $\gamma = 85.25(3)^\circ$, $V = 3690.6(14)$ Å³, $Z = 2$. Число измеренных отражений – 57348, уточнение 1274 параметров проведено по 14634 независимым отражениям, $R_{\text{int}} = 0.136$, $R_1(F) = 0.110$ для 7022 отражений с $I > 2\sigma(I)$ и $wR_2(F^2) = 0.280$ для всех отражений.

d[60]FDec, *n*-октадециловый эфир 3,4,6,7-бис-[60]фуллера-1-азабицикло[3,3,0]октан-5-карбоновой кислоты. Выход 47%. t_R 9.6 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{\text{отн.}}\%$): 1791.3 ($\text{C}_{142}\text{H}_{41}\text{NO}_2^-$, M^- , 20%), 1071.3 ($\text{C}_{82}\text{H}_{41}\text{NO}_2^-$, $[\text{M}-\text{C}_{60}]^-$, 11%), 720.0 (C_{60}^- , $[\text{M}-\text{C}_{60}(\text{CH}_2)_2\text{NC}_2\text{O}_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}]^-$, 100%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 328, 432. Спектр ЯМР ^1H (600.3 МГц, *o*-ДХБ- d_4 , δ , м.д., J , Гц): 5.69 (2H, д, $^2J_{\text{HH}}$ 11.8, CH_2N), 5.66 (2H, д, $^2J_{\text{HH}}$ 11.8, CH_2N), 4.12 (2H, т, $^3J_{\text{HH}}$ 6.4, CH_2O), 1.34 (2H, м, CH_2 , *n*-октадецил), 1.27 (2H, м, CH_2 , *n*-октадецил), 1.22 (18H, м, CH_2 , *n*-октадецил), 1.13 (4H, м, CH_2 , *n*-октадецил), 1.04 (6H, м, CH_2 , *n*-октадецил), 0.88 (3H, т, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1, CH_3 , *n*-октадецил). Спектр ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, *o*-ДХБ- d_4 , δ , м.д., J , Гц): 169.94 ($\text{C}=\text{O}$), 154.56, 153.04, 149.40, 149.14, 148.93, 148.48, 148.28, 148.19, 148.02, 147.22, 147.06, 147.01, 146.93, 146.45, 146.39, 146.31, 146.16, 145.71, 145.66, 145.58, 145.09, 145.07, 144.91, 144.90, 144.85, 144.80, 144.61, 144.53, 144.48, 144.30, 144.27, 144.19, 144.11, 144.04, 143.90, 143.86, 143.55, 143.48, 142.97, 142.83, 142.59, 142.49, 142.37, 142.29, 141.45, 141.32, 141.17, 138.69, 137.77, 137.36, 137.23, 132.77 ($sp^2\text{-C}$, сферы C_{60}), 109.64 ($\text{C}=\text{O}$), 84.73 ($sp^3\text{-C}$, сфера C_{60}), 77.20 ($sp^3\text{-C}$ циклобутанового фрагмента, сфера C_{60}), 71.88 (CH_2N), 70.88 ($sp^3\text{-C}$ циклобутанового фрагмента, сфера C_{60}), 69.46 ($sp^3\text{-C}$, сфера C_{60}), 66.15 (CH_2O), 32.31 (CH_2), 30.34 (CH_2), 30.21 (CH_2), 30.17 (CH_2), 30.12 (CH_2), 29.91 (CH_2), 29.83 (CH_2), 29.54 (CH_2), 28.91 (CH_2), 26.68 (CH_2), 23.10 (CH_2), 14.42 (CH_3). Масс-спектр высокого разрешения (ИЭР), m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$, найдено 1792.3204, рассчитано 1792.3210 для $\text{C}_{142}\text{H}_{42}\text{NO}_2^+$.

d[70]FDec_i1, изомер 1. Выход 3%. t_R 17.3 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{\text{отн.}}\%$): 1919.2 ($\text{C}_{154}\text{H}_{25}\text{NO}_2^-$, M^- , 2%), 1079.2 ($\text{C}_{84}\text{H}_{25}\text{NO}_2^-$, $[\text{M}-\text{C}_{70}]^-$, 6%), 856.0 (C_{70}O^- , $[(\text{M}-$

$C_{70}(CH_2)_2NC_2O_2C_{10}H_{21}+O]^-$, 5%), 840.0 (C_{70}^- , $[(M-C_{70}(CH_2)_2NC_2O_2C_{10}H_{21})]^-$, 100%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 354, 402, 414, 454, 522, 578, 628, 650. Спектр ЯМР 1H (600.3 МГц, *o*-ДХБ-*d*₄, δ , м.д., *J*, Гц): 5.34 (2H, д, $^2J_{HH}$ 11.4 Гц, $\underline{CH_2N}$), 5.11 (2H, д, $^2J_{HH}$ 11.4, $\underline{CH_2N}$), 4.21 (2H, т, $^3J_{HH}$ 6.4, $\underline{CH_2O}$), 1.39 (2H, м, $\underline{CH_2}$, *n*-децил), 1.28 (2H, м, $\underline{CH_2}$, *n*-децил), 1.16 (4H, м, $\underline{CH_2}$, *n*-децил), 1.04 (2H, м, $\underline{CH_2}$, *n*-децил), 0.95 (6H, м, $\underline{CH_2}$, *n*-децил), 0.90 (3H, т, $^3J_{HH}$ 7.1, $\underline{CH_3}$, *n*-децил). Спектр ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, *o*-ДХБ-*d*₄, δ , м.д., *J*, Гц): 170.36 ($\underline{C=O}$), 153.71, 152.19, 151.98, 151.93, 151.53, 150.96, 150.72, 150.63, 150.54, 150.38, 149.87, 149.56, 149.49, 149.45, 149.24, 149.19, 149.05, 148.75, 148.73, 148.35, 148.33, 148.22, 148.02, 147.21, 147.03, 146.87, 146.70, 146.59, 146.57, 146.47, 146.45, 146.19, 146.13, 145.58, 145.34, 145.21, 145.15, 145.04, 145.01, 144.66, 144.61, 144.01, 143.99, 143.52, 143.47, 143.24, 142.19, 140.68, 140.22, 139.95, 138.69, 136.75, 133.28, 132.89, 131.90, 131.61, 131.47, 131.42, 131.24, 130.84, 129.11, 128.29, 128.05 (sp^2 -C, сферы C_{70}), 107.99 ($\underline{CCOO}$), 79.51 (sp^3 -C, сфера C_{70}), 72.42 ($\underline{CH_2N}$), 70.51 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{70}), 65.94 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{60}), 62.28 ($\underline{CH_2O}$), 61.88 (sp^3 -C, сфера C_{70}), 32.30 ($\underline{CH_2}$, *n*-децил), 29.99 ($\underline{CH_2}$, *n*-децил), 29.96 ($\underline{CH_2}$, *n*-децил), 29.91 ($\underline{CH_2}$, *n*-децил), 29.61 ($\underline{CH_2}$, *n*-децил), 29.07 ($\underline{CH_2}$, *n*-децил), 26.89 ($\underline{CH_2}$, *n*-децил), 23.14 ($\underline{CH_2}$, *n*-децил), 14.46 ($\underline{CH_3}$, *n*-децил). Масс-спектр высокого разрешения (МАЛДИ), отрицательные ионы, *m/z*: M^- , найдено 1919.1881, рассчитано 1919.1885 для $C_{154}H_{25}NO_2^-$.

d[70]FDec_i2, изомер 2. Выход 4%. *t_R* 17.6 мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, *m/z* (*I*_{отн.} %): 1919.2 ($C_{154}H_{25}NO_2^-$, M^- , 2%), 1935.2 ($C_{154}H_{25}NO_3^-$, $[M+O]^-$, 1%), 1951.2 ($C_{154}H_{25}NO_4^-$, $[M+2O]^-$, 1%), 1079.2 ($C_{84}H_{25}NO_2^-$, $[M-C_{70}]^-$, 6%), 856.0 ($C_{70}O^-$, $[(M-C_{70}(CH_2)_2NC_2O_2C_{10}H_{21})+O]^-$, 14%), 840.0 (C_{70}^- , $[(M-C_{70}(CH_2)_2NC_2O_2C_{10}H_{21})]^-$, 100%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 354, 430, 450, 538, 626, 684. Спектр ЯМР 1H (600.3 МГц, *o*-ДХБ-*d*₄, δ , м.д., *J*, Гц): 5.24 (1H, д, $^2J_{HH}$ 11.2, $\underline{CH_2N}$), 4.90 (1H, д, $^2J_{HH}$ 11.2, $\underline{CH_2N}$), 4.70 (1H, д, $^2J_{HH}$ 11.9, $\underline{CH_2N}$), 4.61 (1H, д, $^2J_{HH}$ 11.9, $\underline{CH_2N}$), 3.89 (1H, д, т, $^3J_{HH}$ 6.4, $^2J_{HH}$ 11.0, $\underline{CH_2O}$), 3.82 (1H, д, т, $^3J_{HH}$ 6.4, $^2J_{HH}$ 11.0, $\underline{CH_2O}$), 1.70 (2H, м, $\underline{CH_2}$, *n*-децил), 1.26 (6H, м, $\underline{CH_2}$, *n*-децил), 1.22 (8H, м, $\underline{CH_2}$, *n*-децил), 0.88 (3H, т, $^3J_{HH}$ 7.1, $\underline{CH_3}$, *n*-децил). Масс-спектр высокого разрешения (МАЛДИ), отрицательные ионы, *m/z*: M^- , найдено 1919.1879, рассчитано 1919.1885 для $C_{154}H_{25}NO_2^-$.

d[70]FDec_i3, изомер 3. Выход 12%. *t_R* 20.1 мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, *m/z* (*I*_{отн.} %): 1919.2 ($C_{154}H_{25}NO_2^-$, M^- , 2%), 1079.2 ($C_{84}H_{25}NO_2^-$, $[M-C_{70}]^-$, 7%), 856.0 ($C_{70}O^-$, $[(M-C_{70}(CH_2)_2NC_2O_2C_{10}H_{21})+O]^-$, 12%), 840.0 (C_{70}^- , $[(M-C_{70}(CH_2)_2NC_2O_2C_{10}H_{21})]^-$, 100%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 354, 430, 450, 538, 626, 684. Спектр ЯМР 1H (600.3

МГЦ, *o*-ДХБ-*d*₄, δ , м.д., *J*, Гц): 5.24 (1H, д, $^2J_{\text{HH}}$ 11.9, CH_2N), 5.02 (1H, д, $^2J_{\text{HH}}$ 11.2 Гц, CH_2N), 4.91 (1H, д, $^2J_{\text{HH}}$ 11.9 Гц, CH_2N), 4.61 (1H, д, $^2J_{\text{HH}}$ 11.9 Гц, CH_2N), 4.49 (1H, д, т, $^3J_{\text{HH}}$ 6.4, $^2J_{\text{HH}}$ 10.8, CH_2O), 4.41 (1H, д, т, $^3J_{\text{HH}}$ 6.4, $^2J_{\text{HH}}$ 10.8, CH_2O), 1.70 (2H, м, CH_2 , *n*-децил), 1.26 (6H, м, CH_2 , *n*-децил), 1.22 (8H, м, CH_2 , *n*-децил), 0.88 (3H, т, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1, CH_3 , *n*-децил). Спектр ЯМР ^{13}C (150.9 МГЦ, *o*-ДХБ-*d*₄, δ , м.д., *J*, Гц): 170.45 ($\text{C}=\text{O}$), 160.66, 158.96, 155.20, 154.73, 153.62, 152.31, 152.19, 152.09, 151.88, 151.64, 151.58, 151.45, 151.42, 151.39, 151.37, 151.18, 150.96, 150.94, 150.80, 150.72, 150.69, 150.56, 150.50, 150.29, 150.23, 150.21, 150.05, 149.96, 149.79, 149.76, 149.69, 149.61, 149.52, 149.43, 149.38, 149.23, 149.21, 149.14, 149.03, 148.97, 148.92, 148.89, 148.86, 148.82, 148.71, 148.53, 148.43, 148.36, 148.30, 148.25, 148.14, 148.09, 147.95, 147.80, 147.36, 147.33, 147.14, 147.12, 147.10, 146.96, 146.83, 146.80, 146.79, 146.77, 146.70, 146.66, 146.60, 146.53, 146.44, 146.40, 146.19, 145.55, 145.46, 145.23, 145.15, 145.10, 145.01, 144.79, 144.75, 144.74, 144.68, 144.30, 144.22, 144.02, 143.78, 143.53, 143.48, 143.32, 143.22, 143.11, 142.30, 141.95, 141.73, 141.49, 141.43, 141.38, 141.33, 140.87, 140.72, 140.09, 140.06, 139.92, 138.57, 137.55, 136.40, 135.43, 135.17, 133.62, 133.60, 133.39, 133.35, 133.10, 132.98, 132.09, 132.01, 131.96, 131.67, 131.62, 131.36, 131.01, 130.51, 129.11, 128.57 (sp^2 -C, сферы C_{70}), 108.02 ($\text{C}=\text{O}$), 80.43 (sp^3 -C, сфера C_{70}), 76.84 (sp^3 -C, сфера C_{70}), 71.89 (CH_2N), 70.67 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{70}), 69.21 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{70}), 68.36 (CH_2N), 66.52 (CH_2O), 64.80 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{70}), 62.64 (sp^3 -C, сфера C_{70}), 62.21 (sp^3 -C, сфера C_{70}), 60.63 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{70}), 32.33 (CH_2 , *n*-децил), 30.13 (CH_2 , *n*-децил), 30.04 (CH_2 , *n*-децил), 29.88 (CH_2 , *n*-децил), 29.80 (CH_2 , *n*-децил), 29.32 (CH_2 , *n*-децил), 27.06 (CH_2 , *n*-децил), 23.14 (CH_2 , *n*-децил), 14.45 (CH_3 , *n*-децил). Спектр ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 2950, 2921, 2852, 1739, 1726, 1568, 1462, 1448, 1432, 1427, 1298, 1262, 1195, 1094, 964, 798. Масс-спектр высокого разрешения (МАЛДИ), отрицательные ионы, *m/z*: M^- , найдено 1919.1882, рассчитано 1919.1885 для $\text{C}_{154}\text{H}_{25}\text{NO}_2^-$.

d[70]FDec_i4, изомер 4. Выход 1%. *t_R* 21.4 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, *m/z* (*I*_{отн.} %): 1919.2 ($\text{C}_{154}\text{H}_{25}\text{NO}_2^-$, M^- , 2%), 1935.2 ($\text{C}_{154}\text{H}_{25}\text{NO}_3^-$, $[\text{M}+\text{O}]^-$, 3%), 1951.2 ($\text{C}_{154}\text{H}_{25}\text{NO}_4^-$, $[\text{M}+2\text{O}]^-$, 4%), 1079.2 ($\text{C}_{84}\text{H}_{25}\text{NO}_2^-$, $[\text{M}-\text{C}_{70}]^-$, 5%), 1095.2 ($\text{C}_{84}\text{H}_{25}\text{NO}_3^-$, $[(\text{M}-\text{C}_{70})+\text{O}]^-$, 2%), 856.0 (C_{70}O^- , $[(\text{M}-\text{C}_{70}(\text{CH}_2)_2\text{NC}_2\text{O}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21})+\text{O}]^-$, 13%), 840.0 (C_{70}^- , $[\text{M}-\text{C}_{70}(\text{CH}_2)_2\text{NC}_2\text{O}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21}]^-$, 100%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 352, 438, 472, 540, 630, 680. Спектр ЯМР ^1H (600.3 МГЦ, *o*-ДХБ-*d*₄, δ , м.д., *J*, Гц): 4.86 (1H, д, $^2J_{\text{HH}}$ 10.8, CH_2N), 4.60 (1H, д, $^2J_{\text{HH}}$ 12.5, CH_2N), 4.41 (1H, д, $^2J_{\text{HH}}$ 12.5, CH_2N), 4.40 (1H, д, $^2J_{\text{HH}}$ 10.8, CH_2N), 4.17 (1H, д, т, $^3J_{\text{HH}}$ 6.6, $^2J_{\text{HH}}$ 10.8, CH_2O), 4.02 (1H, д, т, $^3J_{\text{HH}}$ 6.6, $^2J_{\text{HH}}$ 10.8, CH_2O), 1.70 (2H, м, CH_2 , *n*-децил), 1.26 (6H, м, CH_2 , *n*-децил),

1.22 (8H, м, CH_2 , *n*-децил), 0.87 (3H, т, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1, CH_3 , *n*-децил). Масс-спектр высокого разрешения (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z : M^- , найдено 1919.1875, рассчитано 1919.1885 для $\text{C}_{154}\text{H}_{25}\text{NO}_2^-$.

d[70]FDec_i5, изомер 5. Выход 3%. t_R 24.3 мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{\text{отн.}}$ %): 1919.2 ($\text{C}_{154}\text{H}_{25}\text{NO}_2^-$, M^- , 4%), 1079.2 ($\text{C}_{84}\text{H}_{25}\text{NO}_2^-$, $[\text{M}-\text{C}_{70}]^-$, 6%), 856.0 (C_{70}O^- , $[(\text{M}-\text{C}_{70}(\text{CH}_2)_2\text{NC}_2\text{O}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21})+\text{O}]^-$, 11%), 840.0 (C_{70}^- , $[\text{M}-\text{C}_{70}(\text{CH}_2)_2\text{NC}_2\text{O}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21}]^-$, 100%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 352, 438, 472, 540, 630, 680. Спектр ЯМР ^1H (600.3 МГц, *o*-ДХБ- d_4 , δ , м.д., J , Гц): 4.92 (2H, д, $^2J_{\text{HH}}$ 11.7, CH_2N), 4.69 (2H, т, $^3J_{\text{HH}}$ 6.4, CH_2O), 4.38 (2H, д, $^2J_{\text{HH}}$ 11.7, CH_2N), 1.99 (2H, м, CH_2 , *n*-децил), 1.64 (2H, м, CH_2 , *n*-децил), 1.42 (4H, м, CH_2 , *n*-децил), 1.28 (8H, м, CH_2 , *n*-децил), 0.88 (3H, т, $^3J_{\text{HH}}$ 6.4, CH_3 , *n*-децил). Спектр ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, *o*-ДХБ- d_4 , δ , м.д., J , Гц): 170.40 ($\text{C}=\text{O}$), 160.87, 159.17, 154.91, 152.04, 151.91, 151.88, 151.51, 151.50, 151.45, 151.39, 150.88, 150.76, 150.75, 150.55, 150.33, 150.03, 149.86, 149.85, 149.73, 149.71, 149.66, 149.62, 149.38, 149.09, 149.00, 148.86, 148.62, 148.43, 148.34, 148.05, 148.00, 147.82, 147.50, 147.42, 146.83, 146.68, 146.65, 145.07, 144.44, 144.28, 143.87, 143.40, 143.35, 142.27, 141.88, 141.83, 141.54, 141.42, 141.31, 140.67, 140.47, 139.95, 136.25, 135.53, 135.11, 133.73, 133.58, 133.05, 131.94, 131.63 (sp^2 -C, сферы C_{70}), 108.13 ($\text{C}=\text{O}$), 77.73 (sp^3 -C, сфера C_{70}), 69.41 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{70}), 67.90 (CH_2N), 66.77 (CH_2O), 65.63 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{70}), 62.95 (sp^3 -C, сфера C_{70}), 32.24 (CH_2 , *n*-децил), 30.16 (CH_2 , *n*-децил), 30.15 (CH_2 , *n*-децил), 30.14 (CH_2 , *n*-децил), 30.11 (CH_2 , *n*-децил), 30.05 (CH_2 , *n*-децил), 29.75 (CH_2 , *n*-децил), 23.03 (CH_2 , *n*-децил), 14.46 (CH_3 , *n*-децил). Спектр ИК (KBr, ν , см⁻¹): 2950, 2922, 2852, 1742, 1467, 1462, 1453, 1437, 1428, 1377, 1260, 1194, 1176, 1091, 1070, 1028, 810, 796. Масс-спектр высокого разрешения (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z : M^- , найдено 1919.1875, рассчитано 1919.1885 для $\text{C}_{154}\text{H}_{25}\text{NO}_2^-$.

d[60/70]FDec_i1, изомер 1. Выход 17%. t_R 13.1 мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{\text{отн.}}$ %): 1799.2 ($\text{C}_{144}\text{H}_{25}\text{NO}_2^-$, M^- , 21%), 1079.2 ($\text{C}_{84}\text{H}_{25}\text{NO}_2^-$, $[\text{M}-\text{C}_{60}]^-$, 5%), 959.2 ($\text{C}_{74}\text{H}_{25}\text{NO}_2^-$, $[\text{M}-\text{C}_{70}]^-$, 3%), 840.0 (C_{70}^- , $[\text{M}-\text{C}_{60}(\text{CH}_2)_2\text{NC}_2\text{O}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21}]^-$, 100%), 720.0 (C_{60}^- , $[\text{M}-\text{C}_{70}(\text{CH}_2)_2\text{NC}_2\text{O}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21}]^-$, 25%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 334, 366, 432, 528, 578, 624, 650. Спектр ЯМР ^1H (600.3 МГц, *o*-ДХБ- d_4 , δ , м.д., J , Гц): 5.56 (1H, д, $^2J_{\text{HH}}$ 11.2, CH_2N), 5.43 (2H, уш. с, CH_2N), 5.34 (1H, д, $^2J_{\text{HH}}$ 11.2, CH_2N), 4.17 (2H, т, $^3J_{\text{HH}}$ 6.4, CH_2O), 1.38 (2H, м, CH_2 , *n*-децил), 1.23 (2H, м, CH_2 , *n*-децил), 1.13 (4H, м, CH_2 , *n*-децил), 0.99 (8H, м, CH_2 , *n*-децил), 0.86 (3H, т, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1, CH_3 , *n*-децил). Спектр ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, *o*-ДХБ- d_4 , δ , м.д., J , Гц): 170.17 ($\text{C}=\text{O}$), 153.82, 153.44, 152.30, 152.06, 151.97, 151.95, 151.82, 151.26, 150.98, 150.64,

150.31, 150.00, 149.68, 149.65, 149.43, 149.42, 149.13, 149.00, 148.96, 148.89, 148.82, 148.78, 148.58, 148.46, 148.36, 148.30, 148.21, 148.11, 147.95, 147.53, 147.20, 147.10, 146.98, 146.93, 146.85, 146.80, 146.77, 146.68, 146.67, 146.49, 146.26, 146.22, 146.20, 146.17, 145.91, 145.88, 145.80, 145.65, 145.42, 145.37, 145.23, 145.12, 145.10, 145.07, 144.98, 144.96, 144.93, 144.85, 144.69, 144.66, 144.61, 144.42, 144.41, 144.26, 144.22, 144.06, 143.98, 143.95, 143.93, 143.88, 143.68, 143.66, 143.59, 143.55, 143.40, 143.36, 143.24, 143.23, 142.81, 142.70, 142.51, 142.32, 142.28, 141.57, 141.37, 141.31, 140.92, 140.76, 140.38, 138.08, 138.02, 137.96, 137.62, 136.98, 136.94, 133.47, 133.32, 133.01, 131.97, 131.75, 131.71, 131.62, 131.44, 131.03, 129.11, 128.29, 128.24, 125.42 (sp^2 -C, сферы C_{60} и C_{70}), 108.85 ($\underline{C}COO$), 82.41 (sp^3 -C, сфера C_{60}), 81.77 (sp^3 -C, сфера C_{70}), 76.92 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{60}), 72.90 ($\underline{C}H_2N$), 71.16 ($\underline{C}H_2N$), 70.70 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{60}), 69.92 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{70}), 68.23 (sp^3 -C, сфера C_{60}), 66.21 ($\underline{C}H_2O$), 63.04 (sp^3 -C, сфера C_{70}), 60.77 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{70}), 32.24 ($\underline{C}H_2$, *n*-децил), 29.92 ($\underline{C}H_2$, *n*-децил), 29.87 ($\underline{C}H_2$, *n*-децил), 29.75 ($\underline{C}H_2$, *n*-децил), 29.56 ($\underline{C}H_2$, *n*-децил), 28.99 ($\underline{C}H_2$, *n*-децил), 26.74 ($\underline{C}H_2$, *n*-децил), 23.08 ($\underline{C}H_2$, *n*-децил), 14.43 ($\underline{C}H_3$, *n*-децил). Спектр ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 2950, 2921, 2851, 1743, 1666, 1462, 1453, 1434, 1427, 1270, 1250, 1193, 1178, 1079, 799, 526. Масс-спектр высокого разрешения (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z : M^- , найдено 1919.1875, рассчитано 1919.1885 для $C_{154}H_{25}NO_2^-$.

d[60/70]FDec_i2, изомер 2. Выход 12%. t_R 15.2 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{отн.}$ %): 1799.2 ($C_{144}H_{25}NO_2^-$, M^- , 27%), 1079.2 ($C_{84}H_{25}NO_2^-$, $[M-C_{60}]^-$, 8%), 959.2 ($C_{74}H_{25}NO_2^-$, $[M-C_{70}]^-$, 3%), 840.0 (C_{70}^- , $[M-C_{60}(CH_2)_2NC_2O_2C_{10}H_{21}]^-$, 100%), 720.0 (C_{60}^- , $[M-C_{70}(CH_2)_2NC_2O_2C_{10}H_{21}]^-$, 50%). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 342, 358, 408, 434, 468, 530, 628, 680. Спектр ЯМР 1H (600.3 МГц, *o*-ДХБ- d_4 , δ , м.д., J , Гц): 5.24 (1H, д, $^2J_{HH}$ 11.4, $\underline{C}H_2N$), 4.90 (1H, д, $^2J_{HH}$ 11.4, $\underline{C}H_2N$), 4.70 (1H, д, $^2J_{HH}$ 11.5, $\underline{C}H_2N$), 4.61 (1H, д, $^2J_{HH}$ 11.5, $\underline{C}H_2N$), 3.89 (1H, д. т, $^2J_{HH}$ 11.0, $^3J_{HH}$ 6.4, $\underline{C}H_2O$), 3.82 (1H, д. т, $^2J_{HH}$ 11.0, $^3J_{HH}$ 6.4, $\underline{C}H_2O$), 1.33 (2H, м, $\underline{C}H_2$, *n*-децил), 1.23 (14H, м, $\underline{C}H_2$, *n*-децил), 0.86 (3H, т, $^3J_{HH}$ 7.1, $\underline{C}H_3$, *n*-децил). Спектр ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, *o*-ДХБ- d_4 , δ , м.д., J , Гц): 170.18 ($\underline{C}=O$), 161.52, 159.34, 155.32, 153.85, 153.43, 152.34, 152.31, 151.85, 151.75, 151.56, 151.48, 151.46, 150.97, 150.79, 150.78, 150.63, 150.48, 150.40, 150.24, 150.04, 149.91, 149.83, 149.60, 149.39, 149.13, 149.11, 149.10, 148.97, 148.91, 148.88, 148.67, 148.51, 148.35, 148.26, 148.15, 147.98, 147.96, 147.82, 147.78, 147.44, 147.41, 147.05, 147.03, 146.96, 146.95, 146.90, 146.88, 146.73, 146.68, 146.66, 146.44, 146.40, 146.28, 146.02, 145.71, 145.60, 145.34, 145.11, 145.07, 144.98, 144.95, 144.92, 144.86, 144.74, 144.56, 144.50, 144.42, 144.40, 144.39, 144.30, 144.29, 144.06, 143.97, 143.90, 143.85, 143.83,

143.73, 143.67, 143.50, 143.43, 143.32, 143.28, 142.81, 142.67, 142.59, 142.56, 142.34, 142.29, 141.78, 141.74, 141.67, 141.51, 141.40, 141.33, 141.27, 141.03, 140.70, 140.65, 140.54, 138.89, 137.84, 137.56, 137.04, 135.73, 135.59, 135.19, 133.90, 133.83, 133.58, 133.35, 133.19, 131.89, 131.65, 129.30, 129.13, 129.11, 128.29, 127.70 (sp^2 -C, сферы C_{60} и C_{70}), 109.03 ($\underline{C}COO$), 83.41 (sp^3 -C, сфера C_{60}), 78.99 (sp^3 -C, сфера C_{70}), 77.22 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{60}), 70.74 ($\underline{C}H_2N$), 70.58 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{60}), 69.42 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{70}), 69.14 ($\underline{C}H_2N$), 68.57 (sp^3 -C, сфера C_{60}), 66.45 ($\underline{C}H_2O$), 65.76 (sp^3 -C циклобутанового фрагмента, сфера C_{70}), 63.81 (sp^3 -C, сфера C_{70}), 32.28 ($\underline{C}H_2$, *n*-децил), 30.07 ($\underline{C}H_2$, *n*-децил), 29.96 ($\underline{C}H_2$, *n*-децил), 29.83 ($\underline{C}H_2$, *n*-децил), 29.75 ($\underline{C}H_2$, *n*-децил), 29.22 ($\underline{C}H_2$, *n*-децил), 26.94 ($\underline{C}H_2$, *n*-децил), 23.10 ($\underline{C}H_2$, *n*-децил), 14.43 ($\underline{C}H_3$, *n*-децил). Масс-спектр высокого разрешения (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z : M^- , найдено 1919.1875, рассчитано 1919.1885 для $C_{154}H_{25}NO_2^-$.

[60]FprDec, *n*-дециловый эфир 3,4-фуллеропролина. Выход 12%. t_R 6.1 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл·мин⁻¹). Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z ($I_{отн.}$ %): 947.0 ($C_{73}H_{25}NO_2^-$, M^- , 100%), 720.0 (C_{60}^- , $[(M-CH_2NCHCO_2C_{10}H_{21})]^-$, 14%), 1198.2 ($[M+DCTB]^-$, 3%). Спектр ЯМР 1H (600.3 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 5.49 (1H, с, $\underline{CH}COO$), 5.09 (1H, д, $^2J_{HH}$ 12.29, $\underline{H}CHN$), 4.79 (1H, д, $^2J_{HH}$ 12.29, $\underline{H}CHN$), 4.71 (1H, с, $\underline{NH}$), 4.34 (1H, д. т, $^2J_{HH}$ 10.82, $^3J_{HH}$ 6.60, $\underline{H}CHO$), 4.24 (1H, д. т, $^2J_{HH}$ 10.82, $^3J_{HH}$ 6.60, $\underline{H}CHO$), 1.62 (2H, м, $OCH_2\underline{CH}_2$), 1.20 (14H, м, $\underline{CH}_2$), 0.85 (3H, т, $^3J_{HH}$ 6.97, $\underline{CH}_3$). Спектр ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 169.80 ($\underline{C}=O$), 154.81, 153.62, 153.06, 150.63, 147.16, 146.57, 146.35, 146.29, 146.24, 146.05, 146, 145.87, 145.67, 145.64, 145.54, 145.44, 145.42, 145.36, 145.33, 145.29, 145.26, 145.24, 145.06, 144.55, 144.33, 144.32, 144.28, 143.17, 143.06, 142.73, 142.66, 142.61, 142.33, 142.29, 142.21, 142.09, 142.08, 142.06, 141.88, 141.79, 141.75, 140.36, 140.24, 139.76, 139.57, 136.82, 135.94, 135.51, 135.45 (sp^2 -C, сферы C_{60}), 75.13 ($\underline{CH}COO$), 75.03 (sp^3 -C, сфера C_{60}), 68.14 (sp^3 -C, сфера C_{60}), 66.34 ($\underline{C}H_2N$), 62.72 ($\underline{C}H_2O$), 31.98 ($\underline{CH}_2$), 29.70 ($\underline{CH}_2$), 29.50 ($\underline{CH}_2$), 29.32 ($\underline{CH}_2$), 29.18 ($\underline{CH}_2$), 28.63 ($\underline{CH}_2$), 26.02 ($\underline{CH}_2$), 22.69 ($\underline{CH}_2$), 14.15 ($\underline{CH}_3$). Спектр ИК (KBr, ν , см⁻¹): 2949, 2922, 2851, 1738, 1461, 1377, 1344, 1265, 1186, 764, 527. Масс-спектр высокого разрешения (ИЭР): $[M+H]^+$, найдено 948.1965, рассчитано 948.1958 для $C_{73}H_{26}NO_2^+$.

3.11. Общая методика приготовления опытных фотовольтаических устройств с объемным гетеропереходом

Образцы опытных фотовольтаических устройств с объемным гетеропереходом были приготовлены на стеклянных подложках оптического качества размером 23×23×1.1 мм³, покрытых с одной стороны слоем ИТО (номинальное поверхностное сопротивление 15 $\Omega/\square$).

Типичная средняя величина шероховатости поверхности ИТО, согласно данным производителя (*Xinyan Technology Ltd.*), не превышает 1 нм.

Методика приготовления лабораторных образцов включает в себя четыре основных этапа:

1. приготовление растворов композитов РЗНТ с соответствующими производными фуллеренов;
2. подготовка подложек и нанесение прозрачного электронблокирующего слоя (PEDOT:PSS);
3. нанесение фотоактивного слоя;
4. нанесение верхнего электрода.

На первом этапе смесь полупроводникового полимера РЗНТ с исследуемым производным фуллерена в нужном соотношении растворяли в *о*-ДХБ в количествах, взятых из расчета, что на один образец расходуется 200–250 мкл раствора, при этом общая концентрация составляла 30 мг·мл⁻¹. Растворы перемешивали в перчаточном боксе в атмосфере аргона при 75 °С в течение 20–24 ч.

На втором этапе поверхность подложки механически очищали моющим средством. Перед каждой последующей стадией очистки подложки промывали дистиллированной водой и высушивали. Сначала подложки в растворе поверхностно-активного вещества (ПАВа) помещали в ультразвуковую ванну на 15 мин при 70 °С, затем в дистиллированной воде и в изопропиловом спирте (по 15 мин при 70 °С), а затем тщательно высушивали и облучали УФ лампой 15 мин. На слой ИТО наносили слой водной суспензии PEDOT:PSS методом центрифугирования на установках *Spin Coater TC100 AG (MTI)* и *Spin Coater KW-4A (Chemat Technology Inc.)*. На подложку помещали 250–300 мкл раствора PEDOT:PSS, затем подложку раскручивали 2 мин со скоростью 3000 об/мин, которая достигалась в течение 3 с (средняя толщина пленки PEDOT:PSS составляла 40±10 нм). Далее образец отжигали 15 мин при температуре 140 °С на воздухе.

Далее на приготовленную подложку с слоем PEDOT:PSS методом центрифугирования (скорость 600–1000 об/мин) наносили фотоактивный слой (при этом его толщина варьировалась в диапазоне 70–200±10 нм). В качестве верхнего электрода (металлического катода) использовали кальций (Ca), реже иттербий (Yb), покрытый слоем алюминия (Al). Электроды (Ca (Yb) и Al) наносили методом терморезистивного напыления с помощью установок *Univex 350G* и *ВУП-5*. Подложки с нанесенными слоями помещали в вакуумную камеру на расстоянии 10–15 см от испарителя. На каждом образце было сформировано 8 рабочих областей (пикселей) площадью 0.05 см² с помощью специальной маски, вкладываемой в держатель. Напыление

электродов (Ca (Yb) и Al) проводили из вольфрамовых лодочек (спиралей) при давлении остаточных паров в вакуумной камере $2\text{--}5 \cdot 10^{-6}$ мбар со скоростью $2\text{--}10 \text{ \AA} \cdot \text{с}^{-1}$. Характерная толщина слоев Ca (Yb) и Al составляла 10–20 и 80–90 нм, соответственно. Предварительный отжиг фотоактивного слоя перед напылением электродов и отжиг готовых СФЭ проводили при различных температурах в диапазоне от 100 до 140 °С в течение 3–10 мин в инертной атмосфере. Все стадии (кроме подготовки подложек, нанесения слоев методом центрифугирования) изготовления и измерения фотоэлектрических характеристик СФЭ проводили в сухой камере с контролируемой аргоновой атмосферой (содержание H_2O и O_2 менее 1 м.д.). Фотография типичного образца СФЭ и его схематическое изображение приведены на *Рис. 32*.

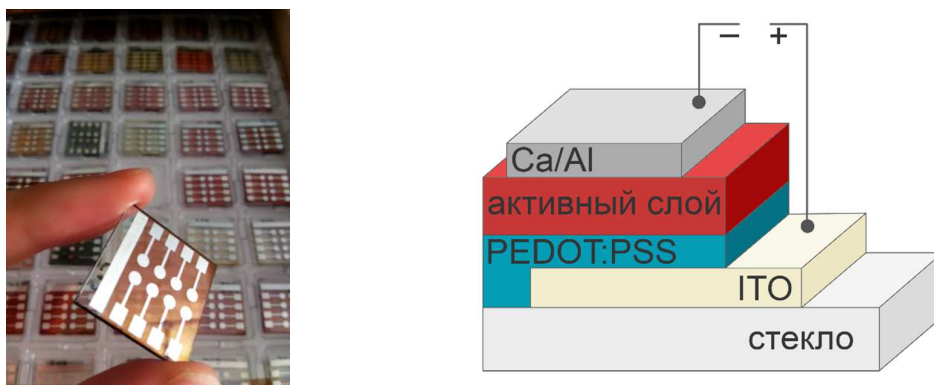


Рисунок 32. Фотография типичного СФЭ и его архитектура.

3.12. Экспериментальный стенд для исследования фотоэлектрических характеристик

Фотоэлектрические характеристики образцов измеряли с помощью прецизионного источника-измерителя постоянного тока и напряжения *SourceMeter Keithley 2400*. Прибор обеспечивал точность измерения напряжения и токов не менее 5% с чувствительностью лучше, чем 1 мВ по напряжению и 1 мА по току. Схематическое изображение образца в процессе измерений представлено на *Рис. 33*.

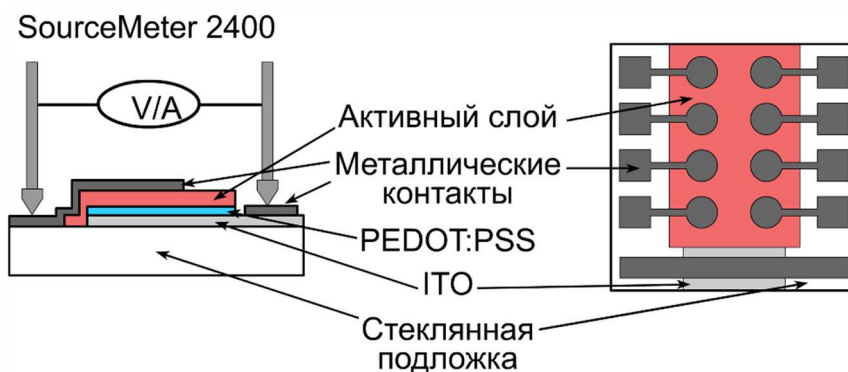


Рисунок 33. Схематическое изображение образца СФЭ в процессе измерения фотоэлектрических характеристик.

Как показано на *Рис. 33*, электроды прибора образуют электрический контакт с контактными площадками образца. Образец освещали со стороны стеклянной подложки. Все фотоэлектрические измерения проводили при комнатной температуре в течение нескольких часов после изготовления образцов в сухой камере с контролируемой аргоновой атмосферой (содержание H_2O и O_2 менее 1 м.д.). Вольтамперные характеристики (ВАХ) регистрировали для каждой рабочей зоны образца (пикселя, на *Рис. 33* изображены кружками).

3.13. Методика измерения вольтамперных характеристик

Схема установки для измерения ВАХ приведена на *Рис. 34*. Кривые ВАХ СФЭ регистрировали в диапазоне от -0.5 до 1 В с шагом 10 мВ в темноте и при освещении.

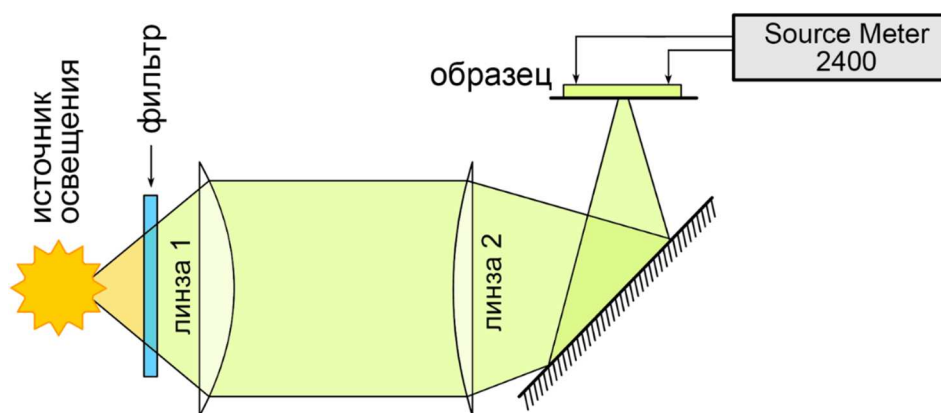


Рисунок 34. Установка для измерения ВАХ солнечных фотоэлементов.

Для освещения использовали симулятор солнца *Newport AM1.5G*. Интенсивность света на образце составляла $100 \text{ мВ} \cdot \text{см}^{-2}$.

Значения последовательного (R_s) и шунтирующего (R_{sh}) сопротивлений наилучших СФЭ оценивали путем расчета обратных наклонов кривой $J-V$ в точках $J = 0$ и $V = 0$, соответственно.

Для измерения подвижностей носителей заряда методом тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ), регистрировали ВАХ образцов в темноте в диапазоне напряжений смещения от -0.5 до 5 В. Кривые ВАХ регистрировали с шагом 0.04 В и скоростью $0.7 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. Такая скорость позволяет в процессе измерения ВАХ пренебречь емкостью образца. Экспериментально полученные ВАХ аппроксимировали по МНК с использованием следующего выражения для плотности тока:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{V_{int}^2}{d^3} + \frac{V - JSR_s}{R_{sh}},$$

где S – площадь рабочей поверхности, d – толщина фотоактивного слоя, μ – дрейфовая подвижность электронов, ϵ – диэлектрическая проницаемость вещества, V_{int} –

напряжение, определяемое разницей работ выхода электродов, имеет вид: $V_{int} = V - V_{BI} - JSR_s$, где V_{BI} – контактная разность потенциалов.

3.14. Методика регистрации спектров фототока

Для регистрации спектров фототока образцов СФЭ использовали установку, изображенную на Рис. 35.

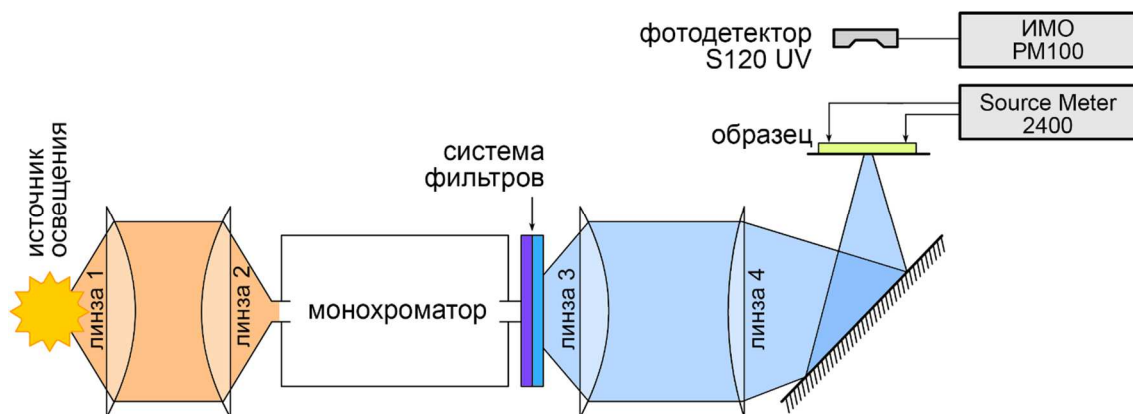


Рисунок 35. Установка для измерения спектров фототока образцов солнечных фотозащитных элементов.

Излучение галогеновой лампы проходило через монохроматор (оснащенный шаговым двигателем для поворота дифракционной решетки) и систему оптических фильтров и попадало на образец со стороны стеклянной подложки. Фототок измеряли с помощью прецизионного источника-измерителя постоянного тока и напряжения *SourceMeter Keithley 2400*. Спектры возбуждения фототока регистрировали в спектральных диапазонах 300–600 нм (с использованием фильтров СЗС-21 и СЗС-25) и 600–900 нм (с использованием фильтра ОС-14), спектры нормировали на спектр возбуждающего излучения, который регистрировали с помощью оптического измерителя мощности PM100 с фотодетектором S120UV (*Thorlabs*). Результаты представляли в виде кривой внешней квантовой эффективности (ВКЭ), т.е. вероятности появления разделенных зарядов на электродах в расчете на один падающий фотон.

4. Обсуждение результатов

4.1. Разработка синтетического подхода направленной функционализации дифторметиленовых производных фуллеренов C_{60} и C_{70}

Основные результаты исследования направленной функционализации дифторметановых и трифторметильных производных фуллеренов C_{60} и C_{70} , представленные в главах 4.1 и 4.2, изложены в работах [116–119].

4.1.1. Теоретические аспекты

За основу методики получения алкилированных производных гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$ был взят метод функционализации фуллереновой сферы, основанный на использовании анионов фуллеренов, генерируемых из соответствующих гидридов, с их последующим взаимодействием с алкилгалогенидами [47]. Выбранный синтетический подход применительно к гомофуллерену $C_{60}(CF_2)$ позволяет региоселективно получать моно-, ди- и гетеродиалкилированные производные. Региоселективность данного процесса достигается благодаря уникальному строению [6,6]-открытого дифторметиленфуллерена. Обращаясь к анализу распределения граничных МО молекулы $C_{60}(CF_2)$, стоит отметить, что НВМО, имеющая разрыхляющий характер, преимущественно локализована на атомах углерода, несущих мостиковую группу CF_2 (Рис. 36, а).

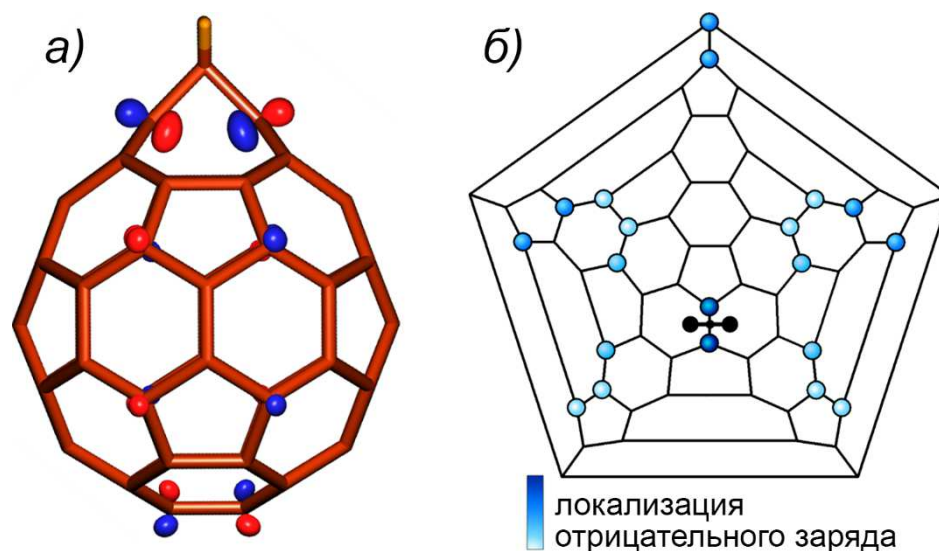


Рисунок 36. (а) Распределение НВМО в $C_{60}(CF_2)$ ($0.07 \text{ e}/\text{\AA}^3$) и (б) распределение отрицательного заряда в дианионе $C_{60}(CF_2)_2^{2-}$.

Избыточный отрицательный заряд в $C_{60}(CF_2)^-$ и $C_{60}(CF_2)_2^{2-}$ локализован на двух атомах углерода, несущих мостиковую группу CF_2 (Рис. 36, б). Заселение НВМО

приводит к увеличению расстояния между этими атомами за счет разрыхляющего характера (Рис. 36, а) и кулоновского отталкивания. Поэтому электрофильное алкилирование анионов $C_{60}(CF_2)^{n-}$ идет преимущественно по атомам углерода, несущим мостиковый фрагмент, с образованием единственного продукта реакции.

Были проведены расчеты относительных энергий образования (ТФП, РВЕ/TZ2Р) всех возможных продуктов реакции диалкилирования гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$. Установлено, что термодинамически наиболее предпочтительным продуктом диалкилирования является аддукт $C_{60}(CF_2)R_2$, где $R = -Me, -Bn, -PFB, -Allyl$ и $-SEM$, с функциональными группами, присоединенными по атомам углерода, несущим мостиковую группу CF_2 . Следующие по энергии изомеры лежат выше на 13–24 кДж·моль⁻¹ в зависимости от размера адденда. Для определения энергетически наиболее предпочтительных интермедиатов были рассчитаны относительные энергии образования моноанионов $C_{60}(CF_2)R^-$, образующихся в ходе реакции, а также их протонированных форм $C_{60}(CF_2)RH$. Из полученных данных следует, что при взаимодействии дианиона $C_{60}(CF_2)^{2-}$ с соответствующим алкилгалогенидом следует ожидать селективного алкилирования по атому углерода, несущему группу CF_2 . При этом в образовавшемся моноанионе $C_{60}(CF_2)R^-$ избыточный отрицательный заряд сосредоточен в большей степени на втором атоме углерода, несущим мостиковую группу CF_2 , и в меньшей степени на паре атомов углерода, находящихся в *пара*-положениях. Среди изомеров продуктов протонирования $C_{60}(CF_2)RH$ также энергетически наиболее предпочтительными оказываются изомеры, в которых адденд и атом водорода присоединены по атомам углерода в основании мостиковой группы CF_2 . Таким образом, и кинетический, и термодинамический факторы благоприятствуют региоселективности алкилирования анионов $C_{60}(CF_2)^{n-}$.

4.1.2. Синтез и разделение смесей дифторметиленовых производных фуллеренов C_{60} и C_{70}

Синтез дифторметиленфуллеренов проводили по стандартной методике, согласно которой C_{60} или C_{70} в растворе *о*-ДХБ кипятили с избытком дифторхлорацетата натрия $CF_2ClCOONa$ в присутствии каталитических количеств 18-краун-6 эфира 1–3 ч [21], контролируя протекание реакции при помощи ВЭЖХ. Хроматографическое разделение реакционной смеси дифторметиленовых производных фуллерена C_{70} осуществляли в две стадии. На первой стадии хроматографического разделения при помощи ВЭЖХ с использованием препаративной колонки *Cosmosil Buckyprep* (20 мм в.д. × 25 см, 15 мл·мин⁻¹) и толуола в качестве элюента реакционная смесь была грубо разделена на 9

фракций (Рис. 37), которые были проанализированы методом масс-спектрометрии МАЛДИ (Табл. 7).

Согласно полученным данным, три основные фракции (**f1**, **f2** и **f4**) относятся к непрореагировавшему фуллерену C_{70} и двум изомерам дифторметиленфуллерена $C_{70}(CF_2)$, при этом фракция **f2** содержала примесь фуллерена C_{70} , а фракция **f4** содержала единственный изомер $C_{70}(CF_2)$. Фракция **f5** согласно масс-спектральным данным содержит третий изомер $C_{70}(CF_2)$, который не

удавалось обнаружить ранее. Остальные же фракции содержат продукты с двумя и более присоединенными группами CF_2 , а также их оксиды. Для выделения индивидуальных изомеров $C_{70}(CF_2)$ фракции **f2** и **f5** были подвержены дополнительной хроматографической очистке при помощи ВЭЖХ с системой рециклирования (Рис. 38).

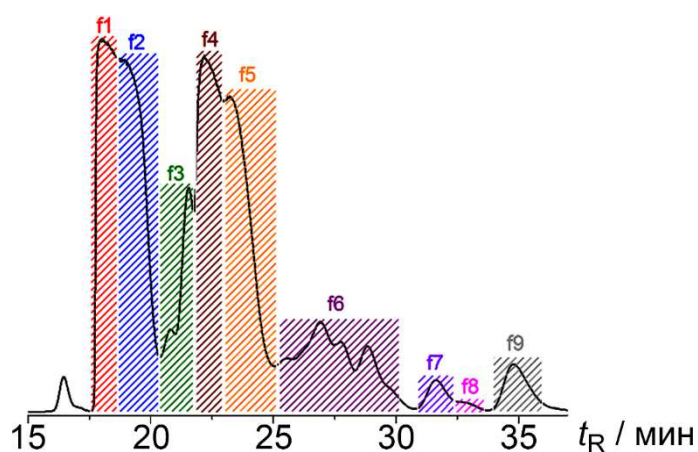


Рисунок 37. Разделение смеси дифторметиленовых производных фуллерена C_{70} (Cosmosil Buckyprep 20 мм в.д.× 25 см, толуол, 15 мл·мин⁻¹).

Таблица 7. Времена удерживания и состав выделенных фракций.

Фракция	t_R , мин ¹	Состав ²
f1	17.6–18.6	C_{70}
f2	18.7–20.2	C_{70} , $C_{70}(CF_2)$ (изомер I)
f3	20.4–21.7	$C_{70}(CF_2)_n$, $n=2-3$
f4	21.9–22.8	$C_{70}(CF_2)$ (изомер II)
f5	23.0–24.8	$C_{70}(CF_2)$ (изомер III), $C_{70}(CF_2)_n$, $n=2-3$
f6	25.2–30.0	$C_{70}(CF_2)_nO_m$, $n=2-4$, $m=0-2$
f7	31.0–32.2	$C_{70}(CF_2)_2$
f8	32.4–33.6	$C_{70}(CF_2)_n$, $n=2-3$
f9	34.1–35.9	$C_{70}(CF_2)_2$

¹ времена удерживания приведены для препаративной колонки Cosmosil Buckyprep 20 мм в.д. × 25 см, толуол, 15 мл·мин⁻¹; ² согласно данным масс-спектрометрии МАЛДИ.

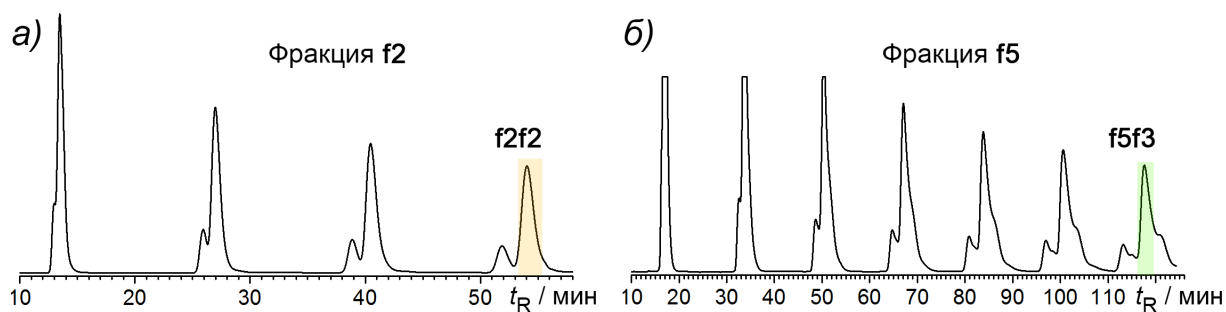


Рисунок 38. Рециклирование фракций (а) *f2* и (б) *f5* (Cosmosil Buckyprep 10 мм в.д. × 25 см, толуол, 4.6 мл·мин⁻¹).

В результате двустадийного хроматографического разделения смеси диформетиленовых производных фуллерена C_{70} были получены три изомера $C_{70}(CF_2)$: I–III. Выходы составили около 13, 18 и 3%, соответственно. Строение всех трех изомеров $C_{70}(CF_2)$ было предложено на основании данных спектроскопии ЯМР на ядрах ^{19}F и ^{13}C с привлечением квантово-химических расчетов (ТФП, PBE/TZ2P).

В спектре ЯМР ^{19}F $C_{70}(CF_2)$ -I присутствует спиновая система АВq (два дублета при δ_F –124.90 и –127.46 м.д. с $^2J_{FF} = 168.2$ Гц), откуда следует, что атомы фтора в молекуле неэквивалентны. В спектре ЯМР ^{13}C в характерной области sp^2 -гибридизированных атомов углерода присутствуют 36 синглетных сигналов, что свидетельствует о наличии в молекуле плоскости симметрии. Помимо сигналов сферы фуллерена C_{70} в спектре наблюдаются два триплетных сигнала при δ_C 69.42 ($^3J_{CF} = 23.1$ Гц) и 102.82 ($^1J_{CF} = 285.0$ Гц) м.д., которые отвечают двум эквивалентным атомам углерода, несущим мостиковую группу CF_2 , и самой группе CF_2 , соответственно. Величины констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) являются характерными для величин гетероядерных констант взаимодействия атомов С и F через три и одну связь, соответственно. Значение δ_C сигнала атомов углеродов, несущих мостиковую группу CF_2 (69.42 м.д.), свидетельствует о sp^3 -гибридизации данных атомов, следовательно, $C_{70}(CF_2)$ -I является [6,6]-закрытым аддуктом. Таким образом, полученные спектральные данные полностью соответствуют 7а,7а-дифторо-7аН-7(22)а-метано(C_{70} - $D_{5h(6)}$)фуллерену, $C_{70}(CF_2)$ -I (Рис. 39, а), строение которого затем было доказано с использованием РСА.

В спектре ЯМР ^{19}F $C_{70}(CF_2)$ -II присутствует один синглетный сигнал при δ_F –111.88 м.д., свидетельствующий об эквивалентности атомов фтора в молекуле. В спектре ЯМР ^{13}C в области sp^2 -гибридизированных атомов углерода присутствуют 33 синглетных сигнала и два триплетных при δ_C 140.86 и 135.47 с $^3J_{CF} 2.2$ Гц. В области слабого поля спектра ЯМР ^{13}C изомера $C_{70}(CF_2)$ -II помимо сигналов атомом углерода каркаса (δ_C 128–154 м.д.) наблюдаются три триплетных сигнала при δ_C 107.1 м.д. ($^1J_{CF} = 257.5$ Гц), 99.16 ($^3J_{CF} = 38.5$

Гц) и 98.20 ($^3J_{CF} = 37.4$ Гц) м.д. Первый сигнал соответствует атому углерода группы CF₂, а оставшиеся два сигнала относятся к атомам углерода, несущим мостиковую группу CF₂ (в данном случае эти атомы углерода лежат в плоскости симметрии и не являются эквивалентными). Отметим, что сигналы атомов углерода, несущих мостиковую группу CF₂, смещены в область более слабого поля, нежели сигналы соответствующих атомов в известных метанофуллеренах и C₇₀(CF₂)-I, что свидетельствует о гомофуллереновом строении C₇₀(CF₂)-II (Рис. 39, б).

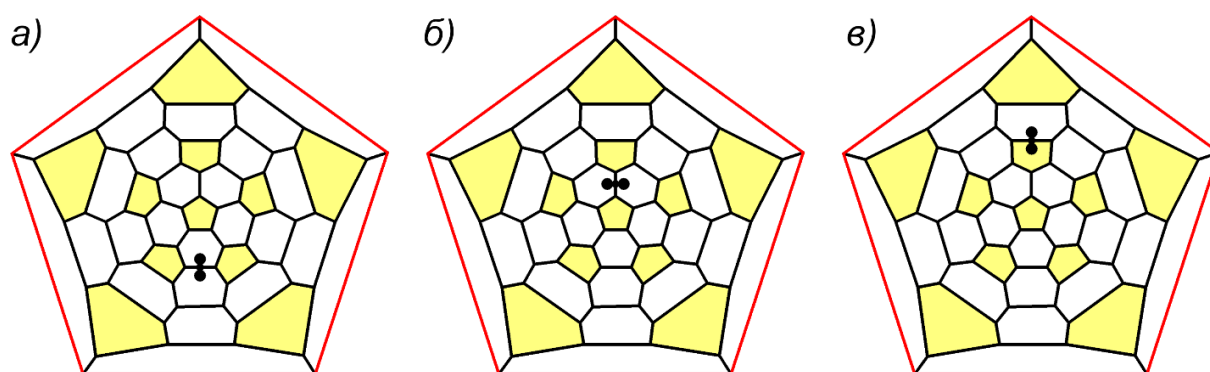


Рисунок 39. Диаграммы Шлегеля трех изомеров C₇₀(CF₂): I (а), II (б) и III (в).

В спектре ЯМР ¹⁹F C₇₀(CF₂)-III присутствует спиновая система АВq (два дублета при $\delta_F -92.43$ и -121.60 м.д. с $^2J_{FF} = 211.5$ Гц), свидетельствующая об неэквивалентности атомов фтора в молекуле. Анализ относительных энергий образования (ТФП, PBE/TZ2P) изомеров C₇₀(CF₂) и теоретически рассчитанных химических сдвигов ядер ¹⁹F (Табл. 8) указал на то, что C₇₀(CF₂)-III является 1а,1а-дифторо-1аH-1(6)а-гомо(C₇₀-D_{5h(6)})фуллереном (Рис. 39, в). Для выделенных соединений были зарегистрированы масс-спектры МАЛДИ высокого разрешения (см. раздел 3.2 экспериментальной части).

Таблица 8. Данные спектроскопии ЯМР ¹⁹F и ¹³C и квантово-химических расчетов (ТФП, PBE/TZ2P) для трех изомеров C₇₀CF₂: [6,6]-закрытого (I), [6,6]-открытого (II) и [5,6]-открытого (III).

C ₇₀ (CF ₂)	Отн. энергия образования, кДж·моль ⁻¹	r _{C-C} , Å	δ _F , м.д.		δ _C , м.д.			
			CF ₂		CF ₂		C-CF ₂ -C	
			Эксп.	Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.	Теор.
изомер I	20	1.72 ¹	-124.90	-123.6	102.82	101.1	69.42	70.3
			-127.46	-125.8				
изомер II	2	2.09 ²	-111.88	-108.8	111.62	110.5	99.16	94.5
							98.20	95.1
изомер III	0	2.19 ²	-92.43	-86.2	—	114.6	—	102.3
			-121.60	-120.5				

¹ согласно данным РСА, ² согласно данным квантово-химических расчетов (ТФП, PBE/TZ2P).

В результате было показано, что $C_{70}(CF_2)$ -I является [6,6]-закрытым изомером, в то время как $C_{70}(CF_2)$ -II и $C_{70}(CF_2)$ -III являются [6,6]-открытым и [5,6]-открытым изомерами, соответственно.

4.1.3. Синтез и строение $C_{60}(CF_2)H_2$

Для гидрирования использовали предварительно синтезированную смесь $C_{60}(CF_2)_n$, $n = 0-3$, обогащенную гомофуллереном $C_{60}(CF_2)$. Во избежание окислительных процессов синтез проводили в инертной атмосфере. Динамику протекания реакции контролировали методами ВЭЖХ и масс-спектрометрии МАЛДИ. Получение гидридов CF_2 -производных C_{60} состоит в *in situ* восстановлении смеси $C_{60}(CF_2)_n$, где $n = 0-3$, влажной цинк-медной парой в толуоле с последующим протонированием образующихся анионов водой, которая присутствует в реакционной смеси. По мере протекания реакции окраска раствора менялась с фиолетовой на темно-коричневую. Существенное изменение состава реакционной смеси методом ВЭЖХ было зафиксировано уже спустя 20 мин после начала реакции (Рис. 40), однако для достижения большего выхода гидрида $C_{60}(CF_2)H_2$ реакцию проводили до почти полного исчезновения исходного $C_{60}(CF_2)$.

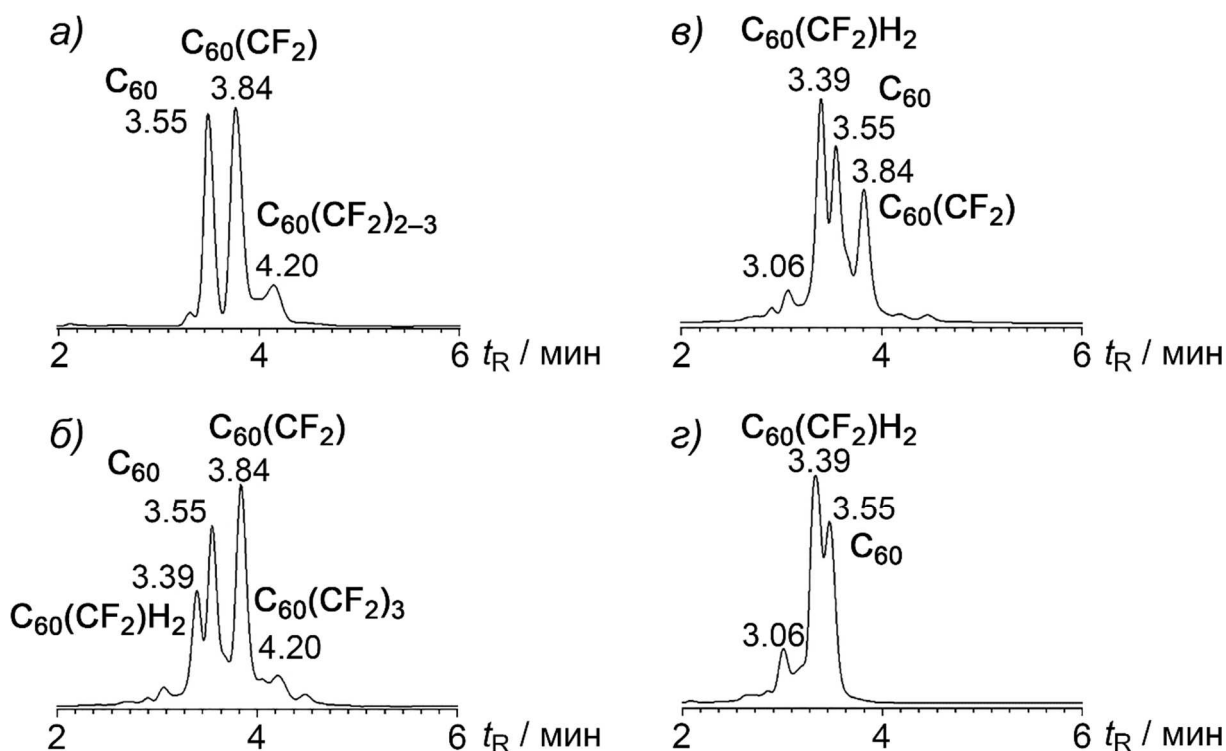


Рисунок 40. Хроматограммы проб реакционной смеси в ходе гидрирования $C_{60}(CF_2)_n$, $n=1-3$, Zn/Cu-парой спустя 5, 20, 40, 60 мин (а-г).

Для идентификации продуктов синтеза реакционная смесь была подвергнута хроматографическому разделению с использованием толуола в качестве элюента. Анализ масс-спектра МАЛДИ основной фракции указал на то, что доминирующим соединением в

смеси является гидрид $C_{60}(CF_2)H_2$. В результате дополнительного хроматографического разделения с использованием менее сильного элюента (смесь толуол/гексан, $v/v = 3/2$) было выделено индивидуальное соединение, для которого зарегистрированы спектры ЯМР 1H , ^{19}F и ^{13}C . Анализ данных спектроскопии ЯМР 1H и ^{19}F указал на наличие в обоих спектрах единственного триплетного сигнала с химическими сдвигами δ_H 7.06 м.д. и δ_F –87.43 м.д. с КССВ ~ 9.2 Гц. Следовательно, выделенная фракция $C_{60}(CF_2)H_2$ представляет собой единственный изомер, в котором пары атомов фтора и водорода эквивалентны и расположены достаточно близко друг к другу, поэтому наблюдается взаимодействие между ними.

Сигнал атомов водорода в $C_{60}(CF_2)H_2$ ($\delta_H = 7.06$ м.д.) смещен в сторону более слабого поля по сравнению с сигналом $C_{60}H_2$ ($\delta_H = 5.93$ м.д.) [28]. Это указывает на соседство электроноакцепторного фрагмента CF_2 . Любопытно, что несмотря на присоединение водорода к $C_{60}(CF_2)$, сигнал группы CF_2 также смещен в область более слабого поля относительно исходного [6,6]-открытого $C_{60}(CF_2)$ ($\delta_F = -118.37$ м.д.). Величина $^2J_{HF}$ 9.2 Гц близка к КССВ для *транс*-вицинальных атомов H и F в фторциклопропане ($^2J_{HF}$ 9.9 Гц) и значительно отличается от величин КССВ геминальных ($^1J_{HF}$ 64.5 Гц) и *цис*-вицинальных ($^2J_{HF}$ 21.0 Гц) атомов H и F [120]. Эти данные указывают, что гидрирование происходит по атомам углерода, несущим мостиковую группу CF_2 . В совокупности спектральные данные полностью соответствуют 1,9-дигидро-(1*a*,1*a*-дифторо-1*aH*-1(9)*a*-гомо(C_{60} - I_h))фуллерену, $C_{60}(CF_2)H_2$ (Рис. 41).

Таким образом, экспериментальные данные полностью подтверждают теоретические предсказания о региселективности протонирования дианиона $C_{60}(CF_2)^{2-}$, обусловленной локализацией избыточного отрицательного заряда в дианионе $C_{60}(CF_2)^{2-}$ на соответствующих атомах

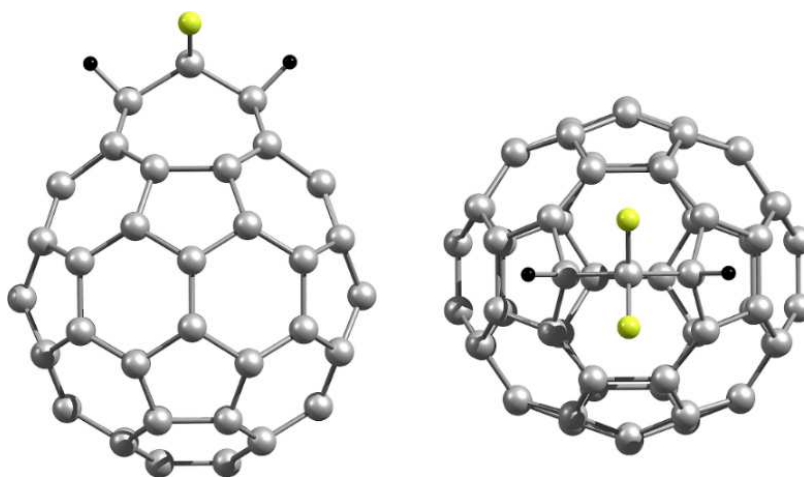


Рисунок 41. Две проекции $C_{60}(CF_2)H_2$.

углерода. Кроме того, именно этот изомер оказывается энергетически предпочтительным (следующий по энергии изомер $C_{60}(CF_2)H_2$ лежит выше по энергии на 25 кДж·моль $^{-1}$).

4.1.4. Синтез и строение двух изомеров $C_{70}(CF_2)H_2$

Аналогично методике, описанной для $C_{60}(CF_2)$, было осуществлено гидрирование двух доминирующих изомеров $C_{70}(CF_2)$: [6,6]-закрытого ($C_{70}(CF_2)$ -I) и [6,6]-открытого ($C_{70}(CF_2)$ -II). Контроль состава реакционных смесей осуществляли методом ВЭЖХ. Отметим, что существенное изменение состава реакционной смеси в случае [6,6]-открытого $C_{70}(CF_2)$ было зафиксировано уже спустя 15 мин после начала реакции (Рис. 42). Для достижения большего выхода гидроида реакцию проводили до почти полного исчезновения $C_{70}(CF_2)$ -II.

Следует отметить, что в случае гидрирования фракции [6,6]-закрытого $C_{70}(CF_2)$ -I, содержащего в качестве примеси небольшое количество исходного фуллерена C_{70} , в реакционной смеси не наблюдаются продукты гидрирования фуллерена C_{70} . Более высокая реакционная способность $C_{70}(CF_2)$ -I связана с большей электроноакцепторностью метанофуллерена по сравнению с исходным C_{70} .

Для обоих изомеров дигидрида $C_{70}(CF_2)H_2$ -I и $C_{70}(CF_2)H_2$ -II были зарегистрированы спектры ЯМР 1H , ^{19}F и ^{13}C , на основании которых было предложено их строение. В случае $C_{70}(CF_2)H_2$ -I в спектре ЯМР ^{19}F присутствует спиновая система ABX_2 (два дублета триплетов): $\delta_F -90.89$ ($^2J_{FF} = 279.2$ Гц, $^3J_{HF} = 10.4$ Гц) и -93.18 ($^2J_{FF} = 279.2$ Гц, $^3J_{HF} = 8.7$ Гц), свидетельствующая об неэквивалентности атомов фтора в молекуле.

В спектре ЯМР 1H $C_{70}(CF_2)H_2$ -I наблюдается дублет дублетов с химическим сдвигом $\delta_H 5.36$ м.д. ($^3J_{HF} = 10.4$ Гц, $^3J_{HF} = 8.7$ Гц), свидетельствующий об эквивалентности атомов водорода в молекуле. Отнесение ключевых линий в спектре ЯМР ^{13}C дано в Табл. 9. Таким образом,

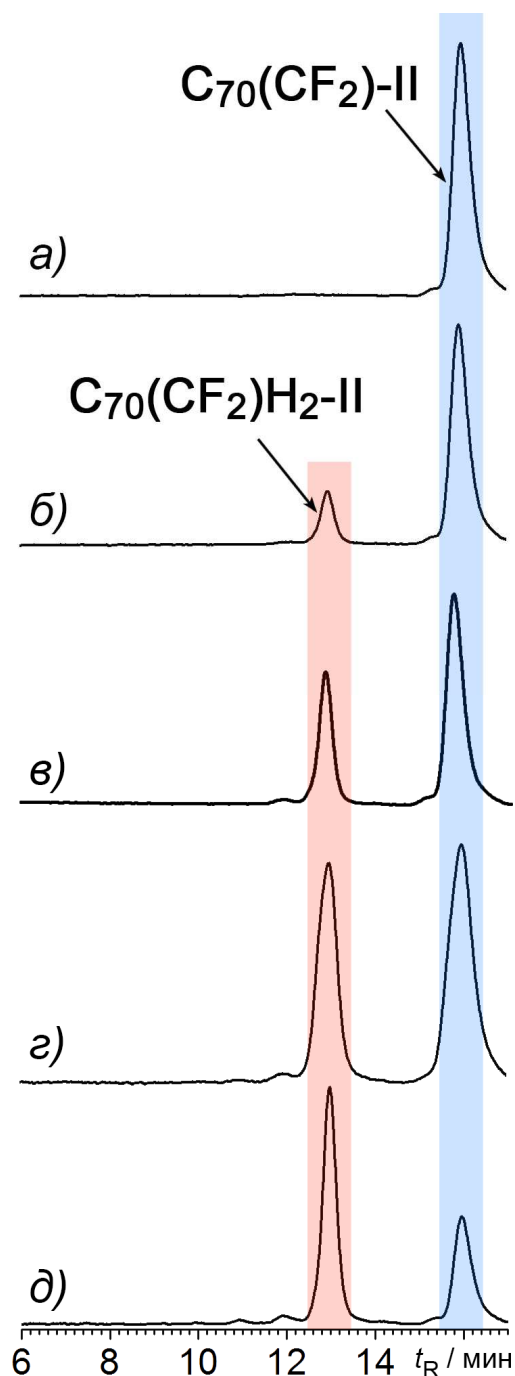


Рисунок 42. Хроматограммы проб реакционной смеси в ходе гидрирования [6,6]-открытого $C_{70}(CF_2)$ -II Zn/Cu-парой спустя 0, 15, 25, 40, 60 минут (а-д).

полученные спектральные данные полностью соответствуют 7,22-дигидро-(7а,7а-дифторо-7аН-7(22)а-метано(C₇₀-D_{5h(6)}))фуллерену, C₇₀(CF₂)H₂-I (Рис. 43, а).

Таблица 9. Данные спектроскопии ЯМР ¹H, ¹⁹F и ¹³C для C₆₀(CF₂), C₇₀(CF₂) и их гидридов.

Соединение	δ _H , м.д.	δ _F , м.д.	δ _C , м.д.	
	<u>CH</u>	<u>CF₂</u>	<u>CF₂</u>	<u>C–CF₂–C</u>
C ₆₀ (CF ₂)	–	–118.94	110.44	107.47
C ₆₀ (CF ₂)H ₂	–	–87.33	120.72	56.35
C ₇₀ (CF ₂)-I	–	–124.90 –127.46	102.82	69.42
C ₇₀ (CF ₂)H ₂ -I	5.36	–90.89 –93.18	117.47	54.57
C ₇₀ (CF ₂)-II	–	–111.88	111.62	99.16 98.20
C ₇₀ (CF ₂)H ₂ -II	6.11 4.75	–87.43	117.27	54.37 54.06

В случае C₇₀(CF₂)H₂-II в спектре ЯМР ¹⁹F присутствует только один триплетный сигнал с δ_F –87.43 м.д. и КССВ ³J_{HF} 8.7 Гц, свидетельствующий об эквивалентности атомов фтора, а в спектре ¹H C₇₀(CF₂)H₂-II наблюдаются два дублета триплетов при δ_H 6.11 и 4.75 м.д. с константами ³J_{HF} 9.7 Гц, ⁴J_{HF} 5.9 Гц и ³J_{HF} 9.0 Гц, ⁴J_{HF} 6.1 Гц, соответственно. Отметим, что в дигидриде сигналы атомов углерода, несущих мостиковую группу CF₂, смещены в область более сильного поля, нежели сигналы соответствующих атомов в исходном C₇₀(CF₂)-II, что свидетельствует о присоединении атомов водорода именно по атомам углерода, несущим группу CF₂ (Табл. 9). Таким образом, на основании полученных спектральных данных было предложено строение второго изомера гидрида C₇₀(CF₂), 8,25-дигидро-(8а,8а-дифторо-8аН-8(25)а-гомо(C₇₀-D_{5h(6)}))фуллерену, проекция которого представлена на Рис. 43, б.

Образование лишь одного изомера дигидрида в случае обоих изомеров C₇₀(CF₂) связано, как и в случае C₆₀(CF₂), с локализацией избыточной электронной плотности на атомах углерода, несущих мостиковую группу CF₂.

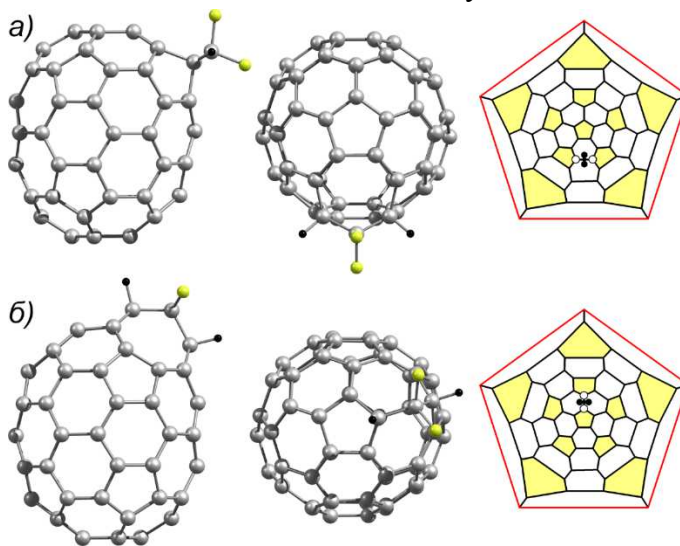


Рисунок 43. Проекция и диаграммы Шлегеля C₇₀(CF₂)H₂-I (а) и C₇₀(CF₂)H₂-II (б).

4.1.4. Синтез диалкилированных производных гомофуллерепа $C_{60}(CF_2)$

Синтез диалкилированных производных $C_{60}(CF_2)$ включает *in situ* генерирование дианиона $C_{60}(CF_2)^{2-}$ из соответствующего дигидрида в присутствии основания и последующую обработку соответствующим алкилгалогенидом (Рис. 44).

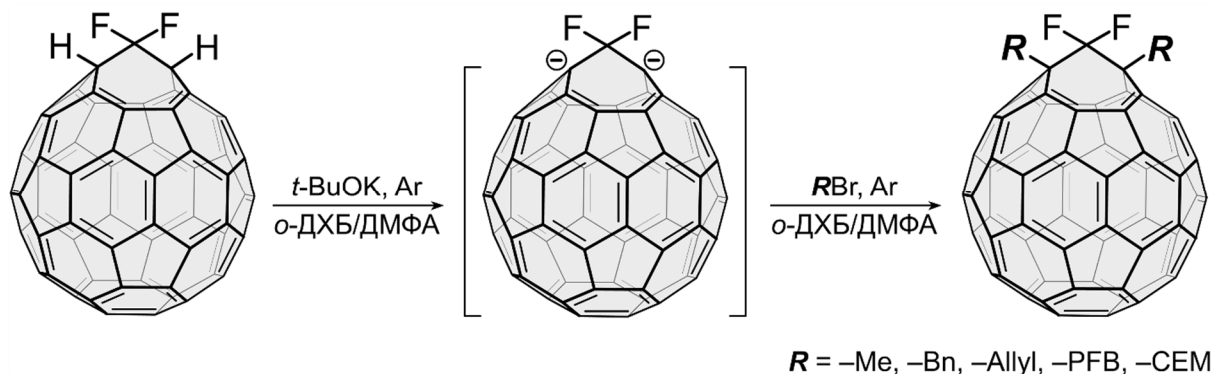


Рисунок 44. Схема синтеза диалкилированных производных гомофуллерепа $C_{60}(CF_2)$.

В своей работе мы использовали два подхода к синтезу диалкилированных производных $C_{60}(CF_2)$. Использование первого подхода подразумевает работу с предварительно выделенным в индивидуальном виде гомофуллереном $C_{60}(CF_2)$, который сначала подвергают гидрированию, а затем депротонируют и обрабатывают соответствующим алкилгалогенидом. Кроме того, возможен также вариант гидрирования смеси $C_{60}(CF_2)_n$, где $n = 0-3$, с последующим выделением из нее гидрида $C_{60}(CF_2)H_2$, который затем аналогично описанному выше выступает в реакцию алкилирования (Рис. 44). Таким образом было синтезировано соединение $C_{60}(CF_2)Me_2$ с выходом 50%. Второй подход подразумевает работу со смесью $C_{60}(CF_2)_n$, где $n = 0-3$, без ее предварительного разделения, с последующим выделением $C_{60}(CF_2)R_2$ методами колоночной хроматографии и ВЭЖХ.

Для удаления кислорода воздуха из реакционной смеси раствор $C_{60}(CF_2)_nH_{2n}$, где $n = 0-3$, в смеси растворителей *o*-ДХБ : ДМФА ($v/v = 9/1$) продували аргоном в течении 10–15 мин. Далее к деаэрированному раствору в токе аргона при перемешивании добавляли два эквивалента основания. При этом окраска раствора мгновенно менялась с темно-коричневой на черно-красную, что свидетельствует об образовании дианиона $C_{60}(CF_2)^{2-}$. Реакционную смесь обрабатывали избытком соответствующего алкилбромиды и оставляли перемешиваться в атмосфере аргона. По мере протекания реакции окраска раствора медленно изменялась с черно-красной на зелено-коричневую. За динамикой изменения состава реакционной смеси следили путем отбора проб с последующей обработкой трифторуксусной кислотой и анализом методами ВЭЖХ и масс-спектрометрии МАЛДИ.

По завершении реакции полученную смесь подкисляли. Отметим, что при использовании насыщенного раствора хлорида аммония для подкисления реакционной смеси, после смены растворителя образуется нерастворимый продукт. Это связано с тем, что непрореагировавшие анионы не были протонированы до исходных гидридов. Однако нерастворимого осадка не наблюдается при подкислении реакционной смеси трифторуксусной кислотой, при этом окраска раствора менялась с зелено-коричневой на исходную темно-коричневую, свидетельствующую о протонировании всех анионных форм. Полагаясь на литературные данные [46], было сделано предположение о механизме данных реакций, согласно которому процессы присоединения алкильных групп проходят постадийно. На первой стадии реакции происходит одноэлектронный перенос с дианиона $C_{60}(CF_2)^{2-}$ на соответствующий алкилгалогенид, образовавшийся при этом моноанион $C_{60}(CF_2)R^-$ далее вступает в S_N2 реакцию, которая приводит к образованию диалкилированного производного. Следует отметить, что при использовании неактивированных галогеналканов, таких как C_2H_5I и $C_6H_{13}Br$, не наблюдалось образования моно- или диалкилированных производных гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$, что согласуется с предложенным механизмом протекания реакции.

Все полученные смеси, содержащие согласно данным масс-спектрометрии МАЛДИ диалкилированные производные гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$, были подвергнуты ВЭЖХ разделению. В случае синтеза $C_{60}(CF_2)Bn_2$, $C_{60}(CF_2)Allyl_2$ и $C_{60}(CF_2)CEM_2$ были подобраны условия предварительной очистки смесей методом колоночной хроматографии (элюент – толуол/гексан ($v/v = 1/4$), затем толуол, в случае $C_{60}(CF_2)CEM_2$ использовали толуол/этилацетат/гексан ($v/v = 9/1$)), позволяющие отделить полученные соединения от исходных непрореагировавших фуллерена C_{60} и гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$. Дальнейшее разделение фракций, обогащенных $C_{60}(CF_2)Bn_2$, $C_{60}(CF_2)Allyl_2$ и $C_{60}(CF_2)CEM_2$, проводили при помощи полупрепаративной ВЭЖХ (*Cosmosil Buckyprep* 10 в.д. мм $\times$ 25 см, 4.6 мл·мин⁻¹) с использованием в качестве элюента толуола на первой стадии хроматографического разделения. В ряде случаев была проведена дополнительная очистка фракций от присутствующих минорных примесей соответствующих оксидов и соединений вида $C_{60}(CF_2)_2R_2$ с использованием смеси толуол/гексан ($v/v = 1/1$). Типичная хроматограмма реакционной смеси, в которой доминирующим продуктом является $C_{60}(CF_2)Bn_2$, а также спектр поглощения в УФ и видимом диапазонах для $C_{60}(CF_2)Bn_2$ представлены на Рис. 45. Аналогичные спектры были зарегистрированы для всех соединений вида $C_{60}(CF_2)R_2$. В спектрах поглощения выделенных соединений отсутствует полоса 434 нм, характерная для [6,6]-закрытых циклоаддуктов фуллерена и производных типа *орто*- $C_{60}R_2$ и в частности для

$C_{60}(CF_2)H_2$, однако присутствует полоса поглощения при 420 нм. Оптические свойства синтезированных соединений будут рассмотрены более детально в *разделе 4.4.3.1*.

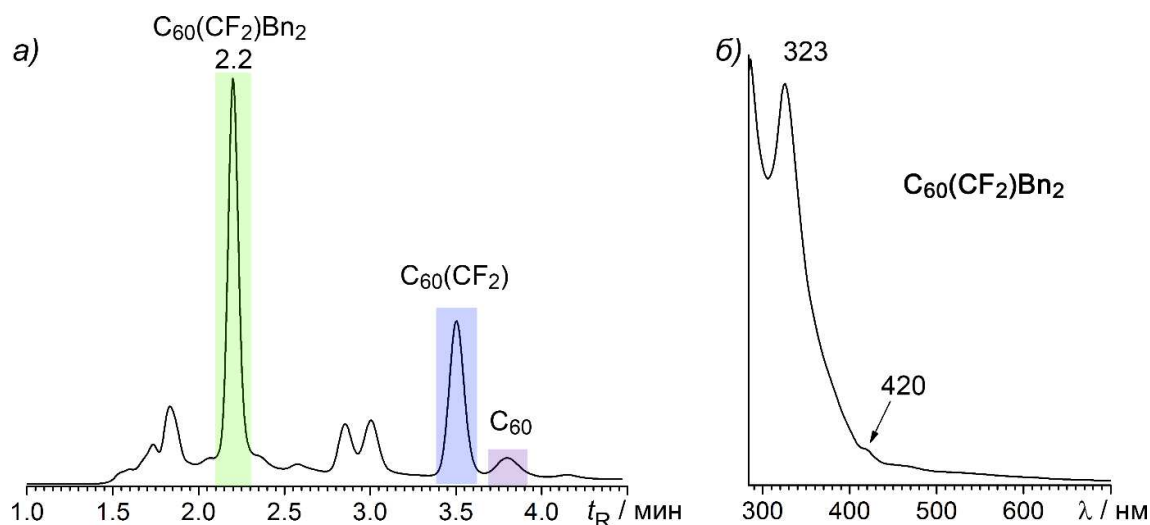


Рисунок 45. Хроматограмма реакционной смеси, содержащей $C_{60}(CF_2)Bn_2$ (**a**), и спектр поглощения в УФ и видимом диапазонах для $C_{60}(CF_2)Bn_2$ (**б**).

В масс-спектре МАЛДИ $C_{60}(CF_2)Bn_2$ наблюдается молекулярный ион $C_{60}(CF_2)Bn_2^-$ и фрагментные ионы $C_{60}(CF_2)Bn^-$ и $C_{60}(CF_2)^-$ (метастабильные ионы обозначены звездочкой *Рис. 46*). Теоретически рассчитанное изотопное распределение для молекулярного иона $C_{60}(CF_2)Bn_2^-$ хорошо согласуется с экспериментальным.

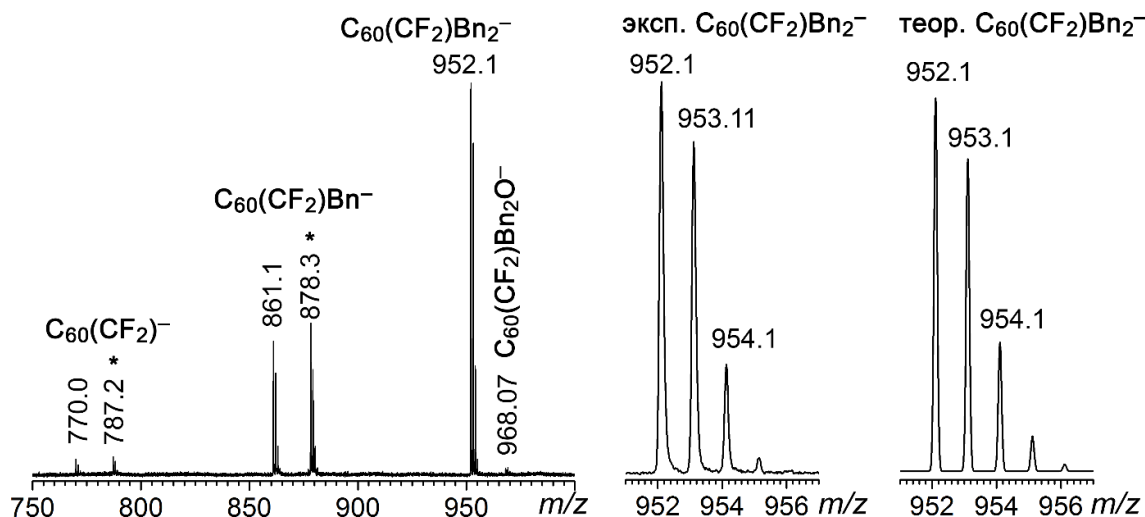


Рисунок 46. Масс-спектр МАЛДИ $C_{60}(CF_2)Bn_2$ (отрицательная мода, метастабильные ионы обозначены звездочкой).

Для синтезированных диалкилированных производных $C_{60}(CF_2)R_2$ были зарегистрированы спектры ЯМР 1H , ^{19}F , ^{13}C , а также двумерный корреляционный спектр 1H - ^{13}C НМВС. Химические сдвиги δ_F и δ_C группы CF_2 и атомов углерода, несущих мостиковый фрагмент, приведены в *Табл. 10*

Таблица 10. Данные спектроскопии ЯМР ^1H и ^{19}F , времена удерживания и выходы для соединений $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{R}_2$.

$\text{C}_{60}(\text{CF}_2)^{2-} + \text{R-Hal}^1$					
R-Hal $\text{R} =$	$t_{\text{R}}, \text{мин}^2$	Выход, % ³	$\delta_{\text{F}}, \text{м.д.}$	$\delta_{\text{C}}, \text{м.д.}$	
			CF_2	CF_2	$\text{C-CF}_2\text{-C}$
–Me	2.7	50	–94.91	122.30	59.80
–Bn	2.2	56	–94.14	124.05	65.25
–Allyl	2.4	49	–95.05	119.24	64.08
–PFB	4.2	64	–96.27	123.53	64.48
–CEM	2.8	47	–93.37	123.05	62.67
$\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{H}_2$	3.3	65	–87.33	120.72	56.35
$\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$	3.7	50	–118.94	110.44	107.47

¹ соотношение $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)^{2-} : \text{R-Hal} = 1 : 5$; ² времена удерживания приведены для аналитической колонки *Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 2 мл·мин^{–1}; ³ согласно данным ВЭЖХ.

4.1.5. Строение диалкилированных производных гомофуллерепа $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$

Строение диалкилированных производных $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{R}_2$ было определено на основании данных спектроскопии ЯМР. Поскольку спектральные данные для $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{R}_2$ аналогичны, проведем их подробную интерперетацию на примере $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{Bn}_2$. В спектре ЯМР ^{19}F (Рис. 47, а) присутствует один синглетный сигнал при δ_{F} –94.14 м.д. Это свидетельствует об эквивалентности атомов фтора в молекуле $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{Bn}_2$ и наличии нетривиальной симметрии. По сравнению с $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{H}_2$ в спектре $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{Bn}_2$ сигнал двух атомов фтора группы CF_2 смещен приблизительно на 7 м.д. в область более сильного поля, что связано с электронодонорными свойствами бензильных групп.

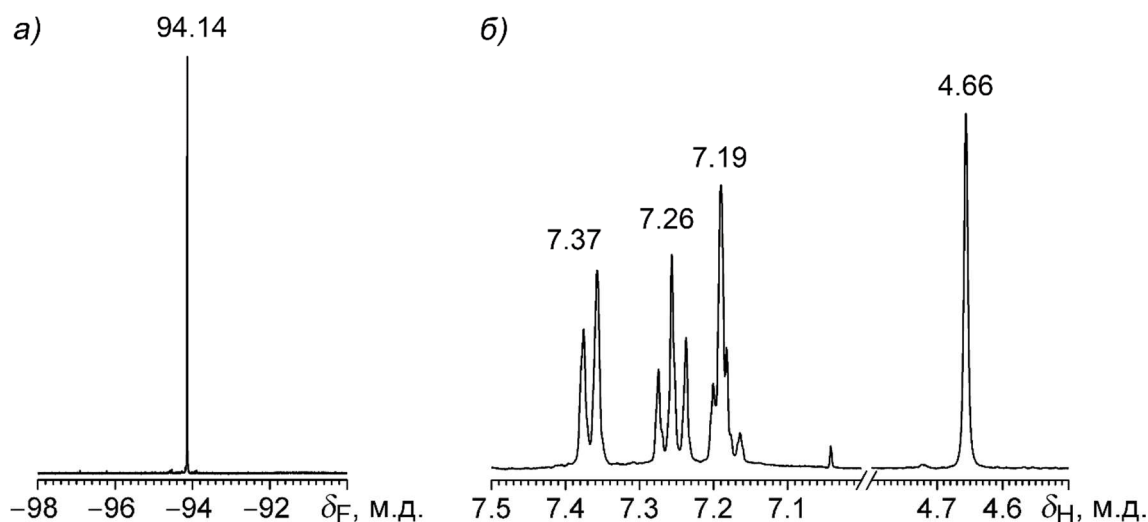


Рисунок 47. Спектр ЯМР ^{19}F (а) и ^1H (б) $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{Bn}_2$.

Спектр ЯМР ^1H представлен на Рис. 47, б. Наличие в спектре трех мультиплетов при δ_{H} 7.37, 7.26 и 7.19 м.д. (соответствуют четырем протонам в *орто*-положении, четырем

протонам в *мета*-положении и двум протонам в *пара*-положении арильного фрагмента, соответственно), и одного синглетного сигнала при δ_H 4.66 (относится к четырем атомам водорода двух метиленовых фрагментов) свидетельствует о присоединении к гомотфуллерену $C_{60}(CF_2)$ двух эквивалентных бензильных групп.

В спектре ЯМР ^{13}C $C_{60}(CF_2)Bn_2$ в области, характерной для sp^2 -гибридизированных атомов углерода, присутствуют один триплетный при 150.92 ($^3J_{CF} = 3.7$ Гц, sp^2 -C, C_{60}) и 18 синглетных сигналов (δ_C 151–127 м.д., сигналы *o*-ДХБ- d_4 отмечены звездочкой, Рис. 48). Число сигналов согласуется с присоединением бензильных групп по [6,6]-связи с образованием C_{2v} -симметричного продукта. В этом случае следует ожидать появления $13 \times 2C$ и $3 \times 1C$ сигналов фуллереновой сферы и $4 \times 4C$ сигналов фенильных групп в области sp^2 -гибридизованных атомов углерода. Из них было обнаружено только 19, еще один из сигналов совпал с резонансами растворителя – *o*-ДХБ- d_4 . Однако подробный анализ корреляционного 1H - ^{13}C НМВС спектра позволил выявить этот сигнал с δ_C 127.29 м.д. (Рис. 49). Для сравнения, в случае C_s -симметричного $C_{60}(CF_2)Bn_2$ следовало бы ожидать 31 неэквивалентный сигнал sp^2 -гибридизированных атомов углерода фуллереновой сферы.

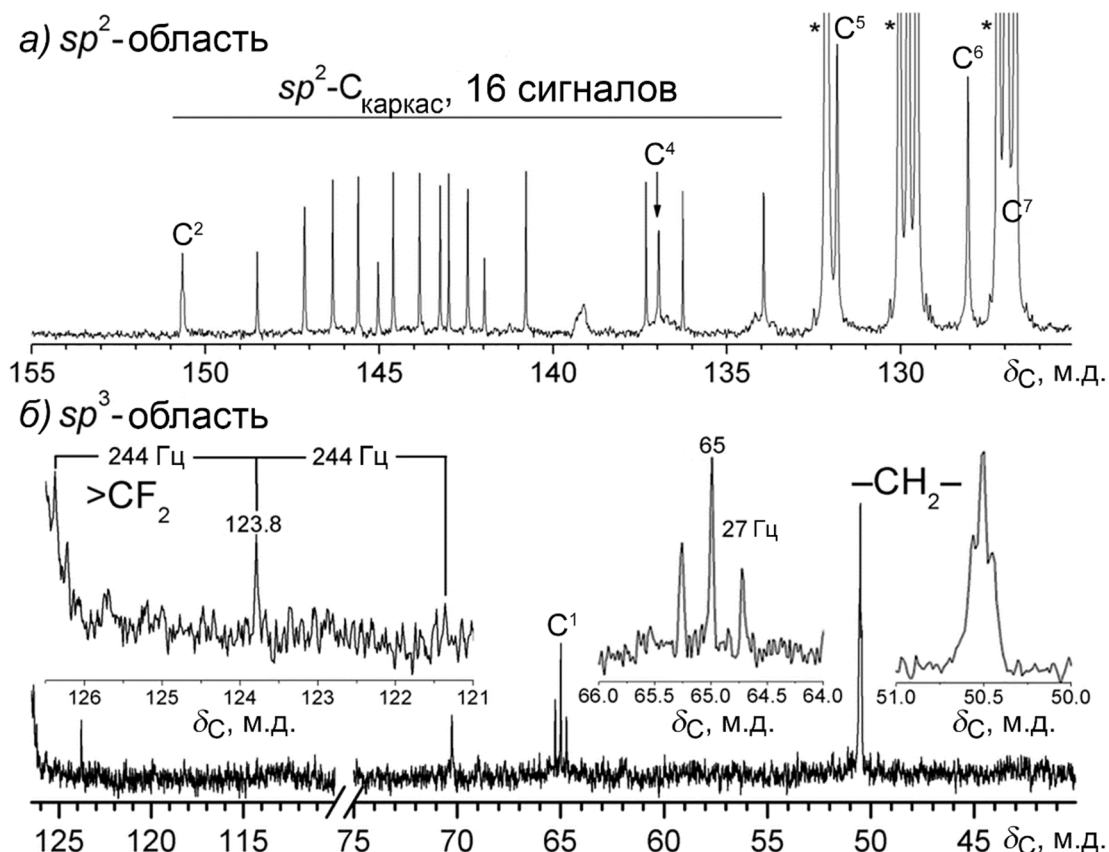


Рисунок 48. Спектр ЯМР ^{13}C $C_{60}(CF_2)Bn_2$, sp^2 - (а) и sp^3 -области (б).

Алифатическая область спектра ЯМР ^{13}C включает в себя триплетный сигнал при δ_C 65.25 м.д. ($^2J_{CF} = 26.9$ Гц), отвечающий атомам углерода, находящимся в основании

мостика CF_2 , и триплетный сигнал при δ_{C} 50.75 м.д. ($^3J_{\text{CF}} = 6.1$ Гц), отвечающий метиленовому атому углерода бензильной группы. Несмотря на то, что сигналы атома углерода группы CF_2 достаточно тяжело обнаружить при анализе одномерного спектра ЯМР на ядрах ^{13}C , они были найдены и однозначно отнесены при подробном анализе корреляционного спектра ^1H - ^{13}C HMBC (Рис. 49).

В ^1H - ^{13}C HMBC спектре присутствуют корреляции сигнала атомов водорода метиленового фрагмента ($\delta_{\text{H}} = 4.66$ м.д.) с четырьмя сигналами атомов углерода с δ_{C} 65.25 м.д. (идентифицирован как каркасный атом углерода C_1 , у основания мостика CF_2), 124.05 м.д. (триплетный сигнал с константой $^1J_{\text{CF}} = 244.2$ Гц, относится к атому углерода группы CF_2), а также 128.32, 132.10, 137.23 (атомы углерода арильных фрагментов) и 150.92 м.д. (sp^2 -гибридизованный атом углерода фуллеренового каркаса). Таким образом, на основании полученных спектральных данных можно однозначно утверждать, что две бензильные группы присоединены к сфере гомофуллерена $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$ по атомам углерода, несущим мостиковую группу CF_2 .

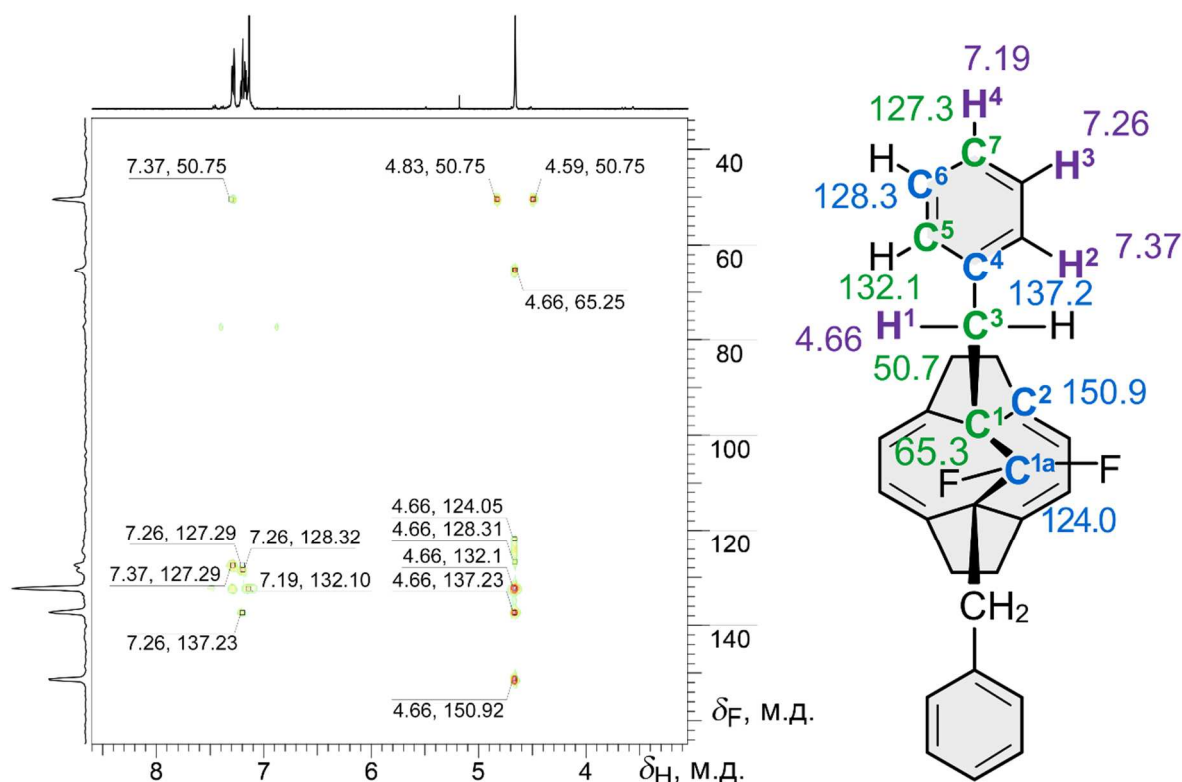


Рисунок 49. Спектр ^1H - ^{13}C HMBC $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{Bn}_2$ и фрагмент структуры $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{Bn}_2$.

Детальный анализ ароматической области ^1H - ^{13}C HMBC спектра позволил однозначно отнести сигналы атомов углерода и водорода фенильных групп. ^1H сигнал с δ_{H} 7.19 м.д. был приписан атомам водорода в *пара*-положении фенильной группы. Затем сигнал атома углерода при δ_{C} 132.10 м.д. был идентифицирован как сигнал атома углерода

C^5 *орто*-положения арильного фрагмента, ввиду большой КССВ ${}^2J_{\text{НС}}$ (порядка 7–10 Гц, в то время как характерная КССВ ароматических атомов водорода и углерода ${}^2J_{\text{НС}} = 1\text{--}4$ Гц). Сигнал протона фенильной группы с химическим сдвигом $\delta_{\text{H}} 7.37$ м.д. демонстрирует три корреляции с сигналами атомов углерода при $\delta_{\text{C}} 50.75, 127.29$ (в одномерном спектре ЯМР ${}^{13}\text{C}$ этот сигнал наложился с сигналами CDCl_3) и 132.10 м.д., и это единственный ароматический атом водорода, который взаимодействует с атомом углерода C^3 метиленовой группы ($\delta_{\text{C}} = 50.75$ м.д.). Это подтверждает отнесение ${}^1\text{H}$ сигнала ($\delta_{\text{H}} = 7.37$ м.д.) атому водорода в *орто*-положении. Два оставшихся сигнала взаимодействия атомов углерода с протоном H^2 при $\delta_{\text{C}} 127.29$ и 132.10 м.д. относятся к атомам углерода в *пара*- и *орто*-положениях (C^5 и C^7), соответственно. Оставшийся ${}^1\text{H}$ сигнал в ароматической области с $\delta_{\text{H}} 7.26$ м.д. относится к атому водорода H^3 , находящемуся в *мета*-положении арильного фрагмента и, следовательно, должны наблюдаться еще две корреляции с атомами углерода в *мета*- и *ипсо*-положениях.

Экспериментально в области sp^2 -гибридизованных атомов углерода ${}^1\text{H}$ - ${}^{13}\text{C}$ НМВС спектра были обнаружены два сигнала с $\delta_{\text{C}} 128.32$ и 137.23 м.д. Так как протон H^1 ($\delta_{\text{H}} = 4.66$ м.д.) взаимодействует с атомами углерода при $\delta_{\text{C}} 137.23$ и 150.92 м.д., а сигнал с химическим сдвигом $\delta_{\text{C}} 150.92$ м.д. относится к sp^2 -гибридизованному атому C^2 фуллеренового каркаса, то на основании этого можно однозначно отнести сигнал при $\delta_{\text{C}} 137.23$ м.д. к атому C^4 *ипсо*-положения арильного фрагмента. Следовательно, сигнал при $\delta_{\text{C}} 128.32$ м.д. принадлежит атому углерода, находящемуся в *мета*-положении (C^6). Таким образом, полученные спектральные данные полностью соответствуют выделенному 1,9-дибензил-1,9-дигидро-(1*a*,1*a*-дифторо-1*aH*-1(9)*a*-гомо(C_{60} - I_h))фуллерену, $C_{60}(\text{CF}_2)\text{Bn}_2$, строение которого показано на *Рис. 50*.

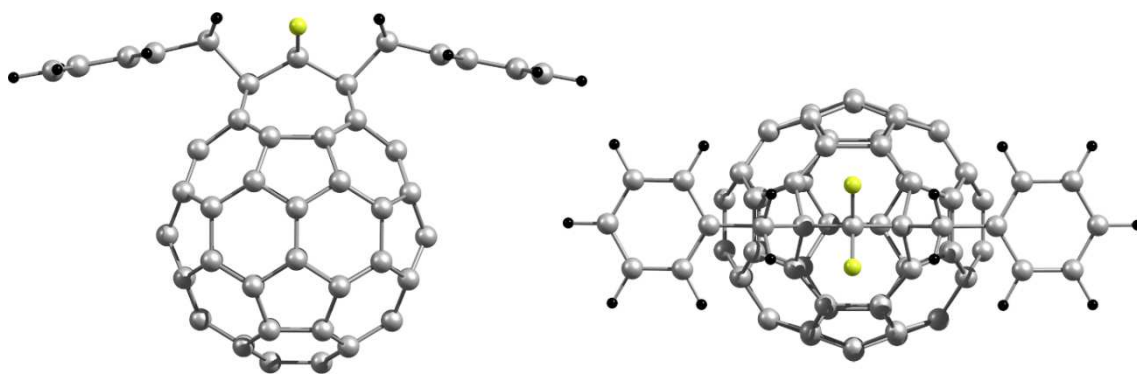


Рисунок 50. Две проекции $C_{60}(\text{CF}_2)\text{Bn}_2$.

Аналогично было произведено отнесение сигналов в спектрах ЯМР ${}^1\text{H}$, ${}^{19}\text{F}$ и ${}^{13}\text{C}$ с использованием двумерных корреляционных спектров ${}^1\text{H}$ - ${}^{13}\text{C}$ НМВС для выделенных в индивидуальном виде: $C_{60}(\text{CF}_2)\text{Me}_2$, $C_{60}(\text{CF}_2)\text{Allyl}_2$, $C_{60}(\text{CF}_2)\text{PFB}_2$, и $C_{60}(\text{CF}_2)\text{CEM}_2$ (см.

раздел 3.6 экспериментальной части). Было установлено, что во всех случаях присоединение аддендов происходит по атомам углерода, несущим мостиковую группу CF₂. Стоит отметить, что в C₆₀(CF₂)Me₂ и C₆₀(CF₂)Allyl₂ наблюдается взаимодействие через пространство атомов фтора с атомами водорода алкильных заместителей ($J_{\text{HF}} \sim 2$ Гц), приводящее к дополнительному расщеплению соответствующих сигналов. Аналогичное взаимодействие через пространство атомов фтора дифторметиленовой и пентафторбензильной групп наблюдается в C₆₀(CF₂)PFB₂ ($J_{\text{FF}} 4.6$ Гц).

Предложенное строение C₆₀(CF₂)Allyl₂ было подтверждено данными РСА. Черные пластинчатые кристаллы хорошего качества были получены медленным испарением раствора хроматографически чистой фракции C₆₀(CF₂)Allyl₂. Согласно данным РСА молекула C₆₀(CF₂)Allyl₂ является C₂-симметричной, аллильные фрагменты присоединены по атома углерода, несущим группу CF₂. Экспериментально найденное расстояние между атомами, связанными с мостиковой группой CF₂, оказалось равным 2.648(3) Å (Табл. 11). В кристалле наиболее короткими контактами (3.27–3.34 Å) являются C··C контакты соседних фуллереновых сфер.

Таблица 11. Расстояние между атомами углерода, несущими мостиковую группу CF₂.

Соединение	$r_{\text{C-C}}(\text{CF}_2)$, Å	
	Данные РСА	Теоретические данные ¹
C ₆₀ (CF ₂)	2.02(1)	2.03
C ₆₀ (CF ₂)H ₂	—	2.58
C ₆₀ (CF ₂)R ₂ C ₆₀ (CF ₂)Allyl ₂	2.648(3)	2.67
C ₆₀ (CF ₂)PFB ₂	2.661(5)	2.68

¹ метод ТФП (РВЕ/TZ2Р)

Таким образом, полученные спектральные и рентгеноструктурные данные согласуются и соответствуют 1,9-диаллил-1,9-дигидро-(1*a*,1*a*-дифторо-1*aH*-1(9)*a*-гомо(C₆₀-I_h))фуллерену, C₆₀(CF₂)Allyl₂ (Рис. 51).

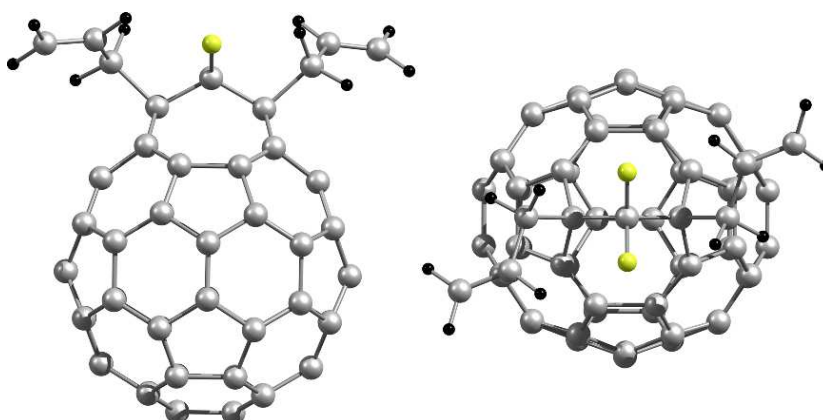


Рисунок 51. Две проекции C₆₀(CF₂)Allyl₂.

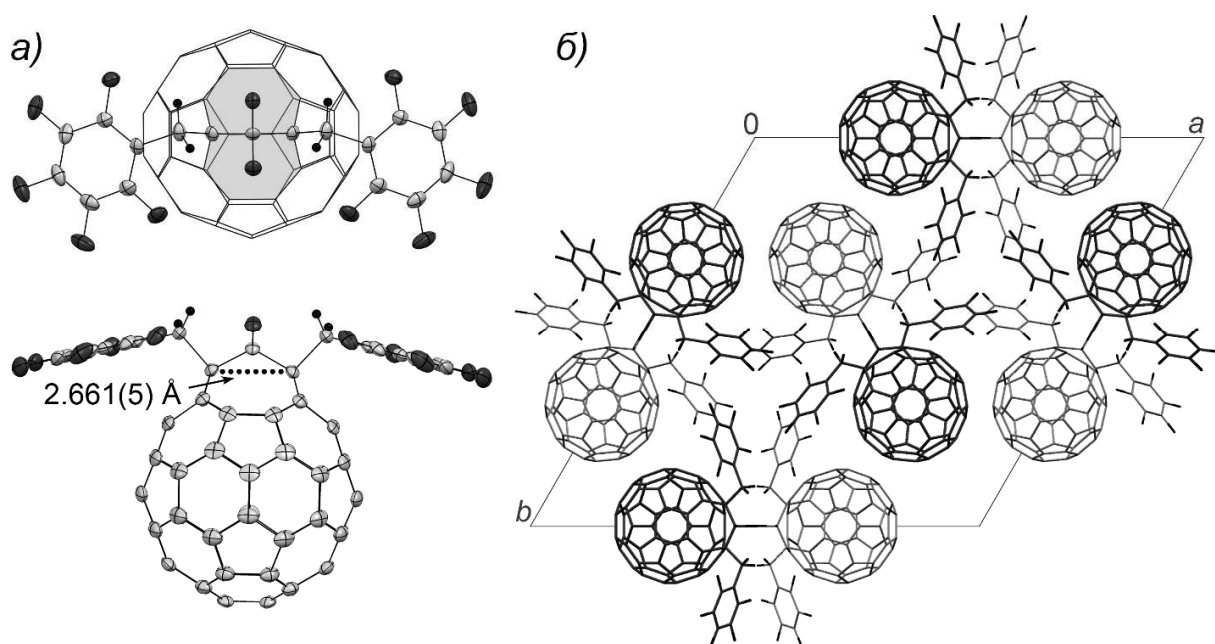


Рисунок 52. Структура (а) и упаковка молекул $C_{60}(CF_2)PFB_2$ в кристалле (б).

Строение $C_{60}(CF_2)PFB_2$ также было установлено методом РСА. В кристаллической упаковке молекула $C_{60}(CF_2)PFB_2$ является C_s -симметричной, хотя на самом деле данная молекула обладает C_{2v} -симметрией (согласно спектральным данным). Такое несоответствие связано с тем, что в растворе пентофторбензильные фрагменты свободно вращаются, а в кристалле их свободное вращение отсутствует, вследствие чего происходит понижение симметрии. Экспериментально установленное расстояние между атомами, связанными с мостиковой группой CF_2 , оказалось равным $2.661(5) \text{ \AA}$, в то время как в исходном гомофуллере $C_{60}(CF_2)$ расстояние между этими атомами составляет $2.02(1)$ (Табл. 11).

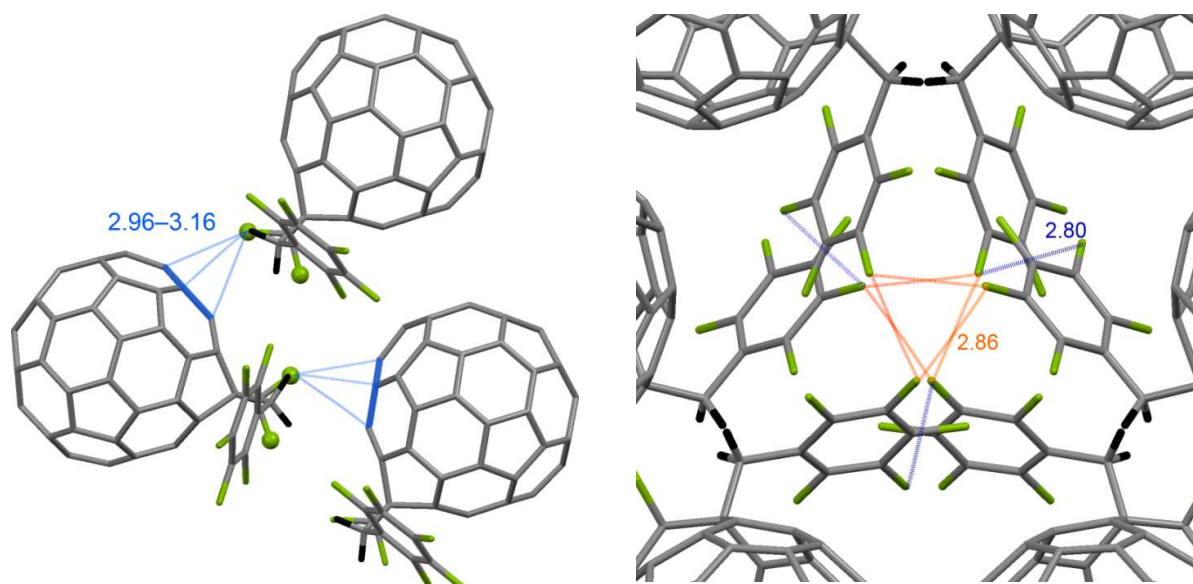


Рисунок 53. Контакты $C \cdots F$ (слева) и контакты $F \cdots F$ (справа) в кристалле $C_{60}(CF_2)PFB_2$.

Молекулы в кристалле упаковываются с образованием псевдоканалов (*Рис. 52, б и Рис. 53*). Наиболее короткими контактами в кристалле $C_{60}(CF_2)PFB_2$ являются $F \cdots F$ контакты ароматических фрагментов, расстояние между атомами которых составляет 2.80 или 2.86 Å. Следующими по близости являются $C \cdots F$ контакты, расстояние между данными атомами составляет 2.96–3.16 Å (*Рис. 53*), и только затем идут $C \cdots C$ контакты между фуллереновыми сферами.

На основании всех полученных данных можно однозначно утверждать, что синтезированным соединением является C_{2v} -симметричный 1,9-дипентафторбензил-1,9-дигидро-(1*a*,1*a*-дифторо-1*aH*-1(9)*a*-гомо(C_{60} - I_h))фуллерен, $C_{60}(CF_2)PFB_2$ (*Рис. 54*).

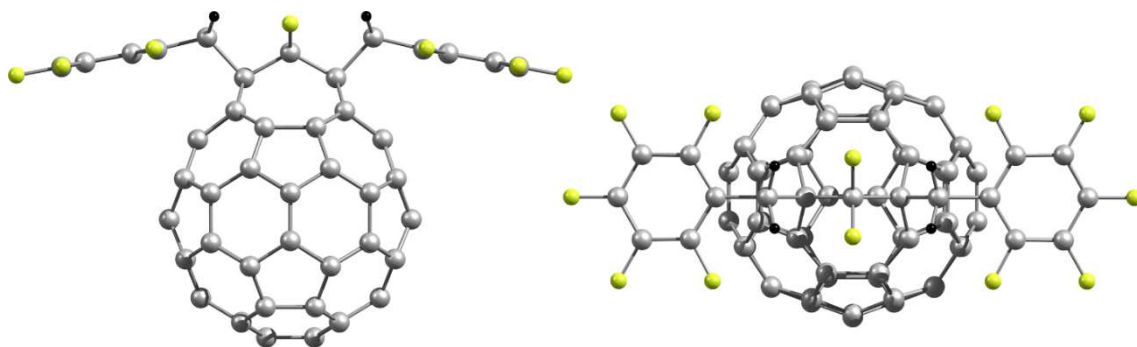


Рисунок 54. Две проекции $C_{60}(CF_2)PFB_2$.

4.1.6. Синтез монозамещенных производных гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$

Методика синтеза моноалкилированных производных гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$ отличается от вышеописанной для диалкилированных производных в необходимости подбора соотношения реагентов для достижения большего выхода интересующих продуктов реакции. Возможны два разных подхода к синтезу моноалкилированных производных $C_{60}(CF_2)$ (*Рис. 55*). Первый подход заключается в предварительной химической генерации аниона $C_{60}(CF_2)H^-$ из дигидрида $C_{60}(CF_2)H_2$ обработкой 1 экв. основания и последующей его реакцией с алкилгалогенидом. Сложность данного подхода заключается в том, что необходимо соблюдать точную стехиометрию реагентов, что довольно сложно реализовать на практике при работе со смесями соединений. Второй подход заключается в обработке недостатком алкилгалогенида дианиона $C_{60}(CF_2)^{2-}$. В рамках данной работы были апробированы оба подхода. Однако второй позволил достичь больших выходов целевых продуктов реакций. В ходе реакций изменение окраски растворов происходило аналогично наблюдаемому в случае синтеза диалкилпроизводных.

Анализ реакционных смесей методами ВЭЖХ и масс-спектрометрии МАЛДИ указал на наличие в реакционных смесях доминирующих соединений $C_{60}(CF_2)(R)H$ и минорных количеств $C_{60}(CF_2)R_2$. Доминирующие соединения были выделены с помощью

полупрепаративной ВЭЖХ с использованием толуола в качестве элюента на первой стадии хроматографического разделения. Для очистки выделенных соединений от минорных примесей использовали смесь толуол/гексан ($v/v = 1/1$) на второй стадии ВЭЖХ разделения.

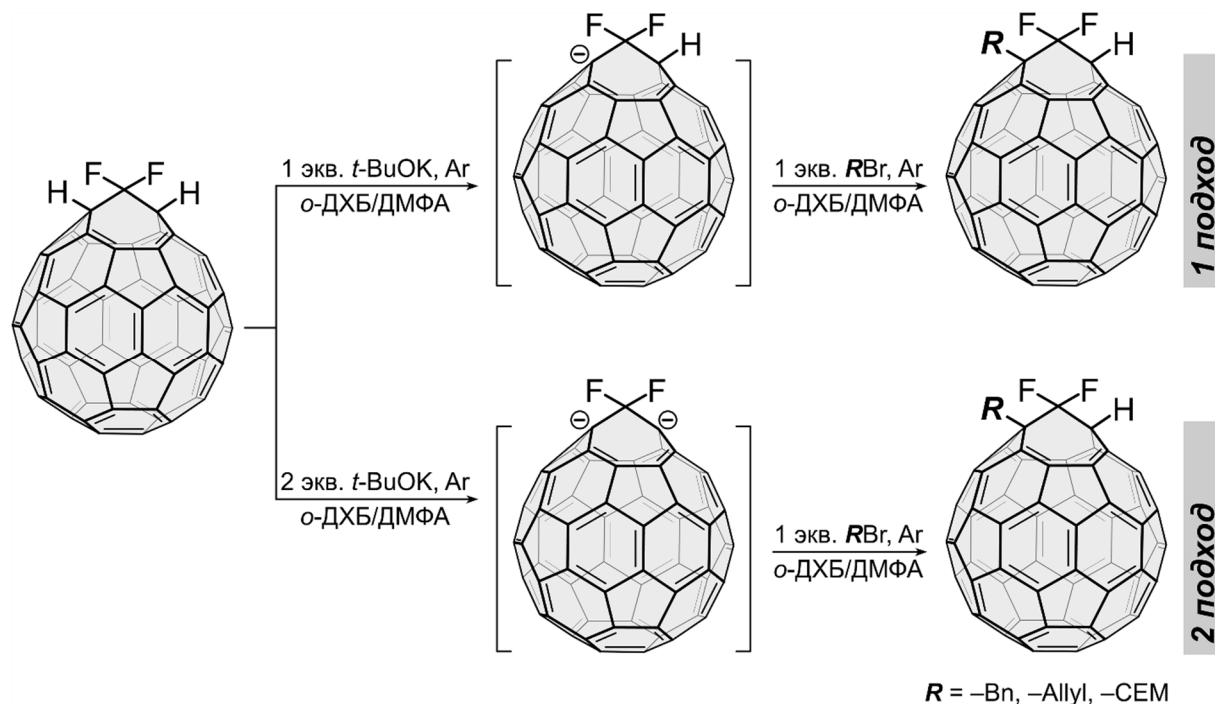


Рисунок 55. Схема синтеза моноалкилированных производных $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$.

Для установления строения $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{Bn})\text{H}$, $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{Allyl})\text{H}$ и $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{CEM})\text{H}$ были зарегистрированы их спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F , а также корреляционные спектры ^1H - ^{13}C НМВС. Химические сдвиги δ_{F} и δ_{C} группы CF_2 и атомов углерода, несущих мостиковый фрагмент, приведены в Табл. 12.

Таблица 12. Данные спектроскопии ЯМР ^{19}F , времена удерживания и выходы для соединений $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{R})\text{H}$.

$\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{R})\text{H}$ $R =$	$t_{\text{R}}, \text{мин}^1$	Выход, % ²	$\delta_{\text{F}}, \text{м.д.}$ CF_2
-Bn	5.2	44	-90.10
-Allyl	5.5	41	-90.52
-CEM	5.6	44	-89.95
$\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{H}_2$	6.6	65	-87.33
$\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$	7.4	50	-118.94

¹ времена удерживания приведены для аналитической колонки *Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 2 мл·мин⁻¹; ² согласно данным ВЭЖХ.

Кроме того, в спектрах поглощения в УФ и видимом диапазонах синтезированных соединений присутствует полоса при 434 нм, характерная для продуктов орто-присоединения, что согласуется с ожидаемым мотивом присоединения аддендов по атомам

углерода, несущим мостиковую группу CF_2 . В масс-спектре МАЛДИ $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{Bn})\text{H}$, представленном на Рис. 56, присутствует молекулярный ион с массой 862.1 Да, отвечающий $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{Bn})\text{H}^-$, фрагментный ион $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{H}^-$ и метастабильный ион (788.2 Да). На вставке показано изотопное распределение доминирующего иона, которое согласуется с теоретически ожидаемым.

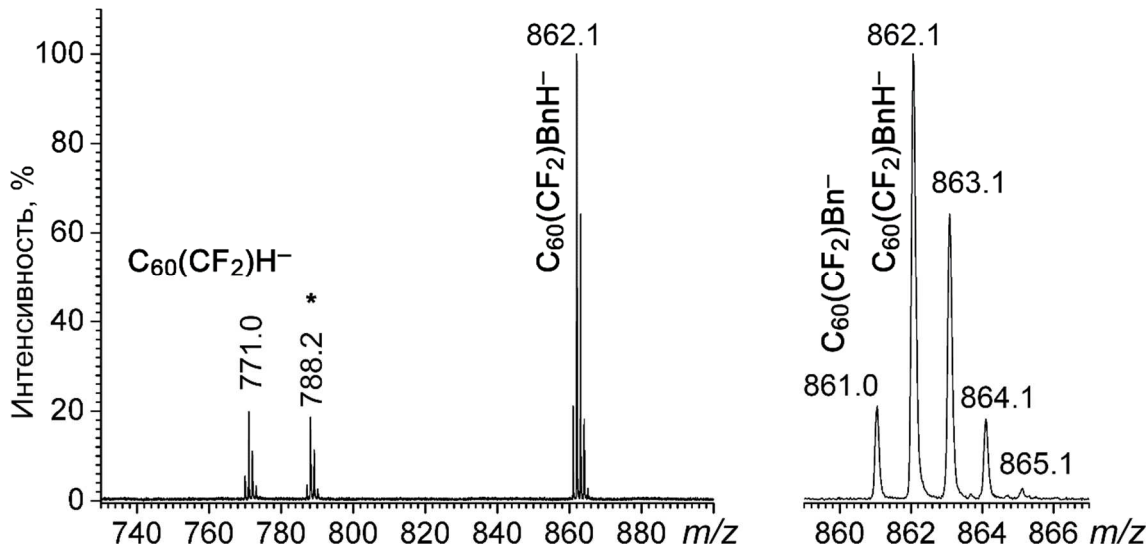


Рисунок 56. Масс-спектр МАЛДИ $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{Bn})\text{H}$ (отрицательная мода, метастабильный ион обозначен звездочкой).

4.1.8. Строение моноалкилированных производных дифторгомофуллерепа $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$

Для $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{Bn})\text{H}$ были зарегистрированы спектры ЯМР ^1H , ^{19}F и ^1H - ^{13}C НМВС. В спектре ЯМР ^{19}F наблюдается дублет с $\delta_{\text{F}} -90.10$ м.д. ($^3J_{\text{HF}} = 11.9$ Гц). Дублетное расщепление сигнала связано с взаимодействием эквивалентных атомов фтора группы CF_2 с соседствующим каркасным протоном. Это согласуется со спектром ЯМР ^1H , где присутствует триплетный сигнал атома водорода, присоединенного по атому углерода, несущему группу CF_2 , с $\delta_{\text{H}} 7.03$ м.д. и $^3J_{\text{HF}} = 11.7$ Гц. Близкие значения КССВ для дублета в спектре ЯМР ^{19}F и триплета в спектре ЯМР ^1H свидетельствуют о том, что атом водорода H^5 присоединен именно к атому углерода, несущему мостиковую группу CF_2 (Рис. 57, вставка). Кроме того, как и в случае $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{Bn}_2$, в спектре ЯМР ^1H присутствуют сигналы бензильной группы: три мультиплета при $\delta_{\text{H}} 7.46, 7.35$ и 7.31 м.д. (соответствует двум протонам в *орто*-положении, двум протонам в *мета*-положении и одному протону в *пара*-положении арильного фрагмента, соответственно), и один синглетный сигнал при $\delta_{\text{H}} 4.78$ м.д. (относится к двум атомам водорода метиленового фрагмента).

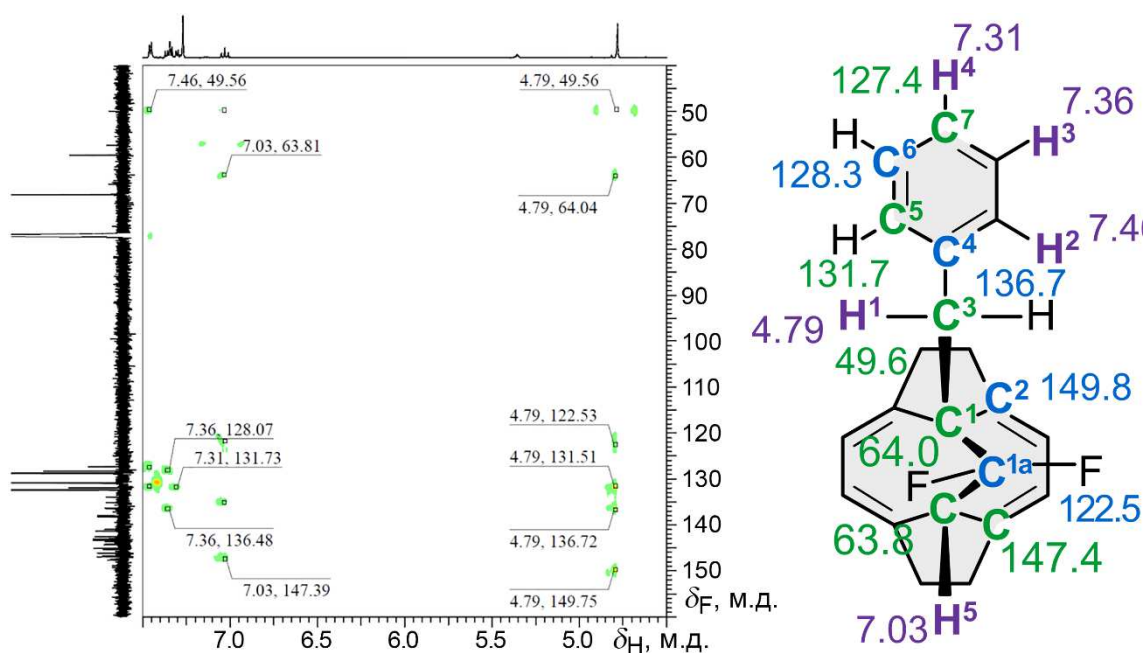


Рисунок 57. Спектр ЯМР ^1H - ^{13}C НМВС $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{Bn})\text{H}$ и фрагмент структуры $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{Bn})\text{H}$.

Взаимодействия атомов водорода метиленового и фенильного фрагментов аналогичны описанным для $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{Bn})_2$, в связи с этим обратим внимание на корреляции сигнала с химическим сдвигом δ_{H} 7.03 м.д., относящимся к каркасному атому водорода H^5 . Данный атом водорода взаимодействует с атомами углерода, сигналы которых проявляются при δ_{C} 63.81 (атом углерода, несущий группу CF_2), 122.53, 135.14 и 147.39 м.д. Триплетный сигнал атома углерода с химическим сдвигом δ_{C} 122.53 м.д. отнесен к атому C^{1a} группы CF_2 ($^1J_{\text{CF}} = 241$ Гц), синглетные сигналы при δ_{C} 135.14 и 147.39 м.д. принадлежат sp^2 -гибридизованным атомам углерода фуллереновой сферы.

На основании этих данных было предложено строение данного соединения, отвечающее 1-бензил-1,9-дигидро-(1a,1a-дифторо-1aH-1(9)-гомо(C_{60} - I_h))фуллерену, $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{Bn})\text{H}$ (Рис. 58).

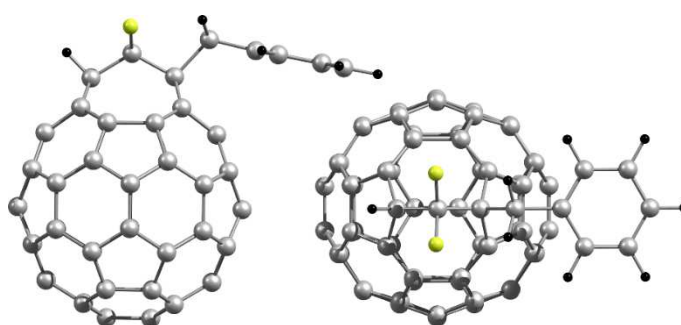


Рисунок 58. Две проекции $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{Bn})\text{H}$.

Спектр ЯМР ^{19}F $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{Allyl})\text{H}$ отличается от спектра $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{Bn})\text{H}$ (дублет с $^3J_{\text{HF}} = 11.9$ Гц за счет взаимодействия двух эквивалентных атомов фтора с каркасным атомом водорода). В спектре присутствует дублет дублетов при $\delta_{\text{F}} -90.52$ м.д. ($^3J_{\text{HF}} = 11.6$ Гц и $J_{\text{HF}} = 2.2$ Гц), что связано, как и в случае $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{Allyl})_2$ (триплетный сигнал с $J_{\text{HF}} = \sim 2$ Гц), с взаимодействием через пространство атомов фтора с

атомом водорода H^2 аллильного фрагмента и расщеплением сигнала на каркасном атоме водорода H^5 (Рис. 59). В спектре ЯМР 1H $C_{60}(CF_2)(Allyl)H$ присутствуют сигналы протонов аллильной группы и триплетный сигнал каркасного протона с δ_H 7.03 м.д. ($^3J_{HF} = 11.6$ Гц). Интегральная интенсивность сигналов соответствует моноалкилированному производному $C_{60}(CF_2)$.

Аналогично было произведено однозначное отнесение сигналов в спектрах ЯМР 1H и ^{19}F , а также в двумерных корреляционных спектрах 1H - ^{13}C НМВС для $C_{60}(CF_2)(SEM)H$ (см. раздел 3.7. экспериментальной части). Было установлено, что присоединение аддендов, как и в вышеописанных случаях, происходит по атомам углерода, несущим мостиковую группу CF_2 .

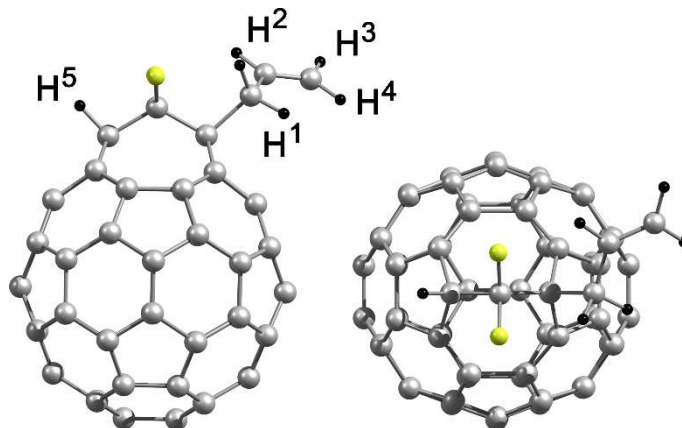


Рисунок 59. Две проекции $C_{60}(CF_2)(Allyl)H$.

4.1.7. Синтез гетеродиалкилированных производных дифторгомофуллерена $C_{60}(CF_2)$

Аналогично описанным выше методикам получения алкилированных производных $C_{60}(CF_2)$ в реакцию были введены в качестве субстрата моноалкилпроизводные $C_{60}(CF_2)(Allyl)H$ и $C_{60}(CF_2)(Bn)H$ (Рис. 60).

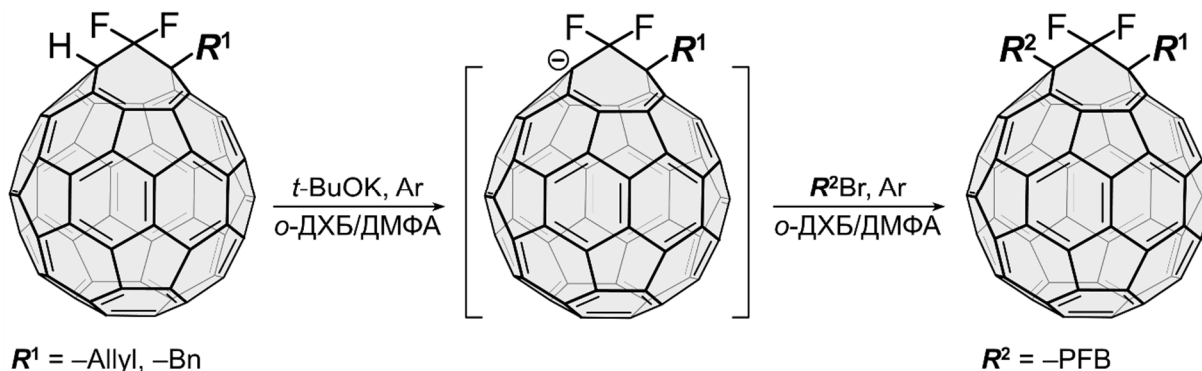


Рисунок 60. Схема синтеза гетеродиалкилированных производных $C_{60}(CF_2)$.

При добавлении основания в реакционную смесь происходила мгновенная смена окраски с темно-коричневой на темно-зеленую, свидетельствующая об образовании моноаниона $C_{60}(CF_2)(R^1)^-$. После добавления алкилгалогенида в реакционную смесь темно-зеленая окраска раствора постепенно исчезала и раствор становился темно-коричневым.

ВЭЖХ анализ реакционной смеси показал, что реакция проходит количественно без образования побочных продуктов с выходом целевого продукта 91–93%. Для подтверждения строения синтезированных соединений были зарегистрированы спектры ЯМР ^1H , ^{19}F и ^1H - ^{13}C НМБС предварительно очищенных от следов непрореагировавшего $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{R}_1)\text{H}$ фракций. Химические сдвиги δ_{F} и δ_{C} группы CF_2 и атомов углерода, несущих мостиковый фрагмент, приведены в Табл. 13. Детальный анализ и сравнение зарегистрированных спектров с полученными ранее данными для диалкилированных производных $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{R}_2$ указали на то, что синтезированные соединения содержат функциональные группы, присоединенные по атому углерода, несущим мостиковую группу CF_2 (см. раздел 3.8. экспериментальной части).

Таблица 13. Данные спектроскопии ЯМР ^{19}F , времена удерживания и выходы для соединений $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{R}^1\text{R}^2$.

Соединение	t_{R} , мин ¹	Выход, % ²	δ_{F} , м.д.
			CF_2
$\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{Allyl})\text{PFB}$	3.0	91	–95.79
$\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{Bn})\text{PFB}$	2.9	93	–95.29

¹ времена удерживания приведены для аналитической колонки *Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 2 мл·мин^{–1}; ² согласно данным ВЭЖХ.

4.2. Синтез и строение гидридов $\text{C}_5\text{--C}_{70}(\text{CF}_3)_8$ и $\text{C}_{1\text{--C}_{70}}(\text{CF}_3)_{10}$

На сегодняшний день остаются недостаточно изученными методы генерации анионов в полифункциональных соединениях, таких как, например, трифторметилпроизводные фуллерена C_{70} . Согласно данным ЦВА в большинстве случаев восстановление трифторметилфуллеренов протекает обратимо [41, 127–128]. Наличие электроноакцепторных аддендов на каркасе фуллерена стабилизирует анионное состояние (по сравнению с исходным фуллереном), в результате чего потенциал восстановления смещается в область положительных потенциалов. Таким образом, можно ожидать, что анионы трифторметилфуллеренов будут устойчивы в конденсированной фазе.

Перед нами стояла задача применить разработанный на примере гомофуллерена $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$ метод генерации анионов к $\text{C}_5\text{--C}_{70}(\text{CF}_3)_8$ и $\text{C}_{1\text{--C}_{70}}(\text{CF}_3)_{10}$ для их дальнейшей селективной функционализации. Региоселективность данного процесса также, как и в случае $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$, достигается благодаря особенностям электронного строения $\text{C}_5\text{--C}_{70}(\text{CF}_3)_8$ и $\text{C}_{1\text{--C}_{70}}(\text{CF}_3)_{10}$ и их анионов. На Рис. 61, а представлено распределение НВМО молекулы $\text{C}_5\text{--C}_{70}(\text{CF}_3)_8$, которая в большей степени локализована на околэкваториальной [5,6]-связи, где проявляет разрыхляющий характер. Избыточный отрицательный заряд в дианионе $\text{C}_5\text{--}$

$C_{70}(CF_3)_8^{2-}$ сосредоточен на атомах углерода, образующих околоэкваториальную [5,6]-связь (Рис. 61, в). Поэтому можно ожидать, что протонирование дианиона $C_5-C_{70}(CF_3)_8^{2-}$ будет протекать региоселективно по одному из этих атомов углерода.

В образовавшемся при этом моноанионе $C_5-C_{70}(CF_3)_8H^-$ избыточный отрицательный заряд сосредоточен в большей степени на втором атоме углерода, образующем околоэкваториальную [5,6]-связь. Поэтому при протонировании $C_5-C_{70}(CF_3)_8^{2-}$ предпочтительно образование дигида по околоэкваториальной [5,6]-связи. На Рис. 61, б представлено распределение граничных МО молекулы $C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$.

НВМО, как и в случае $C_5-C_{70}(CF_3)_8$, в большей степени локализована на околоэкваториальной [5,6]-связи, где проявляет характер разрыхляющей орбитали. Поэтому можно ожидать присоединение электрофильных частиц по атомам углерода, образующим околоэкваториальную [5,6]-связь.

Гидрирование $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ и $C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$ проводили с использованием цинк-медной пары в качестве восстановителя в присутствии воды в атмосфере аргона согласно методике, использованной нами для гидрирования дифторметиленовых производных фуллеренов C_{60} и C_{70} . Формальный потенциал восстановления Zn ($E^{2+/0} = -1.40$ В отн. $Fe^{+/0}$) близок к формальным потенциалам восстановления $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ ($E^{0/-}$ и E^{-2-} составляют -0.96 и -1.42 В, соответственно) и $C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$ ($E^{0/-}$ и E^{-2-} составляют -1.11 и -1.67 В, соответственно), поэтому происходит восстановление молекул трифторметилфуллеренов с последующим протонированием образующихся анионов молекулами воды. По мере увеличения степени гидрирования потенциал восстановления продуктов смещается в область более отрицательных потенциалов, что приводит к замедлению последующих восстановительных процессов. В случае $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ это позволяет селективно получать $C_{70}(CF_3)_8H_2$.

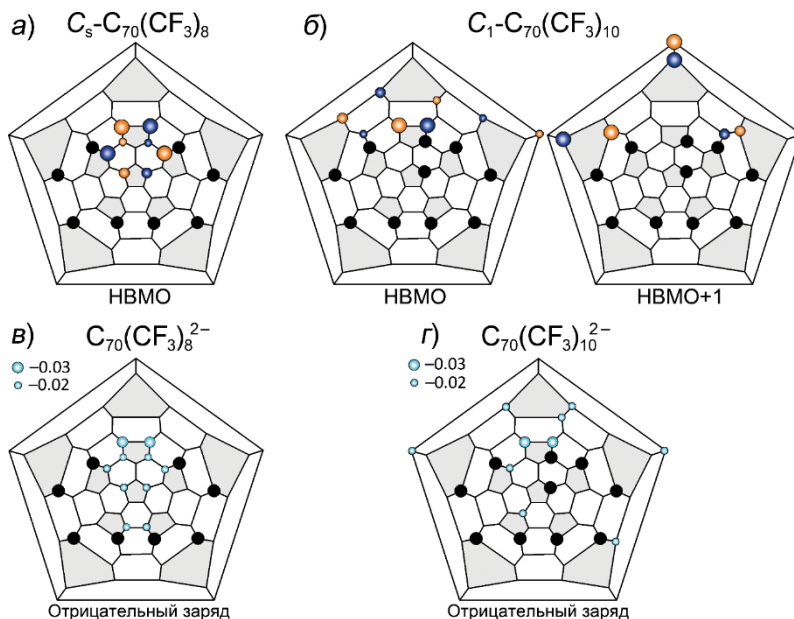


Рисунок 61. Распределение НВМО в молекуле $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ ($0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$) (а), распределение граничных МО в молекуле $C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$ ($0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$) (б), распределение отрицательного заряда в дианионе $C_5-C_{70}(CF_3)_8^{2-}$ (в) и $C_{70}(CF_3)_{10}^{2-}$ (г).

Контроль хода гидрирования $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ осуществляли при помощи ВЭЖХ (Рис. 62). Реакцию гидрирования $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ в отличие от дифторметиленовых производных проводили 3–4 ч до почти полного исчезновения исходного $C_5-C_{70}(CF_3)_8$. После окончания реакции полученную смесь подвергали хроматографическому разделению с использованием ВЭЖХ, при этом состав выделенных фракций устанавливали при помощи масс-спектрометрии МАЛДИ. Показано, что доминирующим соединением в смеси является дигидрид $C_{70}(CF_3)_8H_2$.

Строение синтезированного гидрида было доказано методом РСА. В полученном соединении $C_5-C_{70}(CF_3)_8H_2$ оба атома водорода присоединены по околоэкваториальной [5,6]-связи с сохранением позиций групп CF_3 (Рис. 63). Присоединение атомов водорода к околоэкваториальной [5,6]-связи приводит к ее удлинению с 1.418(6) Å в исходном $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ до 1.613(2) Å. Высокое качество кристаллического материала позволило впервые определить методом РСА позиции атомов водорода. Стоит отметить, что это первый пример структуры дигидропроизводных фуллеренов, известных из литературы.

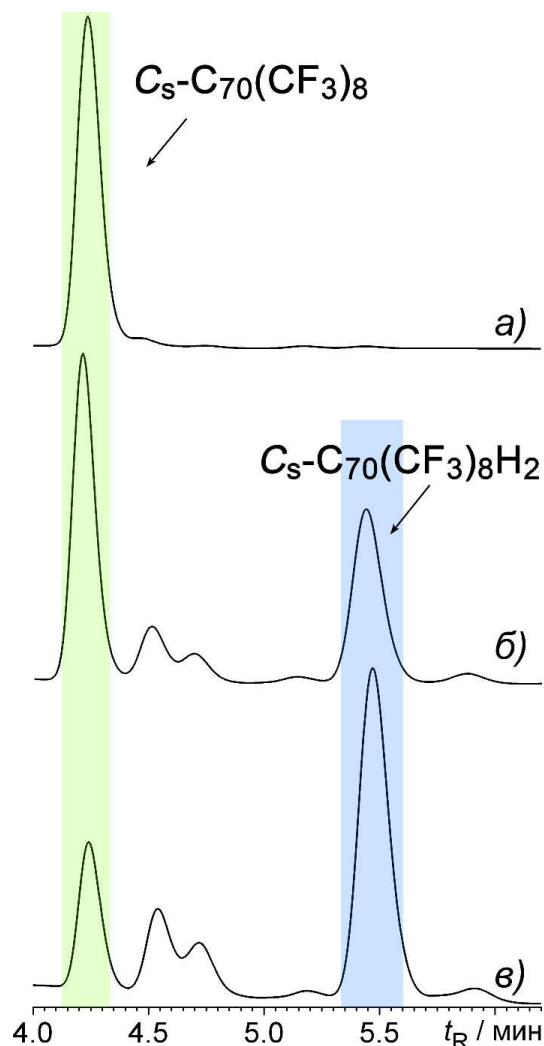


Рисунок 62. Хроматограммы проб реакционной смеси в ходе гидрирования $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ Zn/Cu-парой спустя 0, 1.5, 2.5 ч (а–в).

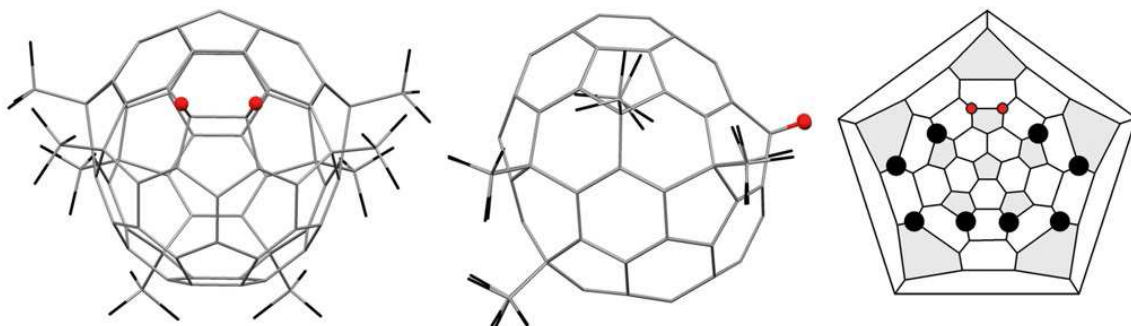


Рисунок 63. Строение $C_5-C_{70}(CF_3)_8H_2$.

Для соединения $C_{70}(CF_3)_8H_2$ были зарегистрированы спектры ЯМР 1H и ^{19}F . Сигнал двух эквивалентных каркасных протонов в спектре ЯМР 1H представлен уширенным синглетом при δ_H 5.61 м.д. Из спектра ЯМР ^{19}F (Рис. 64, а) можно также сделать вывод о сохранении C_s -симметрии в молекуле выделенного гидрида.

Сравнение спектров ЯМР ^{19}F для $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ и $C_s-C_{70}(CF_3)_8H_2$ (Рис. 64) показывает, что квартетный сигнал терминальных групп CF_3 в $C_{70}(CF_3)_8H_2$ сдвинут в область более слабого поля на 0.6 м.д. (химические сдвиги терминальных CF_3 групп составляют -65.74 м.д. и -66.33 м.д.

для $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ и $C_s-C_{70}(CF_3)_8H_2$, соответственно). Это свидетельствует о близости присоединенных атомов водорода к терминальным группам CF_3 . Подобным особенностям спектров ЯМР 1H и ^{19}F удовлетворяет только единственный изомер $C_{70}(CF_3)_8H_2$, в котором атомы водорода присоединяются по околоэкваториальной [5,6]-связи, «замыкающей» пояс из восьми групп CF_3 .

Аналогично было осуществлено гидрирование $C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$. Реакцию проводили 4–5 ч, периодически отбирая пробы для контроля состава реакционной смеси методами ВЭЖХ и масс-спектрометрии МАЛДИ. Согласно данным масс-спектрометрии МАЛДИ доминирующими продуктами являлись $C_{70}(CF_3)_{10}H_2$ и $C_{70}(CF_3)_{10}H_4$. По окончании гидрирования продукты реакции были подвергнуты ВЭЖХ разделению (Рис. 65, а). В результате удалось выделить три основные фракции (**f1**, **f2** и **f3**), которые согласно масс-спектральным данным содержали исходный $C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$, смесь двух изомеров дигидрида $C_{70}(CF_3)_{10}H_2$ и тетрагидрид $C_{70}(CF_3)_{10}H_4$ с примесью дигидрида $C_{70}(CF_3)_{10}H_2$, соответственно. Для выделения индивидуальных изомеров дигидрида $C_{70}(CF_3)_{10}H_2$ и тетрагидрида $C_{70}(CF_3)_{10}H_4$ в чистом виде вторую стадию хроматографической очистки фракций **f2** и **f3** осуществляли при помощи ВЭЖХ, оснащенной системой рециклирования (Рис. 65, б–в).

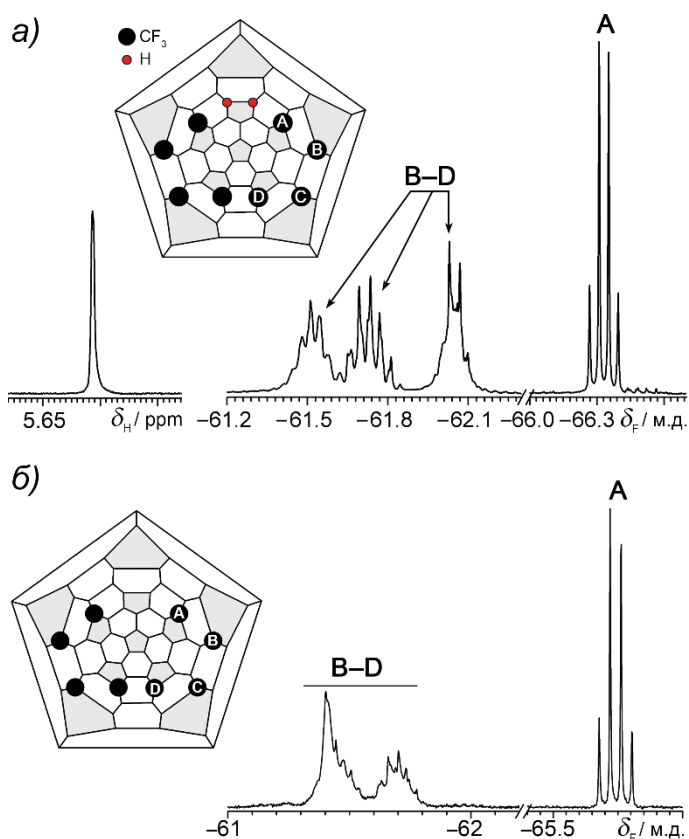


Рисунок 64. Спектры ЯМР ^{19}F для $C_s-C_{70}(CF_3)_8H_2$ (а) и $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ (б).

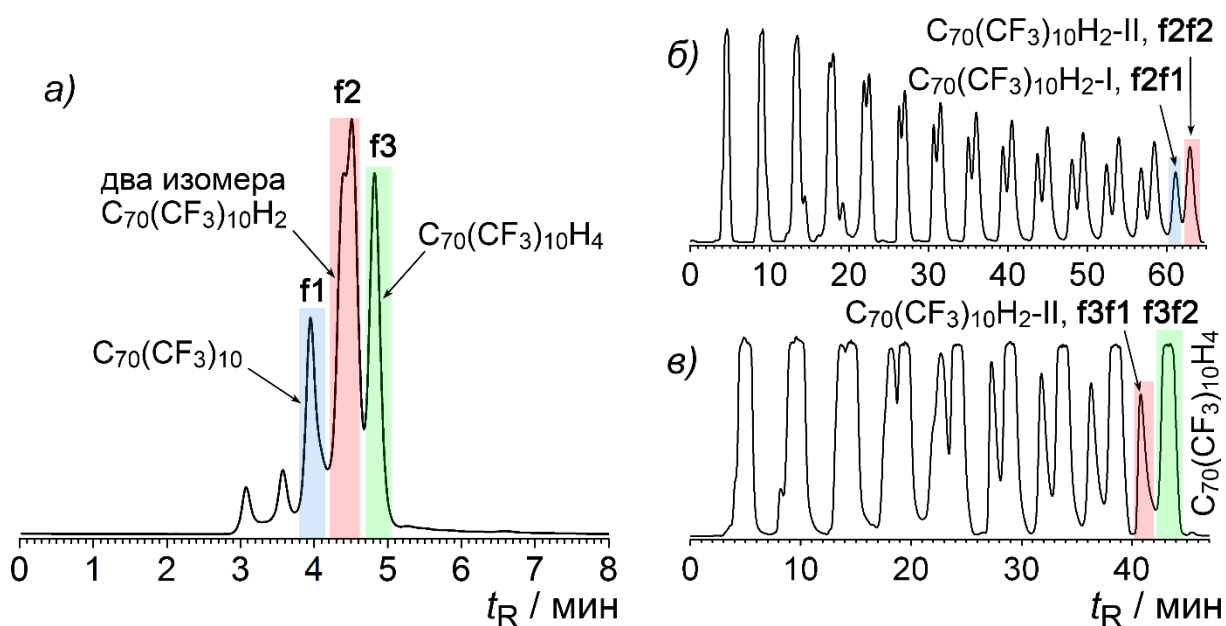


Рисунок 65. Разделение реакционной смеси после гидрирования $C_{1-70}(CF_3)_{10}$ Zn/Cu-парой (а) и рециклирование фракций **f2**(б) и **f3**(в) (Cosmosil Buckyprep 10 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 4.6 мл·мин⁻¹).

Таким образом, в результате двухстадийного хроматографического разделения, удалось выделить два изомера дигирида $C_{70}(CF_3)_{10}H_2$ (фракции **f2f1** и **f2f2**), а также тетрагидрид $C_{70}(CF_3)_{10}H_4$ (фракция **f3f2**), строение которых установлено на основании данных спектроскопии ЯМР 1H , ^{19}F и квантово-химических расчетов (ТФП, PBE/TZ2P).

Строение первого изомера дигирида $C_{70}(CF_3)_{10}H_2$ -I и тетрагидрида $C_{70}(CF_3)_{10}H_4$ было доказано данными РСА (Рис. 66). Монокристаллы были получены медленным испарением растворителя из хроматографически чистых фракций. Также как и в случае $C_{70}(CF_3)_8H_2$, для гидридов $C_{1-70}(CF_3)_{10}$ удалось установить позиции атомов водорода. Установлено, что расстояние между атомами углерода, образующими

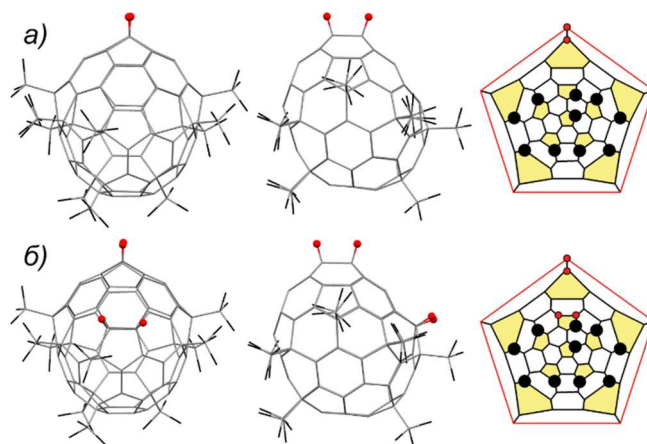


Рисунок 66. Строение $C_{70}(CF_3)_{10}H_2$ -I (а) и $C_{70}(CF_3)_{10}H_4$ (б).

приплюснутую [6,6]-связь и несущими водороды в дигидриде $C_{70}(CF_3)_{10}H_2$ -I, составляет 1.556(2) Å, в то время как в $C_{70}(CF_3)_8H_2$ это расстояние составляет 1.613(2), а $C_{1-70}(CF_3)_{10}$ – 1.387(3) Å.

В тетрагидриде, $C_{70}(CF_3)_{10}H_4$ длины связей между атомами углерода, несущими водороды составляют 1.536(2) Å ([6,6]-связь) и 1.596(2) Å ([5,6]-связь), в то время как в $C_{1-70}(CF_3)_{10}$ длины этих связей равны 1.387(3) Å и 1.394(3) Å, соответственно (Табл. 14).

Таблица 14. Длины избранных C–C и C–H связей в $C_5-C_{70}(CF_3)_8$, $C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$ и их гидридах (Å).

СВЯЗЬ	$C_{70}(CF_3)_8$	$C_{70}(CF_3)_{10}$	$C_{70}(CF_3)_8H_2$	$C_{70}(CF_3)_{10}H_2-I$	$C_{70}(CF_3)_{10}H_4$
[5,6]	1.418(6)	1.394(3)	1.613(2)	—	1.596(2)
[6,6]	—	1.387(3)	—	1.556(2)	1.536(2)
C–H	—	—	1.03(3)	1.06(3)	1.02(2)

В спектре ЯМР 1H $C_{70}(CF_3)_{10}H_2-I$ (фракция **f2f1**) наблюдаются два дублета при δ_H 6.06 м.д. и 6.03 м.д. с КССВ $J_{HH} = 18.0$ Гц. В спектре ЯМР ^{19}F присутствуют восемь мультиплетных сигналов и два квартета терминальных групп CF_3 при δ_F –66.6 ($J_{FF} 16.4$ Гц) и –69.0 м.д. ($J_{FF} 10.0$ Гц) (Рис. 67, а).

В спектре ЯМР 1H второго изомера гидроида $C_{70}(CF_3)_{10}H_2-II$ (фракция **f2f2**) наблюдаются два дублетных сигнала при δ_H 5.52 и 5.36 м.д. с $J_{HH} = 11.9$ Гц. В спектре ЯМР ^{19}F также присутствуют восемь мультиплетных сигналов и два квартета терминальных групп CF_3 при δ_F –66.4 м.д. ($J_{FF} 16.4$ Гц) и –67.9. м.д. ($J_{FF} 20.8$ Гц) (Рис. 67, б).

В спектре ЯМР 1H для тетрагида $C_{70}(CF_3)_{10}H_4$ наблюдаются сигналы четырех дублетов при δ_H 5.56 и 5.47 м.д. с $J_{HH} = 17.4$ Гц и при 5.21 и 5.00 м.д. с $J_{HH} = 11.6$ Гц. Близкие значения химических сдвигов дублетов и КССВ свидетельствуют о том, что атомы водорода в тетрагидриде $C_{70}(CF_3)_{10}H_4$ присоединены по тем же атомам

углерода, как в случае обоих изомеров дигидрида $C_{70}(CF_3)_{10}H_2$. В спектре ЯМР на ядрах ^{19}F

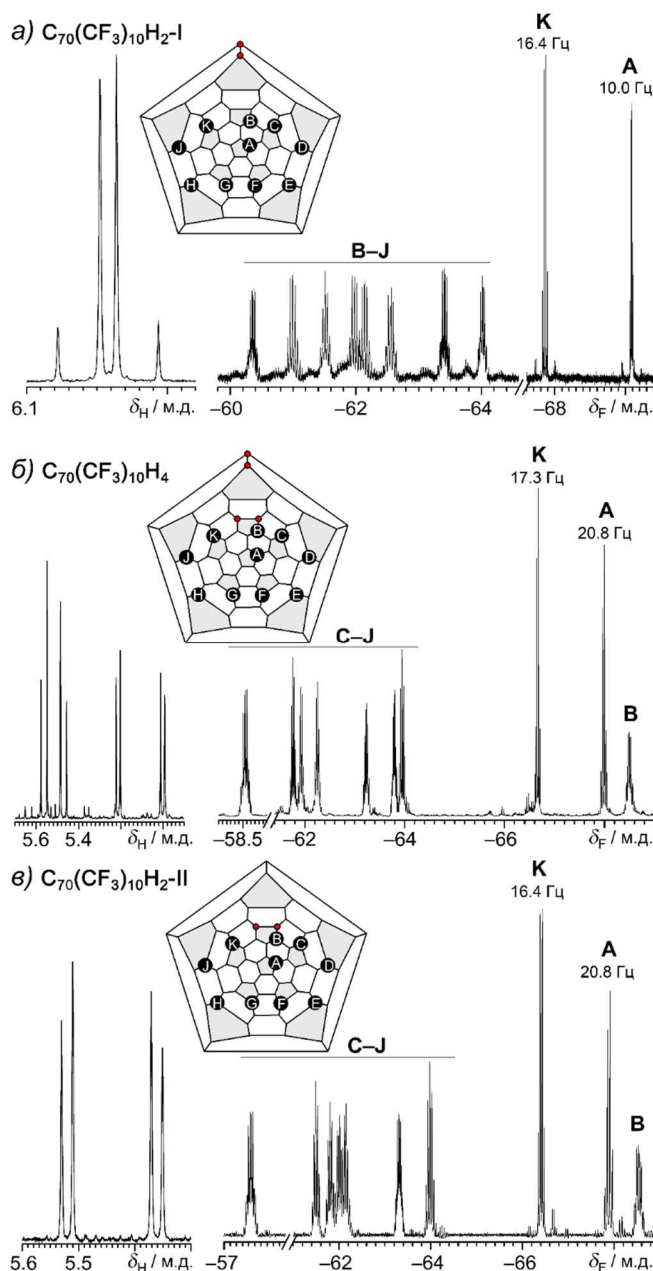


Рисунок 67. Спектры ЯМР ^{19}F $C_{70}(CF_3)_{10}H_2-I$ (а), $C_{70}(CF_3)_{10}H_2-II$ (б) и $C_{70}(CF_3)_{10}H_4$ (в).

наблюдаются восемь мультиплетных сигналов и два квартета терминальных CF_3 групп при $\delta_{\text{F}} -66.7$ м.д. ($J_{\text{FF}} 17.3$ Гц) и -68.0 м.д. ($J_{\text{FF}} 20.8$ Гц) (Рис. 67, в).

Для однозначного отнесения сигналов в спектрах ЯМР ^1H были проведены квантово-химические расчеты относительных химических сдвигов атомов водорода (Табл. 15). На основании полученных спектральных данных, данных РСА и квантово-химических расчетов для данных соединений было предложено строение, представленное на Рис. 68.

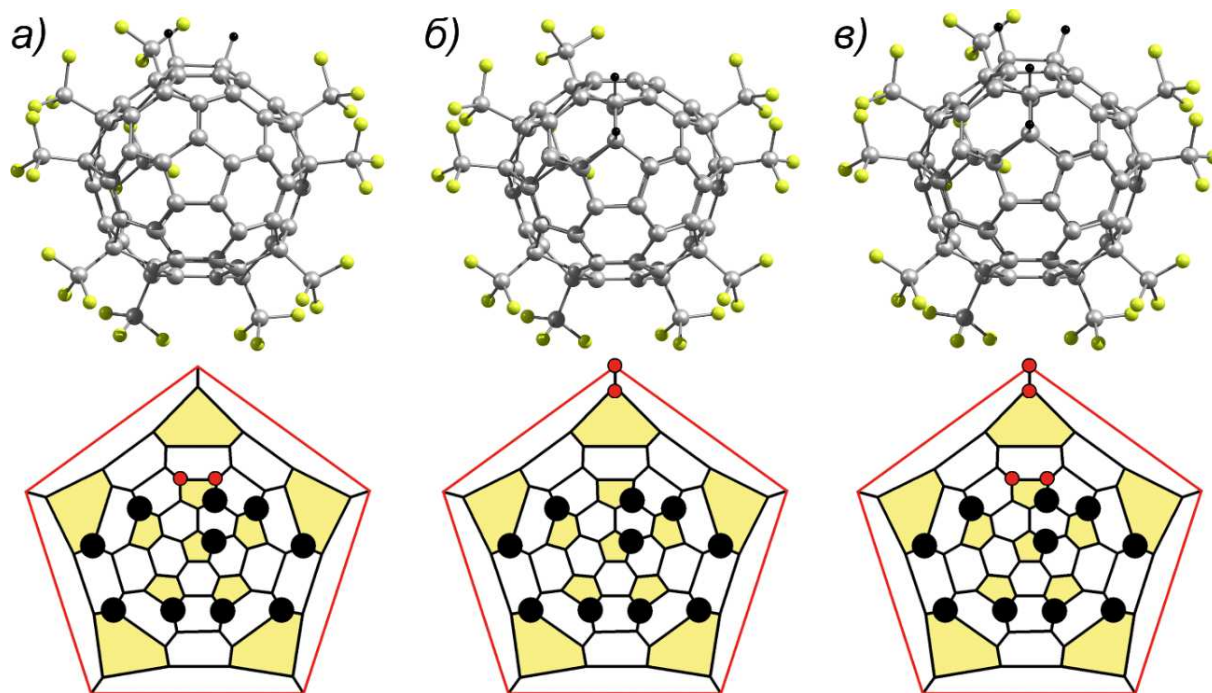


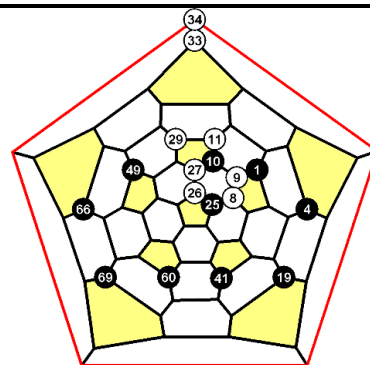
Рисунок 68. Проекция и диаграммы Шлегеля $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{10}\text{H}_2\text{-I}$ (а), $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{10}\text{H}_2\text{-II}$ (б) и $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{10}\text{H}_4$ (в).

Как видно из сравнения относительных энергий образования изомерных гидридов $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{10}\text{H}_2$ (ТФП, РВЕ/ТЗ2Р, Табл. 15), экспериментально обнаруженные дигидриды не являются наиболее энергетически предпочтительными и лежат на 32 и 59 кДж·моль $^{-1}$ выше по энергии [11,29- и 33,34-дигидро- $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{10}$, соответственно] по сравнению с изомером 8,9- $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{10}\text{H}_2$. Это свидетельствует о частичном кинетическом контроле реакции. Такое поведение можно объяснить стерическими затруднениями атаки электрофила по атомам углерода каркаса С8 и С9, а также локализацией избыточного отрицательного заряда в позициях С11 и С29. Образование наименее энергетически предпочтительного изомера 33,34-дигидро- $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{10}$ может быть связано с особенностью поведения аниона $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{10}^-$. Из литературы известно, что при восстановлении $\text{C}_1\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_{10}$ до анион-радикала происходит его димеризация по атомам углерода С34 с образованием димерного дианиона $[\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{10}]_2^{2-}$ [123]. В этом соединении избыточный отрицательный заряд сосредоточен на атомах углерода С34, которые далее подвергаются протонированию с образованием

дигидрида $[C_{70}(CF_3)_{10}]H_2$. Последующий электронный перенос $[C_{70}(CF_3)_{10}]H_2$ до дианиона приводит к диссоциации димера с образованием аниона $C_{70}(CF_3)_{10}H^-$, в котором избыточный отрицательный заряд локализован на атоме C33. Поэтому следующая стадия протонирования приводит к образованию приполюсного изомера дигидрида 33,34- $C_{70}(CF_3)_{10}H_2$, наблюдаемого экспериментально.

Таблица 15. Относительные энергии образования и теоретически рассчитанные значения химических сдвигов ядер 1H для изомеров дигидридов $C_{70}(CF_3)_{10}H_2$ и тетрагидрида $C_{70}(CF_3)_{10}H_4$.

Изомер	Отн. энергия образования, кДж·моль ⁻¹	δH, м.д.	
		Теор.	Эксп.
8, 9	0	5.1, 5.1	—
26, 27	29	4.2, 4.6	—
11, 29	32	5.4, 5.7	5.36, 5.52
33, 34	59	6.0, 6.1	6.03, 6.06
11, 29, 33, 34	—	5.0, 5.4, 5.4, 5.4	5.00, 5.21, 5.47, 5.56



4.3. Двусферные производные фуллеренов C_{60} и C_{70}

Особый интерес для изготовления светочувствительных слоев органических электронных устройств вызывают соединения, содержащие две или более жестко связанные фуллереновые сферы. Соседство фуллереновых сфер позволяет рассчитывать на увеличение подвижности носителей заряда в таких акцепторных материалах. На данный момент известен представительный ряд двусферных производных фуллеренов C_{60} и C_{70} , среди которых можно выделить простейшие димеры $(C_{60})_2$ и $(C_{60})C_{70}$, в которых фуллереновые ядра связаны циклобутановым фрагментом [67, 70], а также димеры, в которых фуллереновые сферы связаны пиразолин-пирролидиновым мостиком, демонстрирующие эффективность преобразования солнечного света менее 1% [71, 72], и др. Следует отметить, что многие синтезированные двусферные производные демонстрируют обратимый характер восстановления в условиях электрохимического эксперимента, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных акцепторных материалов для создания СФЭ на их основе. Однако основной причиной, чаще всего препятствующей их использованию в органической фотовольтаике, является недостаточная растворимость в органических растворителях.

В работе [3] был предложен новый метод синтеза высокорастворимых двусферных производных фуллерена C_{60} , в которых фуллереновые ядра соединены пирролизидиновым

и циклобутановым фрагментами. Варьирование сложноэфирной группы в пирролизидиновом фрагменте для настройки физико-химических свойств, в частности, растворимости данных соединений и смешиваемости с полимерной фазой, открывает возможность улучшения наноморфологии объемного гетероперехода.

В связи с этим, в данной работе было проведено исследование влияния углеродного каркаса и природы алкильного заместителя на физико-химические и электронные свойства двусферных производных фуллера C_{60} , а также морфологию объемного гетероперехода и эффективность СФЭ на их основе. Основные результаты изложены в работе [124].

4.3.1. Синтез и характеристика новых двусферных производных фуллера C_{60}

Синтез двусферных производных фуллера C_{60} с различными алкильными заместителями в сложноэфирной группе ($d[60]FR$) проводили согласно схеме, представленной на *Рис. 69*. В *Табл.16* приведены условия синтеза и выходы продуктов реакции.

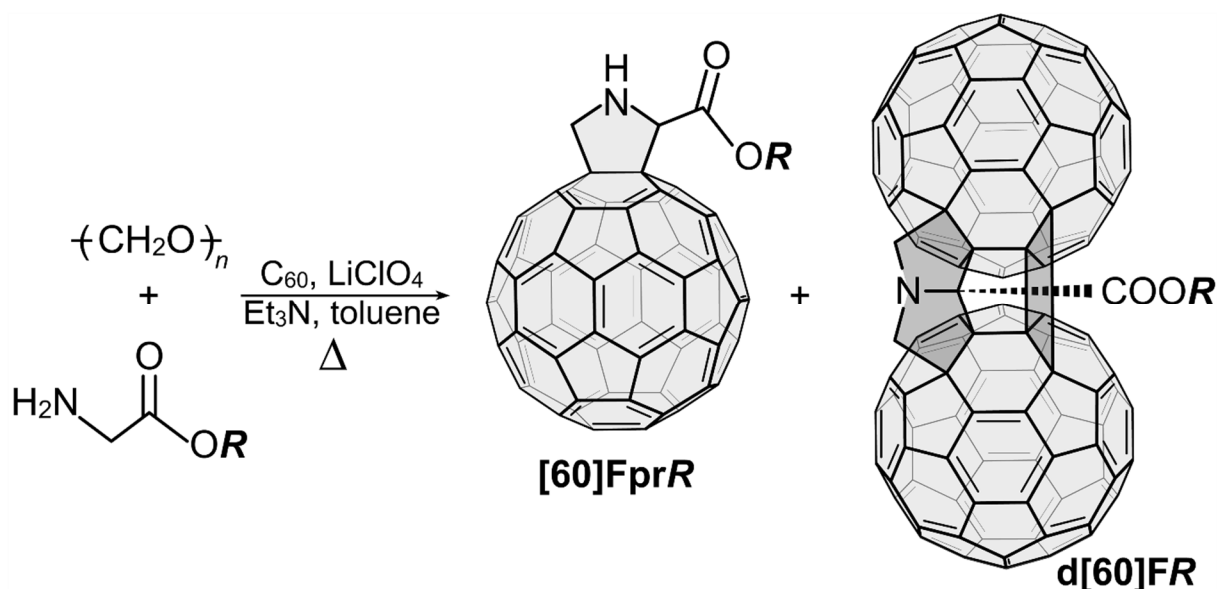


Рисунок 69. Схема синтеза двусферных производных $d[60]FR$.

Предложенный в работе [3] метод синтеза основан на Li-катализируемом [2+3] циклоприсоединении азометинилидов, генерируемых *in situ* из соответствующих эфиров аминокислот и формальдегида. Было показано, что увеличение количества параформальдегида в реакционной смеси заметно повышает выход двусферных производных $d[60]FR$, позволяя тем самым получать их в качестве основного продукта, а эфиры фуллеропролина $[60]FprR$ в качестве минорной примеси.

Таблица 16. Оптимизированные условия синтеза¹ и выходы продуктов реакции.

GlyOR, R =	Выход, %	
	d[60]FR	[60]FprR
<i>n</i> -бутил (Bu)	40	18
<i>n</i> -гексил (Hex)	44	14
бензил (Bn)	45	15
<i>n</i> -октил (Oct)	42	17
<i>n</i> -нонил (Non)	48	10
<i>n</i> -децил (Dec)	49	12
<i>n</i> -октадецил (ODec)	47	11

¹ 1 экв. C₆₀, 1.2 экв. GlyOR·TsOH, 10 экв. параформальдегида, 2.4 экв. Et₃N, 1.2 экв. LiClO₄, *o*-ДХБ, кипячение 3–5 ч.

В результате по описанной методике была синтезирована серия двусферных производных фуллерена C₆₀ с различными заместителями в сложноэфирной группе (от *n*-бутилового до *n*-октадецилового и бензилового), сильно влияющими на растворимость данных соединений (более подробно данный аспект будет рассмотрен далее). Двусферные производные d[60]FR выделяли из реакционной смеси методом колоночной хроматографии, при этом чистота образцов составляла 90–95% (по данным ВЭЖХ), однако этого недостаточно для их использования в органической электронике. Поэтому двусферные производные d[60]FR подвергали дополнительной хроматографической очистке с использованием препаративной ВЭЖХ, что позволило достичь чистоты ~99%.

Молекулярный состав и строение выделенных соединений подтверждали методами масс-спектрометрии МАЛДИ и спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C, а также двумерной корреляционной спектроскопии ЯМР ¹H-¹³C HSQC и ¹H-¹³C HMBSC. В некоторых случаях удалось выделить в индивидуальном виде и охарактеризовать соответствующие эфиры фуллеропролина [60]FprR.

В масс-спектре МАЛДИ отрицательных ионов двусферных

производных фуллерена C₆₀, представленном на Рис. 70 на примере d[60]FOct, наблюдается

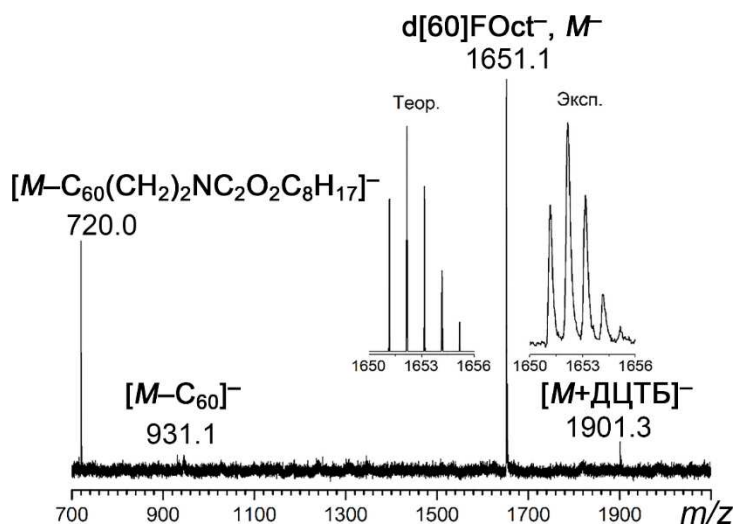


Рисунок 70. Масс-спектр МАЛДИ отрицательных ионов d[60]FOct.

молекулярный ион (M^-) с массой 1651.1 Да и два фрагментных иона, свидетельствующих об отщеплении фуллереновой сферы и фрагментация до C_{60}^- при ионизации.

В спектрах ЯМР 1H двусферных производных $d[60]FR$ присутствуют два дублетных сигнала при δ_H 5.65–5.69 и 5.62–5.66 м.д. ($4H$, $^2J_{HH} = 11$ –12 Гц), относящихся к мостиковым метиленовым группам пирролизидинового фрагмента, а также набор соответствующих сигналов от алкильного заместителя. В качестве примера на *Рис. 71* представлен спектр ЯМР 1H *n*-децилового бисфероида $d[60]FDec$ с выполненным отнесением сигналов.

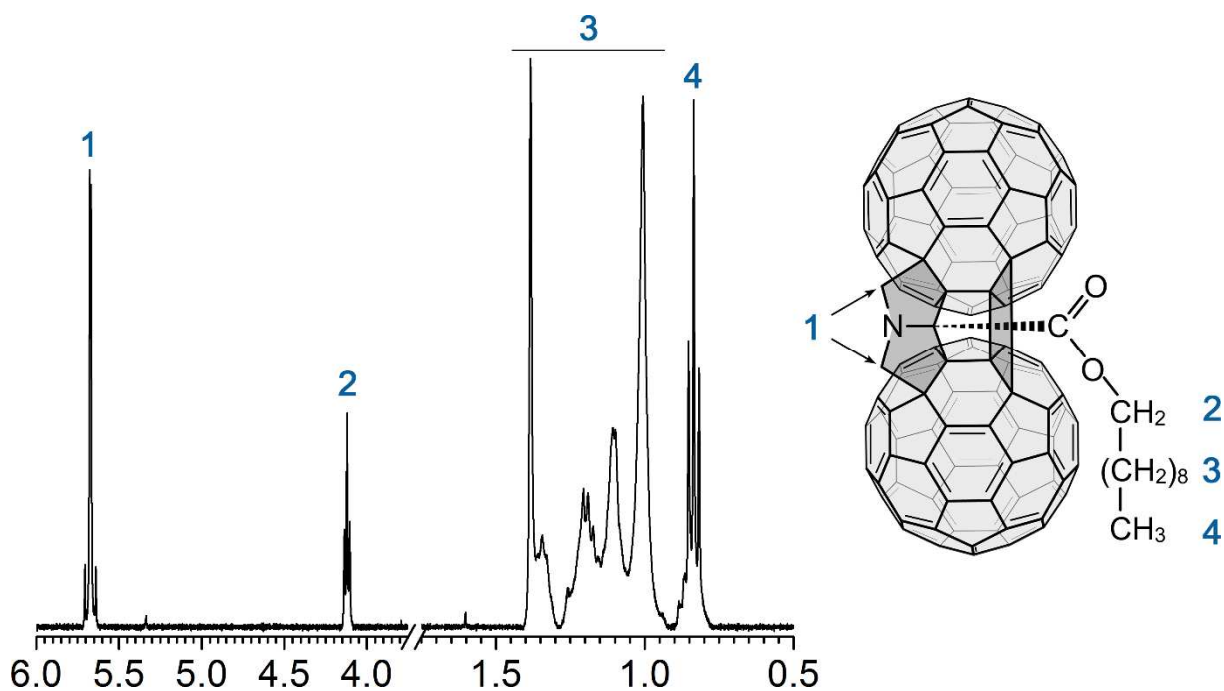


Рисунок 71. Спектр ЯМР 1H *n*-децилового бисфероида $d[60]FDec$.

Спектр ЯМР ^{13}C *n*-децилового бисфероида $d[60]FDec$ (*Рис. 72*) содержит синглетный сигнал с δ_C 169.92 м.д. ($C=O$), 49 сигналов sp^2 -гибридизованных атомов углерода фуллереновой сферы (154.55–132.75 м.д.) и 16 сигналов в более сильном поле (109.60–14.39 м.д.). Количество сигналов в спектрах ЯМР 1H и ^{13}C и их распределение по интенсивностям указывают на C_s симметрию молекулы.

Дальнейшее отнесение сигналов в спектре ЯМР ^{13}C было выполнено с использованием двумерных корреляционных спектров 1H - ^{13}C HSQC (*Рис. 73*) и 1H - ^{13}C HMBC (*Рис. 74*). Сигналы при δ_C 71.85 и 14.39 м.д. по данным HSQC относятся к атомам углерода метиленовых мостиков пирролизидинового фрагмента и метильной группы *n*-децилового фрагмента, соответственно. Также, по данным HSQC 8 сигналов в области 32.18–23.03 м.д. относятся к атомам углерода метиленовых групп *n*-децилового фрагмента.

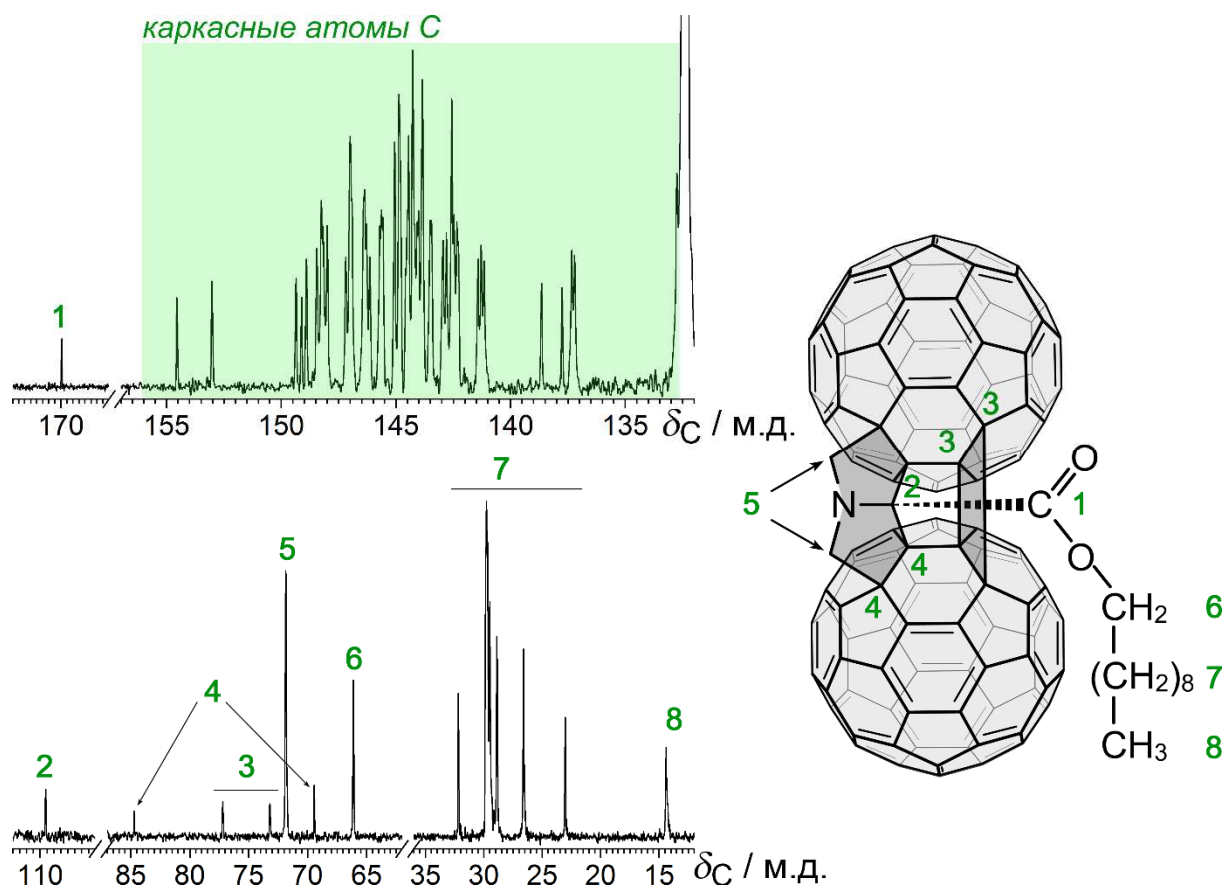


Рисунок 72. Спектр ЯМР ^{13}C н-децилового бисфероида d[60]FDec.

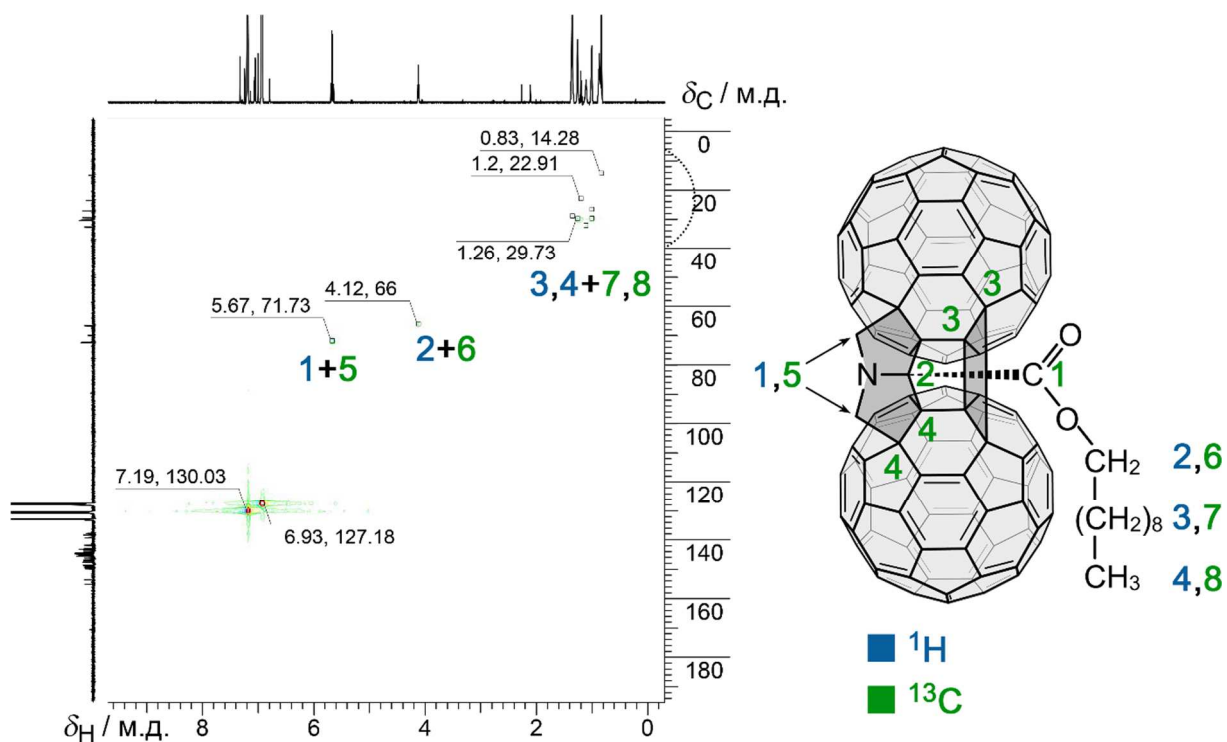


Рисунок 73. Двумерный корреляционный спектр ^1H - ^{13}C HSQC н-децилового бисфероида d[60]FDec.

В спектре НМВС наблюдаются корреляционные пики между 4 сигналами протонов при δ_H 1.35–1.01 м.д. и 8 углеродными сигналами при δ_C 32.18–23.03 м.д., отвечающие атомам углерода метиленовых групп *n*-децилового фрагмента. Сигналы метиленовых протонов коррелируют с сигналами четырех sp^3 -гибридизованных атомов углерода при 71.85 (атомы углерода метиленовых групп пирролизидинового фрагмента), 69.44, 84.71 (sp^3 атомы углерода фуллереновой сферы) и 109.60 м.д. (четвертичный атом углерода, несущий сложноэфирную группу). Кроме того, для этих протонов имеются два корреляционных пика с атомами углерода при 153.02 и 154.55, относящихся к вицинальным атомам углерода фуллереновой сферы. Полученным спектральным данным соответствует *n*-дециловое двусферное производное, фуллереновые сферы которого связаны пирролизидиновой мостиковой группой.

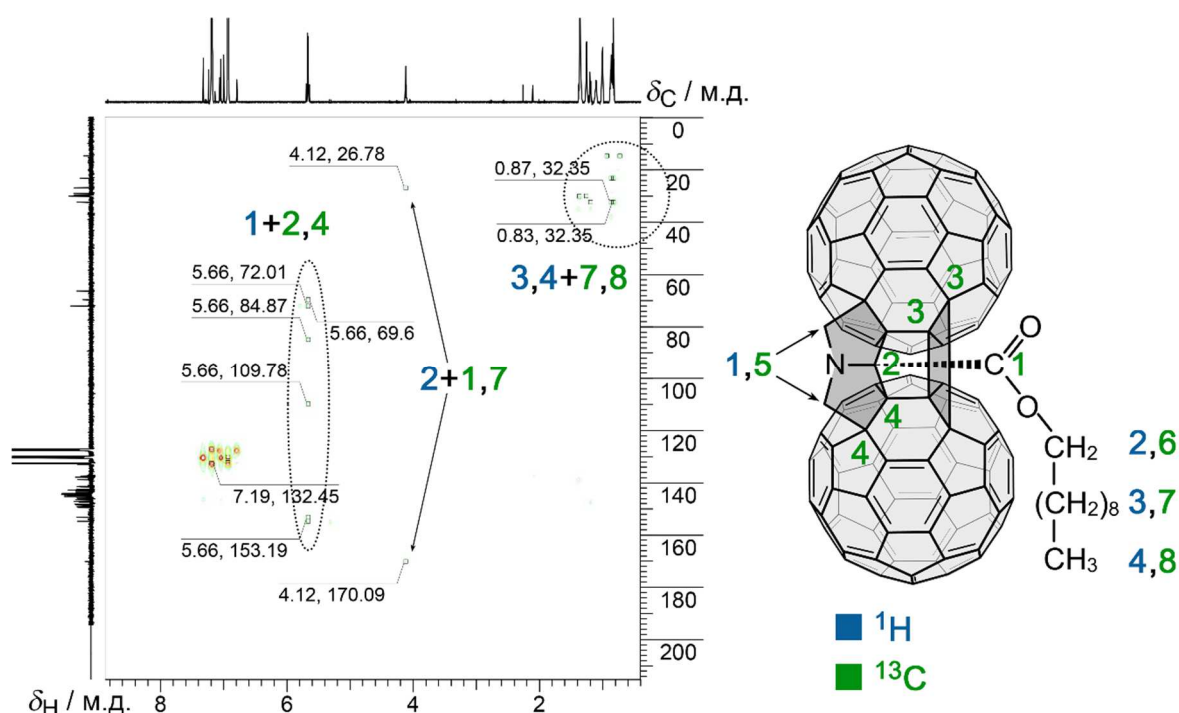


Рисунок 74. Двумерный корреляционный спектр 1H - ^{13}C НМВС *n*-децилового бисфероида *d*[60]FDec.

Оставшиеся два сигнала в спектре ЯМР ^{13}C при δ_C 77.19 и 73.20 м.д. не имеют корреляционных пиков в спектре НМВС и попадают в область химических сдвигов циклобутанового фрагмента между двумя фуллереновыми сферами. Для определения положения этого фрагмента на каркасах были проведены квантово-химические расчеты относительных энергий образования всех возможных изомеров двусферных производных C_{60} , связанных пирролизидиновым и циклобутановым фрагментами (ТФП, РВЕ/ТЗ2Р). Установлено, что в изомере с минимальной относительной энергией образования фуллереновые сферы связаны циклобутановым фрагментом, аннелированным к гексагону,

общему с пирролизидиновым фрагментом (т.н. мотив присоединения *цис*-1). Следующий по относительной энергии изомер содержит только пирролизидиновый фрагмент между сферами и лежит на 29 кДж·моль⁻¹ выше по энергии. Другие изомеры энергетически менее предпочтительны более, чем на 150 кДж·моль⁻¹. Расчет химических сдвигов δ_C для наиболее энергетических выгодных изомеров подтвердил, что сигналы в спектре ЯМР ¹³C при 77.19 м.д. и 73.20 м.д. относятся к циклобутановому фрагменту (Табл. 17). На Рис. 31 показана нумерация атомов углерода, для которых проводили анализ значений химических сдвигов ядер ¹³C.

Таблица 17. Теоретически рассчитанные значения химических сдвигов ядер ¹³C для двусферных производных фуллерена C₆₀ с циклобутановым циклом (изомер I) и без него (изомер II).

Соединение	Атом углерода / изомер	δ_C , м.д.		
		Эксперимент	Теоретический расчет	
		<i>цис</i> -1	Изомер I	Изомер II
d[60]FDec	C(2)	109.59	109.0	101.5
	C(3)	84.71	87.5	80.3
	C(4)	69.44	72.8	75.8
	C(5)	71.85	67.2	54.7
	C(6)	77.18	78.2	148.0
	C(10)	73.21	74.3	133.5
	C(O)	169.92	164.4	163.1
σ^1			0.7	8.0

¹ среднеквадратичное отклонение.

На основании всего вышеописанного для соединения d[60]FDec было предложено строение, представленное на Рис. 75.

Отнесение сигналов в спектрах двусферных производных фуллерена C₆₀ с другими заместителями в сложноэфирной группе было сделано аналогично, различия наблюдались лишь для сигналов алкильного заместителя.

Дополнительное свидетельство о *цис*-1 мотиве связывания фуллереновых сфер в двусферных производных d[60]FR

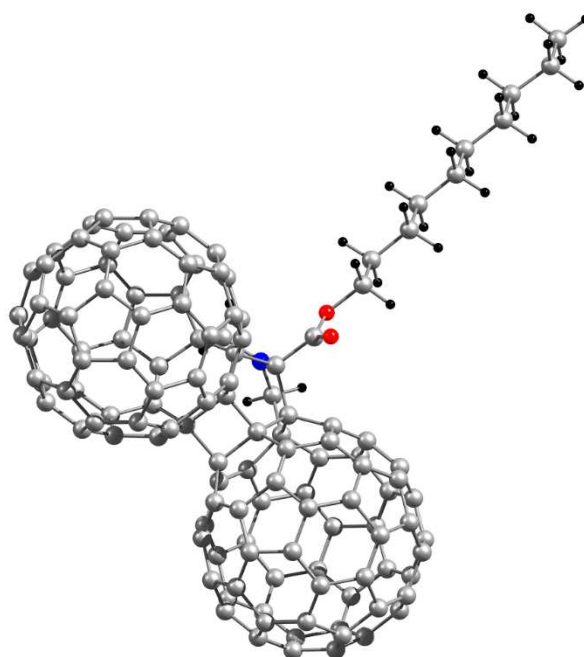


Рисунок 75. Проекция d[60]FDec.

было получено в результате анализа их спектров поглощения (более подробно будет рассмотрено в *разделе 4.4.3.2*). Отметим только, что известные двусферные соединения, в которых сферы соединены одним циклическим фрагментом (C_{120} , C_{121} , $C_{120}CH_2$, $C_{120}O$), имеют в спектре широкие полосы поглощения при 328 и 700 нм [67, 69, 84, 135]. Отсутствие этих полос в спектрах поглощения d[60]FR указывает на отличия в электронном строении исследуемых соединений.

Для двусферного производного d[60]FBn были получены монокристаллы, пригодные для проведения РСА. РСА подтвердил структуру синтезированного соединения и показал, что оно действительно содержит циклобутановый фрагмент с длинами связей 1.553(4) и 1.601(4) Å (*Рис. 76*), типичными для других известных димеров, имеющих в своей структуре циклобутановый фрагмент [70]. Наиболее короткими контактами в кристалле являются $C \cdots C$ контакты между фуллереновыми сферами, расстояние между которыми варьируется в диапазоне от 3.03 до 3.37 Å. Координационное число (КЧ) каждой молекулы d[60]FBn равно 9, что выше, чем в случае сольватов [60]PCBM (КЧ = 6–7) [126].

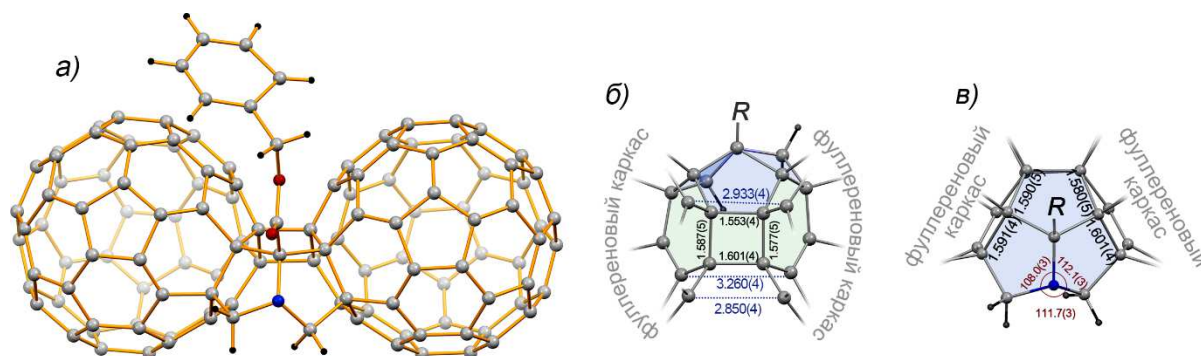


Рисунок 76. Молекулярная структура соединения d[60]FBn согласно данным РСА: общий вид (*а*), длины связей в циклобутановом фрагменте (*б*) и двугранные углы в пирролизидиновом цикле (*в*).

4.3.2. Синтез и характеристика двусферных производных фуллерена C_{70} и смешанных C_{60}/C_{70} двусферных производных

В случае фуллерена C_{60} экспериментально наблюдали образование единственного изомера, имеющего *цис*-1 мотив связывания фуллереновых ядер. В случае же фуллерена C_{70} стоит ожидать образования большего количества изомерных продуктов. Обращаясь к механизму образования двусферных производных фуллерена C_{60} (*Рис. 22*), стоит отметить, что в случае фуллерена C_{70} возможно образование нескольких изомеров фуллеренсодержащего азометинида **З**, являющегося промежуточным интермедиатом в процессе образования двусферных производных. Это связано с тем, что [2+3] циклоприсоединение к каркасу фуллерена C_{70} возможно как по связи **А** с образованием двух диастереомеров, в зависимости от того, ближе к полюсу (**А**) или к экватору (**А'**)

расположен метиленовый мостик, так и по связи **В** с образованием энантиомерной пары в зависимости от позиции метиленовой группы (*Рис. 77*).

Присоединение фуллерена C_{60} к одному из трех возможных интермедиатов может привести к образованию лишь трех диастереомеров (**А**, **А'** и **В**) смешанных C_{60}/C_{70} двусферных производных, в которых идет замыкание циклопропанового фрагмента, в то время как, в случае присоединения фуллерена C_{70} возможно образование шести различных изомеров, связанных циклобутановым фрагментом (**АА**, **АА'**, **А'А'**, **АВ**, **А'В** и **ВВ**).

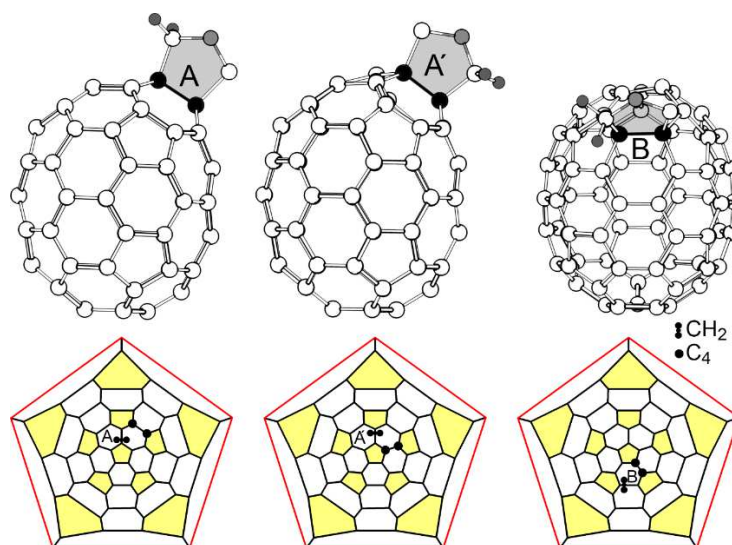


Рисунок 77. Обозначения для изомеров двусферных производных фуллерена C_{70} и смешанных двусферных производных.

Для всех возможных изомеров двусферных производных фуллерена C_{70} , а также смешанных двусферных производных были рассчитаны относительные энергии образования конфигураций с циклобутановым фрагментом и без него (ТФП, РВЕ/ТЗ2Р, раздел 3.1.13. экспериментальной части, *Табл. 4* и *Табл. 5*). Согласно полученным данным во всех случаях наиболее энергетически предпочтительным является образование соединений с циклобутановым фрагментом. Конфигурации без циклобутанового фрагмента лежат на 4–29 кДж·моль⁻¹ выше по энергии.

Синтез двусферных производных фуллерена C_{70} и смешанных C_{60}/C_{70} производных проводили аналогично. В качестве алкильного заместителя в сложноэфирной группе был выбран *n*-дециловый, хорошо зарекомендовавший себе в случае фуллерена C_{60} , обеспечивая необходимую растворимость данных соединений (35–40 мг·мл⁻¹ в *о*-ДХБ). Экспериментально наблюдалось образование 5 изомеров d[70]FDec и 5 изомеров d[60/70]FDec, разделение которых после предварительной очистки колоночной хроматографией от непрореагировавшего фуллерена и изомеров *n*-децилового эфира фуллеропротина проводили при помощи препаративной ВЭЖХ. Хроматограммы фракций после колоночной хроматографии, содержащих двусферные производные фуллерена C_{70} и смешанные C_{60}/C_{70} двусферные производные, приведены на *Рис. 78*. Молекулярный состав всех выделенных соединений был подтвержден методом масс-спектрометрии МАЛДИ

высокого разрешения. Аналогично описанному выше для d[60]FDec, было произведено отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C для 5 изомеров двусферных производных фуллерена C_{70} и 2 изомеров смешанных $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ двусферных производных, выделенных в индивидуальном виде (см. *раздел 3.10* экспериментальной части). Во всех случаях спектры ЯМР ^{13}C подтвердили связывание фуллереновых сфер пирролизидиновым и циклобутановым фрагментами. На *Рис. 31*. показана нумерация атомов углерода, для которых проводили анализ теоретически рассчитанных и экспериментальных значений химических сдвигов ядер ^{13}C .

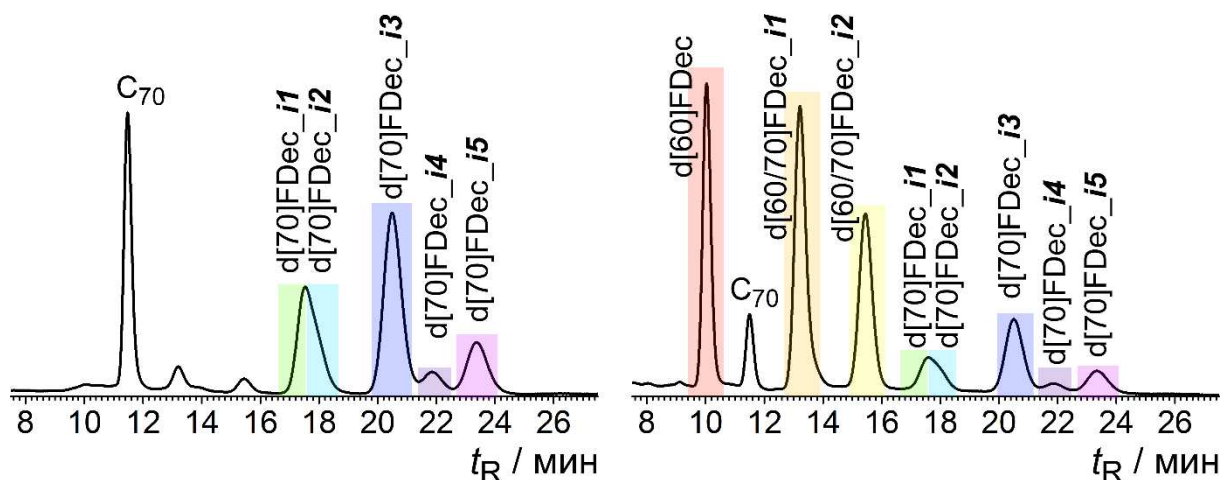


Рисунок 78. Хроматограммы фракций d[70]FDec (**а**) и d[60/70]FDec (**б**) после колоночной хроматографии (Cosmosil Buckyprep 10 мм в.д. × 25 см, толуол, 4.6 мл·мин⁻¹).

Строение доминирующих изомеров двусферных производных фуллерена C_{70} (d[70]FDec_i1, d[70]FDec_i3 и d[70]FDec_i5) (*Табл. 18*) и смешанных двусферных производных (изомеры d[60/70]FDec_i1 и d[60/70]FDec_i2) (*Табл. 19*) было предложено на основании данных спектроскопии ЯМР и квантово-химических расчетов. Изомеры d[70]FDec_i1, d[70]FDec_i3 и d[70]FDec_i5 были идентифицированы как аддукты типа AA, AB и A'A', соответственно. Оба изомера d[70]FDec_i1 и d[70]FDec_i5 являются C_5 -симметричными, а оставшиеся три – асимметричны. Строение минорных изомеров двусферных производных фуллерена C_{70} (d[70]FDec_i2 и d[70]FDec_i4) было предложено на основании анализа данных спектроскопии ЯМР и поглощения в УФ и видимом диапазонах с привлечением квантово-химических расчетов. Спектральные данные свидетельствует о том, что изомеры d[70]FDec_i2 и d[70]FDec_i4 являются изомерами типа A'B и AA', соответственно (см. *разделы 3.1.13 и 3.10* экспериментальной части). Изомеры d[60/70]FDec_i1 и d[60/70]FDec_i2 являются изомерами типа A' и A.

Таблица 18. Сравнение теоретически рассчитанных и экспериментальных химических сдвигов ядер ^{13}C для доминирующих изомеров двусферных производных фуллерена C_{70} ($d[70]\text{FDec}_{i1}$, $d[70]\text{FDec}_{i3}$ и $d[70]\text{FDec}_{i5}$).

Атом углерода / изомер	δ_{C} , м.д.					
	Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.
	AA	i1	A'A'	i5	AB	i3
C(2)	108.1	108.13	108.0	108.13	108.3	108.02
C(3)	82.0	79.51	77.4	77.73	81.5	76.84
C(3')	80.4	79.51	80.1	77.73	79.5	80.43
C(4)	61.8	61.88	63.7	62.95	58.3	62.64
C(4')	62.5	61.88	62.9	62.95	62.5	62.21
C(5)	72.2	72.42	64.0	67.90	68.4	68.36
C(5')	71.7	72.42	64.6	67.90	70.3	71.89
C(6)	69.5	70.51	69.0	69.41	71.5	70.67
C(6')	70.1	70.51	67.8	69.41	70.5	69.21
C(10)	61.6	62.28	67.3	65.63	67.4	64.80
C(10')	61.1	62.28	67.1	65.63	63.4	60.63
C(O)	169.3	170.40	168.8	170.40	168.4	170.44
σ^1	0.29		0.55		0.67	

¹ среднеквадратичное отклонение.

Таблица 19 Сравнение теоретически рассчитанных и экспериментальных химических сдвигов ядер ^{13}C для двух изомеров смешанных двусферных производных ($d[60/70]\text{FDec}_{i1}$ и $d[60/70]\text{FDec}_{i2}$).

Атом углерода/изомер	δ_{C} , м.д.			
	Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.
	A'	i1	A	i2
C(2)	109.8	109.03	109.6	108.85
C(3)	87.3	83.41	87.8	82.41
C(3')	80.5	78.89	81.9	81.77
C(4)	72.5	68.57	72.4	68.23
C(4')	64.1	63.81	63.4	63.04
C(5)	68.8	70.74	70.4	71.16
C(5')	65.3	69.14	71.5	72.9
C(6)	79.0	77.22	77.8	76.92
C(6')	69.2	69.42	71.1	69.92
C(10)	74.6	70.58	74.7	70.7
C(10')	67.6	65.76	61.8	60.77
C(O)	166.8	170.18	167.4	170.17
σ^1	0.78		0.73	

¹ среднеквадратичное отклонение.

4.4. Исследование физико-химических свойств соединений, перспективных для фотовольтаических приложений

Основные результаты исследования физико-химических свойств и особенностей электронного строения диалкилированных производных гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$ и двусферных производных фуллеренов C_{60} и C_{70} , представленные в главе 4.4, изложены в работах [117, 120].

4.4.1. Оценка растворимости синтезированных соединений

Растворимость производных фуллеренов оказывает сильное влияние на морфологию и транспортные характеристики их композитов с сопряженными полимерами и эффективность работы фотовольтаических устройств на их основе. Как правило, растворимость алкилированных производных фуллеренов возрастает с ростом длины алкильной цепи. В частности, это было показано для различных метанофуллеренов [137–138]. Недостаточная растворимость донорного или акцепторного компонентов приводит к сегрегации фаз, что снижает эффективность разделения и транспорта зарядов в объемном гетеропереходе [129]. Функционализация производных фуллеренов позволяет повысить их растворимость, однако излишняя функционализация и/или присоединение объемных групп ухудшает транспорт свободных носителей заряда в акцепторной фазе. Обнаружено, что оптимальная растворимость акцепторных производных фуллеренов в хлорбензоле для создания эффективных СФЭ на основе РЗНТ варьируется в диапазоне 30–80 мг·мл⁻¹.

В настоящей работе для изготовления тонкопленочных устройств использовали *о*-ДХБ. Поэтому для выявления наиболее перспективных соединений для использования в качестве акцепторной компоненты в СФЭ была проведена оценка их растворимости в *о*-ДХБ (Табл. 20). Как видно из полученных данных, гомофуллерен $C_{60}(CF)_2$ хуже растворим по сравнению с исходным фуллереном C_{60} , в то время как растворимость диалкилированных производных $C_{60}(CF_2)$ изменяется в диапазоне от 10 до 36 мг·мл⁻¹ в зависимости от строения присоединенных алкильных групп. Было обнаружено, что в случае двусферных производных фуллеренов отсутствует линейная корреляция между растворимостью и длиной алкильной цепи заместителя (Рис. 79). В ряду двусферных производных фуллерена C_{60} растворимость изменяется от значений менее 10 до 45 мг·мл⁻¹ (6–25 ммоль·л⁻¹, Табл. 20), которые наблюдаются для *n*-бутильных и *n*-октадецильных производных, соответственно. Растворимость *n*-октилового бисфероиды значительно ниже, чем у ближайших гомологов – *n*-гексилового и *n*-нонилового эфиров (6 ммоль·л⁻¹ отн. 17 и 23 ммоль·л⁻¹, соответственно). Можно предположить, что d[60]FOct более склонен к

образованию кристаллической фазы, возможно, из-за лучшего соответствия *n*-октилового заместителя межмолекулярным пустотам в кристаллическом материале.

Таблица 20. Растворимость исследуемых производных фуллеренов в *o*-ДХБ ($\pm 5\%$, 25 °C).

Соединение	Растворимость		Соединение	Растворимость	
	мг·мл ⁻¹	ммоль·л ⁻¹		мг·мл ⁻¹	ммоль·л ⁻¹
C ₆₀	25	35	d[60]FBu	<10	<6
C ₆₀ (CF ₂)	15	20	d[60]FBn	20	12
C ₆₀ (CF ₂)H ₂	<15	<20	d[60]FHex	27	17
C ₆₀ (CF ₂)Me ₂	<10	<12	d[60]FOct	10	6
C ₆₀ (CF ₂)Bn ₂	22	23	d[60]FNon	39	23
C ₆₀ (CF ₂)Allyl ₂	12	14	d[60]FDec	35	21
C ₆₀ (CF ₂)PFB ₂	28	29	d[60]FODec	45	25
C ₆₀ (CF ₂)CEM ₂	36	38	d[60/70]FDec (смесь 2 изомеров)	36	20
[60]PCBM	42	46	d[70]FDec (смесь 5 изомеров)	39	20

Молярные растворимости *n*-нонилового, *n*-децилового и *n*-октадецилового бисфероидов лежат в пределах 20–25 ммоль·л⁻¹. Принимая во внимание наличие двух фуллереновых ядер на одну молекулу бисфероидов, стоит отметить, что молярные концентрации фуллереновых каркасов для d[60]FR и [60]PCBM сопоставимы (~40–50 и 46 ммоль·л⁻¹) [130].

Некоторые двусферные производные демонстрируют

различную растворимость в зависимости от того, в свободном виде или в виде сольвата они находятся. Было обнаружено, что в ряде случаев бисферные производные образуют сольваты с толуолом, которые с трудом растворяются в *o*-ДХБ. В этом случае было обнаружено, что эта проблема решается перекристаллизацией из CS₂.

Таким образом, в отличие от большинства известных фуллереновых димеров, двусферные производные, синтезированные в данной работе, демонстрируют высокую растворимость в органических растворителях. На основании полученных данных о

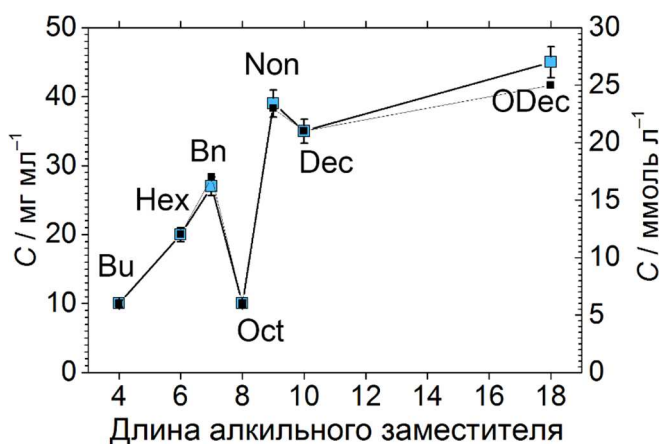


Рисунок 79. Зависимость растворимости двусферных производных фуллерена C₆₀ от числа атомов углерода в сложноэфирной группе.

растворимости для тестирования в качестве акцепторной компоненты фотовольтаических устройств с объемным гетеропереходом были отобраны соединения с растворимостью в *о*-ДХБ более 10 мг·мл⁻¹.

4.4.2. Исследование термической стабильности диалкилированных производных гомофуллерена C₆₀(CF₂) и двусферных производных фуллеренов C₆₀ и C₇₀

Термическая устойчивость соединений C₆₀(CF₂)R₂ была изучена методом термогравиметрии на примере C₆₀(CF₂)Bn₂, полученного кристаллизацией из раствора в толуоле, в диапазоне температур 25–500 °C в инертной атмосфере (Рис. 80). Было установлено, что при нагревании данного соединения в токе аргона до 130 °C не происходит заметной потери массы. Твердый остаток после нагрева до 130 °C оказался полностью растворим в толуоле, а его анализ методами ВЭЖХ и масс-спектрометрии МАЛДИ (Рис. 81, б) подтвердил отсутствие деградации соединения.

Нагревание навески C₆₀(CF₂)Bn₂ до 500 °C в токе аргона привело к двустадийной потере массы ~5% и 22% в диапазонах температур 150–315 и 315–480 °C, соответственно. Первая стадия соответствует удалению из образца сольватных молекул растворителя (толуола), а вторая свидетельствует об отрыве всех функциональных группы со сферы фуллерена C₆₀ (расчетные значения для отрыва двух бензильных групп и мостиковой группы CF₂ составляют 17% и 5%, соответственно).

По завершении эксперимента твердые остатки были проанализированы методами ВЭЖХ и масс-спектрометрии МАЛДИ.

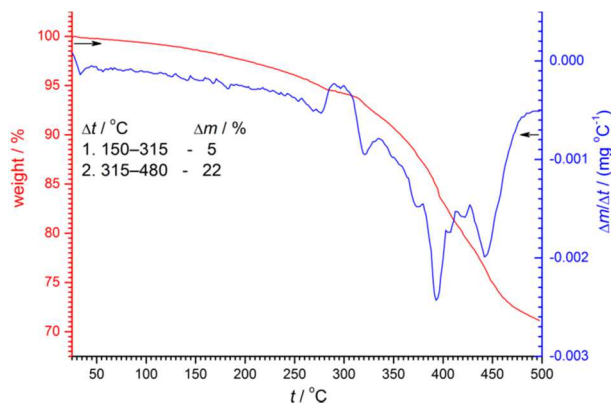


Рисунок 80. ТГ/ДТА термограмма C₆₀(CF₂)Bn₂ в диапазоне температур 25–500 °C.

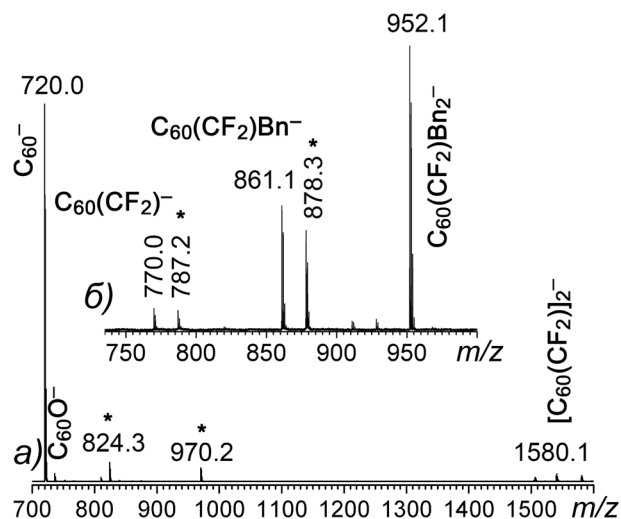


Рисунок 81. Масс-спектры МАЛДИ отрицательных ионов образцов C₆₀(CF₂)Bn₂, нагретых до 130 (а) и 500 (б) °C (метастабильные ионы и ионы с матрицей ДЦТБ обозначены звездочкой).

Навеска $C_{60}(CF_2)Bn_2$, нагретая до 500 °С плохо растворяется в толуоле, что свидетельствует об олигомеризации фуллереновых производных. Этот вывод подтверждают данные масс-спектрометрии МАЛДИ (Рис. 81, а), согласно которым в образце отсутствует исходный $C_{60}(CF_2)Bn_2$, но присутствуют фуллерен C_{60} и димер $(C_{60}(CF_2))_2$.

Термическая стабильность двусферных производных была исследована методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии в диапазоне температур 40–500 °С в инертной атмосфере на примере двусферного производного с *n*-дециловым заместителем – d[60]FDec. Как видно из термограммы (Рис. 82), двусферные производные проявляют термическую устойчивость вплоть до 300 °С (наблюдается небольшая потеря массы

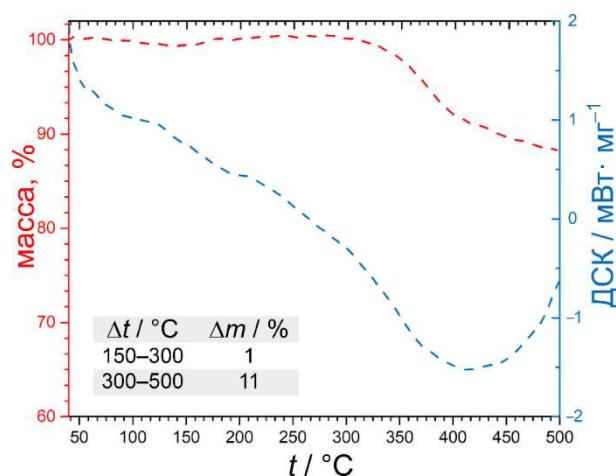


Рисунок 82. ТГ/ДСК термограмма двусферного производного d[60]FDec в диапазоне температур 40–500 °С.

(~1%), соответствующая удалению сольватных молекул растворителя). Однако в диапазоне температур 300–500 °С происходит существенная потеря массы (~11%), хорошо согласующаяся с отрывом карбоксидецильного фрагмента ($-CO_2C_{10}H_{21}$), сопровождающаяся соответствующим эндотермическим эффектом с максимумом при 420 °С. Сходство в строении двусферных производных на основе фуллеренов C_{60} и C_{70} позволяет предположить, что изомеры d[60/70]FDec и d[70]FDec также будут термически стабильны до 150 °С.

Таким образом, можно ожидать термическую стабильность диалкилированных производных $C_{60}(CF_2)R_2$ и двусферных производных фуллеренов C_{60} и C_{70} до 150 °С, что позволяет использовать соответствующие протоколы отжига при изготовлении СФЭ на их основе.

4.4.3. Особенности электронного строения диалкилированных производных гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$ и двусферных производных фуллеренов C_{60} и C_{70}

Особенности электронного строения синтезированных соединений были исследованы методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и спектроскопии поглощения в УФ и видимом диапазонах.

4.4.3.1. Диалкилированные производные гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$

Синтезированные диалкилированные производные $C_{60}(CF_2)R_2$ имеют схожее молекулярное строение: гомофуллерен $C_{60}(CF_2)$, к которому присоединены две функциональные группы по атомам углерода, несущим мостиковую группу CF_2 . Сходство в строении данных соединений позволяет ожидать, что их электронные свойства, в частности, энергии граничных МО должны быть близки.

В спектрах поглощения диалкилированных производных $C_{60}(CF_2)R_2$ присутствует интенсивная полоса поглощения с максимум при 324 нм и уширенными плечами при 370, 420, 460 и 525 нм (Рис. 83). В сравнении с исходным гомофуллереном $C_{60}(CF_2)$, максимум поглощения дигидрида и диалкилированных производных сдвинут в УФ область на 0.15 эВ (с 337 до 324 нм). Интересно отметить, что диалкилирование фуллерена C_{60} приводит к менее значительному сдвигу (0.05 эВ, с 330 до 326 нм) [142–145]. Отметим, что в отличие от $C_{60}(CF_2)H_2$, в спектрах $C_{60}(CF_2)R_2$ не наблюдается узкая полоса поглощения при 435 нм, характерная для [6,6]-закрытых циклоаддуктов фуллерена C_{60} и производных орто- $C_{60}R_2$.

Интенсивность полосы поглощения при 324 нм в спектрах $C_{60}(CF_2)R_2$ незначительно меняется в зависимости от присоединенной функциональной группы, при этом максимальное значение коэффициента экстинкции для данных соединений наблюдается в случае $C_{60}(CF_2)CEM_2$, а минимальное в случае $C_{60}(CF_2)H_2$ (4.9×10^4 и 4.2×10^4 $M^{-1}cm^{-1}$, соответственно).

Электрохимическое поведение диалкилированных производных $C_{60}(CF_2)R_2$ было изучено методом ЦВА. На Рис. 84 представлены циклические вольтамперограммы исходного гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$ и представителя класса диалкилированных производных – $C_{60}(CF_2)CEM_2$. В условиях проведения эксперимента на ЦВА кривых

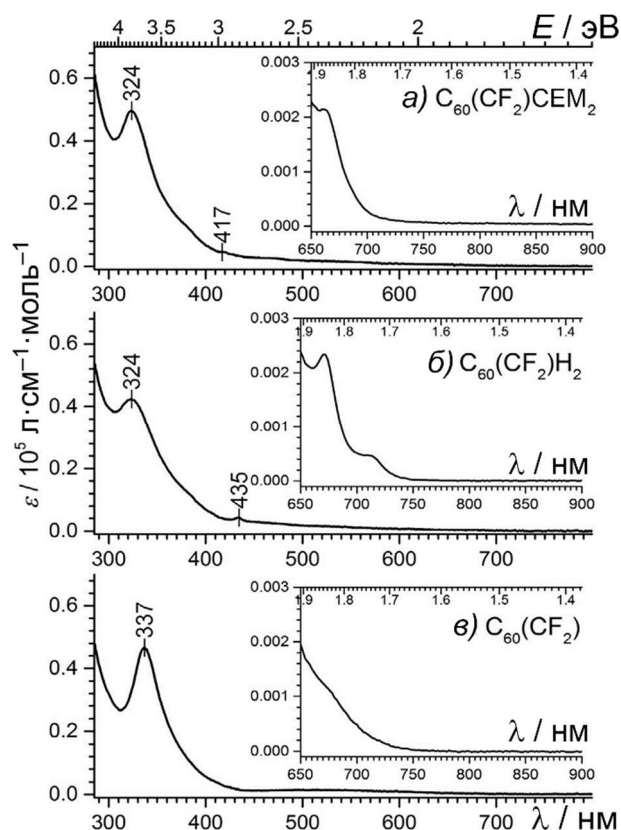


Рисунок 83. Спектры поглощения в УФ и видимом диапазонах соединений $C_{60}(CF_2)CEM_2$ (а), $C_{60}(CF_2)H_2$ (б) и $C_{60}(CF_2)$ (в) в толуоле (285–900 нм).

наблюдаются три последовательных процесса переноса электрона. В обоих случаях для всех трех пиков восстановления ток прямого процесса равен току обратного, и соответствующие пики отстоят друг от друга на 0.06 В, что свидетельствует об обратимом характере восстановления.

Как видно из Табл. 21, алкилирование $C_{60}(CF_2)$ приводит к сдвигу первого потенциала восстановления на 0.16–0.25 В в область отрицательных потенциалов, что свидетельствует о снижении электроноакцепторных свойств. Очевидно, такое поведение связано с уменьшением размера сопряженной π -системы, а также релаксацией стерического напряжения каркаса в результате sp^3 -гибридизации атомов углерода, несущих мостиковую группу CF_2 . Примечательно, что алкилирование гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$ приводит к более

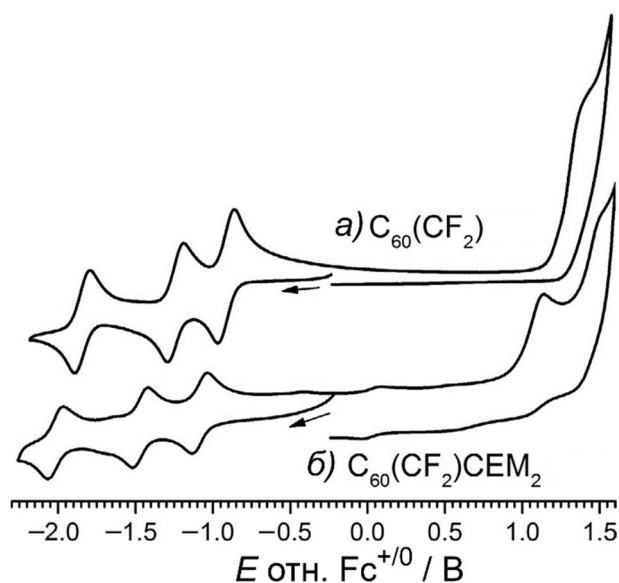


Рисунок 84. ЦВА 0.5 мМ растворов $C_{60}(CF_2)$ (а) и $C_{60}(CF_2)CEM_2$ (б) (о-ДХБ/0.15 М (н-Bu) $_4$ NBF $_4$ отн. Fc $^{+}/_0$, Pt рабочий электрод, 100 мВ с $^{-1}$, 25 °С).

сильному сдвигу величины первого потенциала восстановления в область отрицательных потенциалов ($\Delta E = 0.16\text{--}0.25$ В), в сравнении с соответствующим сдвигом при алкилировании фуллерена C_{60} ($\Delta E = 0.09\text{--}0.16$ В) [50–51]. Значение первого потенциала восстановления для $C_{60}(CF_2)R_2$ изменяется в узком диапазоне от -1.17 до -1.08 В отн. Fc $^{+}/_0$, что коррелирует с положительным индуктивным эффектом присоединяемых групп в ряду Allyl $\approx$ Me $\approx$ Bn $>$ CEM $>$ PFB. Наиболее акцепторными производными оказываются $C_{60}(CF_2)CEM_2$ и $C_{60}(CF_2)PFB_2$, содержащие более акцепторные пентафторбензильную и сложноэфирную группы.

В свою очередь, анодное окисление соединений $C_{60}(CF_2)R_2$, также как и исходного $C_{60}(CF_2)$, протекает химически необратимо, что, вероятно, связано с высокой реакционной способностью образующихся катион-радикалов. На ЦВА кривых диалкилированных производных $C_{60}(CF_2)R_2$ наблюдаются два пика окисления, при этом первый потенциал окисления (E_{pa}) сдвинут на 0.03–0.27 В в область более отрицательных потенциалов относительно исходного $C_{60}(CF_2)$, что также согласуется с индуктивными эффектами присоединяемых групп (Табл. 21).

Таблица 21. Формальные потенциалы восстановления $(E_{pa}+E_{pc})/2$ и потенциалы окисления $[E_{pa}]$ для $C_{60}(CF_2)$ и $C_{60}(CF_2)R_2$ (*о-ДХБ/0.15 М (н-Бу)₄NBF₄ отн. Fc^{+/0}, Pt рабочий электрод, 100 мВ·с⁻¹, 25 °С*).

Соединение	E_{pa} отн. Fc ^{+/0} / В		$(E_{pa}+E_{pc})/2$ отн. Fc ^{+/0} / В		
	+2+	0/+	0/-	-2-	2-/3-
C ₆₀	–	[+1.29]	–1.02	–1.40	–1.85
C ₆₀ (CF ₂)	–	[+1.28]	–0.92	–1.23	–1.83
C ₆₀ (CF ₂)H ₂	–	[+1.17]	–1.12	–1.49	–2.04
C ₆₀ (CF ₂)Me ₂	–	[+1.13]	–1.16	–1.54	–2.09
C ₆₀ (CF ₂)Bn ₂	[+1.40]	[+1.15]	–1.15	–1.53	–2.07
C ₆₀ (CF ₂)Allyl ₂	[+1.38]	[+1.25]	–1.17	–1.55	–2.09
C ₆₀ (CF ₂)PFB ₂	–	[+1.01]	–1.08	–1.48	–2.03
C ₆₀ (CF ₂)CEM ₂	[+1.35]	[+1.17]	–1.11	–1.51	–2.06
[60]PCBM	–	[+1.24]	–1.14	–1.52	–2.03

На основании данных ЦВА, спектроскопии поглощения в УФ и видимом диапазонах и квантово-химических расчетов были оценены энергии граничных МО, а также ширина энергетического зазора НВМО–ВЗМО в исследуемых соединениях (Табл. 22).

Таблица 22. Энергии граничных МО и ширина энергетического зазора НВМО–ВЗМО в исследуемых соединениях.

Соединение	Электрохимические данные / эВ			Оптические данные / эВ	ТФП РВЕ/TZ2P / эВ		
	$E_{ВЗМО}^{EC}$	$E_{НВМО}^{EC}$	E_G^{EC}	E_G^{Opt}	$E_{ВЗМО}$	$E_{НВМО}$	E_G
C ₆₀	–6.0	–3.9	2.1	1.8	–6.0	–4.4	1.6
C ₆₀ (CF ₂)	–6.0	–4.0	2.0	1.7	–6.0	–4.5	1.6
C ₆₀ (CF ₂)H ₂	–5.9	–3.9	2.0	1.7	–5.9	–4.3	1.5
C ₆₀ (CF ₂)Bn ₂	–5.9	–3.8	2.1	1.8	–5.6	–4.1	1.5
C ₆₀ (CF ₂)Allyl ₂	–5.9	–3.7	2.2	1.8	–5.7	–4.2	1.5
C ₆₀ (CF ₂)PFB ₂	–6.0	–3.8	2.2	1.8	–5.9	–4.4	1.5
C ₆₀ (CF ₂)CEM ₂	–5.8	–3.8	2.0	1.8	–5.7	–4.2	1.5
C ₆₀ (CF ₂)Me ₂	–5.9	–3.7	2.2	1.8	–5.8	–4.2	1.5
[60]PCBM	–5.8	–3.7	2.1	1.7	–5.7	–4.2	1.5
РЗНТ	–4.9	–2.6	2.3	1.9	–	–	–

$E_{ВЗМО}^{EC} = -e(E_{ox}^{onset} + 4.8)$ эВ, $E_{НВМО}^{EC} = -e(E_{red}^{onset} + 4.8)$ эВ [135];. $E_G^{Opt} = 1240/\lambda_{onset}$ эВ.

Положение уровней НВМО акцептора и ВЗМО донора является ключевой характеристикой органического фотовольтаического устройства с объемным гетеропереходом, так как их разница определяет максимально достижимое значение напряжения холостого хода (V_{oc}) солнечной батареи.

Согласно полученным данным, НВМО гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$ лежит на ~ 0.2 эВ ниже по энергии, чем в случае [60]PCBM. Гидрирование и алкилирование $C_{60}(CF_2)$ приводит к повышению энергии НВМО до величин, близких к [60]PCBM, что является предпосылкой к использованию данных соединений в органических солнечных батареях с объемным гетеропереходом. Небольшая разница в энергии НВМО диалкилированных производных $C_{60}(CF_2)R_2$ (~ 0.1 эВ) может оказать лишь слабое влияние на величину V_{oc} СФЭ. Поэтому можно ожидать, что основным фактором, определяющим эффективность СФЭ на основе диалкилированных производных $C_{60}(CF_2)R_2$ будет являться морфология фотоактивного слоя, зависящая от строения присоединенных к $C_{60}(CF_2)$ аддендов.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что присоединение алкильных групп приводит к уменьшению электроноакцепторных свойств гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$ и увеличению его растворимости. При этом обратимый характер восстановления диалкилированных производных $C_{60}(CF_2)R_2$ и близость значений энергии НВМО к значению для [60]PCBM дает возможность применения данных соединений в качестве акцепторной компоненты в органических СФЭ. Следует отметить, что сам гомофуллерен $C_{60}(CF_2)$ обладает высокими электроноакцепторными свойствами и более низкой растворимостью, что препятствует его применению для создания СФЭ, так как образующиеся в фотоактивном слое домены $C_{60}(CF_2)$ могут выступать в роли ловушек для электронов.

4.4.3.2. Двусферные производные фуллерена C_{60}

Исследование электрохимического поведения двусферных производных фуллерена C_{60} с различными алкильными заместителями проводили в сравнении с соответствующими эфирами незамещенных 3,4-фуллеропролинов. На *Рис. 85, а* представлены циклические вольтамперограммы *n*-децилового фуллеропролина [60]FprDec и его двусферного аналога d[60]FDec, для которых наблюдаются серии пиков, отвечающие последовательному обратимому восстановлению данных соединений.

На ЦВА кривой односферного фуллеропролина [60]FprDec в области отрицательных потенциалов присутствуют три хорошо разрешенных обратимых волны восстановления, отстоящие друг от друга на 0.4–0.5 В и отвечающие последовательному одноэлектронному переносу с образованием моно-, ди- и трианиона, соответственно.

На ЦВА кривой d[60]FDec присутствуют три перекрывающиеся пары пиков, каждая из которых представляет собой два плохо разрешенных редокс-перехода. Преобразование ЦВА кривой к полудиференциальному виду позволяет лучше разрешить

последовательные пики восстановления (Рис. 85, б). Видно, что каждому одноэлектронному пику восстановления [60]FprR соответствует два одноэлектронных пика восстановления d[60]FR, что говорит о делокализации электронной плотности в двусферной молекуле по обоим фуллереновым ядрам. Разница между значениями первого и второго потенциалов восстановления составляет 80–90 мВ, что также подтверждает наличие электронного взаимодействия между фуллереновыми сферами. В противном случае наблюдался бы один двухэлектронный пик, как, например, в случае $C_{120}(CH_2)_2$ и $C_{120}SiPh_2$ [69, 80] или изомеров двусферных производных фуллерена C_{70} , электрохимическое поведение которых будет рассмотрено ниже (Рис. 87).

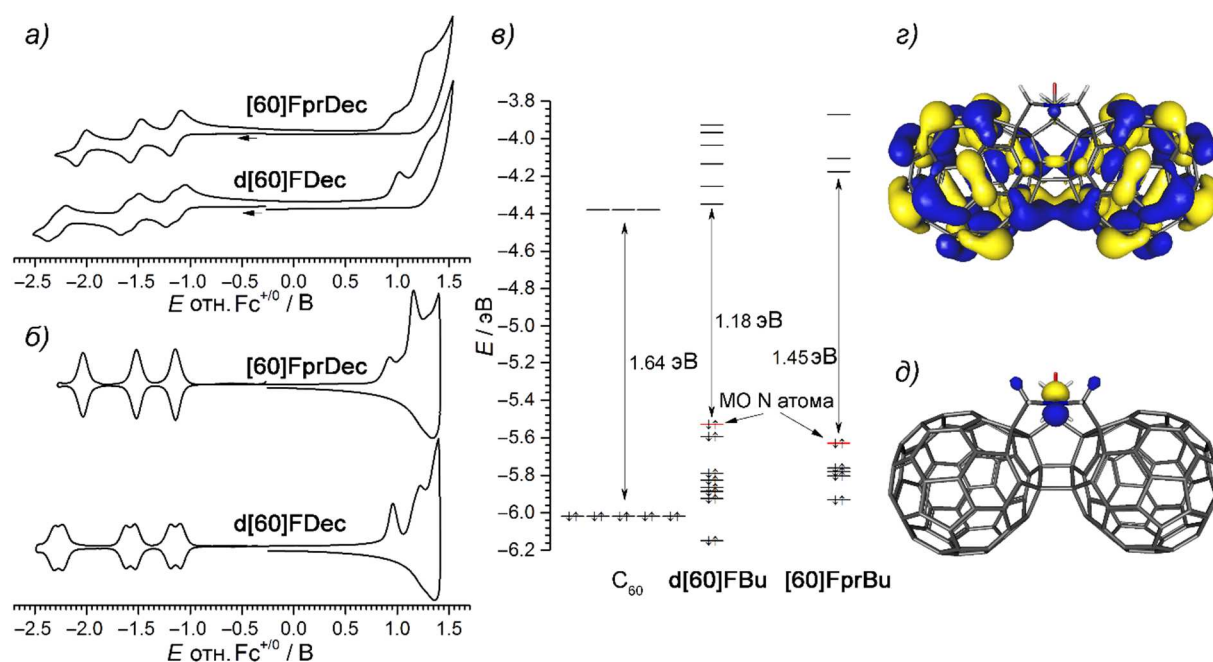


Рисунок 85. Зарегистрированные (а) и преобразованные к полудифференциальному виду (б) ЦВА для 3.0 и 2.1 мМ растворов [60]FprDec и d[60]FDec (о-ДХБ / 0.15 М (н-Бу)₄NBF₄ отн. Fc^{+/0}, Pt рабочий электрод, 100 мВ·с⁻¹, 25 °С), энергии граничных МО для C₆₀, d[60]FBu и [60]FprBu (PBE/TZ2P) (в) и распределение НВМО и ВЗМО в d[60]FBu, соответственно (г–д).

Таким образом, первая пара пиков на ЦВА кривой d[60]FDec соответствует восстановлению двусферной молекулы до моно- и дианиона, вторая пара – до три- и тетрааниона, а третья, соответственно до пента- и гексааниона. Как в случае двусферных производных фуллерена C₆₀, так и в случае эфиров фуллеропротина разность между значениями потенциалов восстановления и реокисления для всех пиков составляет ~60 мВ, а отношение токов прямого и обратного процессов близко к единице, что свидетельствует об обратимом характере восстановления.

В Табл. 23 представлены формальные потенциалы редокс-переходов, наблюдаемые для эфиров фуллеропротина ([60]FprR) и двусферных производных фуллерена C₆₀ (d[60]FR)

с различными алкильными заместителями, измеренные относительно $\text{Fc}^{+/0}$. Из данных таблицы видно, что для обоих типов соединений влияние алкильного заместителя на потенциалы восстановления и окисления мало.

Таблица 23. Формальные потенциалы восстановления $(E_{\text{pa}}+E_{\text{pc}})/2$ и потенциалы окисления $[E_{\text{pa}}]$ для $[60]\text{FprR}$ и $\text{d}[60]\text{FR}$ (о-ДХБ/0.15 М (н-Bu) $_4\text{NBF}_4$ отн. $\text{Fc}^{+/0}$, Pt рабочий электрод, 100 мВ·с $^{-1}$, 25 °С).

Соединение	E_{pa} отн. $\text{Fc}^{+/0}$ / В			$(E_{\text{pa}}+E_{\text{pc}})/2$ отн. $\text{Fc}^{+/0}$ / В				
	+2+	0/+	0/-	-2-	2-/3-	3-/4-	4-/5-	5-/6-
C_{60}	–	[+1.29]	–1.02	–1.40	–1.85	–	–	–
$[60]\text{FprBu}$	[+1.19]	[+0.96]	–1.14	–1.52	–2.05	–	–	–
$[60]\text{FprHex}$	[+1.15]	[+0.92]	–1.14	–1.52	–2.04	–	–	–
$[60]\text{FprDec}$	–	[+0.91]	–1.13	–1.52	–2.06	–	–	–
$\text{d}[60]\text{FBu}$	[+1.18]	[+0.96]	–1.08	–1.17	–1.51	–1.60	–2.22	–2.26
$\text{d}[60]\text{FHex}$	[+1.20]	[+0.96]	–1.09	–1.17	–1.52	–1.61	–2.23	–2.30
$\text{d}[60]\text{FBn}$	[+1.24]	[+0.96]	–1.09	–1.17	–1.52	–1.60	–2.22	–2.30
$\text{d}[60]\text{FOct}$	[+1.22]	[+0.97]	–1.09	–1.18	–1.52	–1.61	–2.22	–2.30
$\text{d}[60]\text{FNon}$	[+1.25]	[+0.96]	–1.08	–1.17	–1.52	–1.61	–2.22	–2.30
$\text{d}[60]\text{FDec}$	[+1.22]	[+0.96]	–1.10	–1.19	–1.53	–1.62	–2.23	–2.31
$\text{d}[60]\text{FODec}$	[+1.23]	[+0.95]	–1.11	–1.20	–1.54	–1.63	–2.25	–2.32
$[60]\text{PCBM}$	–	[+1.24]	–1.14	–1.52	–2.03	–	–	–

Электрохимические данные свидетельствуют о том, что двусферные производные занимают промежуточное положение по акцепторности между исходным фуллереном и фуллеропротинами. Значения первого потенциала восстановления $\text{d}[60]\text{FR}$ смещены в область более положительных потенциалов на 0.03–0.06 В относительно первых потенциалов восстановления $[60]\text{FprR}$ и на 0.06–0.09 В – в область более отрицательных потенциалов относительно C_{60} , что связано с уменьшением числа sp^2 -гибридизованных атомов углерода в результате присоединения.

Известно, что [2+2] циклоаддукты фуллеренов, такие как $(\text{C}_{60})_2$ и $(\text{C}_{60})\text{C}_{70}$ легко диссоциируют при восстановлении с образованием односферных анионов [67, 70, 78], причем стабильность различных димерных анионов коррелирует с числом ковалентных связей, которые связывают фуллереновые ядра ($\text{C}_{120} < \text{C}_{120}\text{O} < \text{C}_{120}\text{O}_2$, $\text{C}_{120}\text{OS} < \text{C}_{120}(\text{CH}_2)_2$) [135, 147]. В данном случае, обратимость электрохимического поведения двусферных производных фуллерена C_{60} во многом обусловлена жестким связыванием фуллереновых ядер пирролизидиновым и циклобутановым фрагментами. Пирролизидиновый цикл, удерживающий две сферы фуллерена C_{60} близко друг к другу, предотвращает диссоциацию циклобутанового фрагмента даже при восстановлении молекулы до соответствующего анион-радикала. Согласно квантово-химическим расчетам конформация $\text{d}[60]\text{FR}$ с

замкнутым циклобутановым фрагментом энергетически более предпочтительна не только в нейтральном состоянии, но и при восстановлении до соответствующего моноанион-радикала и дианиона на 33, 33 и 29 кДж моль⁻¹, соответственно.

Следует отметить, что структурная жесткость двусферных соединений обеспечивает низкую энергию реорганизации переноса электрона (λ_i), что является преимуществом данных соединений для их применения в органической электронике. Теоретическая оценка энергии реорганизации показала, что значения λ_i для двусферных производных d[60]FR в два раза ниже, по сравнению с [60]PCBM и фуллереном C₆₀ (0.06 эВ отн. 0.12 и 0.10 эВ, соответственно).

Анодное окисление двусферных производных фуллерена C₆₀ также, как и эфиров фуллеропрелина, протекает необратимо. На кривых ЦВА наблюдаются два пика окисления (при потенциалах приблизительно +1.0 и +1.2 В отн. Fc^{+/0}), при этом значение первого потенциала окисления сдвинуто на ~0.2 В в область отрицательных потенциалов относительно [60]PCBM, тогда как значение второго потенциала окисления близко к значению первого для [60]PCBM (+1.24 В отн. Fc^{+/0}). Полученные данные позволяют утверждать, что окисление как эфиров фуллеропрелина, так и двусферных производных фуллерена C₆₀ сначала происходит с участием неподеленной пары электронов на атоме азота, а затем с участием фуллереновых остовов с последующей химической трансформацией образующихся катион-радикалов. Это подтверждается локализацией ВЗМО на атоме азота в двусферных производных фуллерена C₆₀ (Рис. 85, д).

В спектре поглощения эфиров фуллеропрелина [60]FprR присутствуют две интенсивные полосы поглощения с максимум при 312 и 432 нм, характерные для моноциклоаддуктов фуллерена C₆₀ [148–149] (Рис. 86, б). Спектр поглощения двусферных производных d[60]FR имеет две уширенные полосы поглощения при 324 и 432 нм, что характерно для бисаддуктов аннелирования пирролидиновых циклов на фуллереновую сферу, имеющих мотив

присоединения *цис*-1. Следует отметить, что наличие двух хромофорных фуллереновых ядер приводит к более высоким молярным коэффициентам экстинкции в случае d[60]FR в

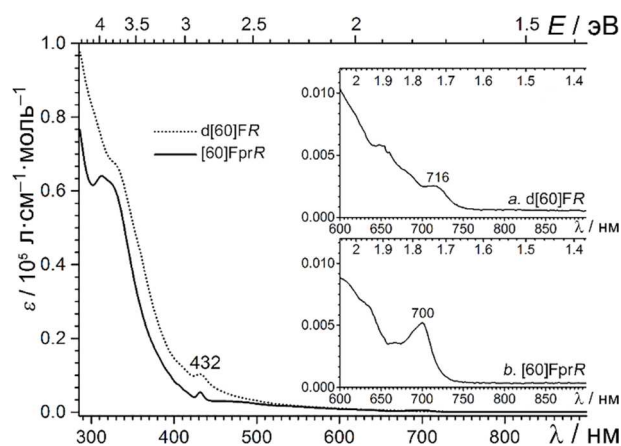


Рисунок 86. Спектры поглощения в УФ и видимом диапазонах соединений d[60]FR (а) и [60]FprR (б) в толуоле (285–900 нм).

сравнении с [60]FprR, что является большим преимуществом данных соединений для их применения в органической фотовольтаике. Отметим, что, как и ожидалось, вариация алкильного заместителя не оказывает существенного влияния на оптические свойства обоих типов соединений.

На основании данных ЦВА, спектроскопии поглощения в УФ и видимом диапазонах и квантово-химических расчетов были оценены энергии граничных МО, а также ширина энергетического зазора НВМО–ВЗМО в исследуемых соединениях (Табл. 24).

Таблица 24. Энергии граничных МО и ширина энергетического зазора НВМО–ВЗМО в исследуемых соединениях.

Соединение	Электрохимические данные / эВ			Оптические данные / эВ	ТФП PBE/TZ2P / эВ		
	$E_{\text{ВЗМО}}^{\text{EC}}$	$E_{\text{НВМО}}^{\text{EC}}$	E_{G}^{EC}	$E_{\text{G}}^{\text{Opt}}$	$E_{\text{ВЗМО}}$	$E_{\text{НВМО}}$	E_{G}
C₆₀	–6.0	–3.9	2.1	1.77	–6.0	–4.4	1.6
[60]FprR	–5.7	–3.7	1.9	1.72	–5.6	–4.2	1.4
d[60]FR	–5.6	–3.8	1.8	1.65	–5.5	–4.3	1.2
[60]PCBM	–5.8	–3.7	2.1	1.71	–5.7	–4.2	1.5
P3HT	–4.9	–2.6	2.3	1.87	–	–	–

$E_{\text{ВЗМО}}^{\text{EC}} = -e(E_{\text{ox}}^{\text{onset}} + 4.8)$ эВ, $E_{\text{НВМО}}^{\text{EC}} = -e(E_{\text{red}}^{\text{onset}} + 4.8)$ эВ [135];. $E_{\text{G}}^{\text{Opt}} = 1240/\lambda_{\text{onset}}$ эВ.

Оценку ширины оптического зазора НВМО–ВЗМО ($E_{\text{G}}^{\text{Opt}}$) проводили по соответствующему краю поглощения, наблюдаемому для двусферных производных d[60]FR приблизительно при 750 нм, а для эфиров фуллеропролина – при 720 нм (Рис. 86, вставки). Наличие в двусферных производных d[60]FR электронного взаимодействия между сферами фуллерена C₆₀ приводит к сужению ширины запрещенной зоны на 0.12 эВ относительно исходного фуллерена C₆₀ и 0.06–0.07 эВ относительно эфиров фуллеропролина и [60]PCBM. Стоит отметить, что положение уровней НВМО обоих классов соединений оказывается близким к положению НВМО в [60]PCBM, при этом уровни ВЗМО сдвигаются на 0.1–0.2 эВ вверх по энергии, что связано с наличием неподеленной пары электронов на атоме азота.

Таким образом, обратимый характер восстановления, низкая энергия реорганизации при переносе электрона, более высокие коэффициенты молярной экстинкции и близкие к [60]PCBM энергии НВМО двусферных производных d[60]FR свидетельствует о перспективности их использования в качестве акцепторной компоненты в органических СФЭ с объемным гетеропереходом.

4.4.3.3. Смешанные C_{60}/C_{70} двусферные производные и двусферные производные фуллерена C_{70}

Методом ЦВА были исследованы три изомера двусферных производных фуллерена C_{70} , доминирующие в смеси (d[70]FDec_i1, d[70]FDec_i3 и d[70]FDec_i5), а также два изомера смешанных C_{60}/C_{70} двусферных производных d[60/70]FDec_i1 и d[60/70]FDec_i2.

Кривые ЦВА трех исследованных изомеров двусферных производных фуллерена C_{70} практически совпадают. В качестве примера на Рис. 87 представлена ЦВА кривая для изомера d[70]FDec_i3. Оказалось, что в отличие от двусферных производных C_{60} , первые два пика восстановления соответствуют

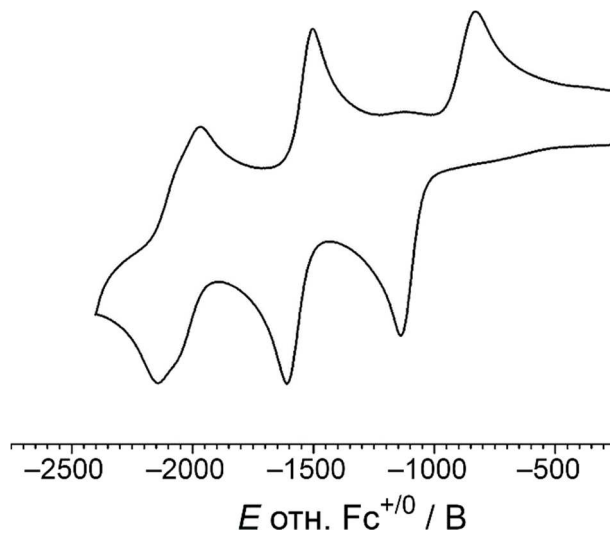


Рисунок 87. ЦВА кривая для изомера d[70]FDec_i3 (o-ДХБ / 0.15 М (н-Bu)₄NBF₄ отн. Fc^{+/0}, Pt рабочий электрод, 100 мВ·с⁻¹, 25 °C).

восстановления соответствуют

двухэлектронным процессам, причем первый процесс восстановления протекает необратимо, о чем свидетельствует сдвиг пика реокисления в область положительных потенциалов на 0.20–0.27 В. Таким образом, процесс переноса электрона сопровождается химической трансформацией молекулы бисфероида, вероятнее всего, с раскрытием циклобутанового фрагмента. Тем не менее, восстановление протекает химически обратимо без образования побочных продуктов, что в принципе позволяет использовать данные соединения в качестве акцепторной компоненты в органических СФЭ с объемным гетеропереходом, однако заслуживает отдельного исследования. Электрохимическое поведение двух изомеров смешанных C_{60}/C_{70} двусферных производных аналогично наблюдаемому в случае двусферных производных фуллерена C_{60} .

В Табл. 25 представлены потенциалы редокс переходов, наблюдаемые для изомеров смешанных C_{60}/C_{70} двусферных производных и двусферных производных фуллерена C_{70} . Близость значений первых потенциалов восстановления всех исследованных бисфероидов указывает на схожесть их электроноакцепторных свойств. Анодное окисление изомеров смешанных C_{60}/C_{70} двусферных производных и двусферных производных фуллерена C_{70} протекает химически необратимо с сохранением тенденций, описанных в случае двусферных производных фуллерена C_{60} .

Таблица 25. Катодные (E_{pc}), анодные (E_{pa}) и формальные $((E_{pc}+E_{pa})/2)$ потенциалы для трех изомеров d[70]FDec и двух изомеров d[60/70]FDec (o-ДХБ/0.15 М (н-Bu)₄NBF₄ отн. Fc^{0/+}, Pt рабочий электрод, 100 мВ·с⁻¹, 25 °C).

Соединение	Процесс	E_{pc} отн. Fc ^{+/0} , В	E_{pa} отн. Fc ^{+/0} , В	$(E_{pc}+E_{pa})/2$ отн. Fc ^{+/0} , В
d[60/70]FDec_i1	0/–	–1.15	–1.05	–1.10
	–/2–	–1.23	–1.11	–1.17
	2–/3–	–1.60	–1.52	–1.56
	3–/4–	–1.67	–1.59	–1.64
	4–/5–	–2.10	–2.01	–2.05
	5–/6–	–2.22	–2.14	–2.18
d[60/70]FDec_i2	0/–	–1.14	–1.06	–1.10
	–/2–	–1.22	–1.14	–1.18
	2–/3–	–1.59	–1.52	–1.55
	3–/4–	–1.67	–1.60	–1.64
	4–/5–	–2.07	–1.99	–2.03
	5–/6–	–2.20	–2.11	–2.16
d[70]FDec_i1	0/2–	–1.15	–0.87	–
	2–/4–	–1.55	–1.46	–1.51
	4–/5–	–2.05	–1.97	–2.01
	5–/6–	–2.14	–2.06	–2.10
d[70]FDec_i3	0/2–	–1.14	–0.83	–
	2–/4–	–1.61	–1.50	–1.56
	4–/5–	–2.06	–1.97	–2.02
	5–/6–	–2.14	–2.06	–2.10
d[70]FDec_i5	0/2–	–1.18	–0.93	–
	2–/4–	–1.73	–1.55	–1.64
	4–/5–	–2.08	–1.97	–2.03
	5–/6–	–2.16	–2.06	–2.11

Спектры поглощения исследуемых соединений представлены на Рис. 88. Следует отметить, что двусферные производные, содержащие в своей структуре каркас фуллерена C₇₀, демонстрируют более интенсивное поглощение в области 400–600 нм, поэтому должны вносить более весомый вклад в генерацию фототока в сравнении с двусферными производными на основе фуллерена C₆₀.

На основании полученных экспериментальных данных были оценены энергии уровней НВМО и ширина оптического зазора НВМО–ВЗМО (Табл. 26).

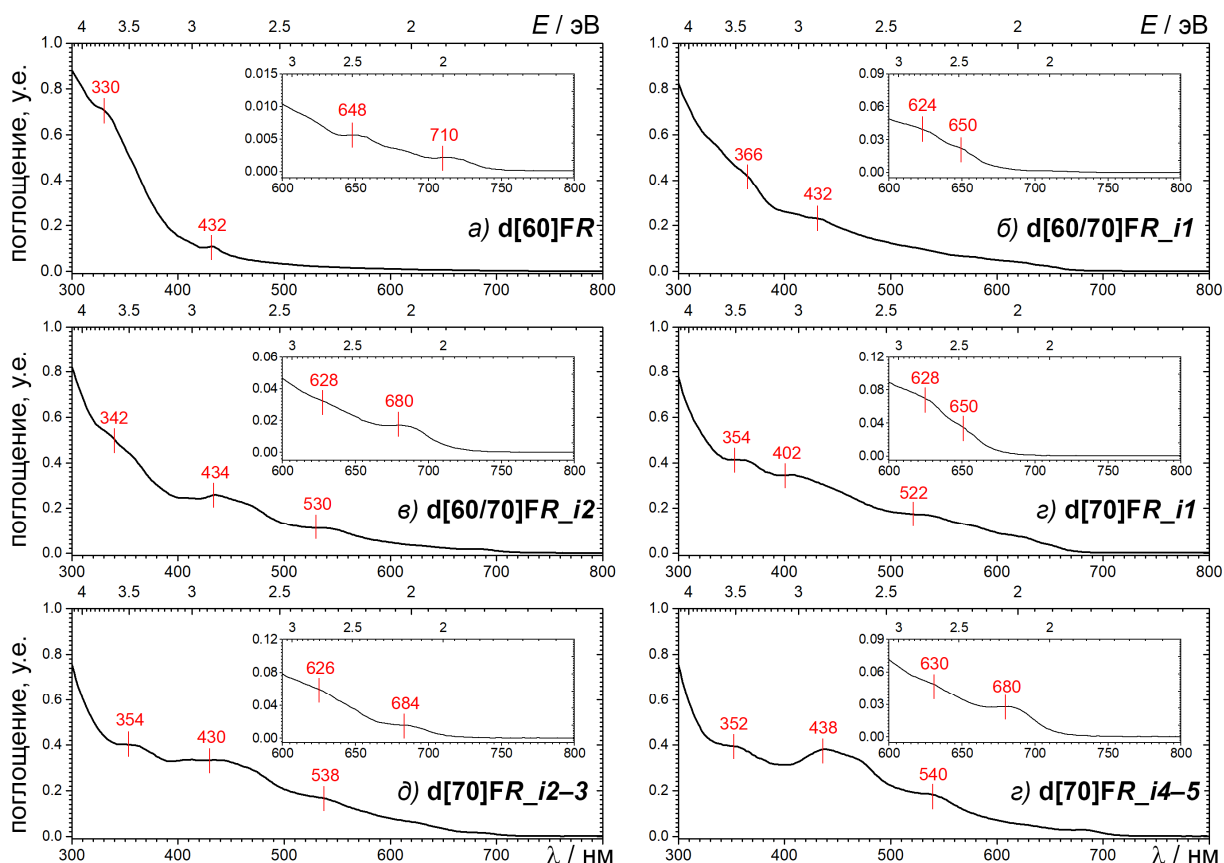


Рисунок 88. Спектры поглощения в УФ и видимом диапазонах соединений $d[60]FR$ (а), двух изомеров $d[60/70]FR$ (б–в) и пяти изомеров $d[70]FR$ (г–д) в толуоле (285–900 нм).

Вариация фуллереновых каркасов и мотивов их связывания не приводит к значительным изменениям в электронных свойствах образующихся соединений. Энергия НВМО варьируется от -3.7 до -3.8 эВ, а ширина запрещенной зоны увеличивается до 1.70 – 1.77 эВ по сравнению с двусферными производными фуллере́на C_{60} ($E_G^{Opt} = 1.65$ эВ).

Таблица 26. Сродство к электрону, положение уровня НВМО и оптическая ширина запрещенной зоны (E_G^{Opt}) в синтезированных двусферных производных фуллеренов.

Соединение	Электрохимические данные / эВ	Оптические данные / эВ	ТФП РВЕ/ТЗ2Р / эВ			
	$E_{НВМО}^{EC}$	E_G^{Opt}	СЭ	$E_{ВЗМО}$	$E_{НВМО}$	E_G
$d[60]FDec$	-3.8	1.65	2.96	-6.0	-4.4	1.6
$d[60/70]FDec_{i1}$	-3.8	1.65	–	-5.5	-4.3	1.2
$d[60/70]FDec_{i2}$	-3.8	1.65	–	-5.5	-4.3	1.2
$d[70]FDec_{i1}$	-3.8	1.77	2.93	-5.6	-4.2	1.4
$d[70]FDec_{i2}$	-3.8	1.72	2.93	-5.6	-4.2	1.4
$d[70]FDec_{i3}$	-3.8	1.72	2.94	-5.6	-4.2	1.4
$d[70]FDec_{i4}$	-3.7	1.70	2.92	-5.6	-4.2	1.4
$d[70]FDec_{i5}$	-3.7	1.70	2.88	-5.6	-4.2	1.5

$E_{ВЗМО}^{EC} = -e(E_{ox}^{onset} + 4.8)$ эВ, $E_{НВМО}^{EC} = -e(E_{red}^{onset} + 4.8)$ эВ [135];. $E_G^{Opt} = 1240/\lambda_{onset}$ эВ.

4.5. Исследование синтезированных соединений в качестве компонентов с n-типом проводимости в органических солнечных батареях с объемным гетеропереходом

Основные результаты исследования фотовольтаической активности синтезированных соединений изложены в работах [117, 120].

4.5.1. Фотовольтаические устройства

Синтезированные в данной работе производные фуллерена C_{60} , представленные на *Рис. 89*, удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к свойствам акцепторного материала органических солнечных батарей, которыми являются более высокое сродство к электрону (на 0.1–0.2 эВ ниже НВМО донорного полимера), электронный тип проводимости, термическая стабильность, обратимый характер восстановления, малая энергия реорганизации при переходе в возбужденное состояние и ионизации, а также способность образовывать в смеси с полимерами с дырочным типом проводимости объемный гетеропереход с требуемой морфологией. В связи с этим, данные соединения были исследованы в качестве электроноакцепторных материалов в органических фотовольтаических устройствах с объемным гетеропереходом с использованием коммерчески доступного сопряженного полимера РЗНТ (поли[3-гексилтиофен-2,5-диил]) в роли донора. Региорегулярный полимер РЗНТ (rr-РЗНТ) обладает высокой подвижностью дырок (до $10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) и широким спектром поглощения в видимой области вплоть до 700 нм. Ширина запрещенной зоны РЗНТ оценивается в 2.2–2.3 эВ, что позволяет достигать плотностей тока в СФЭ до $10\text{--}11 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ [8]. Хорошие транспортные свойства РЗНТ обеспечиваются явлением самоорганизации полимера при повышенных температурах с образованием ламинарных структур, представляющих собой стопки наложившихся друг на друга цепей полимера.

Структура СФЭ с объемным гетеропереходом схематически показана на *Рис. 90, а*. Для достижения эффективного сбора фотоиндуцированных зарядов уровни Ферми электродов СФЭ должны быть согласованы с транспортными энергетическими уровнями дырок и электронов таким образом, чтобы катод (анод) образовывал омический контакт с материалом акцептора (донора) (*Рис. 90, б*). В простейшем случае уровень Ферми электрода, собирающего дырки (анода), должен совпадать с ВЗМО материала донора, а уровень Ферми электрода, собирающего электроны (катода) – с НВМО акцептора. Обычно омический контакт образуется при разнице уровня Ферми и энергии соответствующей граничной орбитали менее 0.3 эВ [86].

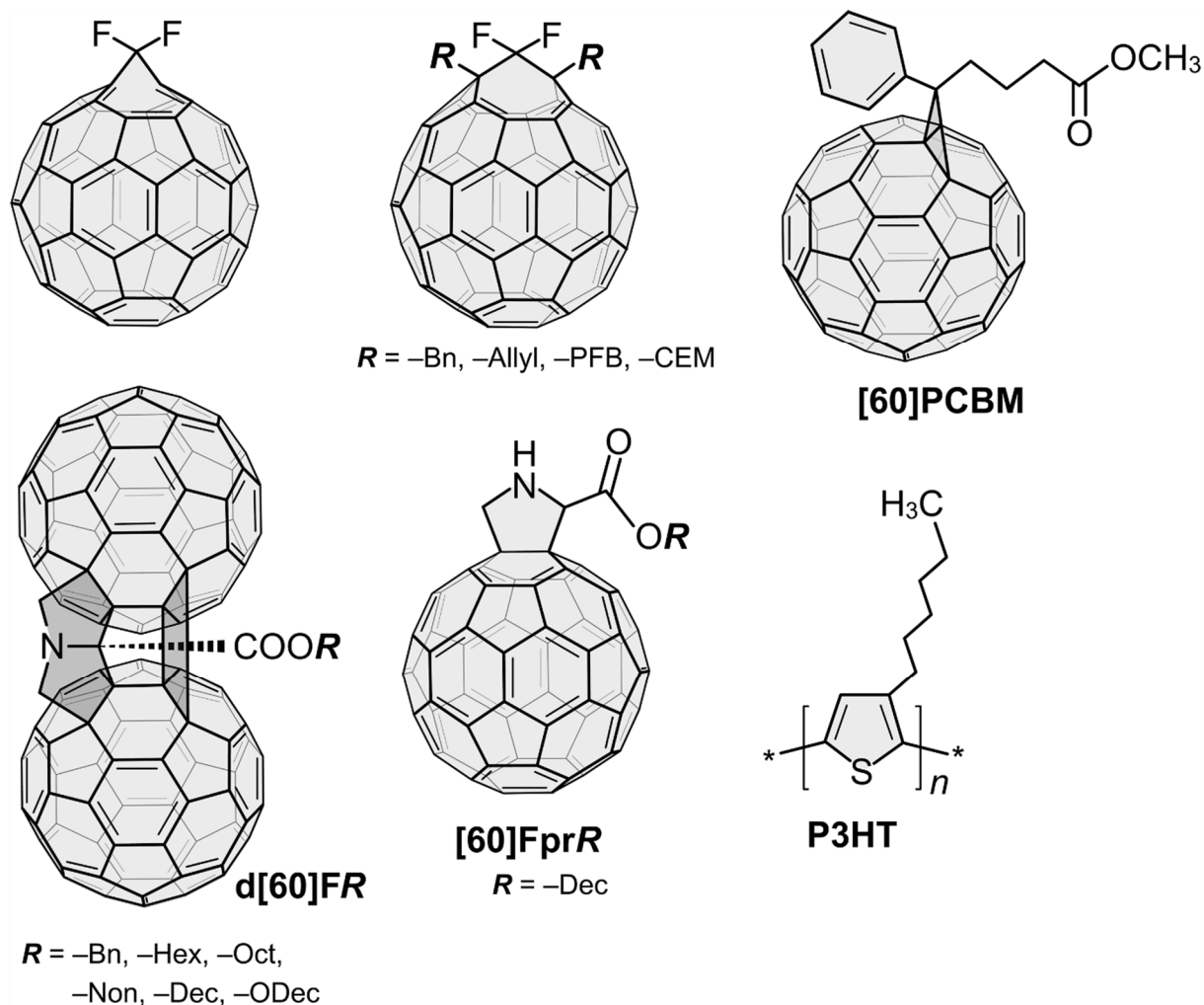


Рисунок 89. Молекулярные формулы исследованных в органических солнечных батареях производных фуллерена C_{60} и полимера P3HT.

В данной работе в качестве верхнего электрода использовали Ca (в редких случаях Yb, значения работы выхода электрона из Ca и Yb близки и составляют 2.87 и 2.60 эВ, соответственно), покрытый слоем Al, а в качестве анода выступал прозрачный слой ИТО. В качестве буферного электронблокирующего слоя между нижним электродом (ИТО) и фотоактивным слоем использовали тонкий слой (~30 нм) PEDOT:PSS (поли(3,4-этилендиокситиофен)/поли(стиролсульфонат)). Величина работы выхода для ИТО и PEDOT:PSS составляет 4.7 и 5.1 эВ, соответственно [135].

В первоначальных экспериментах была отработана методика конструирования СФЭ на основе детально изученной системы P3HT/[60]PCBM и достигнута близкая к литературной эффективность преобразования света 3–3.5 % [100]. При оптимизации протоколов конструирования СФЭ на основе впервые синтезированных в данной работе соединений, в качестве отправной точки мы использовали отработанный протокол для P3HT/[60]PCBM, поэтому все производные фуллерена C_{60} , представленные на Рис. 89,

были первоначально испытаны в одинаковых условиях, оптимизированных под хорошо изученную систему на основе PЗНТ/[60]PCBM.

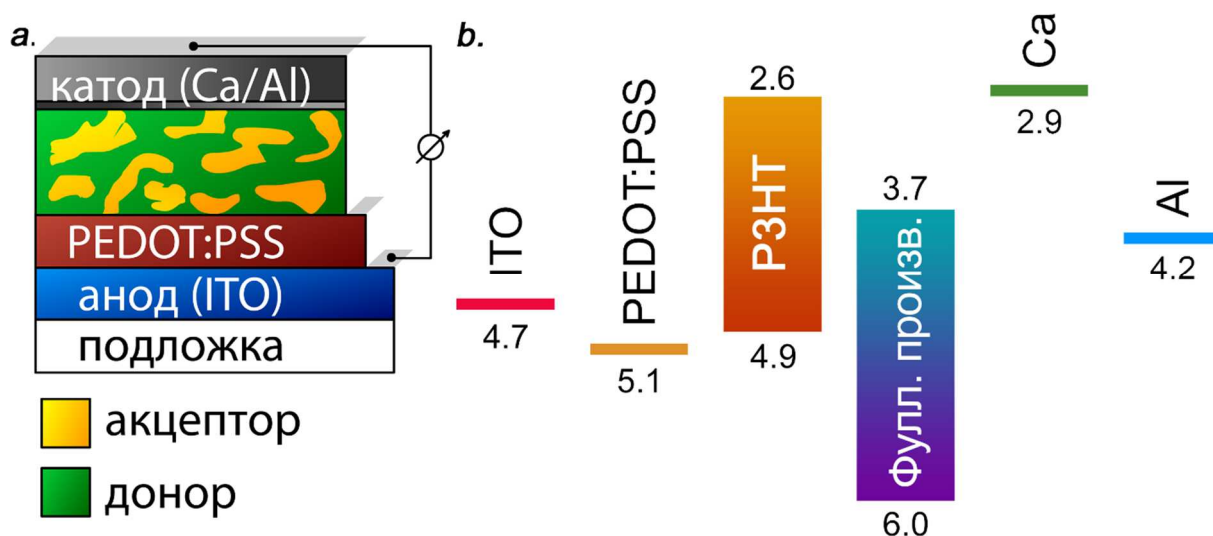


Рисунок 90. Структура (а) и энергетическая диаграмма (б) фотовольтаического устройства с объемным гетеропереходом.

На следующей стадии для каждого класса соединений независимо варьировали каждый из параметров, влияющих на эффективность работы солнечных батарей: соотношение донора и акцептора, общая концентрация раствора, скорость вращения подложки при нанесении, а также температура и время термической обработки фотоактивного слоя. В результате были оптимизированы протоколы конструирования СФЭ на основе каждого из синтезированных классов соединений.

Вольтамперные характеристики всех сконструированных СФЭ были измерены в стандартных условиях с использованием симулятора солнечного света со спектром AM1.5G с интенсивностью светового потока $100 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ в инертной атмосфере. Для достижения воспроизводимых характеристик с каждым производным фуллерена C_{60} было сконструировано не менее 16 устройств.

В данной работе использовали два коммерчески доступных образца *rr*-PЗНТ, немного отличающиеся заявленными характеристиками:

1. SA-*rr*-PЗНТ (*Sigma-Aldrich*, $M_w=54\text{--}75 \text{ кДа}$ и $M_w/M_n \leq 2.5$);
2. RM-*rr*-PЗНТ (*Rieke Metals Inc.*, *model no. 4002-EE*, $M_w=57 \text{ кДа}$ и $M_w/M_n=2.4$).

4.5.2. Солнечные батареи на основе PЗНТ и диалкилированных производных гомофуллерена $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$

Как показали данные электрохимических исследований (см. раздел 4.4.3.1), синтезированные соединения вида $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{R}_2$ могут выступать в качестве проводников с электронным типом проводимости в СФЭ. Взаимное расположение уровней НВМО и

ВЗМО донора и акцептора в системе РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)R_2$ приблизительно совпадает с РЗНТ/[60]PCBM, что позволяет рассчитывать на эффективное применение диалкилированных производных гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$ в СФЭ с объемным гетеропереходом. Для оценки потенциала новых соединений в органической фотовольтаике были сконструированы СФЭ на основе исходного гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$ и его диалкилированных производных $C_{60}(CF_2)R_2$ в сравнении с эталонным устройством на основе [60]PCBM. В качестве донора использовали SA-rr-РЗНТ. Полученные данные представлены на Рис. 91 (Табл. П.1 в приложении).

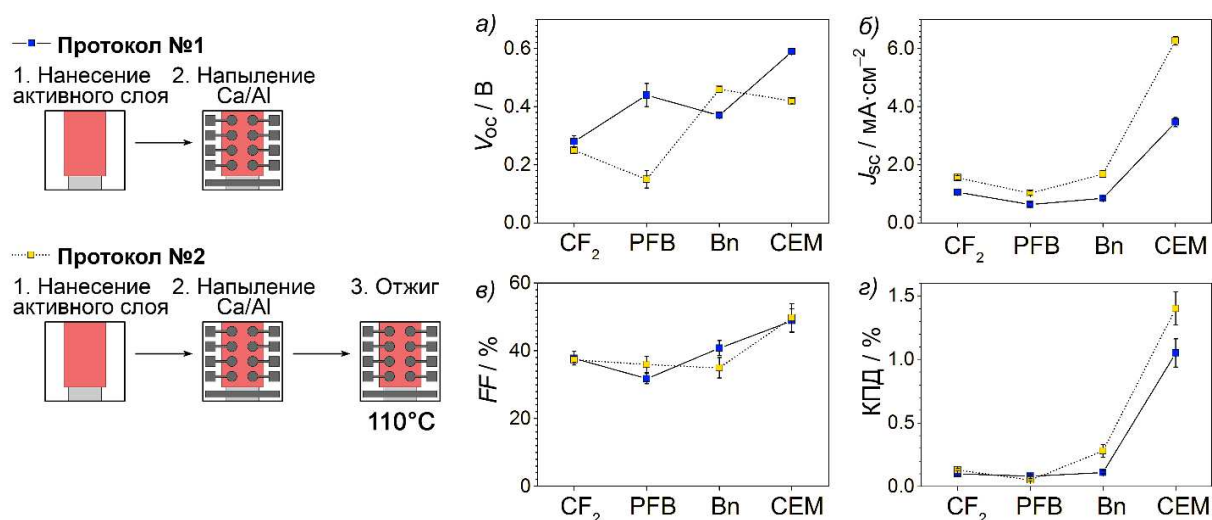


Рисунок 91. Два протокола изготовления и фотовольтаические характеристики СФЭ на основе РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)R_2$ (SA-rr-РЗНТ).

Известно, что соотношение донора и акцептора оказывает существенное влияние на морфологию, электронные и транспортные свойства фотоактивного слоя [129]. С одной стороны, содержание акцепторного компонента должно быть достаточно высоким, чтобы обеспечить эффективный транспорт электронов к соответствующему электроду за счет образования непрерывных каналов проводимости из акцепторного материала в фотоактивном слое. С другой стороны, избыточное содержание акцептора в фотоактивном слое приведет к образованию крупных кристаллических доменов, препятствующих эффективному разделению экситонов на свободные носители заряда и их транспорту к соответствующим электродам. Известно, что длина свободного пробега экситона в органических полупроводниках не превышает 30 нм [95]. В связи с этим, большинство сгенерированных в акцепторной фазе экситонов вынужденно рекомбинирует раньше, чем смогут добраться до границы раздела фаз, на которой происходит разделение зарядов.

Для поиска оптимальных условий конструирования СФЭ на основе системы РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)R_2$, в частности, определение оптимального соотношения донор/акцептор (Д/А), был выбран $C_{60}(CF_2)Bn_2$. Была изготовлена серия устройств, в которой варьировали

весовое соотношение РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)Bn_2$ в диапазоне от 1:0.6 до 1:1, при этом суммарная концентрация раствора составляла $20 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$. Измерения ВАХ изготовленных СФЭ показали, что оптимальным весовым соотношением Д/А для системы РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)R_2$ является соотношение 1:0.8 (Табл. II.1 в приложении).

Из данных, представленных на Рис. 91, можно увидеть, что эффективность СФЭ на основе РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)R_2$ с соотношением Д/А = 1:0.8 изменяется в диапазоне от ~0.1 до 1.1% в зависимости от наличия и природы алкильных аддендов. Наибольшее значение эффективности преобразования света ~1.1% зафиксировано для устройств на основе $C_{60}(CF_2)CEM_2$, в то время как СФЭ на основе $C_{60}(CF_2)Bn_2$ и $C_{60}(CF_2)PFB_2$, а также исходного гомофуллереа $C_{60}(CF_2)$ демонстрируют сравнительно низкие значения КПД около 0.1%. В случае СФЭ на основе пары РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)Allyl_2$ плотность тока короткого замыкания (J_{sc}) была практически равна нулю, что говорит о непригодности $C_{60}(CF_2)Allyl_2$ для применения в органической фотовольтаики.

Термическая обработка готовых СФЭ является эффективным способом увеличения производительности полимер/фуллереновых солнечных батарей за счет взаимного упорядочения донорной и акцепторной фаз и формирования доменной структуры в пленке, способствующей более эффективному разделению и транспорту свободных носителей заряда [139, 151–152]. Действительно, использование термической обработки готовых СФЭ на основе РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)R_2$ позволило значительно улучшить характеристики устройств. Было показано, что оптимальным протоколом термической является отжиг при 110°C в течение 5 мин. Использование данного протокола отжига позволило достичь эффективности ~1.4% для устройств на основе $C_{60}(CF_2)CEM_2$, что составляет 66% от значения КПД эталонного устройства на основе [60]PCBM, изготовленного в тех же условиях (Рис. 92 и Табл. II.1). В случае исходного $C_{60}(CF_2)$, $C_{60}(CF_2)Bn_2$ и $C_{60}(CF_2)PFB_2$ значения КПД устройства после термической обработки варьировались в диапазоне 0.1–0.3%. Дальнейшее увеличение температуры и/или продолжительности отжига приводило к ухудшению фотовольтаических характеристик устройств, что, вероятно, связано с неблагоприятными изменениями наноморфологии фотоактивного слоя. Деградацию синтезированных соединений можно исключить, так как диалкилированные производные $C_{60}(CF_2)R_2$ термически стабильны вплоть до 150°C (Рис. 80).

Кривые ВАХ устройств на основе РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)$ и РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)CEM_2$ до и после термической обработки представлены на Рис. 92, а. Все устройства, отожженные при 110°C в течение 5 мин, демонстрировали значительное увеличение J_{sc} , приводящее к росту КПД, что хорошо согласуется с данными измерения внешней квантовой эффективности

(ВКЭ). Спектры ВКЭ устройств на основе РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)$ и РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)CEM_2$ (Рис. 92, б) демонстрируют коррелированный рост максимальной квантовой эффективности и плотности тока короткого замыкания, что, вероятно, связано с упорядочением фазы РЗНТ в фотоактивном слое устройства. Наибольшее значение ВКЭ наблюдается для устройств на основе $C_{60}(CF_2)CEM_2$ (до 28% и после отжига 43% при $\lambda = 516$ нм), тогда как устройства на основе $C_{60}(CF_2)Bn_2$ и $C_{60}(CF_2)PFB_2$ демонстрируют самую низкую квантовую эффективность (ниже 5%).

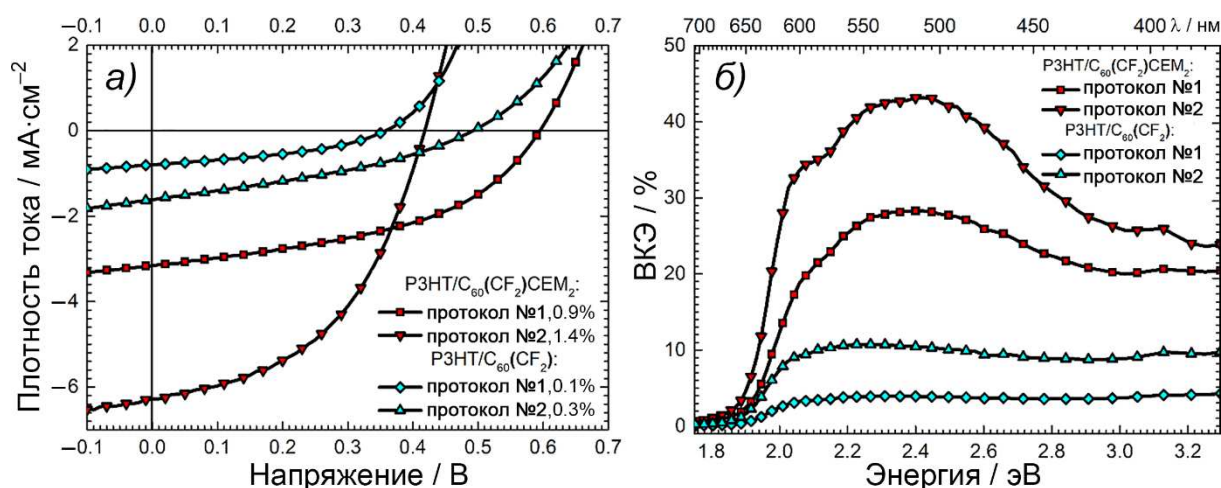


Рисунок 92. ВАХ (а) и спектры ВКЭ (б) солнечных фотоэлементов с объемным гетеропереходом на основе РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)$ и РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)CEM_2$.

На Рис. 93 представлены спектры тонких пленок композита РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)CEM_2$ (весовое соотношение 1:0.8) до и после отжига при 110 °C 5 мин. В видимом диапазоне спектра наблюдаются сильно перекрывающиеся полосы поглощения при 2.1, 2.2–2.3 и 2.4 эВ, относящиеся к РЗНТ, а также полосы $C_{60}(CF_2)CEM_2$, достигающие максимума при 3.6–3.8 эВ.

Стоит отметить смещение в длинноволновую область полос в спектрах поглощения тонких пленок и ВКЭ

композитов РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)R_2$ после термической обработки, что также свидетельствует об упорядочении цепей РЗНТ и его кристаллизации. Аналогичное поведение в спектрах поглощения пленок композитов наблюдалось для всех исследуемых соединений.

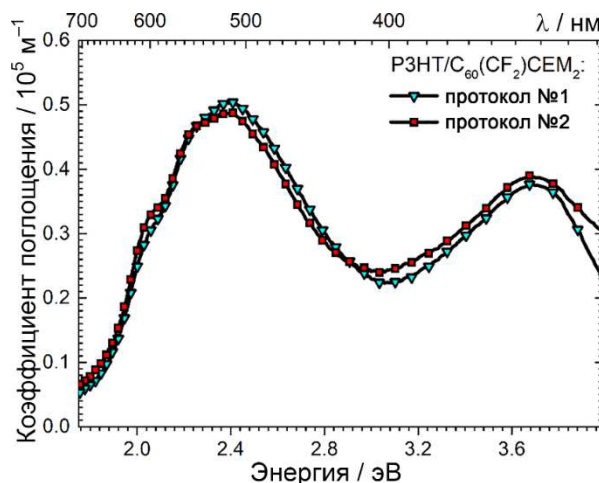


Рисунок 93. Спектры поглощения тонких пленок РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)CEM_2$ (весовое соотношение 1:0.8) до и после отжига при 110 °C в течение 5 мин.

Морфология пленок РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)$ и РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)R_2$ была исследована методом атомной силовой микроскопии (Рис. 94).

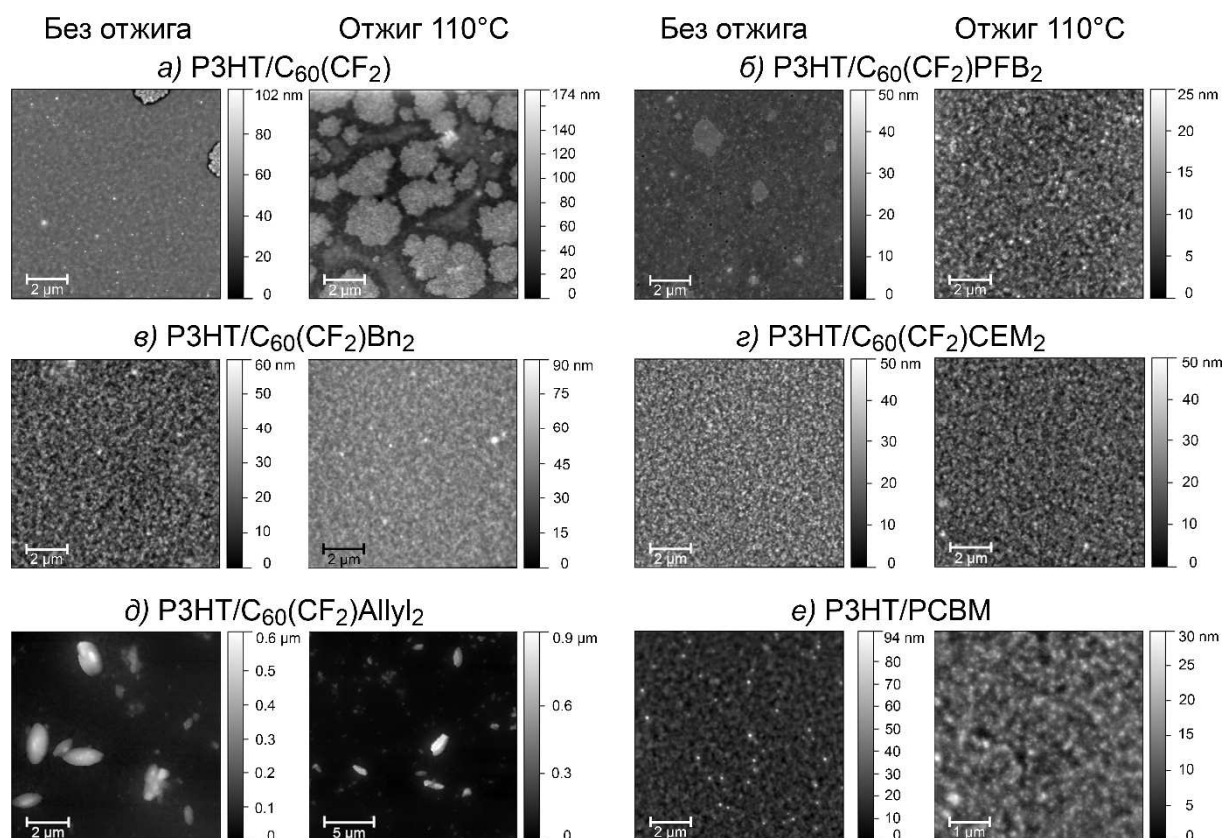


Рисунок 94. Микрофотографии поверхности (АСМ) фотоактивного слоя РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)$ (а), РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)R_2$ (б–д) и РЗНТ/PCBM (е) (весовое соотношение 1.25:1) до и после отжига при 110 °C в течение 5 мин.

Пленка композита РЗНТ с $C_{60}(CF_2)$ имеет довольно неоднородную морфологию. Характерный размер доменов ($h_{\max}$) достигает 120–130 нм, а шероховатость поверхности (R_q) 10 нм, что в первую очередь связано с довольно низкой растворимостью гомофуллере́на $C_{60}(CF_2)$ ($\sim 15 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$). При термической обработке композита РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)$ наблюдается выраженная фазовая сегрегация с образованием фуллереновых кластеров размером 1–4 мкм, что свидетельствует о плохой смешиваемости $C_{60}(CF_2)$ с фазой РЗНТ. Фазовая сегрегация дополнительно увеличивает значения $h_{\max}$ и R_q до 140–150 и 24 нм соответственно, что, вероятно, является причиной низкой эффективности СФЭ на основе $C_{60}(CF_2)$. Аналогичное поведение демонстрируют пленки композита РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)Allyl_2$, где на поверхности пленки до и после термической обработки присутствуют крупные кластеры $C_{60}(CF_2)Allyl_2$ высотой вплоть до 0.6 и 0.9 мкм, соответственно, и шириной 1–2 мкм. R_q пленки до и после термической обработки составляет 79 и 73 нм, соответственно. Очевидно, что низкая растворимость $C_{60}(CF_2)Allyl_2$ ($\sim 12 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$) является основной причиной сегрегации акцепторной фазы в смеси с РЗНТ и

образования кластеров микрометрового размера, явно превышающих длину диффузии экситонов (10–30 нм) [95], что в свою очередь препятствует эффективной генерации экситонов и их разделению на свободные носители заряда. Вероятно, образование больших кластеров $C_{60}(CF_2)Allyl_2$ является основной причиной того, что устройства на основе $C_{60}(CF_2)Allyl_2$ демонстрировали плотность тока, близкую к нулю. В пленках композитов РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)Bn_2$, РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)PFB_2$ и РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)CEM_2$ средний размер доменов (h_{avg}) составляет 13–22 нм и шероховатость поверхности 3–7 нм. Термическая обработка пленок этих композитов приводит к небольшому сглаживанию и дополнительному уменьшению h_{avg} и R_q до 9–17 и 3–6 нм, соответственно, что довольно близко к параметрам эталонной пленки композита РЗНТ/[60]PCBM (значения h_{avg} и R_q 11 и 3 нм, соответственно). Улучшенная морфология в случае композитов РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)Bn_2$, РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)PFB_2$ и РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)CEM_2$ в сравнении с РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)$ и РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)Allyl_2$ может быть объяснена их лучшей растворимостью, что, вероятно, приводит к упорядочению цепей полимера, разделению фаз и увеличению степени кристалличности фазы РЗНТ. Однако, несмотря на более или менее сопоставимую морфологию поверхности эти композиты демонстрируют сильно отличающиеся фотоэлектрические характеристики.

Таким образом, природа алкильных заместителей $C_{60}(CF_2)R_2$ оказывает значительное влияние на фотовольтаические характеристики СФЭ. Обнаружено, что алкилирование гомофуллерена $C_{60}(CF_2)$ приводит к увеличению значения V_{oc} на 0.1–0.3 В, что связано с повышением энергии уровня НВМО синтезированных соединений на 0.2 эВ относительно исходного $C_{60}(CF_2)$. Максимальное значение КПД 1.4% было достигнуто в случае $C_{60}(CF_2)CEM_2$. Величины J_{sc} и FF составили $6.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ и 50%, соответственно, сопоставимые с эталонным устройством на основе PCBM, сконструированным в тех же условиях (при тех же условиях термической обработки). Можно ожидать, что дальнейшее увеличение эффективности солнечных батарей на основе $C_{60}(CF_2)R_2$ может быть реализовано варьированием алкильных заместителей.

4.5.3. Солнечные батареи на основе РЗНТ и высокорастворимых двусферных производных фуллерена C_{60}

Следующим этапом работы стало исследование фотовольтаической активности двусферных производных фуллеренов C_{60} . Синтезированные соединения d[60]FR содержат две близко расположенные фуллереновые сферы, в связи с чем можно ожидать большую подвижность носителей заряда. Измеренные методом ТОПЗ величины подвижностей электронов в пленках d[60]FDec и [60]PCBM соизмеримы и составляют $(1.3 \pm 0.4) \times 10^{-3}$

$\text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ и $(1.4 \pm 0.5) \times 10^{-3} \text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$, соответственно. Методом ЦВА было показано, что восстановление соединений d[60]FR протекает обратимо (см. *раздел 4.4.3.2*), что позволяет их использовать в качестве акцепторной компоненты в СФЭ с объемным гетеропереходом. Улучшение морфологии объемного гетероперехода ожидается в связи с наличием в молекуле d[60]FR алкильного заместителя в сложноэфирной группе, способствующего лучшему диспергированию акцептора в полимерной матрице донора. Таким образом, использование синтезированных двусферных производных d[60]FR в качестве акцепторной компоненты в СФЭ с объемным гетеропереходом позволяет рассчитывать на создание солнечных батарей с улучшенной морфологией и транспортными характеристиками.

Для оценки перспектив применения синтезированных двусферных соединений в органической фотовольтаике были сконструированы лабораторные устройства с объемным гетеропереходом на основе *n*-децилового эфира двусферного производного C₆₀ (d[60]FDec), выбранного в качестве отправной точки (для сравнения также использовали моносферный аналог – *n*-дециловый эфир фуллеропролина [60]FprDec), а донором выступал *rr*-PЗНТ. В качестве устройства сравнения использовали ячейку такой же конструкции как PЗНТ/[60]PCBM.

В первых сериях экспериментов в качестве донора использовали SA-*rr*-PЗНТ. Для определения оптимального содержания донора и акцептора в фотоактивном слое PЗНТ/d[60]FDec была сконструирована серия устройств с объемным гетеропереходом, в которой варьировали соотношение Д/А в диапазоне от 5:1 до 1:1, при этом суммарная концентрация раствора составляла $20 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$. Было показано, что наилучшие характеристики работы СФЭ наблюдаются при соотношении Д/А 2.5:1, при этом уменьшение или увеличение содержания d[60]FDec в фотоактивном слое приводит к значительному уменьшению J_{sc} и FF , что, вероятно, вызвано несбалансированностью подвижностей электронов и дырок в пленке или возможной сегрегацией d[60]FDec, ухудшающей морфологию объемного гетероперехода и препятствующей эффективному разделению зарядов. Устройства на основе *n*-децилового эфира фуллеропролина [60]FprDec, сконструированные согласно протоколу для PЗНТ/[60]PCBM, демонстрировали низкую эффективность преобразования света около 0.35%, что говорит о принципиальном эффекте второй фуллереновой сферы на фотовольтаическую активность акцепторов в СФЭ.

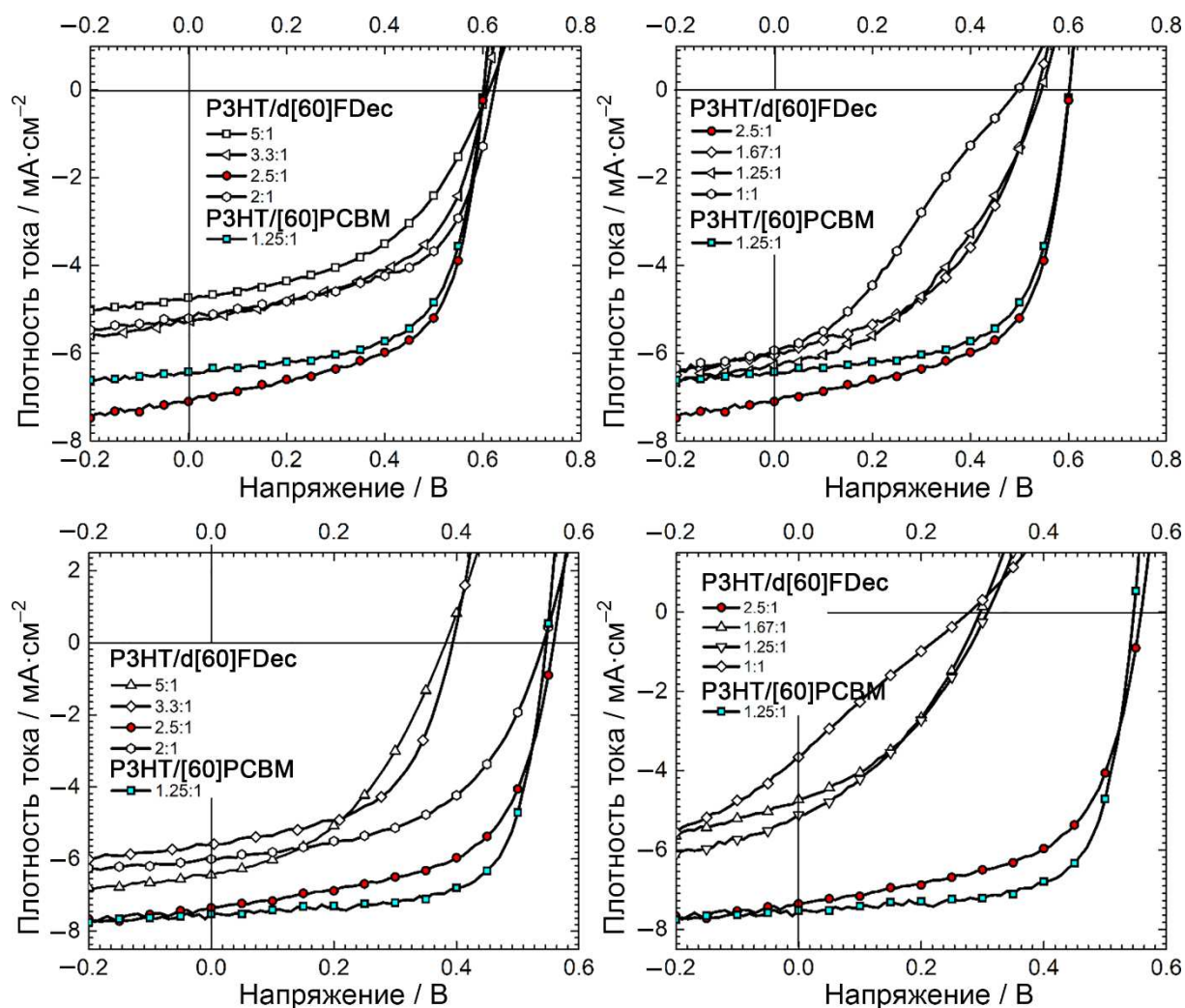


Рисунок 95. ВАХ СФЭ на основе RM-rr-P3HT/d[60]FDec с различным соотношением Д/А до отжига (а-б) и после применения протокола отжига №1 (в-г) (в сравнении с системой на основе P3HT/[60]PCBM).

На Рис. 95, а-б показаны кривые ВАХ сконструированных СФЭ на основе RM-rr-P3HT/d[60]FDec с различным соотношением Д/А до (а-б) и после (в-г) отжига с различным весовым соотношением Д/А, характеристики которых представлены в Табл. П.3. СФЭ на основе d[60]FDec, изготовленные с использованием другого образца полимера RM-rr-P3HT, демонстрируют в целом лучшую эффективность и аналогичную динамику изменения фотовольтаических параметров с изменением соотношения Д/А. В связи с более высокими значениями плотности тока короткого замыкания ($6\text{--}6.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), КПД устройств в полтора раза больше, чем в первой серии экспериментов (Рис. 96, Табл. П.2 и Табл. П.3 в приложении). Кривые ВАХ сконструированных фотовольтаических ячеек на основе SA-rr-P3HT/d[60]FDec представлены на Рис. П.1, а.

Устройства на основе [60]PCBM и *n*-децилового эфира фуллеропролина [60]FprDec демонстрируют эффективность 1.23 и 0.52%, что также больше, чем в случае использования

SA-rr-P3HT (1.14 и 0.35%, соответственно). В связи с этим, дальнейшую оптимизацию проводили с использованием RM-rr-P3HT.

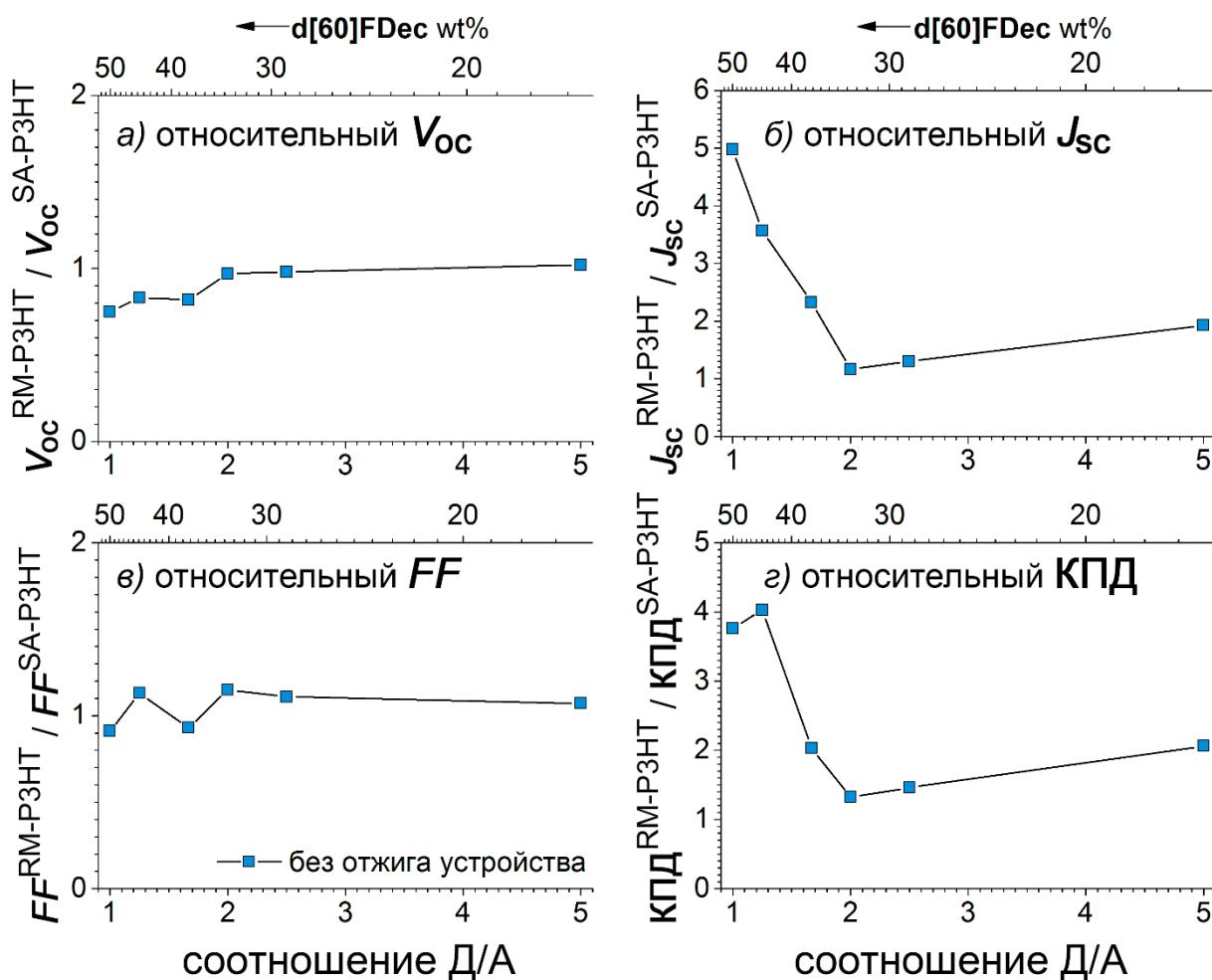


Рисунок 96. Относительное изменение фотовольтаических характеристик неотожженных СФЭ на основе RM-rr-P3HT/d[60]FDec и SA-rr-P3HT/d[60]FDec.

Влияние толщины фотоактивного слоя на характеристики СФЭ было исследовано в диапазоне от 70 до 200 нм при фиксированном соотношении Д/А = 2.5:1. Для создания пленок разной толщины варьировали общую концентрацию раствора (20–30 мг·мл⁻¹) и скорость вращения подложки при нанесении раствора композита в диапазоне 600–1000 об·мин⁻¹. Наибольшее значение КПД (~2–2.2%) было достигнуто при толщине фотоактивного слоя ~120 нм, аналогичной толщине активного слоя устройств сравнения на основе [60]PCBM [139]. СФЭ с более тонким или более толстым фотоактивным слоем демонстрировали падение КПД из-за более низких значений J_{sc} и FF , что, вероятно, связано с менее эффективной генерацией фототока и увеличением скорости рекомбинации зарядов в результате ухудшения морфологии (Рис. 97).

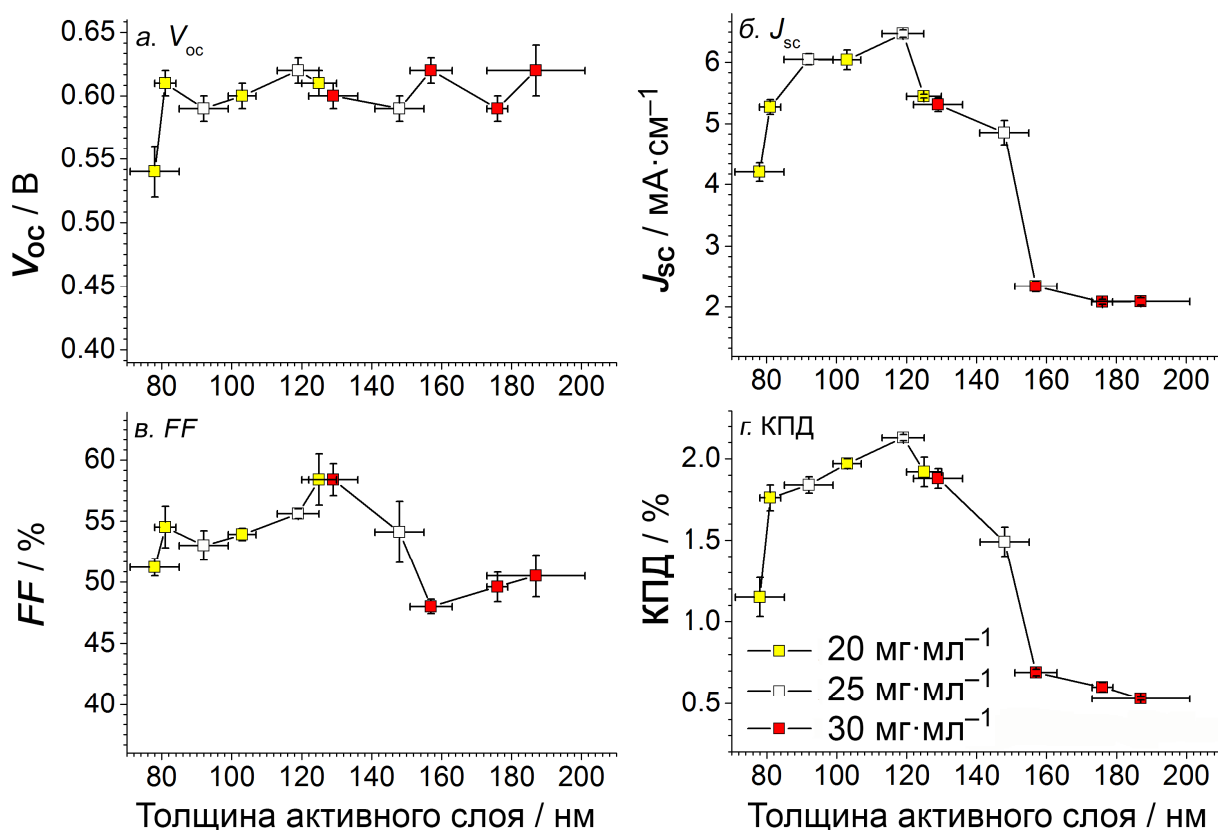


Рисунок 97. Зависимость фотовольтаических характеристик устройств на основе РЗНТ/d[60]FDec от толщины фотоактивного слоя.

Известно, что термический отжиг тонких пленок композитов РЗНТ с производными фуллеренов приводит к оптимизации морфологии объемного гетероперехода и улучшению характеристик устройств на их основе [152–154]. В связи с этим, особое внимание в данной работе было уделено влиянию термической обработки на фотовольтаические характеристики устройств с d[60]FDec. При конструировании СФЭ на основе пары РЗНТ/d[60]FDec использовали два принципиально разных протока конструирования устройств:

1. Конструирование СФЭ с последующим отжигом готового модельного устройства.
2. Конструирование СФЭ с предварительной термической обработкой фотоактивного слоя до напыления электродов.

Кроме того, в данной работе были предприняты попытки комбинации двух протоколов термической обработки.

Синтезированные двусферные производные фуллерена C_{60} , согласно данным термогравиметрии, проявляют термическую стабильность вплоть до 150 °С. Поэтому, в первых экспериментах (донор – SA-rr-РЗНТ) для повышения производительности устройств было решено использовать температурный отжиг в условиях, близких к применяемым для СФЭ на основе РЗНТ/[60]PCBM, т.е. отжиг готового устройства при

140°C в течение 5 мин (протокол отжига №1). В случае устройств на основе PЗНТ/d[60]FDec с весовым соотношением Д/А от 2.5:1 до 1:1.25 и устройства сравнения на основе PЗНТ/[60]PCBM температурную обработку использовали дважды. Полученные данные приведены в *Табл. П.2* в приложении. На *Рис. П.1, б* показаны ВАХ ячеек, отожженных при 140°C в течение 5 мин.

В случае устройства сравнения на основе PЗНТ/[60]PCBM значение J_{sc} после отжига увеличилось на 117%, т.е. с 2.9 до 6.3 мА см⁻², в то время как значения V_{oc} и FF изменились незначительно. В результате значение КПД увеличилось с 1.3% до 2.1%. В случае солнечных элементов на основе PЗНТ/d[60]FDec (весовое соотношение Д/А = 2.5:1) значение увеличилось на 47% , т.е. с 4.4 до 6.5 мА см⁻², однако значения V_{oc} снизились с 0.63 до 0.38 В, а FF – с 54% до 44%, и в результате этого эффективность снизилась с 1.5% до 1.1% (*Табл. П.2*). Таким образом, было показано, что данный протокол отжига, применяемый для СФЭ на основе PЗНТ/[60]PCBM, не является оптимальным для устройств на основе PЗНТ/d[60]FDec. Кроме того, показано, что увеличение продолжительности отжига фотовольтаических устройств при 140 °С в два раза приводит к дальнейшему уменьшению значений V_{oc} и FF , и незначительному увеличению J_{sc} .

Термическая обработка готовых устройств на основе SA-rr-PЗНТ/d[60]FDec (Д/А = 2.5:1 и 2:1) при более низкой температуре (110 °С в течение 5 мин) позволила увеличить J_{sc} на 22–43%, а FF на ~5%, что свидетельствует о лучшем упорядочении фазы PЗНТ при данной температуре. При этом V_{oc} уменьшилось на 21–25% (*Табл. П.2*). В результате удалось достичь эффективностей преобразования света 1.6–1.7%. Такое поведение V_{oc} при отжиге готового устройства может быть связано с ухудшением морфологии на границе фотоактивного слоя с верхним металлическим электродом. Чтобы нивелировать этот эффект были сконструированы и измерены СФЭ на основе RM-rr-PЗНТ/d[60]FBDec с предварительно отожженным (до напыления электродов) фотоактивным слоем при 110 °С в течение 5 мин (протокол отжига №2). Было показано, что термическая обработка фотоактивного слоя до напыления электродов не приводит к серьезному уменьшению значения V_{oc} , что подтверждает предположение о влиянии материала верхнего электрода на процесс отжига фотоактивного слоя. В результате этого удалось достичь значения эффективности ~2.6% – за счет еще большего прироста (~20%) в плотности тока короткого замыкания (*Рис. 98*). Стоит отметить, что комбинация двух протоколов термической обработки приводила к ухудшению эффективности устройств, за счет снижения значения V_{oc} .

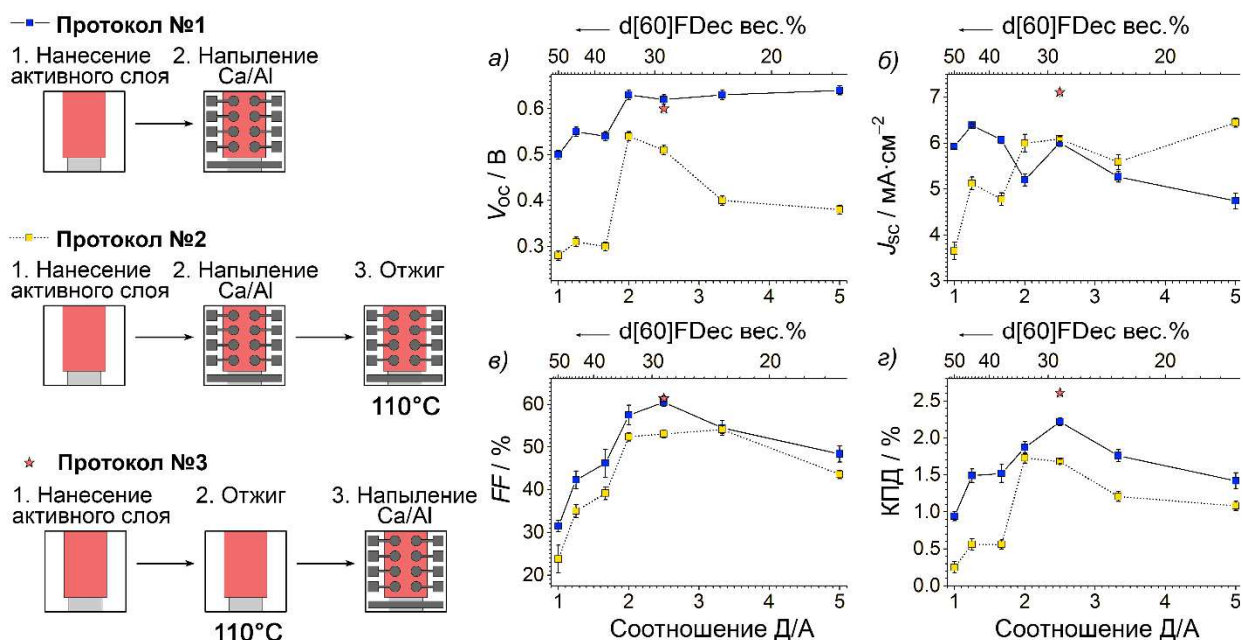


Рисунок 98. Фотовольтаические характеристики СФЭ на основе RM-rr-P3HT/d[60]FDec.

Влияние соотношения Д/А, толщины фотоактивного слоя и термической обработки на эффективность СФЭ на основе d[60]FDec может быть связано не только с изменениями в морфологии объемного гетероперехода и его транспортных характеристик, но и с изменением оптического поглощения объемного гетероперехода. На Рис. 99 представлены спектры поглощения тонких пленок P3HT/d[60]FDec и P3HT/[60]PCBM, из которых видно, что в диапазоне 2.0–2.8 эВ оптическая плотность пленки P3HT/d[60]FDec выше, чем пленки P3HT/[60]PCBM того же весового соотношения (Д/А = 1.25:1). Увеличение соотношения P3HT/d[60]FDec в пленке до 2.5:1 приводит к еще большему увеличению коэффициента экстинкции. Соответственно, в области поглощения фуллереновых производных (3.0–4.0 эВ) наблюдается обратная тенденция. Отметим, что вид спектра поглощения в пленке в области 3.0–4.0 эВ хорошо согласуется со спектрами поглощения в растворе чистых соединений: явно выраженная полоса при 312 нм в случае [60]PCBM и широкая полоса при 324 нм в случае d[60]FDec (Рис. 86). Кроме того, наблюдается смещение спектра пленки P3HT/d[60]FDec (Д/А = 2.5:1) в длинноволновую область по сравнению со спектром пленки P3HT/d[60]FDec (Д/А = 1.25:1), свидетельствующее о более высокой кристалличности фазы P3HT в первом случае, что является преимуществом синтезированных соединений для их применения в органической фотовольтаике.

Для оценки степени кристалличности полимера в фотоактивном слое были зарегистрированы спектры комбинационного рассеяния (КР) кристаллического и аморфного РЗНТ, а также спектры КР смесей РЗНТ/d[60]FDec и РЗНТ/[60]PCBM при динамическом нагреве (Рис. 100). Анализ полученных данных указывает на то, что РЗНТ в сочетании с двусферным производным d[60]FDec кристаллизуется лучше (упорядочение РЗНТ составляет 70%), чем в сочетании с [60]PCBM (упорядочение РЗНТ в два раза меньше). Однако при отжиге до 100–110 °С дальнейшее молекулярное упорядочение РЗНТ происходит незначительно (увеличивается на 20%, в то время как в случае РЗНТ/[60]PCBM увеличивается на 45%), что говорит о лучшей его структуризации с двусферными производными в сравнении с [60]PCBM, при этом дальнейшее увеличение объема кристаллической фазы РЗНТ происходит при температуре 100–110 °С.

Таким образом, использование двусферных производных фуллерена C₆₀ в качестве акцепторной компоненты в СФЭ приводит к улучшению морфологии и транспортных свойств его композита с РЗНТ. Это подтверждают также данные ВКЭ, т.е. эффективности преобразования энергии падающего фотона в пару зарядов (электрон-дырка) на электродах фотоэлемента (Рис. 101). Из полученных данных видно, что максимум кривой ВКЭ неотожженных устройств на основе РЗНТ/d[60]FDec на 15% выше максимума ВКЭ

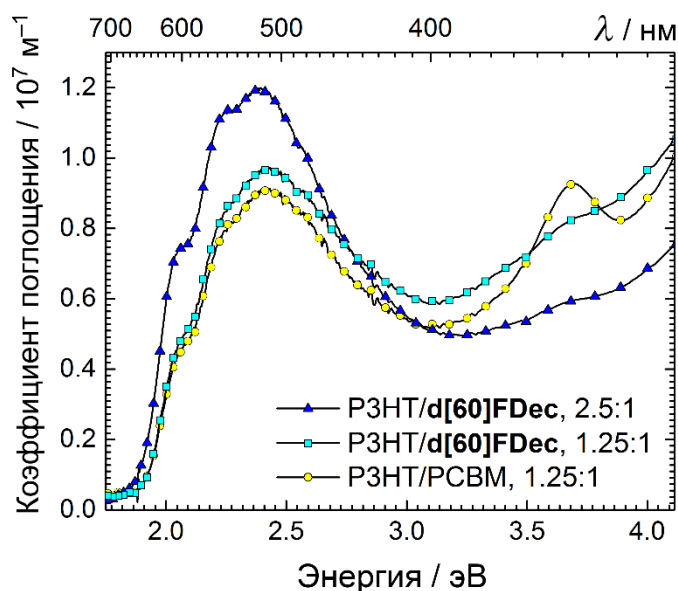


Рисунок 99. Спектры поглощения тонких пленок РЗНТ/d[60]FDec и РЗНТ/[60]PCBM.

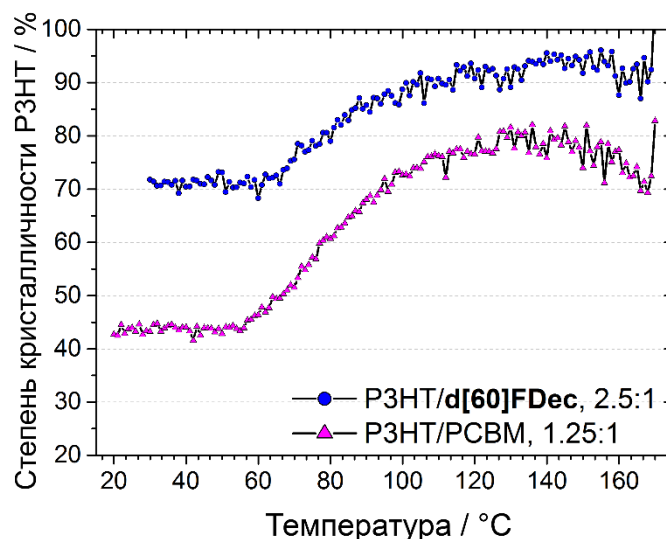


Рисунок 100. Молекулярное упорядочение РЗНТ в пленках РЗНТ/d[60]FDec и РЗНТ/[60]PCBM.

устройства сравнения РЗНТ/PCBM. Однако после отжига оба устройства демонстрируют соизмеримые значения ВКЭ, что хорошо согласуется с наблюдаемым увеличением J_{sc} .

Морфология фотоактивного слоя СФЭ на основе РЗНТ/d[60]FDec была исследована методами оптической и атомно-силовой микроскопии. На оптических микрофотографиях как до, так и после термической обработки не было обнаружено явно выраженных неоднородностей, связанных с сегрегированием двусферных производных фуллерена C_{60} . Анализ методом АСМ композитов РЗНТ/d[60]FDec до термической

обработки показал более выраженное разделение фаз по сравнению с композитами РЗНТ/[60]PCBM. Шероховатость (R_q) и максимальный размер домена (h_{max}) в случае РЗНТ/d[60]FDec составляли 7 и 36 нм, а в случае РЗНТ/[60]PCBM 1 и 8 нм, соответственно. Термическая обработка СФЭ на основе РЗНТ/d[60]FDec при 110 °С в течение 5 мин приводила к частичному уменьшению R_q и h_{max} до 6 и 28 нм, соответственно, не вызывая дополнительной фазовой сегрегации.

В результате был разработан оптимальный протокол конструирования СФЭ на основе двусферных производных фуллерена C_{60} . На основе d[60]FDec сконструированы фотовольтаические устройства с КПД до 2.6%, что сопоставимо с эталонным устройством на основе [60]PCBM. Показано, что для эффективной работы СФЭ с двусферными производными необходимо вдвое меньшее количество акцептора, что позволяет создавать тонкопленочные устройства с увеличенной оптической плотностью. Показано, что наличие двусферных производных в фотоактивном слое приводит к лучшему упорядочению РЗНТ, что позволяет создавать устройства с улучшенной морфологией и транспортными свойствами. Дальнейшее улучшение производительности СФЭ на основе двусферных производных фуллеренов возможно за счет варьирования алкильного заместителя в сложноэфирной группе или фуллеренового каркаса, а также за счет использования более узкозонного донорного полимера, позволяющего достигать больших плотностей тока.

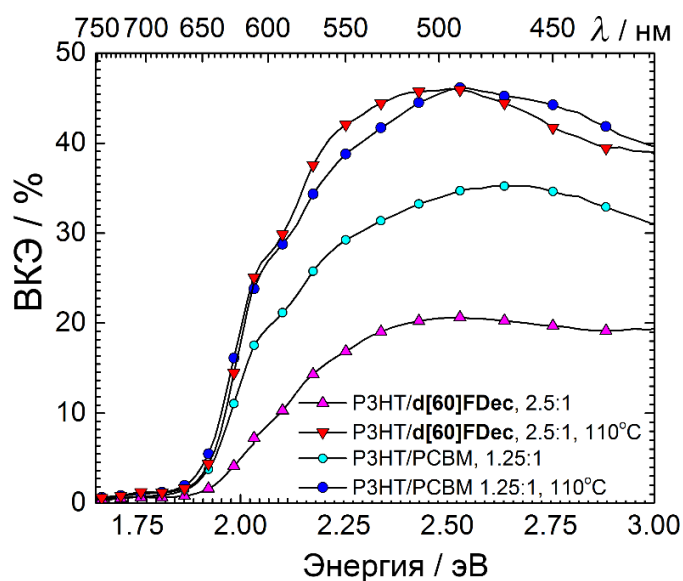


Рисунок 101. ВКЭ СФЭ на основе РЗНТ/d[60]FDec и РЗНТ/[60]PCBM до и после отжига при 110 °С в течение 5 мин.

4.5.4. Влияние алкильного заместителя в двусферных производных фуллеренов на фотовольтаические характеристики и морфологию солнечных батарей на их основе

Финальным этапом работы стало определение зависимости фотовольтаических характеристик СФЭ от природы алкильного заместителя в двусферных производных фуллерена C_{60} , используемых для формирования фотоактивного слоя. Для этого, используя оптимизированный протокол конструирования СФЭ, были изготовлены фотовольтаические устройства на основе синтезированных двусферных производных фуллерена C_{60} с различными заместителями в сложноэфирной группе. Зарегистрированные кривые ВАХ и ВКЭ показаны на *Рис. 102*, фотовольтаические параметры представлены в *Табл. 27*.

Таблица 27. Характеристики СФЭ на основе P3HT/d[60]FR: напряжение холостого хода (V_{oc}), плотность тока короткого замыкания (J_{sc}), фактор заполнения (FF) и рассчитанное значение КПД.

Акцептор	V_{oc} / В	J_{sc} / $mA \cdot cm^{-2}$	FF / %	КПД / %
d[60]FBn	600 (593±4)	5.87 (5.71 ± 0.09) [5.73]	59.2 (57.2±1.1)	2.07 (1.94±0.08)
d[60]FHex	601 (599±2)	6.62 (6.42 ± 0.15) [6.56]	63.5 (60.7±2.4)	2.53 (2.33±0.14)
d[60]FOct	623 (613±8)	5.4 (4.95 ± 0.07) [4.91]	53.8 (52.9±0.5)	1.67 (1.61±0.04)
d[60]FNon	603 (599±4)	8.24 (8.01 ± 0.17) [8.25]	62.2 (60.4±1.0)	3.01 (2.89±0.07)
d[60]FDec	603 (600±3)	7.56 (7.45 ± 0.10) [7.28]	61.1 (59.9±0.8)	2.77 (2.68±0.06)
d[60]FODec	579 (568±7)	3.50 (3.72 ± 0.17) [3.67]	52.8 (51.5±1.3)	1.17 (1.09±0.06)

AM 1.5G, 100 мВт·см⁻², 25 °C; для конструирования СФЭ (2.5:1 w/w)/Ca/Al) использовали RM-rr-P3HT.

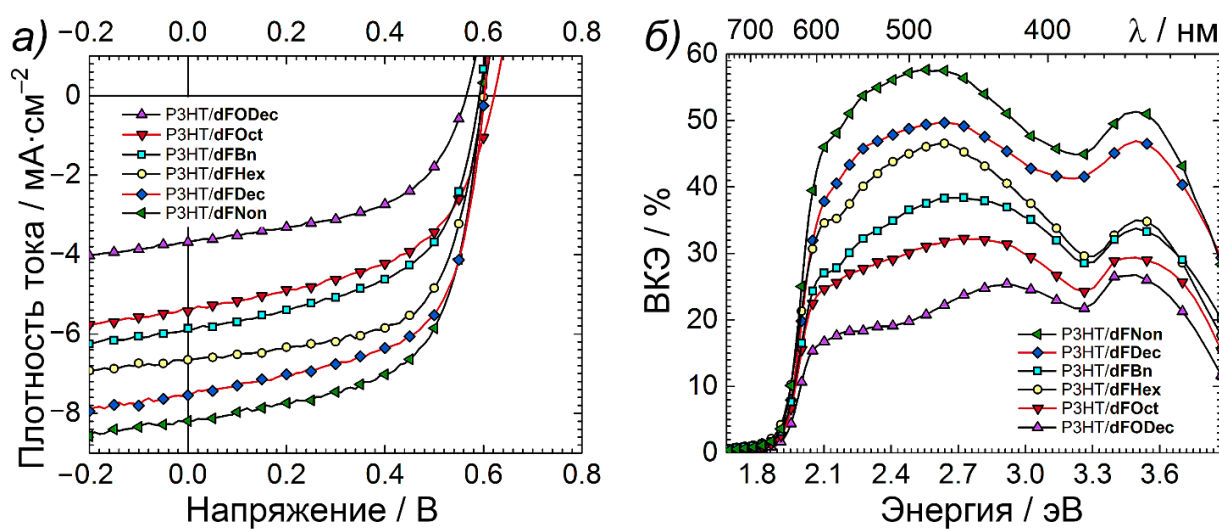


Рисунок 102. ВАХ (а) и ВКЭ (б) СФЭ на основе P3HT/d[60]FR, сконструированных по оптимизированному протоколу.

Как было установлено при исследовании двусферных производных методом ЦВА, природа алкильного заместителя практически не оказывает влияния на уровень НВМО. В связи с этим можно ожидать, что величины V_{oc} СФЭ будут мало отличаться для этой серии соединений. Однако, алкильная группа оказывает большое влияние на растворимость соединения, что может привести к значительным различиям в морфологии объемного гетероперехода, его транспортных характеристиках и J_{sc} .

На Рис. 103 представлены графики, иллюстрирующие корреляции величин тока короткого замыкания, напряжения холостого хода, фактора заполнения и эффективности преобразования света от растворимости синтезированных соединений. Из полученных данных видно, что значения V_{oc} практически не изменяются в диапазоне растворимостей от 10 до 40 мг мл⁻¹ (0.60 В), а при дальнейшем увеличении растворимости снижается до 0.57 В. При этом наблюдается быстрый рост J_{sc} с увеличением растворимости с 10 до 40 мг мл⁻¹, а затем происходит резкое снижение в случае *n*-октадецилового бисфероидола.

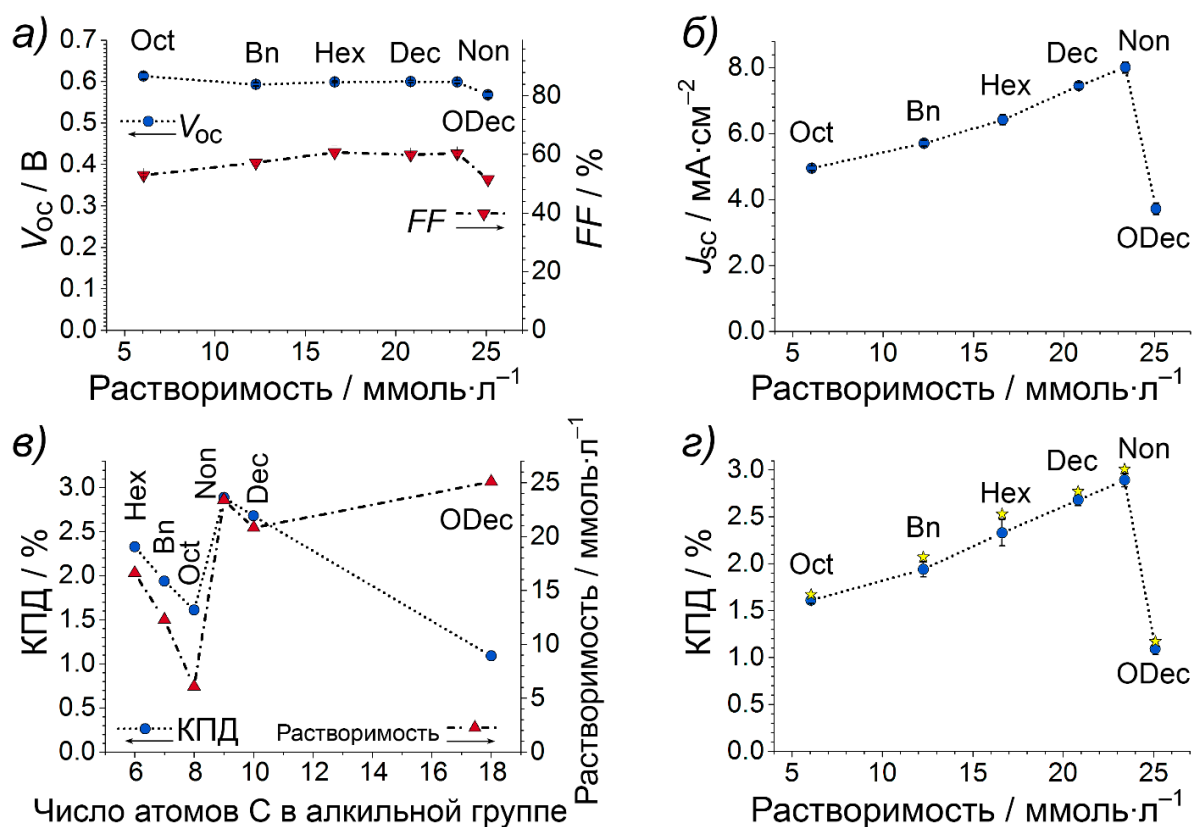


Рисунок 103. Зависимости параметров СФЭ от растворимости двусферных производных фуллеренов C₆₀: напряжение холостого хода (а), ток короткого замыкания (б), фактор заполнения (в) и эффективность преобразования света (г).

Фактор заполнения повышается с ростом растворимости от 10 до 25 мг мл⁻¹, достигает максимальной величины (~60%) между 25 и 40 мг мл⁻¹ и затем снижается до ~50% в случае *n*-октадецилового двусферного производного (растворимость 45 мг мл⁻¹). Из полученных

данных видно, что эффективность преобразования солнечного света в зависимости от растворимости синтезированных двусферных производных хорошо коррелирует с J_{sc} .

Наилучшие показатели достигнуты для *n*-нонилового бисфероида d[60]FNon (КПД 3.0%), что превышает характеристики *n*-децилового бисфероида d[60]FDec (2.6%). Наименьшие значения эффективности наблюдаются для *n*-октильного и *n*-октадецилового бисфероидов (КПД 1.6 и 1.1%, соответственно).

В случае *n*-октадецилового бисфероиды такое поведение, вероятно, связано с экранированием фуллереновых каркасов протяженной эфирной группой, что, вероятно, снижает эффективность разделения экситонов и подвижность электронов в фазе акцептора. Аналогичные выводы были сделаны ранее для эфиров фенил- C_{71} -масляной кислоты (PC₇₀BR, $R = n-C_mH_{2m+1}$, $m = 1-9$), в случае которых *n*-гептиловый эфир демонстрировал максимальное значение КПД, несмотря на его сопоставимую растворимость с *n*-нониловым эфиром [143]. В случае же *n*-октильного бисфероиды такое поведение можно объяснить низкой растворимостью, что приводит к неоптимальному соотношению между донором и акцептором в объемном гетеропереходе.

Последовательное (R_s) и шунтирующее (R_{sh}) сопротивления наилучших СФЭ оценивали путем расчета обратных наклонов кривой $J-V$ в точках $J = 0$ и $V = 0$, соответственно. R_s объясняется омическими потерями в СФЭ, тогда как R_{sh} отражает степень протекания тока через объемный гетеропереход, что говорит об общем качестве пленки фотоактивного слоя. Высокое значение R_s приводит к уменьшению J_{sc} и FF , тогда как низкое значение R_{sh} – к уменьшению V_{oc} и FF . Устройство сравнения на основе [60]PCBM с наибольшим значением J_{sc} и FF (9.0 мА·см² и 66%, соответственно) демонстрирует самое низкое значение R_s и наибольшее значение R_{sh} (7 и 980 Ом·см², соответственно), что хорошо согласуется с литературными данными.

СФЭ на основе P3HT/d[60]FR можно разделить на две группы с сильно отличающимися значениями R_s в пределах 7–13 и 19–22 Ом·см², соответственно. Наибольшие значения R_s были обнаружены для СФЭ на основе d[60]FOct и d[60]FDec, демонстрирующих низкие значения J_{sc} и FF (3.5–5.4 мА·см² и 53–54%, соответственно). Поскольку все СФЭ были сконструированы в идентичных условиях, можно предположить, что различия в R_s вызваны изменениями объемного сопротивления фотоактивного слоя и контактных сопротивлений его интерфейса с соответствующими электродами. Высокое значение R_s может быть вызвано сегрегацией акцепторной фазы (в случае d[60]FOct), экранирование фуллереновых клеток объемными заместителями и увеличенным межмолекулярным расстоянием (в случае d[60]FDec). Это подтверждается данными АСМ,

согласно которым наблюдается постепенное снижение значений R_s с уменьшением высоты доменов и шероховатости фотоактивного слоя СФЭ.

Для большинства изученных СФЭ были обнаружены относительно низкие значения шунтирующего сопротивления R_{sh} (440–570 Ом·см²), что, вероятно, связано с более низкой однородностью пленки фотоактивного слоя в сравнении с эталонным устройством на основе [60]PCBM. В случае СФЭ на основе P3HT/d[60]FHex, демонстрирующих наибольшее значение FF 64%, R_{sh} составило 720 Ом·см², что соизмеримо с устройством сравнения. Это говорит о том, что дальнейшее улучшение значений FF и J_{sc} для устройств на основе d[60]FNon и d[60]FDec может быть реализовано путем улучшения морфологии объемного гетероперехода за счет дальнейшей оптимизации протокола изготовления (выбора подходящих растворителей и времени отжига).

Анализ методом АСМ полученных композитов (Рис. 104 и Табл. 28) указал на то, что их морфологии близки, а значит эффективность работы СФЭ определяется транспортными характеристиками. Шероховатость и максимальный размер доменов варьировались в диапазоне 5–8 и 26–36 нм, соответственно.

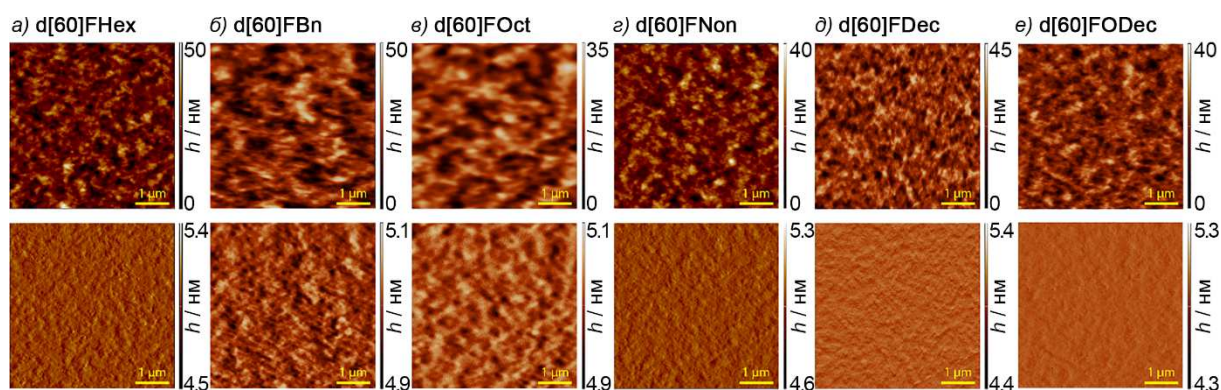


Рисунок 104. Микрофотографии АФМ фотоактивных слоев СФЭ на основе P3HT/d[60]FR.

Таблица 28. Данные микроскопии АФМ фотоактивных слоев СФЭ на основе P3HT/d[60]FR.

Акцептор	R_a / нм	R_q / нм	h_{max} / нм
d[60]FHex	6.4±0.2	7.8±0.2	35.1±1.3
d[60]FBn	4.6±0.2	5.6±0.3	27.4±1.6
d[60]FOct	4.8±0.1	6.1±0.1	32.4±1.3
d[60]FNon	3.8±0.1	4.8±0.2	23.0±1.1
d[60]FDec	4.1±0.2	5.3±0.3	25.8±1.3
d[60]FODec	6.1±0.2	7.2±0.4	35.5±2.0
[60]PCBM	1.1±0.2	1.6±0.2	9.9±1.1

Таким образом, было показано, что строение алкильного заместителя оказывает значительное влияние на фотовольтаические характеристики СФЭ.

5. Заключение

В результате выполнения работы были разработаны методы региоселективного гидрирования и алкилирования дифторметиленовых и трифторметильных производных фуллеренов. Предложенные методы функционализации делают доступными новые акцепторные производные фуллеренов и позволяют настраивать электроноакцепторные и физико-химические свойства этих соединений, что важно для оптимизации морфологии и транспортных характеристик объемного гетероперехода на их основе.

Применение высокорастворимых двусферных производных фуллеренов в органической фотовольтаике позволяет создавать фотоактивные объемные гетеропереходы с увеличенной оптической плотностью, повышенной степенью упорядоченности донорного полимера РЗНТ при сохранении высоких плотностей тока по сравнению с известными односферными фуллереновыми акцепторами. Ожидается, что использование объемных двусферных производных затруднит разделение донорной и акцепторной фаз, что увеличит долговечность СФЭ. Варьирование углеродного каркаса и алкильного заместителя в сложноэфирной группе открывает возможность дальнейшей оптимизации физико-химических свойств и улучшения характеристик СФЭ.

6. Основные результаты и выводы

1. Разработан метод региоселективного гидрирования дифторметиленовых и трифторметильных производных фуллеренов с использованием Zn/Cu-пары в присутствии воды. Синтезировано 7 новых соединений состава $C_{60}(CF_2)H_2$, $C_{70}(CF_2)H_2$ (2 изомера), $C_{70}(CF_3)_8H_2$, $C_{70}(CF_3)_{10}H_2$ (2 изомера) и $C_{70}(CF_3)_{10}H_4$, строение которых доказано методами спектроскопии ЯМР и РСА. Предложен метод генерации дианионов фторсодержащих производных фуллеренов депротонированием соответствующих дигидридов в условиях инертной атмосферы.

2. Разработан метод региоселективного алкилирования дифторметанофуллеренов, основанный на взаимодействии их генерируемых *in situ* анионов с активными алкилгалогенидами. Высокая региоселективность электрофильного алкилирования обусловлена локализацией избыточного отрицательного заряда в анионах дифторметанофуллеренов на каркасных атомах углерода, несущих мостиковую группу CF_2 . Синтезировано, спектрально и структурно охарактеризовано 10 новых производных $C_{60}(CF_2)R^1R^2$. Определены растворимость, интервалы термической стабильности и оптические свойства синтезированных соединений. Показано, что алкилирование $C_{60}(CF_2)$ повышает энергию уровня НВМО на 0.16–0.25 эВ.

3. Осуществлен синтез представительного ряда двусферных производных фуллеренов C_{60} и C_{70} , а также смешанных C_{60}/C_{70} , с различными заместителями в сложноэфирной группе. На основании данных РСА и спектроскопии ЯМР установлено строение 13 новых соединений. Определены растворимость, интервалы термической стабильности, оптические и электроноакцепторные свойства синтезированных соединений.

4. Оптимизирован протокол изготовления и определены характеристики фотовольтаических устройств на основе $C_{60}(CF_2)R_2/PЗНТ$. Показано, что строение алкильного заместителя оказывает сильное влияние на морфологию гетероперехода, а эффективность устройств варьируется от 0.1 до 1.5%.

5. Разработан оптимальный протокол конструирования фотовольтаических устройств на основе *n*-алкиловых эфиров двусферных производных фуллеренов и РЗНТ. Методом тока, ограниченного пространственным зарядом, определена электронная подвижность в тонких пленках *n*-децилового эфира, $(1.3 \pm 0.4) \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, что является лучшей величиной для олигомерных фуллеренов. Максимальное значение КПД 3.0% достигнуто в случае *n*-нонилового эфира. В гомологическом ряду от *n*-гексильного до *n*-децильного эфиров рост растворимости соединений сопровождается улучшением морфологии объемного гетероперехода, что ведет к росту величин J_{sc} и КПД. Для высокорастворимого

n-октадецильного производного морфология и характеристики устройств ухудшаются, что, вероятно, связано с большими межмолекулярными расстояниями и экранированием фуллереновых каркасов.

7. Список литературы

1. Green M.A., Hishikawa Y., Dunlop E.D., Levi D.H., Hohl-Ebinger J., Ho-Baillie A.W.Y. Solar cell efficiency tables (version 51) // *Prog. Photovolt. Res. Appl.* – **2018**. – Vol. 26, № 1. – P. 3–12.
2. Heeger A.J. 25th Anniversary Article: Bulk Heterojunction Solar Cells: Understanding the Mechanism of Operation // *Adv. Mater.* – **2014**. – Vol. 26. – P. 10–28.
3. Ioutsi V.A., Markov V.Y., Belov N.M., Apenova M.G., Goryunkov A.A., Maksimova M.E., Nikitin O.M., Kovalev S.V., Shevchenko V.E., Magdesieva T.V., Negrebetsky V.V., Sidorov L.N. Pyrrolizidine and cyclobutane bridged double-caged fullerene derivatives // *New J. Chem.* – **2013**. – Vol. 37. – P. 804–809.
4. Cozzi F., Powell W.H., Thilgen C. *Numbering of Fullerenes (IUPAC Recommendations 2004)* // *Pure. Appl. Chem.* – **2005**. – Vol. 77. – P. 843–923.
5. Троянов С.И. Строение фуллера C₇₀ в кристаллическом аддукте C₇₀*2TiCl₄ // *Журнал Неорганической Химии.* – **2001**. – Vol. 46. – P. 1778–1783.
6. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены. – М: Экзамен, **2004**. – 688 С.
7. Hirsch A., Brettreich M. *Fullerenes: Chemistry and Reactions.* – Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, **2005**. – 423 P.
8. Трошин П.А., Трошина О.А., Любовская Р.Н., Разумов В.Ф. Функциональные производные фуллеренов: методы синтеза и перспективы использования в органической электронике и биомедицине. – Ивановский государственный университет, **2010**. – 340 С.
9. Трошин П.А., Любовская Р.Н. Органическая химия фуллеренов: основные реакции, типы соединений фуллеренов и перспективы их практического использования // *Успехи Химии.* – **2008**. – Т 77. – С. 323–369.
10. Boltalina O.V., Popov A.A., Kuvychko I.V., Shustova N.B., Strauss S.H. Perfluoroalkylfullerenes // *Chem. Rev.* – **2015**. – Vol. 115, № 2. – P. 1051–1105.
11. Горюнков А.А., Овчинникова Н.С., Трушков И.В., Юровская М.А. Методы синтеза, строение и реакционная способность полигалоген[60]фуллеренов // *Успехи Химии.* – **2007**. – Т. 76. – С. 323–347.
12. Troyanov S.I., Dimitrov A., Kemnitz E. Selective Synthesis of a Trifluoromethylated Fullerene and the Crystal Structure of C₆₀(CF₃)₁₂ // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2006**. – Vol. 45. – P. 1971–1974.

13. Bingel C. Cyclopropanierung von Fullerenen // *Chem. Ber.* – **1993**. – Vol. 126. – P. 1957–1959.
14. Nierengarten J.-F., Gramlich V., Cardullo F., Diederich F. Regio- and Diastereoselective Bisfunctionalization of C₆₀ and Enantioselective Synthesis of a C₆₀ Derivative with a Chiral Addition Pattern // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **1996**. – Vol. 35. – P. 2101–2103.
15. Camps X., Hirsch A. Efficient cyclopropanation of C₆₀ starting from malonates // *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1.* – **1997**. – P. 1595–1596.
16. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. – М.: БИНОМ, **1999**. – 2336 С.
17. Tsuda M., Ishida T., Nogami T., Kurono S., Ohashi M. C₆₁Cl₂. Synthesis and Characterization of Dichlorocarbene Adducts of C₆₀ // *Tetrahedron Lett.* – **1993**. – Vol. 34. – P. 6911–6912.
18. Yinghuai Z. Application of ultrasound technique in the synthesis of methanofullerene derivatives // *J Phys Chem Solids.* – **2004**. – Vol. 65. – P. 349–353.
19. Ishida T., Furudate T., Nogami T., Kubota M., Hirano T., Ohashi M. Synthesis and Mass Spectral Analysis of C₆₀-Dihalocarbene Adducts // *Fuller. Nanotub. Car N.* – **1995**. – Vol. 3. – P. 399–409.
20. Apenova M.G., Akhmetov V.A., Belov N.M., Goryunkov A.A., Ioffe I.N., Lukonina N.S., Markov V.Y., Sidorov L.N. Alkali metal trichloroacetates for dichloromethylenation of fullerenes: nucleophilic addition-substitution route // *Chem. - Asian J.* – **2014**. – Vol. 9. – P. 915–923.
21. Pimenova A.S., Kozlov A.A., Goryunkov A.A., Markov V.Y., Khavrel P.A., Avdoshenko S.M., Ioffe I.N., Sakharov S.G., Troyanov S.I., Sidorov L.N. Synthesis and characterization of difluoromethylene-homo[60]fullerene, C₆₀(CF₂) // *Chem. Commun.* – **2007**. – P. 374–376.
22. Pimenova A.S., Kozlov A.A., Goryunkov A.A., Markov V.Y., Khavrel P.A., Avdoshenko S.M., Vorobiev V.A., Ioffe I.N., Sakharov S.G., Troyanov S.I., Sidorov L.N. Preparation and structures of [6,6]-open difluoromethylene[60]fullerenes: C₆₀(CF₂) and C₆₀(CF₂)₂ // *Dalton Trans.* – **2007**. – P. 5322–5328.
23. Goryunkov A.A., Kornienko E.S., Magdesieva T.V., Kozlov A.A., Vorobiev V.A., Avdoshenko S.M., Ioffe I.N., Nikitin O.M., Markov V.Y., Khavrel P.A., Vorobiev A.K., Sidorov L.N. Electrochemical, ESR and theoretical studies of [6,6]-opened C₆₀(CF₂), *cis*-2-C₆₀(CF₂)₂ and their anions // *Dalton Trans.* – **2008**. – P. 6886–6893.

24. Benito A.M., Darwish A.D., Kroto H.W., Meidine M.F., Taylor R., Walton D.R.M. Synthesis and Characterisation of the Methanofullerenes, $C_{60}(CHCN)$ and $C_{60}(CBr_2)$ // *Tetrahedron Lett.* – **1996**. – Vol. 37. – P. 1085–1086.
25. Gomez R., Segura J.L. Synthesis of a p-conjugated oligomer–fullerene dyad through a versatile [6,6]diphenylmethanofullerene carboxylic acid // *Tetrahedron Lett.* – **2009**. – Vol. 65. – P. 540–546.
26. Mayorova J.Y., Nikitenko S.L., Troshin P.A., Peregodova S.M., Peregodov A.S., Kaplunov M.G., Lyubovskaya R.N. Synthesis and investigation of fullerene-based acceptor materials // *Mend Commun.* – **2007**. – Vol. 17. – P. 175–177.
27. Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П. Гидриды фуллеренов: получение, свойства, структура // *Успехи Химии*. – **1997**. – Т. 66, № 4. – С. 353–375.
28. Henderson C.C., Cahill P.A. $C_{60}H_2$: Synthesis of the Simplest C_{60} hydrocarbon Derivative // *Sci.* 80. – **1993**. – Vol. 259, № 5103. – P. 1885–1887.
29. Henderson C.C., Rohlfing C.M., Gillen K.T., Cahill P.A. Synthesis, Isolation, and Equilibration of 1,9- and 7,8- $C_{70}H_2$ // *Sci.* 80. – **1994**. – Vol. 264, № 5157. – P. 397–399.
30. Ballenweg S., Gleiter R., Krätschmer W. Hydrogenation of buckminsterfullerene C_{60} via Hydrozirconation: A new way to organofullerenes // *Tetrahedron Lett.* – **1993**. – Vol. 34. – P. 3737–3740.
31. Jin C., Hettich R., Compton R., Joyce D., Blencoe J., Burch T. Direct Solid-Phase Hydrogenation of Fullerenes // *J. Phys. Chem.* – **1994**. – Vol. 98, № 16. – P. 4215–4217.
32. Avent A.G., Darwish A.D., Heimbach D.K., Kroto H.W., Meidine M.F., Parsons J.P., Remars C., Roers R., Ohashi O., Taylor R., Walton D.R.M. Formation of Hydrides of Fullerene- C_{60} and Fullerene- C_{70} // *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2.* – **1994**. – P. 15–22.
33. Bergosh R.G., Meier M.S., Laske Cooke J.A., Spielmann H.P., Weedon B.R. Dissolving Metal Reductions of Fullerenes // *J. Org. Chem.* – **1997**. – Vol. 62. – P. 7667–7672.
34. Niyazymbetov M.E., Evans D.H., Lerke S.A., Cahill P.A., Henderson C.C. Study of Acid-Base and Redox Equilibria for the $C_{60}/C_{60}H_2$ System in Dimethyl Sulfoxide Solvent // *J. Phys. Chem.* – **1994**. – Vol. 98. – P. 13093–13098.
35. Dubois D., Kadish K.M., Flanagan S., Haufler R.E., Chibante L.P.F., Wilson L.J. Spectroelectrochemical Study of the C_{60} and C_{70} Fullerenes and Their Mono-, Di-, Tri-, and Tetraanions // *J. Am. Chem. Soc.* – **1991**. – Vol. 113. – P. 4364–4366.
36. Nossal J., Saini R.K., Alemany L.B., Meier M., Billups W.E. The Synthesis and Characterization of Fullerene Hydrides // *Eur. J. Org. Chem.* – **2001**. – P. 4167–4180.

37. Spielmann H.P., Wang G.-W., Meier M.S., Weedon B.R. Preparation of $C_{70}H_2$, $C_{70}H_4$, and $C_{70}H_8$: Three Independent Reduction Manifolds in the Zn(Cu) Reduction of C_{70} // *J. Org. Chem.* – **1998**. – Vol. 63. – P. 9865–9871.
38. Gerst M., Beckhaus H.-D., Rüchardt C., Campbell E.E.B., Tellgmann R. [7H]Benzanthrone, a catalyst for the transfer hydrogenation of C_{60} and C_{70} by 9,10-dihydroanthracene // *Tetrahedron Lett.* – **1993**. – Vol. 34. – P. 7729–7732.
39. Reed C.A., Bolskar R.D. Discrete Fulleride Anions and Fullerenium Cations // *Chem. Rev.* – **2000**. – Vol. 100. – P. 1075–1120.
40. Wang X.B., Woo H.K., Huang X., Kappes M.M., Wang L.S. Direct Experimental Probe of the On-Site Coulomb Repulsion in the Doubly Charged Fullerene Anion C_{70}^{2-} // *Phys. Rev. Lett.* – **2006**. – Vol. 96. – P. 143002.
41. Конарев Д.В., Любовская Р.Н. Донорно-акцепторные комплексы и ион-радикальные соли на основе фуллеренов // *Усп. Химии.* – **1999**. – Т. 68. – С. 23–44.
42. Конарев Д.В., Любовская Р.Н. Молекулярный дизайн, исследование структуры и свойств ионных соединений фуллеренов // *Успехи Химии.* – **2012**. – Т. 81. – С. 336–366.
43. Konarev D.V., Troyanov S.I., Nakano Y., Otsuka A., Yamochi H., Saitod G., Lyubovskaya R.N. Molecular structure and spectroscopic properties of a nickel-bridged $\{Ni(Ph_3P)_2(\mu_2-\eta^2, \eta^2-C_{60})_2 \text{ dimer}\}$ // *Dalton Trans.* – **2014**. – Vol. 43, № 1. – P. 17920–17923.
44. Konarev D.V., Troyanov S.I., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Saito G., Lyubovskaya R.N. Structure, Optical, and Magnetic Properties of $(PPN^+)_2(C_{70}^{2-})_2C_6H_4Cl_2$, which Contains Dianionic Polymeric $(C_{70}^{2-})_n$ Chains // *Chem. - Asian J.* – **2013**. – Vol. 8, № 6. – P. 1139–1143.
45. Subramanian R., Boulas P., Vijayashree M.N., D'Souza F.M.T., Jones M.T., Kadish K.M. A facile and selective method for the solution-phase generation of C_{60}^- and C_{60}^{2-} // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – **1994**. – P. C. 1847-1848.
46. Fukuzumi S., Suenobu T., Hirasaka T., Arakawa R., Kadish K.M. Formation of C_{60} Adducts with Two Different Alkyl Groups via Combination of Electron Transfer and S_N2 Reactions // *J. Am. Chem. Soc.* – **1998**. – Vol. 120. – P. 9220–9227.
47. Meier M.S., Bergosh R.G., Gallagher M.E., Spielmann H.P., Wang Z. Alkylation of Dihydrofullerenes // *J. Org. Chem.* – **2002**. – Vol. 67. – P. 5946–5952.
48. Dubois D., Kadish K.M., Flanagan S., Wilson L.J. Electrochemical Detection of Fullerenium and Highly Reduced Fulleride (C_{60}^{5-}) Ions in Solution // *J. Am. Chem. Soc.* – **1991**. – Vol. 113. – P. 7773–7774.

49. Kadish K.M., Gao X., Gorelik O., Van Caemelbecke E., Suenobu T., Fukuzumi S. Electrogeneration and Characterization of $(C_6H_5CH_2)_2C_{70}$ // *J. Phys. Chem. A.* – **2000.** – Vol. 104. – P. 2902–2907.
50. Kadish K.M., Gao X., Van Caemelbecke E., Hirasaka T., Suenobu T., Fukuzumi S. Synthesis and Spectroscopic and Electrochemical Characterization of Di- and Tetrasubstituted C_{60} Derivatives // *J. Phys. Chem. A.* – **1998.** – Vol. 102. – P. 3898–3906.
51. Caron C., Subramanian R., D'Souza F., Kim J., Kutner W., Jones M.T., Kadish K.M. Selective electrosynthesis of dimethylfullerene $[(CH_3)_2C_{60}]$: a novel method for the controlled functionalization of fullerenes // *J. Am. Chem. Soc.* – **1993.** – Vol. 115. – P. 8505–8506.
52. Wang Z., Meier M.S. Monoalkylation of C_{60} and C_{70} with Zn and active alkyl bromides // *J. Org. Chem.* – **2003.** – Vol. 68. – P. 3043–3048.
53. Kadish K.M., Gao X., Caemelbecke E.V., Suenobu T., Fukuzumi S. Electrosynthesis and structural characterization of two $(C_6H_5CH_2)_4C_{60}$ isomers // *J. Am. Chem. Soc.* – **2000.** – Vol. 122. – P. 563–570.
54. Dorozhkin E.I., Ignat'eva D.V., Tamm N.B., Goryunkov A.A., Khavrel P.A., Ioffe I.N., Popov A.A., Kuvychko I.V., Streletskiy A.V., Markov V.Y., Spandal J., Strauss S.H., Boltalina O.V. Synthesis, Characterization, and Theoretical Study of Stable Isomers of $C_{70}(CF_3)_n$ ($n = 2, 4, 6, 8, 10$) // *Chem. - Eur. J.* – **2006.** – Vol. 12. – P. 3876–3889.
55. Kareev I.E., Kuvychko I.V., Popov A.A., Lebedkin S.F., Miller S.M., Anderson O.P., Strauss S.H., Boltalina O.V. High-Temperature Synthesis of the Surprisingly Stable $C_{1-C70}(CF_3)_{10}$ Isomer with a para7–meta–para Ribbon of Nine $C_6(CF_3)_2$ Edge-Sharing Hexagons // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2005.** – Vol. 44. – P. 7984–7987.
56. Mutig T., Kemnitz E., Troyanov S.I. Trifluoromethyl derivatives of fullerene C_{70} , $C_{70}(CF_3)_2$, $C_{70}(CF_3)_8$ and $C_{70}(CF_3)_{14}$ // *Mendeleev Commun.* – **2009.** – Vol. 19. – P. 30–31.
57. Samokhvalova N.A., Khavrel P.A., Markov V.Y., Samokhvalov P.S., Goryunkov A.A., Kemnitz E., Sidorov L.N., Troyanov S.I. Isolation and Structural Characterization of the Most Stable, Highly Symmetric Isomer of $C_{60}(CF_3)_{18}$ // *Eur. J. Org. Chem.* – **2009.** – P. 2935–2938.
58. Goryunkov A.A., Dorozhkin E.I., Ignat'eva D.V., Sidorov L.N., Kemnitz E., Sheldrick G., Troyanov S.I. Crystal and molecular structures of $C_{70}(CF_3)_8 \cdot PhMe$ // *Mendeleev Commun.* – **2005.** – Vol. 15. – P. 225–227.

59. Avdoshenko S.M., Goryunkov A.A., Ioffe I.N., Ignat'eva D.V., Sidorov L.N., Pattison P., Kemnitz E., Troyanov S.I. Preparation, crystallographic characterization and theoretical study of $C_{70}(CF_3)_{16}$ and $C_{70}(CF_3)_{18}$ // *Chem. Commun.* – **2006**. – P. 2463–2465.
60. Ovchinnikova N.S., Ignateva D.V., Tamm N.B., Avdoshenko S.M., Goryunkov A.A., Ioffe I.N., Markov V.Y., Troyanov S.I., Sidorov L.N., Yurovskaya M.A., Kemnitz E. Regioselective synthesis and crystal structure of $C_{70}(CF_3)_{10}[C(CO_2Et)_2]$ // *New J. Chem.* – **2008**. – Vol. 32. – P. 89–93.
61. Takano Y., Herranz M.A., Kareev I.E., Strauss S.H., Boltalina O.V., Akasaka T., Martin N. Efficient Regioselective [4+2] Cycloaddition of o-Quinodimethane to $C_{70}(CF_3)_{10}$ // *J. Org. Chem.* – **2009**. – Vol. 74. – P. 6902–6905.
62. Goryunkov A.A., Samokhvalova N.A., Khavrel P.A., Belov N.M., Markov V.Y., Sidorov L.N., Troyanov S.I. Regioselective near-equatorial chlorination of $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ // *New J. Chem.* – **2011**. – Vol. 35. – P. 32–35.
63. Clikeman T.T., Kuvychko I.V., Shustova N.B., Chen Y.-S., Popov A.A., Boltalina O.V., Strauss S.H. Regioselective Sequential Additions of Nucleophiles and Electrophiles to Perfluoroalkylfullerenes: Which Cage C Atoms Are the Most Reactive and Why? // *Chem. - Eur. J.* – **2013**. – Vol. 19. – P. 5070–5080.
64. Rybalchenko A.V., Apenova M.G., Semivrazhskaya O.O., Belov N.M., Markov V.Y., Troyanov S.I., Ioffe I.N., Lukonina N.S., Sidorov L.N., Magdesieva T.V., Goryunkov A.A. Electron affinities of [5,6]-open and [5,6]-closed adducts of trifluoromethylfullerene $C_5-C_{70}(CF_3)_8$: even one bond matters! // *Electrochimica Acta.* – **2016**. – Vol. 191. – P. 980–986.
65. Semivrazhskaya O.O., Belov N.M., Rybalchenko A.V., Markov V.Y., Ioffe I.N., Lukonina N.S., Troyanov S.I., Kemnitz E., Goryunkov A.A. Regioselective synthesis of [6,6]-open and [5,6]-closed $C_{70}(CF_3)_8[CH_2]$ methanofullerenes with rapid [6,6]-to-[5,6] phototransformation // *Eur. J. Org. Chem.* – **2018**. – P. 750–758.
66. Ovchinnikova N.S., Goryunkov A.A., Khavrel P.A., Belov N.M., Apenova M.G., Ioffe I.N., Yurovskaya M.A., Troyanov S.I., Sidorov L.N., Kemnitz E. Unexpected fullerene dimerization via [5,6]-bond upon functionalization of $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ by the Bingel reaction // *Dalton Trans.* – **2011**. – Vol. 40. – P. 959–965.
67. Komatsu K., Fujiwara K., Tanaka T., Murata Y. The fullerene dimer C_{120} and related carbon allotropes // *Carbon.* – **2000**. – Vol. 38. – P. 1529–1534.
68. Komatsu K., Fujiwara K., Murata Y. The fullerene cross-dimer C_{130} : synthesis and properties // *Chem. Commun.* – **2000**. – P. 1583–1584.

69. Smith A.B.I., Tokuyama H., Strongin R.M., Furst G.T., Romanow W.J., Chait B.T., Mirza U.A., Haller I. Synthesis of oxo- and methylene-bridged C₆₀ dimers, the first well-characterized species containing fullerene-fullerene bonds. // *J. Am. Chem. Soc.* – **1995**. – Vol. 117. – P. 9359–9360.
70. Wang G.-W., Komatsu K., Murata Y., Shiro M. Synthesis and X-ray structure of dumb-bell-shaped C₁₂₀ // *Nature*. – **1997**. – Vol. 387. – P. 583–586.
71. Delgado J.L., Espildora E., Liedtke M., Sperlich A., Rauh D., Baumann A., Deibel C., Dyakonov V., Matrin N. Fullerene Dimers (C₆₀/C₇₀) for Energy Harvesting // *Chem. - Eur. J.* – **2009**. – Vol. 15. – P. 13474–13482.
72. Erten-Ela S., Villegas C., Delgado J.L., Martín N. Pyrrolidino [60] and [70]fullerene homo- and heterodimers as electron acceptors for OPV // *New J. Chem.* – **2015**. – Vol. 39. – P. 1477–1482.
73. de Lucas A.I., Martín N., Sánchez L., Seoane C. The first dumbbell-type C₆₀ dimer connected by a double donor spacer // *Tetrahedron Lett.* – **1996**. – Vol. 37, № 52. – P. 9391–9394.
74. Segura J., Martín N. Molecular triads of soluble oligo-2,6-naphthylenevinylenes end-capped with [60]fullerene // *Tetrahedron Lett.* – **1999**. – Vol. 40, № 16. – P. 3239–3242.
75. Liu S.-G., Kreher D., Hudhomme P., Levillain E., Cariou M., Delaunay J., Gorgues A., Vidal-Gancedo J., Veciana J., Rovira C. The dumbbell bis Diels–Alder adduct between tetramethylidene[4H]tetrathiafulvalene and two C₆₀ // *Tetrahedron Lett.* – **2001**. – Vol. 42, № 22. – P. 3717–3720.
76. Hingston T.J., Sambrook M.R., Rees N.H., Porfyrakis K., Briggs G.A.D. Synthesis of an asymmetric fullerene dimer via sequential cycloadditions // *Tetrahedron Lett.* – **2006**. – Vol. 47, № 48. – P. 8595–8597.
77. Murata Y., Kato N., Fujiwara K., Komatsu K. Solid-State [4 + 2] Cycloaddition of Fullerene C₆₀ with Condensed Aromatics Using a High-Speed Vibration Milling Technique // *J. Org. Chem.* – **1999**. – Vol. 64, № 10. – P. 3483–3488.
78. Komatsu K., Wang G.-W., Murata Y., Tanaka T., Fujiwara K., Yamamoto K., Saunders M. Mechanochemical Synthesis and Characterization of the Fullerene Dimer C₁₂₀ // *J. Org. Chem.* – **1998**. – Vol. 63. – P. 9358–9366.
79. Hashiguchi M., Inada H., Matsuo Y. Solution-phase synthesis of dumbbell-shaped C₁₂₀ by FeCl₃-mediated dimerization of C₆₀ // *Carbon*. – **2013**. – Vol. 61. – P. 418–422.
80. Fujiwara K., Komatsu K. Mechanochemical Synthesis of a Novel C₆₀ Dimer Connected by a Silicon Bridge and a Single Bond // *Org. Lett.* – **2002**. – Vol. 4. – P. 1039–1041.

81. Tanaka T., Komatsu K. Synthesis of the singly bonded fullerene dimer $C_{120}H_2$ and the difullerenylacetylene $C_{122}H_2$, and generation of the all-carbon dianion C_{122}^{2-} // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* – **1999.** – P. 1671–1675.
82. Cheng F., Murata Y., Komatsu K. Synthesis, X-ray Structure, and Properties of the Singly Bonded C_{60} Dimer Having Diethoxyphosphorylmethyl Groups Utilizing the Chemistry of C_{60}^{2-} // *Org. Lett.* – **2002.** – Vol. 4. – P. 2541–2544.
83. Osterodt J., Vögtle F. $C_{61}Br_2$: A new synthesis of dibromomethanofullerene and mass spectrometric evidence of the carbon allotropes C_{121} and C_{122} // *Chem. Commun.* – **1996.** – P. 547–548.
84. Dragoe N., Tanibayashi S., Nakahara K., Nakao S., Shimotani H., Xiao L., Kitazawa K., Dragoe N., Kitazawa K., Achiba Y., Kikuchi K., Nojima K. Carbon allotropes of dumbbell structure: C_{121} and C_{122} // *Chem. Commun.* – **1999.** – P. 85–86.
85. Zhao Y., Chen Z., Yuan H., Gao X., Qu L., Chai Z., Xing G., Yoshimoto S., Tsutsumi E., Itaya K. Highly Selective and Simple Synthesis of C_{2m} -X- C_{2n} Fullerene Dimers // *J. Am. Chem. Soc.* – **2004.** – Vol. 126. – P. 11134–11135.
86. Парашук Д.Ю., Кокорин А.И. Современные фотоэлектрические и фотохимические методы преобразования солнечной энергии // *Рос. Хим. Ж.* – 2008. – Т. LII. – С. 107–117.
87. Zhang J., Zhu L., Wei Z. Toward Over 15% Power Conversion Efficiency for Organic Solar Cells: Current Status and Perspectives // *Small Methods.* – **2017.** – P. 1700258.
88. Zhang F., Inganäs O., Zhou Y., Vandewal K. Development of polymer–fullerene solar cells // *Natl. Sci. Rev.* – **2016.** – Vol. 3, № 2. – P. 222–239.
89. Qi B., Wang J. Fill factor in organic solar cells // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – **2013.** – Vol. 15, № 23. – P. 8972.
90. Scharber M.C. On the Efficiency Limit of Conjugated Polymer:Fullerene-Based Bulk Heterojunction Solar Cells // *Adv. Mater.* – **2016.** – Vol. 28, № 10. – P. 1994–2001.
91. Scharber M.C., Muhlbacher D., Koppe M., Denk P., Waldauf C., Heeger A.J., Brabec C.J. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10% Energy-Conversion Efficiency // *Adv. Mater.* – **2006.** – Vol. 18. – P. 789–794.
92. Wang C., Xu X., Zhang W., Bergqvist J., Xia Y., Meng X., Bini K., Ma W., Yartsev A., Vandewal K., Andersson M.R., Inganäs O., Fahlman M., Wang E. Low Band Gap Polymer Solar Cells With Minimal Voltage Losses // *Adv. Energy Mater.* – **2016.** – Vol. 6, № 18. – P. 1600148.

93. Bin H., Gao L., Zhang Z.-G., Yang Y., Zhang Y., Zhang C., Chen S., Xue L., Yang C., Xiao M., Li Y. 11.4% Efficiency non-fullerene polymer solar cells with trialkylsilyl substituted 2D-conjugated polymer as donor // *Nat. Commun.* – **2016**. – Vol. 7. – P. 13651.
94. Burke T.M., Sweetnam S., Vandewal K., McGehee M.D. Beyond Langevin Recombination: How Equilibrium Between Free Carriers and Charge Transfer States Determines the Open-Circuit Voltage of Organic Solar Cells // *Adv. Energy Mater.* – **2015**. – Vol. 5, № 11. – P. 1500123.
95. Dong H., Zhu H., Meng Q., Gong X., Hu W. Organic photoresponse materials and devices // *Chem. Soc. Rev.* – **2012**. – Vol. 41, № 5. – P. 1754–1808.
96. Yu G., Pakbaz K., Heeger A.J. Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible–ultraviolet sensitivity // *Appl. Phys. Lett.* – **1994**. – Vol. 64, № 25. – P. 3422–3424.
97. Shaheen S.E., Brabec C.J., Sariciftci N.S., Padinger F., Fromherz T., Hummelen J.C. 2.5% efficient organic plastic solar cells // *Appl. Phys. Lett.* – **2001**. – Vol. 78. – P. 841.
98. He Y., Chen H.-Y., Hou J., Li Y. Indene–C₆₀ Bisadduct: A New Acceptor for High-Performance Polymer Solar Cells // *J. Am. Chem. Soc.* – **2010**. – Vol. 132, № 4. – P. 1377–1382.
99. Guo X., Cui C., Zhang M., Huo L., Huang Y., Hou J., Li Y. High efficiency polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)/indene–C₇₀ bisadduct with solvent additive // *Energy Env. Sci.* – **2012**. – Vol. 5. – P. 7943–7949.
100. Lai Y.-Y., Cheng Y.-J., Hsu C.-S. Applications of functional fullerene materials in polymer solar cells // *Energy Environ. Sci.* – **2014**. – Vol. 7, № 6. – P. 1866.
101. Liang Y.Y., Xu Z., Xia J.B., Tsai S.T., Wu Y., Li G., Ray C., Yu L.P. For the Bright Future–Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4% // *Adv. Mater.* – **2010**. – Vol. 22, № 20. – P. E135–E138.
102. Weber L., Sensfuss S., Ritter U., Scharff P. Preparation, Characterization, Functionalization and Application of Dimeric Fullerene Oxides // *Fuller. Nanotub. Car. N.* – **2009**. – Vol. 17. – P. 187–207.
103. Ge J., Liu J., Guo X., Qin Y., Luo H., Guo Z.-X., Li Y. Photovoltaic properties of dimeric methanofullerenes containing hydroxyl groups // *Chem. Phys. Lett.* – **2012**. – Vol. 535. – P. 100–105.
104. Liu J., Guo X., Qin Y., Liang S., Guo Z.-X., Li Y. Dumb-belled PCBM derivative with better photovoltaic performance // *J. Mater. Chem.* – **2012**. – Vol. 22, № 5. – P. 1758–1761.

105. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallogr.* – **2008**. – Vol. A64. – P. 112–122.
106. TINKER molecular modeling software v. 4.2. – 2004.
107. Granovsky A.A. Firefly.
108. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* – **1993**. – Vol. 14, № 11. – P. 1347–1363.
109. Laikov D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules // *Chem. Phys. Lett.* – **2005**. – Vol. 416. – P. 116–120.
110. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // *Chem. Phys. Lett.* – **1997**. – Vol. 281. – P. 151–156.
111. Allouche A.-R. Gabedit—A graphical user interface for computational chemistry softwares // *Comput. Chem.* – **2011**. – Vol. 32. – P. 174–182.
112. Brink C., Andersen L.H., Hvelplund P., Mathur D., Volstad J.D. Laser photodetachment of C_{60}^- and C_{70}^- ions cooled in a storage ring // *Chem. Phys. Lett.* – **1995**. – Vol. 233. – P. 52–56.
113. Ekong D.E.U., Okogun J.I., Sondengam B.L. The meliacins (limonoids): minor constituents of *Khaya anthotheca*: reduction of the meliacins with zinc–copper couple // *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*. – **1975**. – P. 2118–2122.
114. Meier M.S., Spielmann H.P., Haddon R.C., Bergosh R.G., Gallagher M.E., Hamon M.A., Weedon B.R. Reactivity, Spectroscopy, And Structure Of Reduced Fullerenes // *Carbon*. – **2000**. – Vol. 38. – P. 1535–1538.
115. Zervas L., Winitz M., Greenstein J.P. Studies on Arginine Peptides. I. Intermediates in the Synthesis of N-Terminal and C-Terminal Arginine Peptides // *J. Org. Chem.* – **1957**. – Vol. 22, № 11. – P. 1515–1521.
116. Brotsman V.A., Ioutsi V.A., Rybalchenko A.V., Bogdanov V.P., Sokolov S.A., Belov N.M., Lukonina N.S., Markov V.Y., Ioffe I.N., Troyanov S.I., Magdesieva T.V., Trukhanov V.A., Paraschuk D.Y., Goryunkov A.A. Alkylated [6,6]-open difluoromethanofullerenes $C_{60}(CF_2)R_2$: Facile synthesis, electrochemical behavior and photovoltaic applications // *Electrochim Acta*. – 2016. – Vol. 219. – P. 130–142.
117. Samoylova N.A., Belov N.M., Brotsman V.A., Ioffe I.N., Lukonina N.S., Markov V.Y., Ruff A., Rybalchenko A.V., Schuler P., Semivrazhskaya O.O., Speiser B., Troyanov S.I.,

- Magdesieva T.V., Goryunkov A.A. [6,6]-Open and [6,6]-Closed Isomers of $C_{70}(CF_2)$: Synthesis, Electrochemical and Quantum Chemical Investigation // *Chem. - Eur. J.* – **2013**. – Vol. 19, № 52. – P. 17969–17979.
118. Rybalchenko A.V., Magdesieva T.V., Brotsman V.A., Belov N.M., Markov V.Y., Ioffe I.N., Ruff A., Schuler P., Speiser B., Heinze J., Sidorov L.N., Goryunkov A.A. The first representative of a new family of the bridgehead-modified difluoromethylenated homofullerenes: electrochemical properties and synthetic availability // *Electrochimica Acta*. – **2015**. – Vol. 174. – P. 143–154.
119. Brotsman V.A., Bogdanov V.P., Rybalchenko A.V., Galanicheva E.P., Belov N.M., Markov V.Y., Lukonina N.S., Ioffe I.N., Troyanov S.I., Kemnitz E., Goryunkov A.A. Reductive Hydrogenation of C_5 - $C_{70}(CF_3)_8$ and C_1 - $C_{70}(CF_3)_{10}$ // *Chem. - Asian J.* – **2016**. – Vol. 11, № 13. – P. 1945–1954.
120. Пренч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений: таблицы спектральных данных. – М.: МИР; БИНОМ. Лаборатория знаний, **2009**. – 440 С.
121. Semivrazhskaya O.O., Rybalchenko A.V., Kosaya M.P., Lukonina N.S., Mazaleva O.N., Ioffe I.N., Troyanov S.I., Tamm N.B., Goryunkov A.A. Lower trifluoromethyl[70]fullerene derivatives: novel structural data and an survey of electronic properties // *Electrochimica Acta*. – **2017**. – Vol. 255. – P. 472–481.
122. Kosaya M.P., Rybalchenko A.V., Lukonina N.S., Mazaleva O.N., Ioffe I.N., Markov V.Y., Troyanov S.I., Sidorov L.N., Tamm N.B., Goryunkov A.A. Facile separation, spectroscopic identification, and electrochemical properties of higher trifluoromethylated derivatives of the [70]fullerene // *Chem. - Asian J.* – **2018**. – Vol. 13, № 15. – P. 1920–1931.
123. Zalibera M., Machata P., Clikeman T.T., Rosenkranz M., Strauss S.H., Boltalina O.V., Popov A.A. ESR-, and vis-NIR-spectroelectrochemical study of the unconventional reduction behaviour of perfluoroalkylated fullerene: dimerization of the $C_{70}(CF_3)_{10}^-$ radical anion // *Analyst*. – **2015**. – Vol. 140. – P. 7209–7216.
124. Brotsman V.A., Ioutsi V.A., Rybalchenko A.V., Markov V.Y., Belov N.M., Lukonina N.S., Troyanov S.I., Ioffe I.N., Trukhanov V.A., Galimova G.K., Mannanov A.A., Zubov D.N., Kemnitz E., Sidorov L.N., Magdesieva T.V., Paraschuk D.Y., Goryunkov A.A. Tightly bound double-caged [60]fullerene derivatives with enhanced solubility: structural features and application in solar cells // *Chem. - Asian J.* – **2017**. – Vol. 12. – P. 1075–1086.

125. Dragoe N., Shimotani H., Hayashi M., Saigo K., de Bettencourt-Dias A., Balch A.L., Miyake Y., Achiba Y., Kitazawa K. Electronic Interactions in a New Fullerene Dimer: C₁₂₂H₄, with Two Methylene Bridges // *J. Org. Chem.* – **2000**. – Vol. 65. – P. 3269–3273.
126. Paternò G., Warren A.J., Spencer J., Evans G., Sakai V.G., Blumberger J., Cacialli F. Micro-focused X-ray diffraction characterization of high-quality [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester single crystals without solvent impurities // *J. Mater. Chem. C.* – **2013**. – Vol. 1, № 36. – P. 5619.
127. Ganesamoorthy R., Sathiyam G., Sakthivel P. Review: Fullerene based acceptors for efficient bulk heterojunction organic solar cell applications // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – **2017**. – Vol. 161. – P. 102–148.
128. Zheng L., Zhou Q., Deng X., Yuan M., Yu G., Cao Y. Methanofullerenes Used as Electron Acceptors in Polymer Photovoltaic Devices // *J. Phys. Chem. B.* – **2004**. – Vol. 108, № 32. – P. 11921–11926.
129. Dang M.T., Hirsch L., Wantz G., Wuest J.D. Controlling the Morphology and Performance of Bulk Heterojunctions in Solar Cells. Lessons Learned from the Benchmark Poly(3-hexylthiophene):[6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric Acid Methyl Ester System // *Chem. Rev.* – **2013**. – Vol. 113, № 5. – P. 3734–3765.
130. Machui F., Langner S., Zhu X., Abbott S., Brabec C.J. Determination of the P3HT:PCBM solubility parameters via a binary solvent gradient method: Impact of solubility on the photovoltaic performance // *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.* – **2012**. – Vol. 100. – P. 138–146.
131. Hare J.P., Kroto H.W., Taylor R. Preparation and UV/visible spectra of fullerenes C₆₀ and C₇₀ // *Chem. Phys. Lett.* – **1991**. – Vol. 177. – P. 394–398.
132. Leach S., Vervloet M., Desprès A., Bréheret E., Hare J.P., Dennis T.J., Kroto H.W., Taylor R., Walton D.R.M. Electronic spectra and transitions of the fullerene C₆₀ // *Chem. Phys.* – **1992**. – Vol. 160. – P. 451–466.
133. Komatsu K., Takimoto N., Murata Y., Wan T.S.M., Wong T. Synthesis And Properties Of Dialkyl Derivatives Of Di[60]Fullerenylbutadiyne And Di[60]Fullerenylacetylene: The Buckydumbbells // *Tetrahedron Lett.* – **1996**. – Vol. 37. – P. 6153–6156.
134. Miki S., Kitao M., Fukunishi K. Introduction of two benzyl groups to C₆₀ by using the Collman reagent // *Tetrahedron Lett.* – **1996**. – Vol. 37. – P. 2049–2052.
135. Cardona C.M., Li W., Kaifer A.E., Stockdale D., Bazan G.C. Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications // *Adv. Mater.* – **2011**. – Vol. 23, № 20. – P. 2367–2371.

136. Dunsch L., Rapta P., Gromov A., Staško A. In situ ESR/UV-vis-NIR spectroelectrochemistry of C₆₀ and its dimers C₁₂₀, C₁₂₀O and C₁₂₀OS // *J. Electroanal. Chem.* – **2003**. – Vol. 547. – P. 35–43.
137. Prato M., Maggini M., Giacometti C., Scorrano G., Sandona G., Farnia G. Synthesis and electrochemical properties of substituted fulleropyrrolidines // *Tetrahedron Lett.* – **1996**. – Vol. 52. – P. 5221–5234.
138. Ioutsi V.A., Zadorin A.A., Khavrel P.A., Belov N.M., Ovchinnikova N.S., Goryunkov A.A., Kharybin O.N., Nikolaev E.N., Yurovskaya M.A., Sidorov L.N. Diastereoselective lithium salt-assisted 1,3-dipolar cycloaddition of azomethine ylides to the fullerene C₆₀ // *Tetrahedron Lett.* – **2010**. – Vol. 66. – P. 3037–3041.
139. Erb T., Zhokhavets U., Gobsch G., Raleva S., Stühn B., Schilinsky P., Waldauf C., Brabec C.J. Correlation Between Structural and Optical Properties of Composite Polymer/Fullerene Films for Organic Solar Cells // *Adv. Funct. Matter.* – **2005**. – Vol. 15. – P. 1193–1196.
140. Yang X., Loos J., Veenstra S.C., Verhees W.J.H., Wienk M.M., Kroon J.M., Michels M.A.J., Janssen R.A.J. Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells // *Nano Lett.* – **2005**. – Vol. 5. – P. 579–583.
141. Polman A., Knight M., Garnett E.C., Ehrler B., Sinke W.C. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges // *Science*. – **2016**. – Vol. 352, № 6283. – P. aad4424–aad4424.
142. van Bavel S., Sourty E., de With G., Frolic K., Loos J. Relation between Photoactive Layer Thickness, 3D Morphology, and Device Performance in P3HT/PCBM Bulk-Heterojunction Solar Cells // *Macromolecules*. – **2009**. – Vol. 42, № 19. – P. 7396–7403.
143. Shin W.S., Lee J.-C., Kim J.-R., Lee H.Y., Lee S.K., Yoon S.C., Moon S.-J. Effect of the alkyl chain length of C₇₀-PCBX acceptors on the device performance of P3HT:C₇₀-PCBX polymer solar cells // *J. Mater. Chem.* – **2011**. – Vol. 21. – P. 960–967.

Приложения.

Таблица П.1. Характеристики СФЭ на основе РЗНТ/ $C_{60}(CF_2)R_2$: напряжение холостого хода (V_{oc}), плотность тока короткого замыкания (J_{sc}), фактор заполнения (FF) и рассчитанное значение КПД.

Акцептор	Д/А (w/w)	Отжиг		V_{oc} / В	J_{sc} / $mA \cdot cm^{-2}$	FF / %	КПД / %
		T / °C	t / мин				
$C_{60}(CF_2)$	1.25:1	—	—	0.28 ± 0.02	1.06 ± 0.11	37.8 ± 2.0	0.10 ± 0.01
		110	5	0.25 ± 0.01	1.56 ± 0.07	37.4 ± 0.9	0.13 ± 0.01
	1.67:1	—	—	0.32 ± 0.01	0.55 ± 0.02	39.6 ± 1.3	0.08 ± 0.01
		110	5	0.41 ± 0.02	0.74 ± 0.03	37.0 ± 1.2	0.10 ± 0.01
$C_{60}(CF_2)Bn_2$	1.25:1	—	—	0.37 ± 0.01	0.85 ± 0.04	40.8 ± 2.2	0.11 ± 0.01
		110	5	0.46 ± 0.01	1.68 ± 0.12	35.0 ± 3.0	0.28 ± 0.05
	1:1	—	—	0.34 ± 0.01	0.66 ± 0.02	36.8 ± 2.0	0.08 ± 0.01
		110	5	0.41 ± 0.02	1.18 ± 0.07	39.6 ± 1.7	0.19 ± 0.02
$C_{60}(CF_2)PFB_2$	1.25:1	—	—	0.44 ± 0.04	0.63 ± 0.07	31.8 ± 1.5	0.08 ± 0.01
		110	5	0.15 ± 0.03	1.02 ± 0.07	36.0 ± 2.4	0.05 ± 0.01
$C_{60}(CF_2)CEM_2$	1.25:1	—	—	0.59 ± 0.01	3.47 ± 0.16	48.9 ± 3.5	1.05 ± 0.11
		110	5	0.42 ± 0.01	6.28 ± 0.14	49.8 ± 4.1	1.40 ± 0.13
[60]PCBM	1.25:1	—	—	0.66 ± 0.01	4.13 ± 0.13	54.6 ± 2.4	1.34 ± 0.03
		110	5	0.52 ± 0.01	6.77 ± 0.07	61.4 ± 1.4	2.11 ± 0.02

АМ 1.5G, $100 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$, 25°C ; для конструирования СФЭ использовали SA-rr-РЗНТ.

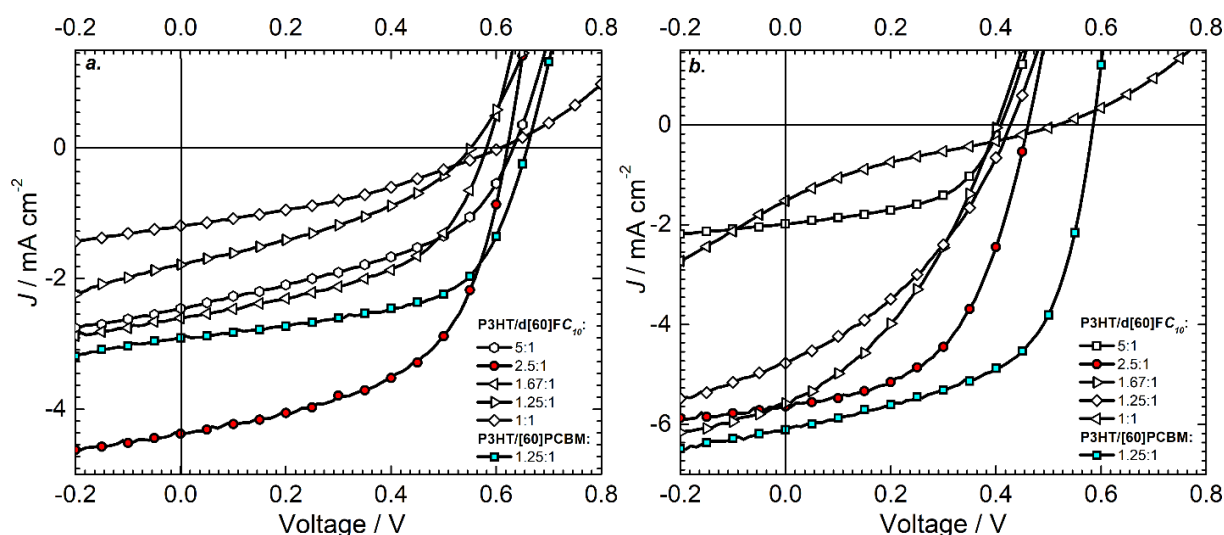


Рисунок П.1. ВАХ солнечных фотоэлементов на основе РЗНТ/ $d[60]FDec$ с различным соотношением Д/А до отжига (а) и после применения протокола отжига №1 (б) (в сравнении с системой на основе РЗНТ/[60]PCBM).

Таблица П.2. Характеристики СФЭ на основе РЗНТ/d[60]FDec: напряжение холостого хода (V_{oc}), плотность тока короткого замыкания (J_{sc}), фактор заполнения (FF) и рассчитанное значение КПД.

Акцептор	Д/А (w/w)	Протокол отжига			V_{oc} / В	J_{sc} / мА·см ⁻²	FF / %	КПД / %
		№	T / °С	t / мин				
d[60]FDec	5:1	—	—	—	0.63±0.01	2.46±0.09	45.4±1.1	0.69±0.07
		1	140	5	0.41±0.01	1.99±0.07	53.3±2.0	0.43±0.04
	2.5:1	—	—	—	0.63±0.01	4.38±0.07	54.4±0.8	1.50±0.03
		1	140	5	0.46±0.01	5.64±0.05	51.7±1.9	1.36±0.08
		1	140	10	0.38±0.02	6.45±0.08	43.6±1.4	1.06±0.11
		—	—	—	0.61±0.01	4.62±0.06	52.8±1.1	1.52±0.06
		1	110	5	0.48±0.01	5.65±0.13	59.0±0.1	1.63±0.03
	2:1	—	—	—	0.65±0.01	4.44±0.06	50.2±1.1	1.42±0.06
		1	110	5	0.49±0.01	6.33±0.13	55.6±2.3	1.68±0.09
	1.67:1	—	—	—	0.66±0.02	2.61±0.09	49.6±1.6	0.75±0.07
		1	140	5	0.40±0.01	5.85±0.06	42.1±1.2	0.84±0.09
		1	140	10	0.38±0.01	5.81±0.13	36.9±0.9	0.77±0.04
	1.25:1	—	—	—	0.66±0.02	1.79±0.12	37.3±1.6	0.37±0.07
		1	140	5	0.44±0.01	4.78±0.11	37.2±2.1	0.77±0.09
		1	140		0.42±0.01	5.06±0.13	38.0±1.9	0.81±0.08
	1:1	—	—	—	0.67±0.01	1.19±0.13	34.6±1.5	0.25±0.05
		1	140	5	0.52±0.01	1.16±0.09	20.3±1.3	0.16±0.03
[60]FprDec	1.25:1	—	—	—	0.43±0.01	2.00±0.06	39.5±1.3	0.35±0.02
[60]PCBM	1.25:1	—	—	—	0.67±0.01	2.91±0.08	58.4±1.3	1.14±0.7
		1	140	5	0.59±0.01	6.30±0.06	57.2±1.2	2.04±0.05
		1	140	10	0.59±0.01	6.32±0.04	56.7±0.6	2.09±0.04

АМ 1.5G, 100 мВт·см⁻², 25 °С; для конструирования СФЭ использовался SA-rr-РЗНТ.

Таблица П.3. Характеристики СФЭ на основе РЗНТ/d[60]FDec: напряжение холостого хода (V_{oc}), плотность тока короткого замыкания (J_{sc}), фактор заполнения (FF) и рассчитанное значение КПД.

Акцептор	Д/А (w/w)	Протокол отжига			V_{oc} / В	J_{sc} / мА·см ⁻²	FF /%	КПД /%
		№	T / °С	t / мин				
d[60]FDec	5:1	—	—	—	0.61±0.01	4.74±0.17	48.4±1.9	1.42±0.11
		1	110	5	0.38±0.01	6.45±0.10	43.6±1.0	1.08±0.06
	3.3:1	—	—	—	0.63±0.01	5.27±0.12	54.5±1.7	1.76±0.08
		1	110	5	0.40±0.01	5.59±0.16	54.1±1.0	1.21±0.07
	2.5:1	—	—	—	0.60±0.01	6.11±0.08	60.5±1.0	2.22±0.05
		1	110	5	0.51±0.01	6.42±0.10	53.1±0.9	1.75±0.03
		2	110	5	0.60±0.01	7.11±0.08	61.0±0.6	2.61±0.06
	2:1	—	—	—	0.63±0.01	5.20±0.13	57.5±2.3	1.87±0.08
		1	110	5	0.54±0.01	6.00±0.19	52.4±1.0	1.73±0.07
	1.67:1	—	—	—	0.54±0.01	6.07±0.08	46.2±3.3	1.52±0.12
		1	110	5	0.30±0.01	4.78±0.14	39.2±1.5	0.56±0.06
	1.25:1	—	—	—	0.55±0.01	6.39±0.03	42.3±2.1	1.49±0.09
		—	110	5	0.31±0.01	5.12±0.14	35.0±1.5	0.56±0.08
	1:1	—	—	—	0.50±0.01	5.93±0.06	31.5±1.3	0.94±0.06
		1	110	5	0.28±0.01	3.65±0.19	23.8±3.2	0.25±0.08
[60]FprDec	1.25:1	—	—	—	0.46±0.01	2.81±0.03	39.4±0.9	0.52±0.02
[60]PCBM	1.25:1	—	—	—	0.65±0.01	3.21±0.08	59.1±3.0	1.23±0.06
		1	110	5	0.59±0.01	5.88±0.12	61.7±1.7	2.14±0.09
		2	110	5	0.60±0.01	6.52±0.09	62.5±1.8	2.44±0.07

АМ 1.5G, 100 мВт·см⁻², 25 °С; для конструирования СФЭ использовался RM-rr-РЗНТ.