

Фуллерены: методы функционализации и перспективы применения производных

Е.Н.Караулова, Е.И.Багрий

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский просп., 29, факс (095) 230–2224

Рассмотрены и обобщены сведения по функционализации фуллеренов (главным образом фуллерена C_{60}), в том числе с использованием реакций присоединения (циклоприсоединения, гидрирования, окисления и др.). Обсуждены участие фуллеренов в катализе, полимеры, содержащие фуллерены, и перспективы практического применения производных фуллеренов.

Библиография — 191 ссылка.

Оглавление

I. Введение	979
II. Общие вопросы, получение и разделение	980
III. Комплексы и соединения включения	981
IV. Реакции присоединения	981
V. Фуллерены в реакциях полимеризации	993
VI. Фуллерены в катализе	994
VII. Перспективы практического применения фуллеренов	995
VIII. Заключение	995

I. Введение

Синтез из горячей углеродной плазмы полиэдрических кластеров углерода — фуллеренов C_{60} , C_{70} и др. (см.¹) — инициировал появление и интенсивное развитие нового направления в химии каркасных соединений — исследования реакционной способности фуллеренов. За открытие фуллеренов — новой аллотропной формы углерода — Крото, Керлу и Смолли в 1996 г. была присуждена Нобелевская премия по химии. В связи с этим уместно остановиться на сущности открытия, история которого подробно изложена в нобелевских лекциях его авторов.^{2–4}

Необходимым условием успеха явилось создание Смолли оригинальной установки для получения и исследования кластеров, образующихся при нагревании тугоплавких веществ, — сверхзвукового источника кластерных пучков с лазерным испарением. В этой установке медленно вращающийся графитовый диск подвергали действию импульсного лазера. Пары углерода обдували гелием в сверхзвуковом импульсном режиме; затем, используя адиабатическое рас-

ширение, охлаждали до нескольких градусов Кельвина. Пучки кластеров направляли в времяпролетный масс-спектрометр с фотоионизацией молекулярного пучка.

Варьируя условия кластеризации и время охлаждения, добились преобладания в смеси устойчивого кластера C_{60} . Авторами^{2–4} предложена и обоснована структура фуллерена C_{60} как сфероидальной полый молекулы, имеющей форму усеченного икосаэдра (рис. 1). Для проверки наличия полости в сфероиде C_{60} графитовый диск установки пропитали водным раствором хлорида лантана и после испарения под действием лазера был обнаружен устойчивый комплекс с металлом внутри каркаса фуллерена.

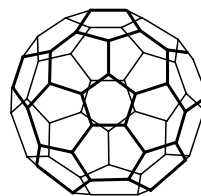


Рис. 1. Фуллерен C_{60} (см.³).

Е.Н.Караулова. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии углеводородов ИНХС РАН.

Телефон: (095)955–4125, e-mail: tips@tips.aha.ru

Область научных интересов: химия сероорганических соединений, гетероатомных соединений нефти, активация C–H-связи; химия фуллеренов и каркасных соединений.

Е.И.Багрий. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же лабораторией.

Область научных интересов: химия углеводородов, гомогенный и гетерогенный катализ, активация C–H-связи; химия фуллеренов и каркасных соединений.

Дата поступления 24 февраля 1999 г.

Расчеты молекулы C_{60} и предположение о том, что она должна быть устойчивой, были сделаны^{5,6} за 15 лет до экспериментов Смолли с соавт.¹ (по утверждению Крото³ им эти данные не были известны).

Интенсивное развитие физики и химии фуллерена стало возможным только после разработки Кречмером, Лэмбом, Фостиропулосом и Хаффманом⁷ метода получения макроскопических количеств фуллеренов. Предпосылкой для этого послужило наблюдение авторов, что фуллерены образуются при горении в атмосфере гелия в вакууме графитовых элект-

родов в дуговом разряде. Авторами работы⁷ были получены и исследованы кристаллы кластера C_{60} .

После создания препаративного метода получения фуллеренов произошел лавинообразный рост числа посвященных им публикаций. Осава, предсказавший в 1970 г.⁵ стабильность икосаэдрических фуллеренов, создал компьютерную базу данных FLDB (Fullerene Literature Data Base), основанную на перепечатках из *Current Contents*.⁸

В 1993 г. был основан журнал *Fullerene Science and Technology*, в число издателей которого вошли будущие нобелевские лауреаты.

Регулярно публикуются обзоры по фуллеренам (см., например,^{9–17}). В 1994 г. в Германии вышла широко цитируемая монография Хирша¹⁸ по химии фуллеренов (в 1995 г. переиздана в США).

В настоящем обзоре освещены наиболее важные достижения по функционализации фуллеренов за последние годы, главным образом фуллерена C_{60} , а также новые перспективы использования фуллеренов, в том числе в реакциях полимеризации и в катализе.

II. Общие вопросы, получение и разделение

Фуллерены — это подкласс полиэдров — замкнутых каркасных структур, состоящих из трехкоординированных атомов углерода и имеющих 12 пятиугольных и $n/2 - 10$ шестиугольных граней ($n \geq 20$), причем каждый пентагон соседствует только с гексагонами.

Номенклатура и нумерация атомов в фуллереновых системах предложены в 1993 г. Тейлором.¹⁹ Дидерихс соавт.²⁰ в 1995 г. ввели систему нумерации хиральных производных фуллерена. Структура и электронное строение фуллерена подробно рассмотрены в обзоре Соколова и Станкевича.⁹ Алгоритм маркировки связей, предложенный в работе²¹, основан на общепринятой системе нумерации производных фуллерена по спирали,⁹ и позволяет сделать однозначное отнесение [6-6]- и [5-6]-связей продуктов присоединения (он совместим с правилами, предложенными в работе²⁰). В 1997 г. комиссией по номенклатуре ИЮПАК, в состав которой входил Тейлор, была принята терминология и предварительная номенклатура фуллеренов (см.^{22,23}, а также «Атлас фуллеренов»²⁴).

В работе²² в специальном приложении приведено подробное изложение нумерации атомов в фуллеренах с использованием диаграмм Шлегеля (рис. 2).⁹ В настоящем обзоре преимущественно сохранена номенклатура авторов публикаций.

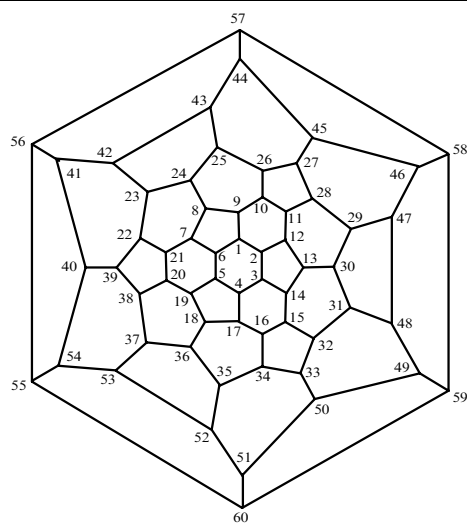


Рис. 2. Нумерация атомов углерода в фуллерене C_{60} (схематическая диаграмма Шлегеля).¹⁹

Углеродные кластеры — цепочки углеродных атомов — были обнаружены астрофизиками в спектрах ряда космических объектов (углеродных звезд, хвостов комет и межзвездной пыли),²⁵ но предположение о наличии среди них кластеров C_{60} , C_{70} или C_{60}^+ не подтвердилось.² В работе²⁶ сообщено, что в метеоритах обнаружен кораннулен $C_{20}H_{10}$ — возможный углеводородный предшественник C_{60} , который может получиться при конденсации кораннулена с парами углерода.²⁶

Природные фуллерены найдены в некоторых минералах. Соотношение $C_{70}:C_{60}$ в них меняется в интервале 0.21–0.36.²⁵ Предполагают, что фуллерены способствуют миграции и концентрации ряда элементов, в частности, оказывают влияние на формирование месторождений алмазов.²⁵ Кинетические исследования, а также математическое моделирование синтеза фуллеренов в дуговом реакторе привели к заключению,^{27,28} что соотношение $C_{60}:C_{70}$ постоянно в широком интервале параметров дугового процесса и составляет $\sim 85:15$.

Одним из препаративных методов получения высших фуллеренов (до C_{108}) является сжигание бензола в смеси кислорода и аргона.²⁹ Для повышения выхода высших фуллеренов при дуговом методе угольные электроды допируют гафнием, цирконием или титаном.³⁰ Нижняя граница температуры образования фуллеренов 1200–1500°C. Недавно разработан пирогенетический процесс производства фуллереновой сажи.³¹ В этом случае в сферический реактор, охлаждаемый водой, подают через форсунку горячую смесь H_2 и углеродсодержащих соединений; наилучшие результаты достигнуты с C_2Cl_4 . На выходе из сопла формируется плазма. Выход составляет 0.2 г фуллеренов на 1 кВ, что соответствует превращению 2.1% углерода из введенного C_2Cl_4 . Отношение $C_{60}:C_{70}$ зависит от режима охлаждения.

Предложено несколько механизмов образования фуллеренов из зародышевых структур. Авторы работы³² предполагают, что на начальной стадии происходит переход газ — жидкость в расширяющемся потоке пересыщенного углеродного пара, после чего образуются небольшие кластеры с древообразной структурой³² или же структурой кораннулена («загнутого листика»)³³. В работе³⁴ установлено, что чистые кристаллы C_{60} при нагревании превращаются в аморфный углерод. На основании этого авторы считают, что жидкая фаза C_{60} , описанная ранее, на самом деле не существует.

Во многих случаях для функционализации C_{60} используют смесь C_{60} с 5–15% C_{70} , так как C_{70} обычно в реакции не выступает. Но иногда, особенно в исследованиях физических характеристик процессов, необходимо, чтобы C_{60} имел чистоту $\geq 99\%$. В настоящее время, как правило, разделение C_{60} и C_{70} осуществляют с помощью ВЭЖХ, что резко увеличивает стоимость продукта, поэтому внимание к оптимизации методов разделения фуллеренов не ослабевает. Существующие в настоящее время для этой цели сорбенты представляют собой иммобилизованные на силикагеле полиароматические соединения, π -кислоты, порфирины и фталоцианины.³⁵ Общеупотребителен коммерчески доступный «Buckyclutcher» — 3,3,3-трис(динитробензол)пропилсиликагель. Использование иммобилизованного на силикагеле тетрафенилпорфирина дает возможность при загрузках в 5 мг получать C_{60} с чистотой 98.5%, а C_{70} — $>99\%$.³⁶ Для разделения препаративных количеств C_{60} и C_{70} в работе³⁵ успешно использовали в качестве сорбента связанный с γ -аминопропилсиликагелем тетрамер хромотроповой кислоты с формальдегидом. Для разделения больших количеств фуллеренов предложен сорбент на основе $Al(X)$ -тетрафенилпорфирина, сорбированного на гидроксидиметилсиликагеле.³⁷

Недавно было обнаружено,³⁸ что температурная зависимость растворимости C_{60} аномальна: максимум растворимости в толуоле и сероуглероде приходится на 0°C, а в

о-ксилоле — на 30°C. Для C_{70} температурная зависимость растворимости нормальная. Это обстоятельство, возможно, удастся использовать при разделении смесей C_{60} и C_{70} .

Основными особенностями молекулы фуллерена C_{60} , позволяющими осуществлять ее функционализацию, являются «псевдоароматичность»,⁹ определяющая взаимодействие с нуклеофилами, карбеноидными и свободно-радикальными частицами с образованием различных аддуктов, и наличие сфероидальной полости в каркасе.²

III. Комплексы и соединения включения

Уникальным химическим свойством фуллеренов является образование металлофуллеренов — эндоэдральных комплексов, в которых один или несколько атомов металла находятся внутри углеродного каркаса.[†] Атом металла, находящийся в виде катиона, не может быть «извлечен» из фуллеренового полиэдра без его полного разрушения, которое может происходить, например, в присутствии кислорода.

Фуллерены способны к образованию комплексов с переносом заряда (КПЗ).³⁹ Хотя, строго говоря, образование КПЗ и эндометаллофуллеренов нельзя рассматривать как функционализацию фуллеренов, в целях более полной характеристики свойств фуллеренов, а также ввиду перспективности использования этих соединений мы приводим некоторые новые данные, относящиеся к реакциям такого типа.

Фуллерен образует КПЗ состава $C_{60} \cdot I_2$ даже с таким слабым нуклеофилом, как иод. Комплекс непрочный, его константа устойчивости $< 0.1 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.⁴⁰). Ранее считали,⁹ что такой комплекс не образуется.

В работе⁴¹ предложен новый способ синтеза КПЗ, в частности комплексов фуллеренов с иодом — допирование иодом полученных предварительно КПЗ (например, с замещенными тетрафлуораленами).

При синтезе возможных предшественников новых сверхпроводников особое внимание уделяют КПЗ фуллерена C_{60} , имеющим слоистую структуру. Такой комплекс получен, например, с тетраметилтетраселенофульваленом.⁴² В результате допирования калием комплекса октаметилтетрафлуорален $\cdot C_{60} \cdot$ бензол была обнаружена сверхпроводимость с T_c 17–18.8 К, а при допировании рубидием — 23–26 К.⁴³

Новый тип сверхпроводника получен путем включения калия в несверхпроводящий Va_3C_{60} (см.⁴⁴). Соединение состава KVa_3C_{60} , обладающее блочной сверхпроводимостью при 5.6 К, синтезируют нагреванием смеси порошкообразных К и Va_3C_{60} в запаянной стеклянной трубке в течение трех дней в высоком вакууме при 260°C.

Эндоэдральные комплексы фуллеренов $M@C_n$ обычно получают в дуговом разряде с металл-графитовым композитом в качестве положительного электрода. В чистом виде такие комплексы были выделены только в 1994 г.,⁴⁵ а с 1996 г. их успешно изучают с применением сканирующей туннельной спектроскопии.⁴⁵

Фуллерен C_{82} образует комплексы со Sc, La, Y, Ce, Pr и Gd; они наиболее устойчивы на воздухе. Данные электронного спинового резонанса позволили установить «внутрифуллереновый» перенос электронов от эндоэдрального атома к углеродному каркасу. По данным РСА⁴⁵ атом металла находится не в центре клетки, а, возможно, блуждает внутри сфероида; при этом имеет место сильное взаимодействие металл–каркас. Эндоэдральные комплексы представляют собой смеси изомеров с разным расположением пяти- и шестичленных колец в каркасе по отношению к металлу.⁴⁵ Внутри каркаса некоторых высших фуллеренов могут находиться два или три атома металла.⁴⁶ Так, были

выделены $Sc_2@C_{84}$, $Sc_3@C_{82}$ и $La_2@C_{80}$. Для последнего установлено,⁴⁵ что внутри сфероида имеет место циркулярное движение атомов La.

На основании данных спектроскопии высоких энергий сделано заключение, что в $Tm@C_{82}$ ион лантанида двухвалентен.⁴⁷ Синтез, выделение, а главное, очистка соединения $Dy@C_{82}$ подробно описаны в работе⁴⁸.

Испарением графитового анода, наполненного частицами карбида кальция в дуговом разряде впервые синтезированы эндометаллофуллерены с кальцием.⁴⁹ После экстракции сероуглеродом получен продукт реакции, в котором большая часть фуллеренов C_{58} – C_{100} содержит один атом Са, но некоторые удерживают внутри каркаса два атома кальция.

Эндоэдральные комплексы фуллеренов смогут найти применение при исследовании клеток в молекулярной биологии.⁴⁵ Зависимость характера спектров ЭПР растворов эндоэдральных металлофуллеренов $La@C_{82}$ и $Y@C_{82}$ (их препаративный синтез предложен в работе⁵⁰) от концентрации кислорода может быть использована для мониторинга кислорода в биологических, физических и химических процессах.^{51,52}

IV. Реакции присоединения

Наиболее важным направлением функционализации C_{60} является экзоэдральное присоединение к фуллереновому каркасу. Осуществить экзоэдральное ковалентное присоединение к каркасу фуллерена можно для многих классов соединений. С 1990 по 1995 гг. для фуллеренов были изучены реакции циклоприсоединения, радикального и нуклеофильного присоединения, гидрирования, окисления и галогенирования, а также образование комплексов с переходными металлами. Особенности реакционной способности фуллерена подробно освещены в обзорах Дидериха и Тильгена^{12,17} и Хирша,¹³ охватывающих литературу по 1995 г. включительно.

Молекула C_{60} построена из 12 пятичленных циклов, каждый из которых окружен шестичленными (всего 20). Она обладает тридцатью связями между шестичленными циклами ([6-6]-связи) и шестьюдесятью связями между шести- и пятичленными циклами ([6-5]-связи). На химическом поведении C_{60} отражается то, что связи [6-6] короче (1.38 Å), нежели связи [6-5] (1.45 Å).

Полной делокализации сопряженной π -системы у C_{60} не происходит, и по реакционной способности этот кластер подобен электронодефицитному полиолефину. Электрофильные двойные [6-6]-связи легко присоединяют нуклеофилы и радикалы. Методом масс-спектрометрии зафиксировано присоединение 34-х метильных радикалов к C_{60} (см.¹⁰). Поэтому фуллерен C_{60} даже получил название «радикальной губки».

В аддуктах часть атомов углерода функционализированного фуллерена меняет гибридизацию sp^2 на sp^3 . При нуклеофильной и карбеновой атаках, циклоприсоединении и гидрировании обычно происходит 1,2-присоединение, а при радикальных реакциях, например галогенировании, — 1,4-присоединение. Последнее, однако, может иметь место и при нуклеофильной атаке, если в ней участвуют объемные фрагменты. Например, в работе¹² описаны аддукты **A** и **B** (рис. 3).

При наличии фуллереновых фрагментов в порфиринах или фталоцианинах увеличивается фотоиницирированная электропроводность их растворов. При этом происходит фотоиницирированный перенос электронов с участием C_{60}^* и C_{70}^* и образованием $C_{60}^{\cdot-}/C_{70}^{\cdot-}$ (см.⁵³). Неспаренный электрон в радикалах $RC_{60}^{\cdot}$ делокализован в основном по атомам двух шестичленных циклов, примыкающих к связи $C-CR$.¹⁰ В отличие от C_{60} в молекуле C_{70} имеется пять типов неэквивалентных атомов, вследствие чего свободнорадикальное присоединение к C_{70} может дать пять изомерных радикалов $RC_{70}^{\cdot}$ (см.¹⁰).

† При описании эндоэдральных комплексов фуллеренов используют знак @. Атомы металла, находящиеся внутри каркаса, пишут слева от значка (например, $La@C_{82}$).

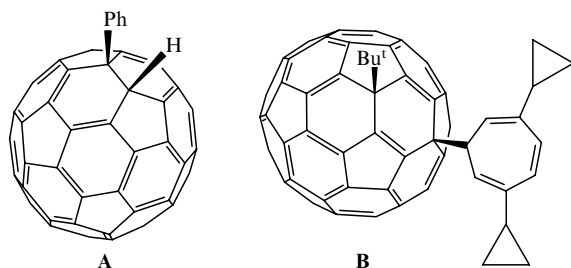
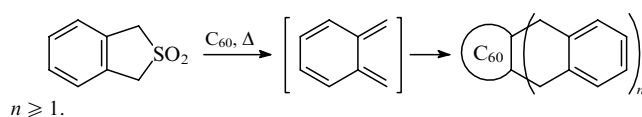


Рис. 3. Присоединение к молекуле C_{60} .
А — 1,2-аддукт, В — 1,4-аддукт.

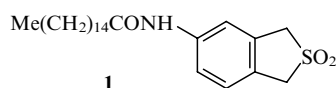
1. Реакции циклоприсоединения

При циклоприсоединении к фуллеренам в основном получают продукты моноприсоединения, чаще в положение 1,2 к связи [6-6], что более выгодно энергетически, нежели присоединение к связи [6-5].¹³ Продукты реакции затем используют в качестве исходных веществ для дальнейшей функционализации. Широкое применение получили реакции $[m+2]$ -циклоприсоединения к C_{60} ($m = 1-4$), поскольку им благоприятствует низкая энергия НСМО. Особенно легко проходит $[4+2]$ -циклоприсоединение и, в частности, реакция Дильса–Альдера. Связь [6-6] всегда является диенофильной. Присоединение разнообразных алкенов рассмотрено в обзоре¹³.

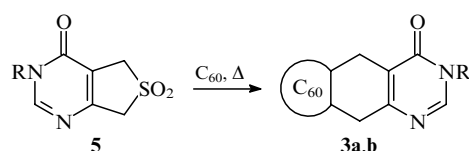
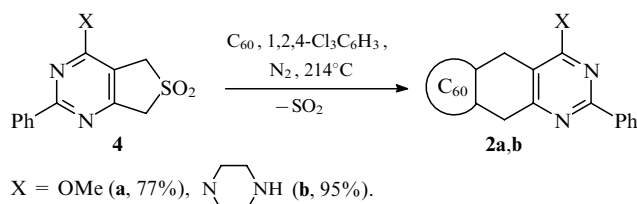
В последние годы в качестве диенов для реакций с фуллеренами успешно применяют хинодиметаны, синтезированные заранее или образующиеся *in situ* из гетероциклических сульфонов или сульфинов в результате отщепления SO_2 при нагревании.



Эта реакция положена в основу метода так называемой «реактивной экстракции» и позволяет извлечь высшие фуллерены из фуллереновой сажи.⁵⁴ Сажу сначала экстрагируют толуолом и 1,2,4-трихлорбензолом, а остаток нагревают с предшественником хинодиметана **1**.

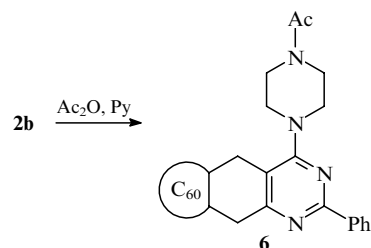


Получают продукт, растворимый в обычных растворителях, содержащий кластеры $C_{60}-C_{400}$, в том числе мультисамежные. Обычной экстракцией из коммерческой сажи извлекают 8.4% фуллеренов, а с помощью реактивной экстракции — дополнительно 11.8%. Производные **2a,b** и **3a,b** образуются в результате реакции C_{60} с сульфонами **4**, **5** — предшественниками пиримидин- и пиримидонхинодиметанов.⁵⁵

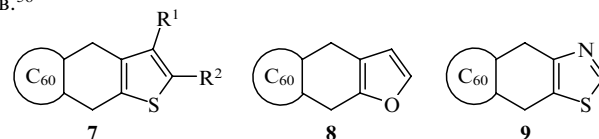


R = H (**a**, 82%), Me (**b**, 52%).

Для изучения биологической активности таких соединений необходимо перевести их в водорастворимые продукты, например в ацетильные производные **6**.⁵⁵

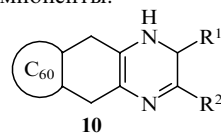


Производные фуллерена **7–9** синтезированы в результате $[4+2]$ -циклоприсоединения к фуллерену C_{60} шестичленных гетероциклических аналогов *o*-хинодиметана, генерированных *in situ* из соответствующих тиафенов, фуранов и тиазолов.⁵⁶



$R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CO_2Me$; $R^1 - R^2 = (CH=CH)_2$.

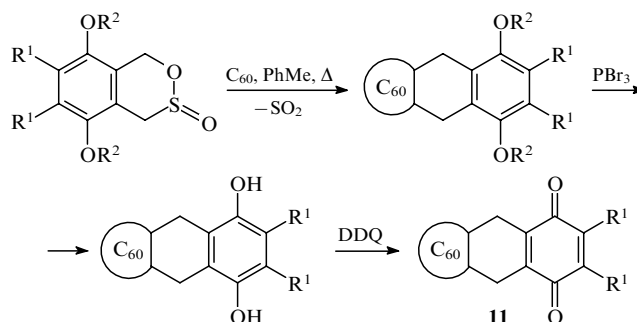
Использование микроволнового облучения реагентов позволяет сократить время реакции и повысить выходы продуктов. В условиях микроволнового облучения осуществили синтез соединений **10** путем взаимодействия C_{60} с хинодиметанами, полученными *in situ* из соответствующих *o*-бис-(бромметильных) производных хиноксалина и пиридина действием NaI в присутствии краун-эфира.⁵⁶ Микроволновое излучение предложено⁵⁷ использовать для других реакций Дильса–Альдера и для реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения к C_{60} . Время реакции сокращается до нескольких минут, позволяя избежать распада на исходные компоненты.



$R^1 - R^2 = (CH=CH)_2$, ; $R^1 = R^2 = CN$.

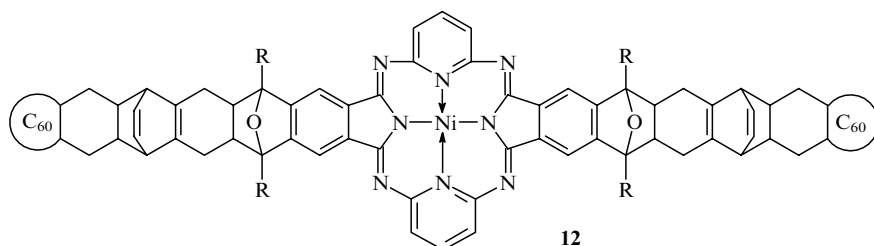
Для всех новых органофуллеренов с помощью вольтамперометрии в растворе определены величины редокс-потенциалов.⁵⁶ Оказалось, что для этих соединений наблюдается небольшой катодный сдвиг значений первых потенциалов восстановления по сравнению с C_{60} .

В качестве предшественников хинодиметанов в работе⁵⁸ были использованы сульфины (их получали из коммерческого ронгалита). При нагревании в толуоле в присутствии C_{60} сульфины отщепляют SO_2 ; образовавшиеся аддукты при дальнейшей модификации превращают в хиноны **11**.



$R^1 = H$, $R^2 = C_6H_{13}$, Me; $R^1 = Br$, $R^2 = Me$; $R^1 - R^2 = (CH=CH)_2$, $R^2 = Me$; DDQ — 2,3-дихлор-5,6-дигидро-1,4-бензохинон.

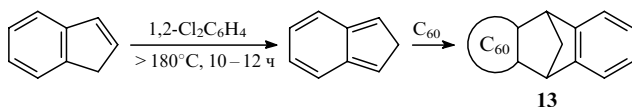
Схема 1



$R = \text{CH}_2\text{OC}_5\text{H}_{11}$.

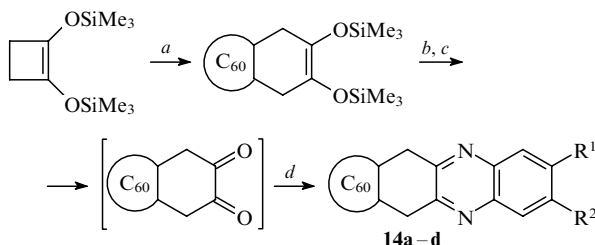
Хинодиметаны использовали также при синтезе аддуктов C_{60} с фталоцианинами и гемипорфазинем; получены электрохимические характеристики этих веществ.⁵⁹ В частности, в среде 1-хлорнафталина впервые синтезирована триада **12**, содержащая два фуллереновых фрагмента (схема 1).

Еще один пример функционализации C_{60} с использованием [4+2]-циклоприсоединения — его взаимодействие с инденом, который в условиях реакции изомеризуется в изоинден. Выход продукта реакции **13** составлял 30%; при этом ~35% C_{60} вернулось неизменным. Полученный аддукт имеет немного более слабые электроноакцепторные свойства, нежели C_{60} (см.⁶⁰).



Предполагают,⁶⁰ что инденовые аддукты можно будет использовать при создании новых материалов для оптики и электроники.

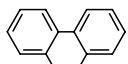
Новый метод синтеза 1,3-диазинов, конденсированных с фуллереном, описанный в работе⁶¹, может быть распространен на большое число диаминов. Следует отметить, что последнюю стадию проводят в кислой среде для предотвращения нуклеофильного присоединения к фуллеренам.



a) C_{60} , 1,2- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$, 180°C, > 50%; b) Br_2 , -77°C; c) $\text{Et}_3\text{N} \cdot 3\text{HF}$;

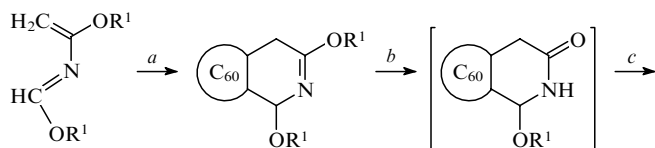
d) R^1 - $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$, 1,2- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$, AcOH;

$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ (a, 37%); $\text{R}^1 = \text{H}$; $\text{R}^2 = \text{OMe}$ (b, 29%);

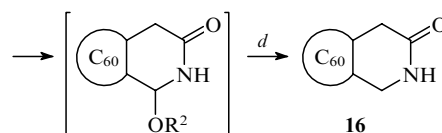
$\text{R}^1 - \text{R}^2 = (\text{CH}=\text{CH})_2$ (c, 32%),  (d, 10%).

1,3-Бис(*трет*-бутилдиметилсилилокси)-2-азабута-1,3-диен (**15**) присоединяется к фуллерену C_{60} при комнатной температуре.⁶² После омыления, замены силилоксигруппы на алкоксигруппу (чтобы избежать ретрореакции) и деалкоксирования получают фуллереновое производное δ -валеролактама **16** — очень интересное исходное соединение — предшественник аминокислот и полиамидов, содержащих

фуллереновый фрагмент. Их можно получить после раскрытия шестичленного кольца.

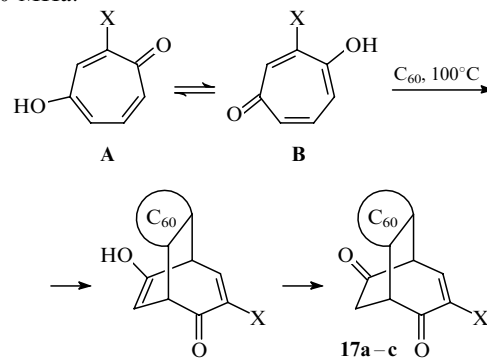


15 ($\text{R}^1 = \text{SiMe}_2\text{Bu}^t$)



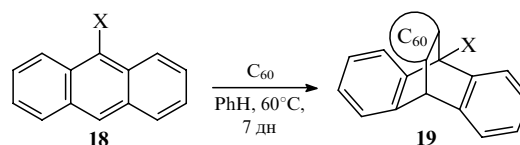
a) C_{60} , PhH, 20°C, Ag, 4 ч; b) 10%-ная HCl, 77%; c) конц. HCl, R^2OH , CHCl_3 , Δ , 12 ч; $\text{R}^2 = \text{Et}$ (100%), $(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (62%); d) Et_3SiH , $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, CHCl_3 , Δ , 12 ч, 88%.

Фуллерен C_{60} при продолжительном нагревании присоединяет 7-замещенные 4-гидрокситропоны.⁶³ Тропоновый фрагмент существует в двух таутомерных формах — **A** и **B**. Поскольку при повышенном давлении возрастает реакционная способность более стерически затрудненной формы **B**, выходы продуктов реакции **17a-c** в большинстве случаев увеличиваются при проведении реакции под давлением 300 МПа.



$\text{X} = \text{H}$ (a), OMe (b), Cl (c).

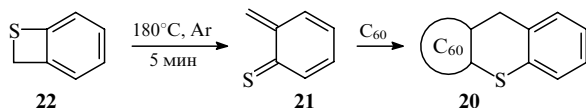
Аналогично к C_{60} присоединяется γ -(9-антрил)-7-оксактановая кислота **18**.⁶⁴ Аддукт **19** образует истинные ленгмюровы слои на водной фазе, которые в виде пленок монослоя и мультислоев могут быть перенесены на подложки — пластины из кварца, Si[111] или фторида кальция.⁶⁴



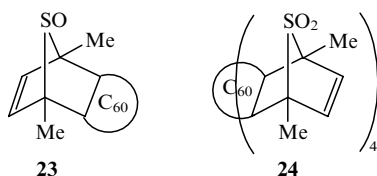
$\text{X} = \text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$.

При 160–180°C фуллерен C_{60} взаимодействует с норборнадиеном и его 7-спироциклопропановыми производными (в реакцию вводят 200–300-кратный избыток диена), давая в зависимости от заместителя в циклопропановом кольце аддукты [1+3]-, [1+4]- или [2+2]-типа, в том числе и продукты полиприсоединения.⁶⁵

Фуллереновый аналог тиохромана **20** был получен по реакции гетеро-Дильса–Альдера с тиохинонметидом (**21**),⁶⁶ образующимся *in situ* из бензотиетана (**22**).

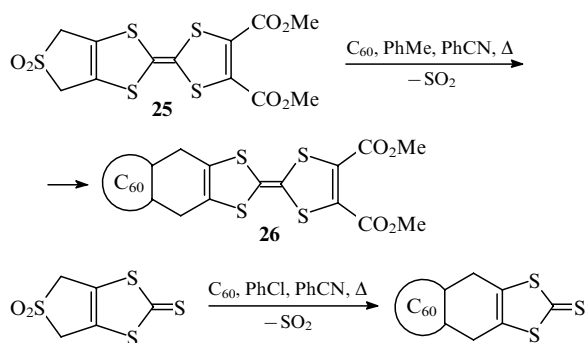


Объемный фуллереновый фрагмент не препятствует окислению соединения **20** по атому серы *m*-хлорпербензойной кислотой. При 20°C получены сульфоксид (выход 89%) и сульфон (выход 45%). При комнатной температуре C_{60} легко реагирует с 2,5-диметилтиофен-*S*-оксидом и с 2,5-диметилтиофен-*S,S*-диоксидом, причем с сульфоксидом образуется моноаддукт **23**, а с сульфеном — тетрааддукт **24**.⁶⁷



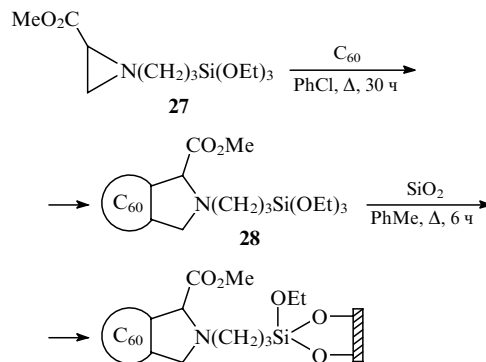
Аддукты **23** и **24** были синтезированы как с целью дальнейшей функционализации по группам SO и SO_2 , так и для изучения их биологической активности, поскольку циклоаддукты с фрагментами оксидов тиофена используют в качестве биологически важных реакционноспособных метаболитов.

В работе⁶⁸ впервые получены аддукты фуллерена из сероорганических соединений, содержащих сульфонильную группу, способную к элиминированию, в том числе из тетратиофульвалена **25**.



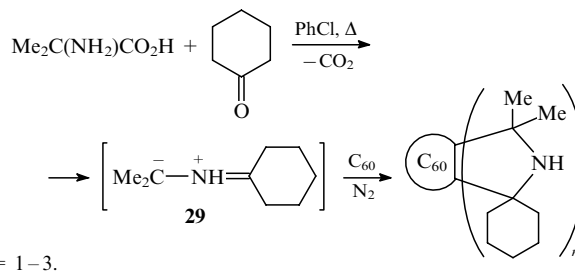
Тион **26** выделен с выходом 41% в виде очень стабильного клатрата, включающего 0.5 молекулы CS_2 .

Фуллеропирролидины, которые весьма перспективны для получения неподвижных фаз для жидкостной хроматографии биологических объектов, синтезированы путем стереоспецифического термического 1,3-диполярного циклоприсоединения C_{60} к *цис*- и *транс*-*N*-бензил-1,2-дифенилазиридинам.^{69,70} При термическом раскрытии азиридинового кольца *N*-[3-(триэтоксисилил)пропил]-2-метоксикарбонил-азиридина (**27**) в присутствии C_{60} образуется фуллеропирролин **28**, который может быть ковалентно присоединен к силикагелю, используемому для ВЭЖХ.

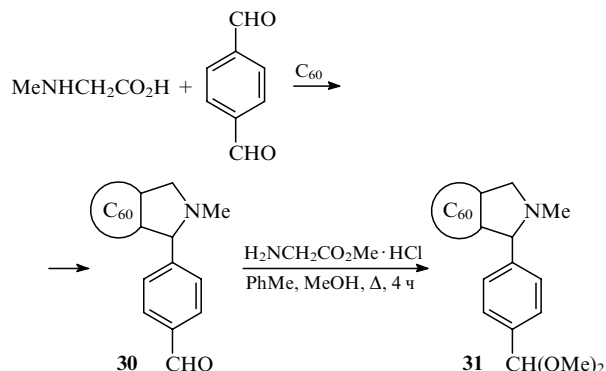


Этот новый адсорбент с иммобилизованной фуллеренсодержащей группировкой имеет исключительно высокую разделяющую способность для циклических олигомерных соединений — каликсаренов или циклодекстринов, — как в органических, так и в водно-органических средах.⁷⁰ Синтезированы также оптически чистые фуллеропирролидины.⁷¹ Стационарные фазы, модифицированные хиральными фуллеренами, могут быть использованы для разделения энантиомеров.

При кипячении в хлорбензоле смеси α -аминокислоты, карбонильного соединения и фуллерена C_{60} происходит циклоприсоединение фуллерена по [2+3]-типу к промежуточному азометинилиду **29**; при этом образуются олигоаддукты, содержащие в зависимости от условий реакции от одного до трех пирролидиновых фрагментов.^{72–77}



Аналогично реакция идет с метилнонилкетонем.⁷² Из саркозина, терефталевого альдегида и фуллерена C_{60} при нагревании в толуоле (в этом случае промежуточный илид стабилизирован фенильной группой) получено соединение **30**, которое превращено в амфифильный 1-метил-2-(4-диметоксиметилфенил)фуллерено[C_{60}][*c*]пирролин (**31**).⁷⁴

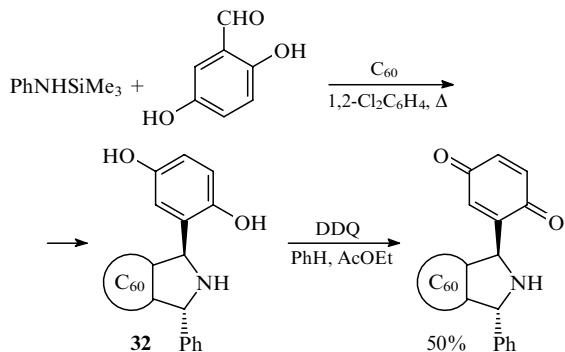


Соединение **31** образует пленки Ленгмюра–Блоджетта и монослой на поверхности раздела воздух/вода, в том числе с добавлением 22-трикозеновой кислоты. Пленки обладают хорошей прозрачностью и термической устойчивостью.^{73,74}

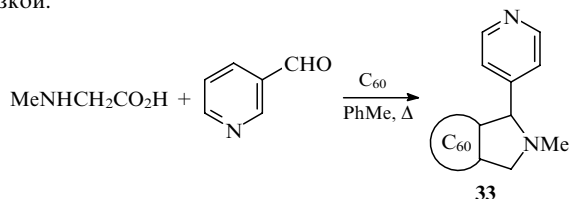
Флуоресценция арилзамещенных фуллеренопирролидинов имеет интересную особенность: ее интенсивность гораз-

до выше, чем у C_{60} , что связано с уменьшением симметрии молекулы. В то же время у таких аддуктов заметно уменьшается электроакцепторная способность сфероид C_{60} (см.⁷⁷).

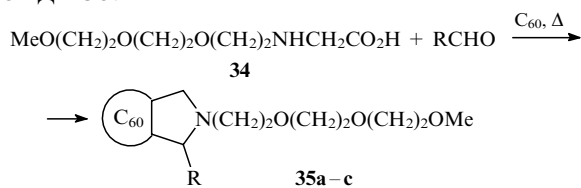
Вместо аминокислоты в подобных синтезах можно использовать силиламины; полученное таким способом соединение **32** окислено в хинон.⁷⁸



Варьируя аминокислоту и альдегид, можно получать биологически активные соединения. Например, с целью оценки влияния фуллеренового фрагмента на токсичность никотина был синтезирован фуллереновый аналог природного никотина **33**.⁷⁹ Однако растворимость соединения **33** в смешивающихся с водой растворителях оказалась слишком низкой.



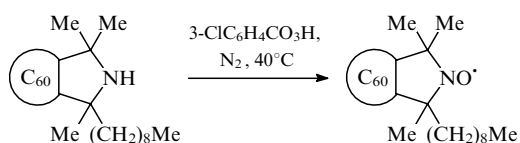
Аминокислоту модифицировали мощным солюбилизатором — триэтиленгликолем — и получили реагент **34**, при взаимодействии которого с альдегидами и фуллереном C_{60} образуются фуллеропирролидоны **35** (в том числе содержащие фрагмент никотина), растворимые в смеси H_2O — DMSO.⁷⁹



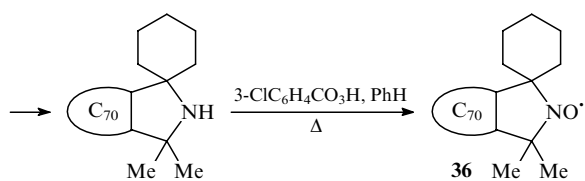
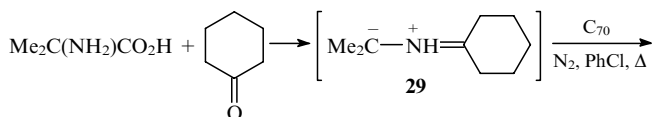
$R = 3\text{-Py}$ (a), 4-Py (b), $CH_2O(CH_2)_2O(CH_2)OMe$ (c).

Соединение **35c** обладает антибактериальной активностью, в том числе по отношению к большому числу патогенных микроорганизмов.⁷⁹

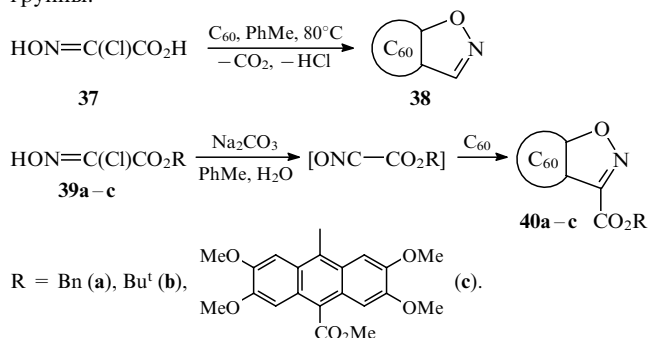
При окислении 3-хлорпербензойной кислотой фуллеропирролидины превращаются в стабильные нитроксиды, обладающие ферромагнитными свойствами.^{75, 76}



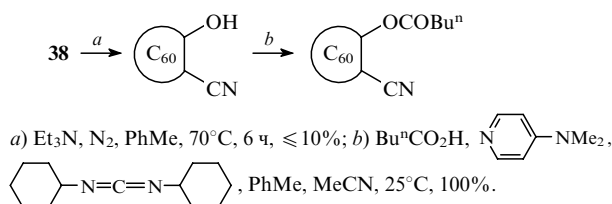
Парамагнитный нитроксид **36** со спироциклогексановым фрагментом синтезирован из фуллерена C_{70} (см.⁷⁶).



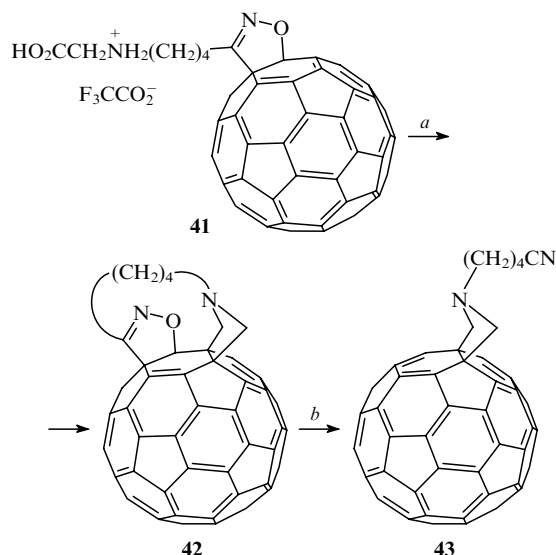
Нитроксида, генерированные из оксимов или другими способами, присоединяются к фуллерену C_{60} , давая фуллереноизоксазолины.^{77–84} Так, из фульминовой кислоты (**37**) образуется фуллереноизоксазолин **38**, а из ее эфиров **39a–c** — производные **40a–c** с сохранением алкоксикарбонильной группы.⁸⁰



Легкодоступный фуллереноизоксазолин **38** — удобное исходное вещество для получения разнообразных функциональных производных фуллерена.⁸¹



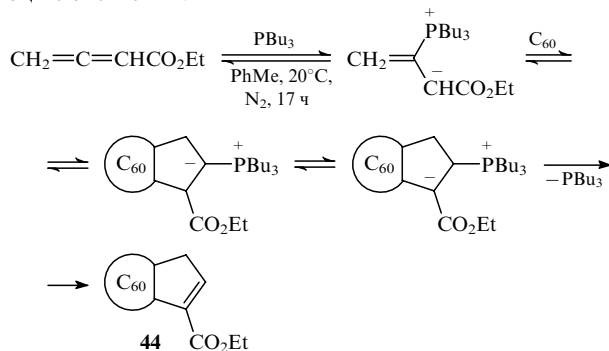
Фуллереноизоксазолины в относительно мягких условиях распадаются, количественно регенерируя C_{60} . Реакция происходит при кипячении в хлорбензоле в присутствии $Mo(CO)_6$ или при действии избытка диизобутилалюминий-гидрида в толуоле при $20^\circ C$.⁸² Распад изоксазолинового фрагмента может быть использован как для контроля функционализации фуллерена, так и для дальнейшей функционализации. Так, обработка замещенного фуллереноизоксазолина **41** формальдегидом дает трициклическое производ-



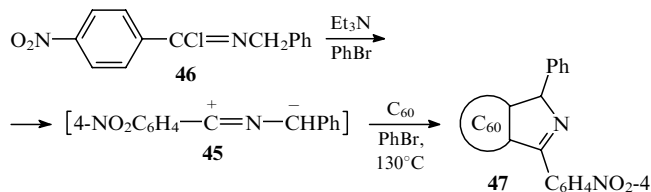
a) CH_2O , PhMe, Δ , 67%; b) $Mo(CO)_6$, PhCl, Δ .

ное **42**. При действии на него Mo(CO)_6 образуется *N*-замещенный фуллеренопирролин **43**.⁸²

Метод получения циклопентенов, основанный на циклоприсоединении к электронодефицитным алкенам 2,3-диеноатов или 2-иноатов в присутствии фосфина, успешно применен для синтеза фуллереноциклопентенов. Движущей силой реакции является нуклеофильная атака третичного фосфина на β -алленовый или ацетиленовый атомы углерода. После серии последовательных прототропных сдвигов происходит β -элиминирование фосфина и образуется фуллереноциклопентен **44**.^{85, 86}

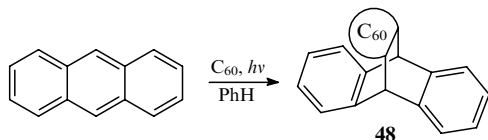


Первый пример циклоприсоединения илида **45**, полученного из *N*-бензил-1-(4-нитрофенил)хлорметилденамина (**46**), к фуллерену C_{60} описан в работе⁸⁷.



Однако на основании данных спектров ЯМР ^{13}C и ^1H авторы полагают, что наряду с обычным [6-6]-аддуктом **47** образуется примерно равное количество смеси двух диастереомеров [5-6]-аддукта с открытой аннуленовой структурой.

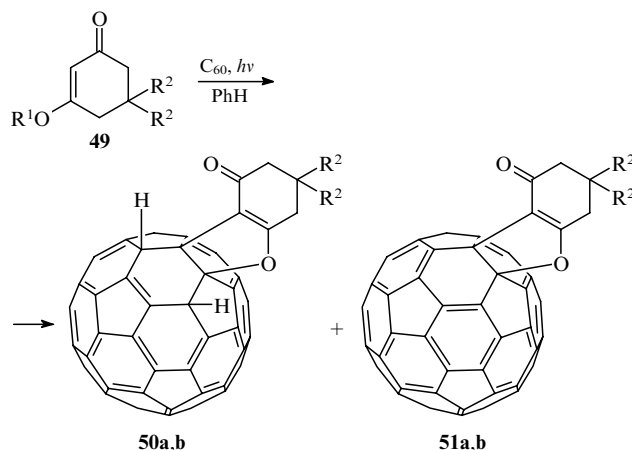
Известно, что фотовозбужденный фуллерен C_{60} в триплетном состоянии более сильный электроакцептор, чем в основном состоянии. Это делает возможным его взаимодействие с умеренно электронодонорными реагентами по типу [2+2]-циклоприсоединения.^{88–90} Например, к фуллерену C_{60} при облучении лазером с $\lambda \geq 500$ нм присоединяется антрацен с образованием аддукта **48**.⁹¹



4-Пропенилализол не реагирует с фуллереном C_{60} в отсутствие света. При облучении светом ксеноновой лампы ($\lambda > 500$ нм) при 20°C как из *цис*-, так и из *транс*-изомера образуются моноаддукты (выход 40% с преобладанием *транс*-соединения), однако в условиях масс-спектрального анализа они распадались на исходные компоненты.⁸⁸ На основании исследования изотопных эффектов, а также спектров ЯМР ^1H аддуктов, полученных в реакции фуллерена C_{60} с *цис*-2-дейтеро-1-(4-метоксифенил)пропеном, предложен двухстадийный механизм реакции, включающий биполярный или бирадикальный интермедиат.⁸⁹

Авторы работы⁹⁰ исследовали поведение фуллерена C_{60} в реакции Де-Майо: [2+2]-фотоциклоприсоединении енолизирующихся 1,3-дикетонных и 1,2-дикетонных к алкенам с последующим раскрытием циклобутанового кольца и образова-

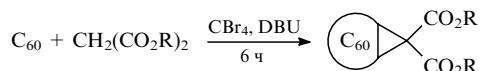
нием циклооктадиенонов. В реакции C_{60} с соединениями **49** получены конденсированные фуллеренофураны — хиральные (**50a,b**) и ахиральные (**51a,b**).



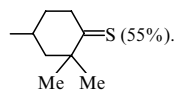
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}_3\text{Si}; \text{R}^2 = \text{H} \text{ (a)}, \text{Me} \text{ (b)}$.

Полагают, что в ходе реакции происходит либо межмолекулярное окисление первоначально образующихся циклобутановых интермедиатов синглетным кислородом, либо их внутримолекулярное окисление триплетным фуллереновым фрагментом.

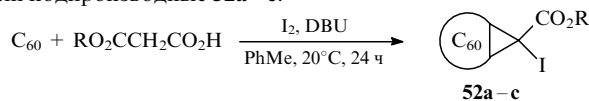
Особенно важное значение имеет синтез метанофуллеренов с использованием реакций циклоприсоединения. Метанофуллерены могут служить исходными веществами для получения функциональных производных фуллерена путем введения заместителей в боковые цепи аддуктов. Методы синтеза метанофуллеренов разнообразны. Это — термическое присоединение диазосоединений с последующим термоллизом или фотолизом, присоединение карбенов, реакции с илидами, протекающие по механизму присоединения — элиминирования. Циклопропанирование с помощью диэтилброммалоната (реакция Бингеля⁹²) является одним из лучших и широко применяемых методов циклопропанирования. Эта реакция недавно была модифицирована⁹³ таким образом, что броммалонаты (получение которых сложно) образуются *in situ* в процессе циклопропанирования фуллерена. Реакцию проводят с малонатами в присутствии CBr_4 и диазабицикло[5.4.1]ундец-7-ена (DBU) при 20°C в толуоле; при этом используют 10-кратный (а для DBU — 20-кратный) избыток реагентов по отношению к фуллерену.



$\text{R} = 3,5\text{-(3-BnOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2$ (29%), Et (57%), $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ (65%), C_6H_5 (55%).



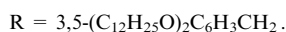
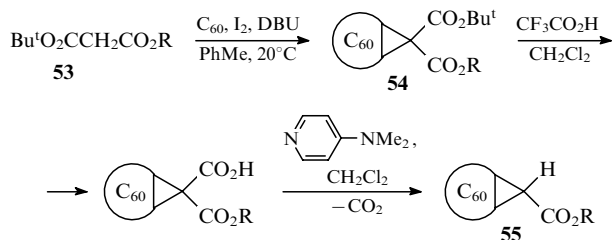
Когда в реакцию с фуллереном C_{60} были введены моноэфиры малоновой кислоты, I_2 и DBU, то неожиданно получили иодиопродукты **52a–c**.⁹⁴



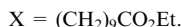
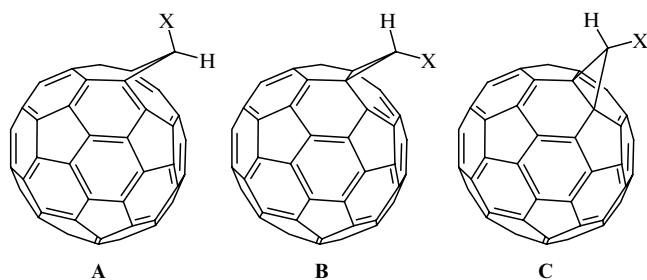
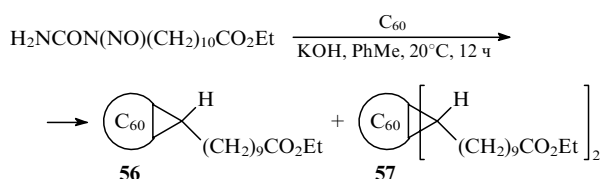
$\text{R} = \text{Bn} \text{ (a)}, 3,5\text{-(C}_{12}\text{H}_{25}\text{O)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2 \text{ (b)}, (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OEt} \text{ (c)}$.

Предполагают, что образующийся на первой стадии карбанион недостаточно нуклеофилен для того, чтобы дать диодмалонат; он подвергается декарбоксилированию с образованием $\text{RO}_2\text{CCH}_2\text{I}$, который и присоединяется к фуллерену.

лерену. В реакции с диэфиром **53** получены фуллереноциклопропандикарбоксилат **54** и моноэфир **55**.

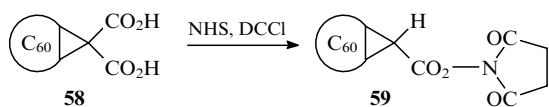


Амфифильные производные **C₆₀ 56, 57** (суммарный выход 45%), содержащие фрагмент ундекановой кислоты, синтезированы с целью исследования свойств полученных из них тонких пленок. Моноаддукт **56** был разделен на изомеры А—С с помощью колоночной элюэнтной хроматографии.⁹⁵

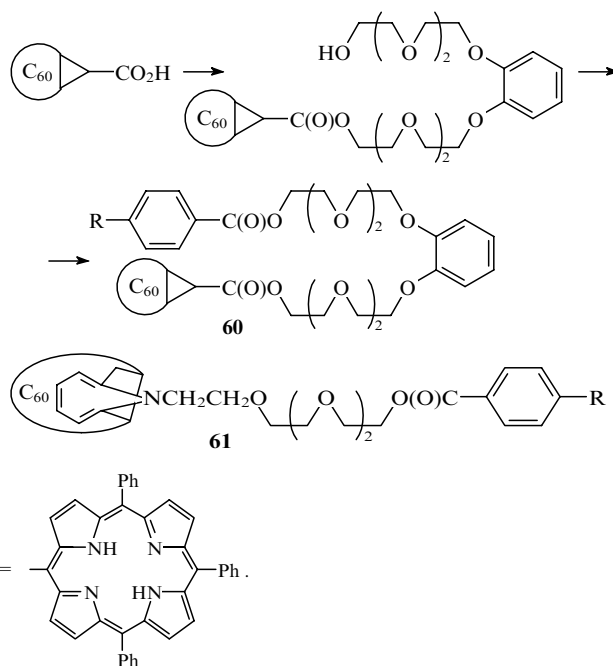


Модификацию боковой цепи метанофуллеренов во многих случаях проводят с целью получения соединений, обладающих биологической активностью. Наиболее часто в качестве исходных веществ используют моно- и дикарбоновые кислоты, особенно 1,2-метанофуллерен[60]-61-карбоновую (фуллеромалоновую) кислоту (**58**). Так, из нее получена *N*-фенил(1,2-метанофуллерен[60])-61-формогидроксая кислота.⁹⁶

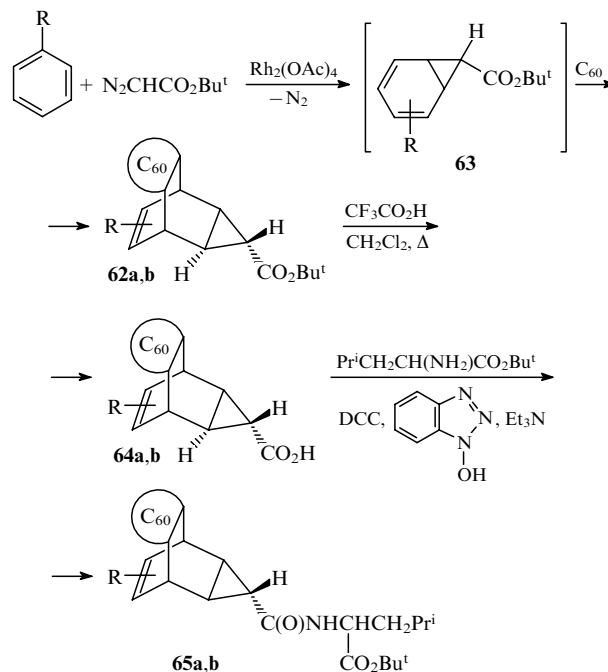
При взаимодействии 1,2-метанофуллерен[60]-61,61-дикарбоновой кислоты (**58**) с *N*-гидроксисукцинимидом (NHS) и хлор-*N,N*-дициклогексилкарбодиимидом (DCCl) от нее отщепляется вода и CO₂ и образуется соединение **59**, которое реагирует с первичными и вторичными аминами, с 1-аза-12-крауном-4 и с 1,6-азагомо[60]фуллереном.⁹⁷



Для биологических целей, в частности для фотодинамической терапии, а также для исследования возможности образования синглетного кислорода в присутствии производных фуллерена в триплетном состоянии синтезированы^{98,99} дизифиры **60** (из порфирина, разомкнутого краун-эфира и метанофуллеренкарбоновой кислоты) и **61** (из аза-фуллерена с «открытой» [6-5]-связью и порфирина).

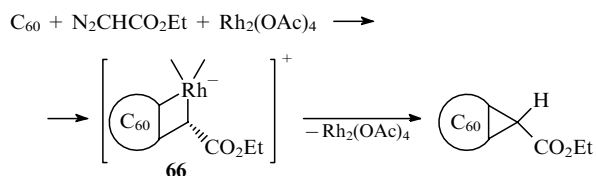


С фуллереном C₆₀ в бензоле или толуоле *трет*-бутилдиазоацетат в присутствии тетраацетата диридия дает вместо ожидаемых метанофуллеренов новый тип циклоаддуктов — трициклические соединения **62a,b**. Полагают, что вначале в результате циклопропанирования растворителя образуется норкарادين **63**, который и реагирует с фуллереном.¹⁰⁰ После гидролиза сложнойэфирной группы из кислот **64a,b** получают производные **65a,b** по аминогруппе лейцина.

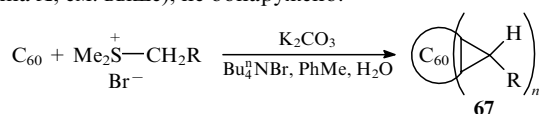


R = H (**a**), Me (**b**); DCC — дициклогексилкарбодиимид.

Однако в 1-метилнафталине в присутствии стехиометрического количества тетраацетата диородия фуллерен с этилдиазоацетатом гладко дает обычные метанофуллерены преимущественно по связи [6-6].¹⁰¹ Предложен механизм реакции, включающий образование металлацикла **66**.

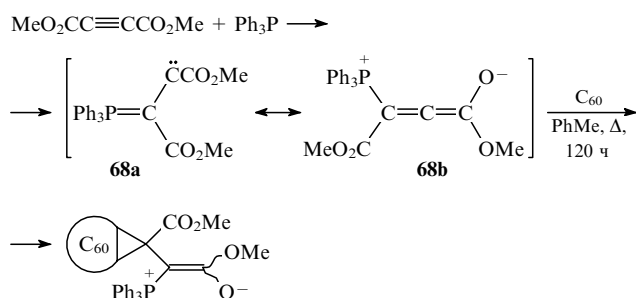


Реакция присоединения илидов серы, стабилизированных циано-, карбокси- или карбонильными группами, с последующим отщеплением диметилсульфида приводит к производным фуллерена C_{60} — весьма перспективным исходным веществам для последующей функционализации. Реакцию либо проводят в условиях межфазного катализа, либо генерируют ирид *in situ* путем диспропорционирования сульфониновой соли под действием K_2CO_3 (см.¹⁰²). При этом образуется смесь моно-, бис- и трисаддуктов **67**. В отличие от метанофуллеренов, полученных из диазосоединений, метиленовый мостик в соединениях **67** находится у связи [6-6]; изомеров, имеющих «открытую» [6-5]-кольцевую систему (типа **A**, см. выше), не обнаружено.

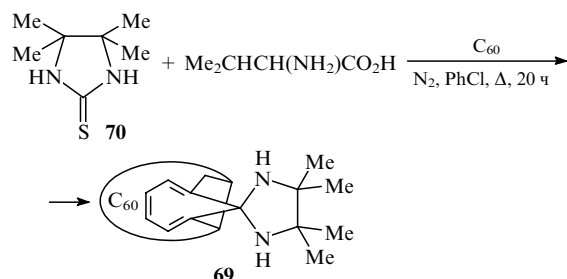


$\text{R} = \text{CN}, \text{CO}_2\text{Et}, \text{COPh}, \text{COCMe}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}, \text{CO}_2\text{Bu}^t; n = 1-3$.

Новый метанофуллерен, содержащий фрагмент устойчивого ирида фосфора, получен при взаимодействии фуллерена C_{60} со смесью равных количеств трифенилфосфина и диметилацетилендикарбоксилата.¹⁰³ В реакции участвует карбен-илидный интермедиат **68a** или цвиттер-ион **68b**.

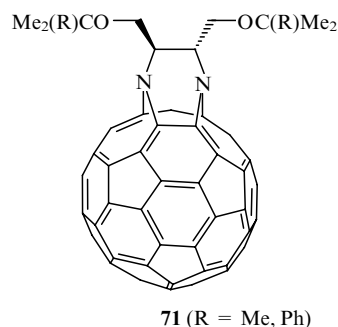


Спиропроизводное фуллерена C_{60} — аддукт **69**, содержащий «открытую» [5-6]-связь, — неожиданно получено при взаимодействии C_{60} с 4,4,5,5-тетраметил-1,3-диазолидин-2-тионом (**70**) и DL-валином.¹⁰⁴



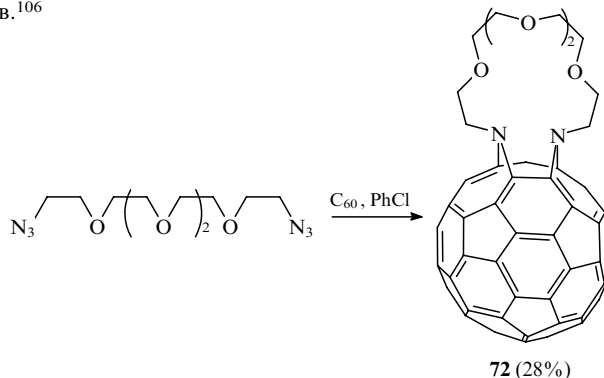
Предполагаемый механизм реакции включает взаимодействие тиона **70** с аминокислотой, в результате чего образуется карбен, присоединяющийся к фуллерену.

Авторы работы¹⁰⁵ впервые показали, что взаимодействие фуллерена C_{60} с хиральными 1,4-ди-*трет*-алкокси-2,3-бисазидобутанами приводит к хиральным бисазафуллероидам. Энантиомерные пары с симметрией (2*R*,3*R*) и (2*S*,3*S*) получены с выходами ~51%. Кривые кругового дихроизма энантиомеров имеют антиподный ход.



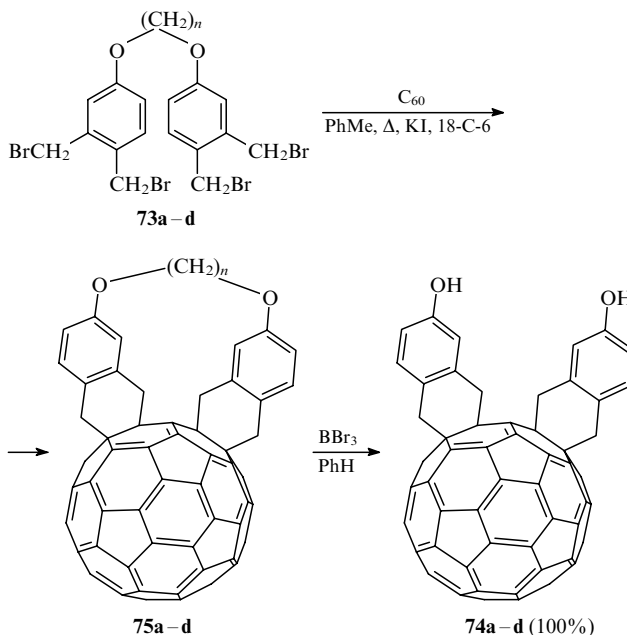
По-видимому, из соединений **71** можно будет после удаления *трет*-алкильных групп получить водорастворимые хиральные производные фуллерена, что важно для исследования их биологической активности.

Фрагмент бисазафуллероида ввели в цепь краун-эфиров.¹⁰⁶



По данным ЯМР бисаддукт **72** имеет структуру с «открытыми» связями [5-6]. Фуллерено-крауны отлично связывают металлы. Возможно, среди этих комплексов будут обнаружены новые сверхпроводящие вещества.¹⁰⁶

При взаимодействии с фуллереном тетрабромидов **73a-d** была осуществлена селективная мультифункционализация фуллерена, целью которой являлось получение дисащенных бисфенолов с заместителями у определенных циклов в каркасе.¹⁰⁷



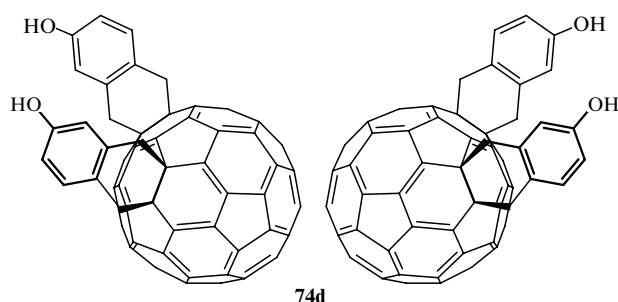
$n = 2$ (**a**), 3 (**b**), 4 (**c**), 5 (**d**).

Реакцию проводят в условиях высокого разбавления (10^{-4} моль·л⁻¹) с последующим отщеплением направляю-

щей цепочки $(\text{CH}_2)_n$.¹⁰⁷ При $n = 2-5$ присоединение происходит селективно в пределах одной полусферы каркаса C_{60} . При $n = 2, 3$ образуются только *цис*-2- и *цис*-3-изомеры, а при $n = 5$ бисприсоединение проходит с образованием *e*-аддукта. При $n = 4$ получается сложная смесь бисаддуктов. Как для циклических предшественников, так и для ациклических бисаддуктов с помощью анализа данных масс-спектрометрии, спектров ЯМР, УФ и видимых установлены типы симметрии и связь симметрии с хиральностью (все аддукты с симметрией C_1 и C_2 — хиральны, а с симметрией C_s — ахиральны). Хиральные *цис*-3- и *e*-аддукты разделены на энантиомеры с помощью ВЭЖХ на хиральной фазе (трис(3,5-диметилфенилкарбамат)целлюлоза на силикагеле (CHIRAL CEL OD), гексан-изопропиловый спирт). Например, при $n = 2$ получен бисфенол **74a**.

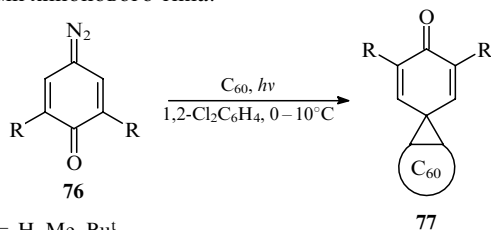
Как предшественник **75a**, так и конечный диол **74a** имеют строение *цис*-2 (что впервые наблюдалось для бисаддуктов фуллерена) и ахиральны; симметрия соединения **75a** — C_s .

При $n = 5$ циклический предшественник **75d** и бисфенол **74d** являются *e*-изомерами симметрии C_1 , хиральны и обладают оптической активностью; суммарный выход изомеров на последней стадии — 100%. Определены величины $[\alpha]_D$ для эфиров **75a,d** ($5.7 \cdot 10^2$, $-5.2 \cdot 10^2$) и диолов **74a,d** ($4.4 \cdot 10$, $-7.4 \cdot 10$). Структура оптических изомеров бисфенола **74d** представлена ниже.



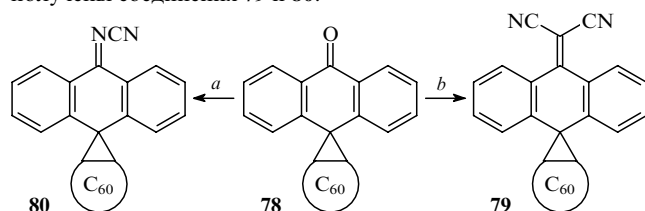
Соединения **74a–d** относятся к немногочисленным примерам хиральных производных с ахиральными заместителями, известных в химии каркасных соединений, в том числе и в химии фуллеренов.

Взаимодействием фуллерена C_{60} с диазосоединением **76** синтезированы спиранные метанофуллерены **77** с аддендами хинонового типа.¹⁰⁸



$R = \text{H}, \text{Me}, \text{Bu}^t$.

Аналогичным способом получены спиро[10-антрон-9,61']метанофуллерен (**78**) и спиро[циклогексанон-4,61']метанофуллерен (последний в виде смеси [6-6]- и [5-6]-изомеров). Сопреженный диенон **78** проявляет более сильные акцепторные свойства, чем исходный фуллерен C_{60} . Из антрона **78** получены соединения **79** и **80**.¹⁰⁸



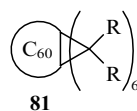
a) $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$, TiCl_4 , CHCl_3 , Δ , 5 дн, 60%;

b) $\text{CH}_2(\text{CN})_2$, TiCl_4 , Py , CHCl_3 , 26%.

Химическая модификация более двух двойных связей в молекуле C_{60} , как правило, дает смесь регио- и стерео-изомеров. В связи с этим большой интерес представляет изучение возможности синтеза единственного изомера путем мультифункционализации фуллерена C_{60} . Такие молекулы могут служить полезными инструментами в изучении функционального катализа, в материаловедении, могут найти применение в биоорганической химии (например, для взаимодействия с ДНК, ингибирования энзимов, создания реагентов для доставки лекарств и для других целей¹⁰⁹).

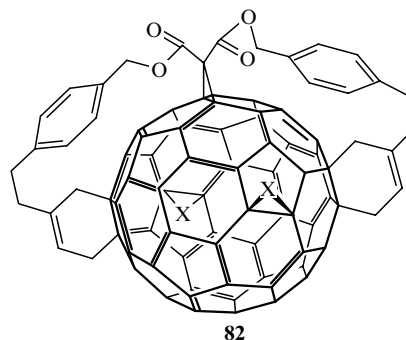
Изучение региохимии и стереохимии многократных присоединений к двойным связям в фуллерене C_{60} , а также теоретическое обоснование таких реакций сделано Хиршем.^{13, 21}

Чаше всего для получения полизамещенных фуллеренов используют двойное (и более) циклопропанирование диалкилброммалонатами по реакции Бингеля.⁹² Так, в работе⁹³ взаимодействие фуллерена C_{60} с малонатом и CBr_4 в присутствии DBU осуществляли при добавлении 10 экв. 9,10-диметилантрацена и большей продолжительности реакции; в этих условиях получены симметричные гексааддукты **81** с хорошими выходами.



$R = \text{CO}_2\text{CH}_2\text{Me}, \text{CO}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{Me}$.

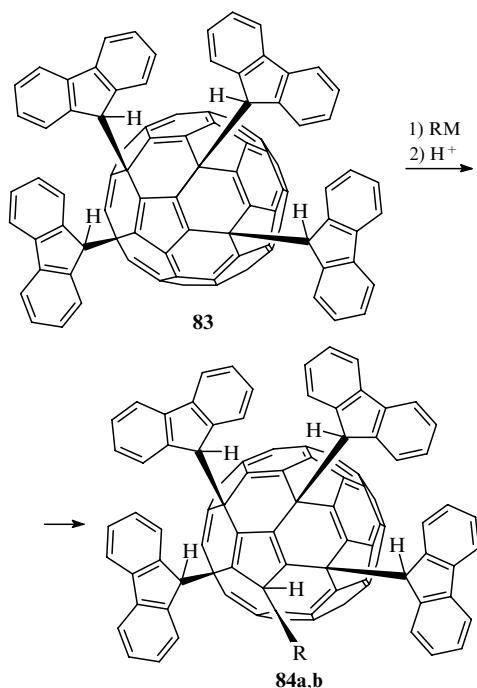
При повторном действии диазометана на пентакисаддукты **82** симметрии C_{2v} с высокой региоселективностью образуются гептакис- и октакисаддукты симметрии C_s — производные пиразолина. После термического отщепления азота из них получены метанофуллерены. Предполагают, что направление отщепления азота контролируется орбитальной симметрией.¹¹⁰



$X = \text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2, \text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})_2$.

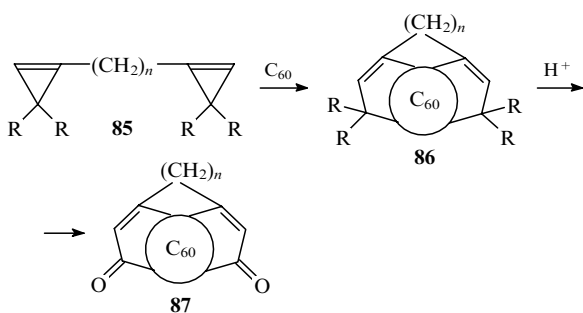
Тетракисаддукт **83** содержит фульвеновую π -подсистему, расположенную на поверхности сфероид. Его получают из смеси фуллерена C_{60} , флуоренилалюминия и флуорена в ТГФ. Смесь выдерживают в атмосфере аргона в присутствии следов кислорода в течение 72 ч, а затем выделяют аддукт с помощью preparative хроматографии.¹¹¹

Тетракисаддукт **83** присоединяет нуклеофилы, что типично для фульвеновой π -системы. Так, в реакции с 1-октинилитием в ТГФ или с NaCN в смеси ДМФА и хлорбензола образуются пентакисаддукты **84a,b** с выходами 63 и 68% соответственно.



RM = C₆H₁₃C≡CLi (a, 63%), NaCN (b, 68%).

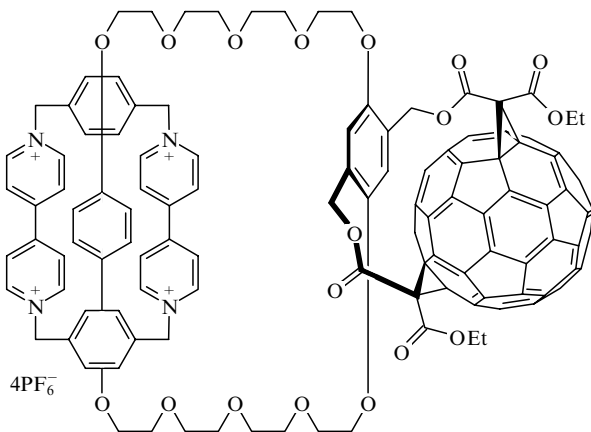
При длительном нагревании фуллерена C₆₀ с соединениями **85** в безводном 1,2-дихлорбензоле в присутствии молекулярного сита 4 Å происходит двойное циклоприсоединение с образованием трициклических соединений **86**.¹⁰⁹



R – R = OCMe₂O; n = 3, 4, 6.

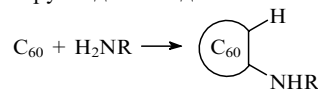
После кислотного гидролиза количественно образуются соответствующие diketоны **87**.

Впервые осуществлен синтез [2]-катенана, содержащего фрагмент бисгомофуллерена C₆₀, с двукратным использованием модифицированной реакции Бингеля (выход 18%).¹¹²



2. Реакции нуклеофильного, электрофильного и радикального присоединения

При нуклеофильном присоединении к фуллерену C₆₀ образуются, как правило, моноаддукты: например, присоединяется одна молекула аминокислоты.¹¹³ Аналогично реагируют дипептиды.¹¹⁴

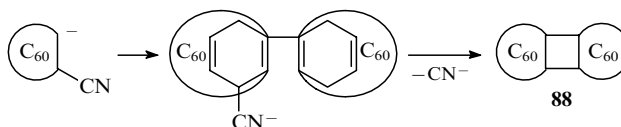


R — остаток аминокислоты или дипептида.

Дипептидные производные фуллерена растворимы в воде вследствие образования ассоциатов с аминокислотными остатками.¹¹⁴ Эти аддукты проникают внутрь липосом, обладают адъювантными[‡] свойствами и противовирусной активностью.^{113, 115, 116}

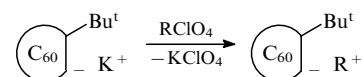
При взаимодействии фуллерена C₆₀ в 1,2-дихлорбензоле с NaCN в ДМФА образуется не только анион [C₆₀(CN)]⁻, но также [C₆₀(CN)]²⁻ и [C₆₀(CN)]³⁻, хотя моноанион преобладает (показано с использованием масс-спектрометрии отрицательных ионов).¹¹⁷

Функционализацию фуллеренов можно проводить с использованием механохимической активации (твердые компоненты смешивают в вибромельнице¹¹⁸). Таким способом при взаимодействии фуллерена C₆₀ с NaCN получен димер **88**, в котором сфероиды соединены через циклобутановое кольцо. Иной, нежели в растворах, путь реакции связан с уникальным свойством цианид-иона служить как нуклеофилом, так и уходящей группой.



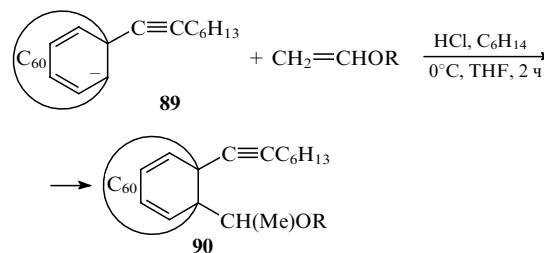
По реакционной способности димер **88** мало отличается от фуллерена C₆₀. Так, он вступает в реакцию Бингеля с диэтилброммалонатом и DBU (в эквимольных соотношениях), давая смесь изомерных моноаддуктов (не менее трех) с общим выходом 44%.¹¹⁸

Используя свойство фуллеренового сфероида легко образовывать анионы, авторы работы¹¹⁹ синтезировали необычный класс соединений — углеводородные соли.



R⁺ — трис[1-(5-изопропил-3,8-диметилазуленил)]циклопропенилий.

К стабильному иону 2-(1-октинил)-1,2-дигидрофуллерен[60]-1-ида (**89**) в присутствии HCl присоединяются виниловые эфиры, при этом образуются [6-6]-бисаддукты **90**, перспективные для использования в качестве мономеров в катионной полимеризации.¹²⁰



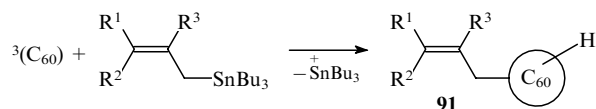
R = CH₂Prⁱ, (CH₂)₂OAc.

[‡] Адъюванты — соединения, способствующие увеличению количества антител.

Фуллерен C_{60} присоединяет реактивы Гриньяра $ClMgCH_2SiR_3$ ($R = Alk, Ar, AlkO$), причем в ТГФ получают главным образом соединения структуры $C_{60}(H)CH_2SiR_3$, а в толуоле — только $C_{60}(CH_2SiR_3)_2$.¹²¹

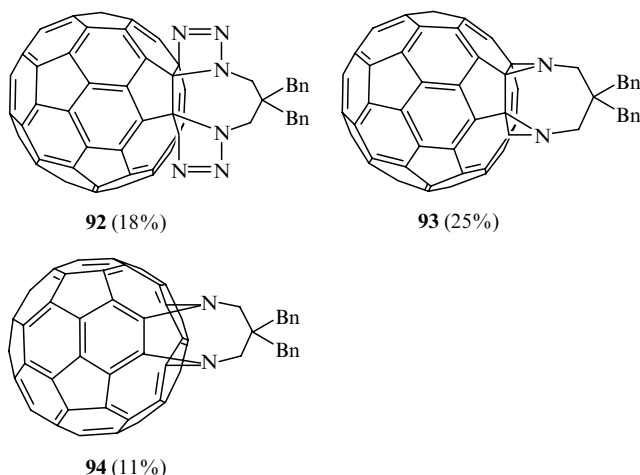
Фуллеренилметилсиланами типа $C_{60}(H)CH_2SiMe_2Cl$, $C_{60}(H)CH_2SiMe_n(OR)_{3-n}$ и $C_{60}[CH_2SiMe_n(OR)_{3-n}]_2$, где $R = Alk$, $n = 0, 1$, модифицируют силикагель. Полученный продукт используют в качестве адсорбента при ВЭЖХ, гетерогенного фотосенсибилизатора, а также в катализе.¹²¹

При облучении фуллерена C_{60} и аллилстаннанов в растворе бензола или толуола происходит региоселективное образование продуктов моноаллилирования фуллерена. Кислород или бензонитрил ингибируют процесс.¹²² Таким способом синтезированы производные фуллерена **91**. Реакция идет с участием триплетного C_{60} по механизму, включающему одноэлектронный перенос.¹²²

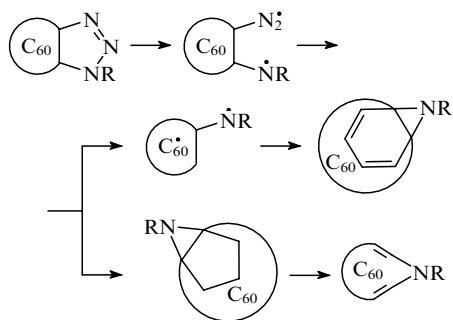


$R^1, R^2, R^3 = H, Me$.

Прямой синтез смеси аддуктов **92–94** из фуллерена C_{60} и 2,2-дибензил-1,3-диазидопропана был впервые осуществлен авторами работы¹²³ при кипячении реагентов в хлорбензоле.



Бистриазолины являются предшественниками бисдiazолинов и могут быть превращены в них при термоллизе в хлорбензоле. Из бистриазолина **92** при термоллизе получено соединение **94**. Образование аддуктов **93** и **94** авторы работы¹²³ объясняют с привлечением радикального механизма, подобного механизму термоллиза триазолина.



3. Присоединение водорода и свойства гидридов

Все попытки получить полностью гидрированный фуллерен $C_{60}H_{60}$ были неудачны. Это соединение, по-видимому, очень неустойчиво из-за огромной энергии напряжения, которая возникает при образовании 20 плоских циклогексановых колец и множества экранирующих $H-H$ -взаимодействий.¹³

К 1997 г. были известны гидриды состава $C_{60}H_x$ ($x = 2, 4, 18, 32, 36, 36-50, 42-44$) и $C_{70}H_x$ ($x = 2, 4, 8, 10, 34-36, 36-38, 36-44$).^{124, 125}

В работах^{11, 125} подробно рассмотрены все способы получения гидридов фуллеренов — восстановление по Берчу, гидроборирование, гидроцирконирующее, гидрирование водородом в твердой и жидкой фазах, электрохимическое восстановление, восстановление диимидом, ацетатом хрома, фотоинициированный перенос электронов и восстановление гидридами металлов.

Несмотря на убедительно показанную в обстоятельном обзоре¹¹ перспективность использования фуллеренов в качестве катализаторов для активации $C-H$ -связи в углеводородах, сопровождающейся образованием гидридов фуллеренов, эта задача пока не привлекла достаточного внимания. Развиваются главным образом исследования структуры,^{124, 125} а также спектральных и фотофизических свойств гидридов фуллеренов.^{124–128} Предполагают, что твердый гидрид состава $C_{60}H_{36}$ имеет структуру симметрии T и содержит четыре изолированных бензеноидных кольца, расположенных в тетраэдрических позициях на поверхности замкнутого каркаса молекулы.

При действии на фуллерены металлов и воды в качестве источника протонов осуществлен препаративный синтез гидридов фуллеренов,¹²⁵ причем, несмотря на существование огромного числа изомеров, их образуется совсем немного. Например, при нагревании раствора фуллерена C_{60} в толуоле со смесью $Zn(Cu)$ (используют свежеприготовленную Zn -пыль) получается смесь гидридов, которые выделяют посредством препаративной жидкостной хроматографии. В зависимости от температуры, продолжительности реакции и соотношения металлов получены $C_{60}H_2$, $C_{60}H_4$ и $C_{60}H_6$ (два изомера) с выходами 66, 45 и 38% соответственно. При восстановлении фуллерена C_{70} образовались $C_{70}H_8$ и $C_{70}H_{10}$ (три изомера) с общим выходом 62%. Все гидриды $C_{70}H_n$ неустойчивы на воздухе и при хранении.

Гидриды, а также дейтериды фуллеренов, содержащие до 24 атомов водорода на одну молекулу фуллерена, получены при гидрировании при 1–2.5 МПа и 573–673 К (водородом или дейтерием) смеси фуллерита (83% C_{60} , 15% C_{70} и 2% высших фуллеренов) и порошков интерметаллических соединений $LaNi_5$, $LaNi_{4.65}$, CeO_3 (см.¹²⁹). При 800 К гидриды (дейтериды) фуллерена разлагаются с выделением газообразного водорода (или дейтерия); при 1000 К взаимодействие фуллерита с интерметаллидами сопровождается выделением $3d$ -металла.¹²⁹ Полученные таким способом гидриды могут служить источником особо чистого водорода. При дейтерировании фуллерита (78% C_{60} , 22% C_{70}) в присутствии кластеров Pd (порошка Pd и Pd/C) максимальное содержание дейтерия соответствует $[C_{60} + C_{70}]D_{26}$ и достигается при 2.5 МПа и 10-кратном повторении цикла нагревание — охлаждение (673–293 К).¹³⁰

Дигидрид фуллерена $C_{60}H_2$ синтезирован при ультразвуковом облучении фуллерена C_{60} в декалине в течение 2–4 ч в атмосфере аргона в запаянном сосуде.¹³¹ Водород, гидрирующий фуллерен, образуется в результате сонолиза растворителя.

Дегидрирующая способность фуллерена C_{60} перспективна при изучении биологических объектов. Так, фуллерен C_{60} дегидрирует эфир Ганча (реакция моделирует действие дигидроникотинамидадениндинуклеотида) при 100°C в анаэробных условиях до диэтилового эфира 2,6-диметилпирдин-3,5-дикарбоновой кислоты; при этом из фуллерена образуется смесь гидридов $C_{60}H_n$ ($n = 2, 4, 6$).¹³² Интересно, что такое дегидрирование можно провести, оставив реакционную смесь на свету при 20°C; в этом случае фуллерен C_{60} действует как катализатор, так как возвращается неизменным.¹³²

При облучении в присутствии сенсибилизаторов, таких, как 9,10-дицианоантрацен (сосенсибилизатор — дифенил), из

фуллерена C_{60} генерируется катион-радикал $C_{60}^{+\bullet}$. Он реагирует с донорами водорода, например с *трет*-бутилметиловым эфиром, пропионовым альдегидом и спиртами, давая 1-замещенные 1,2-дигидро[60]фуллерены.¹³³

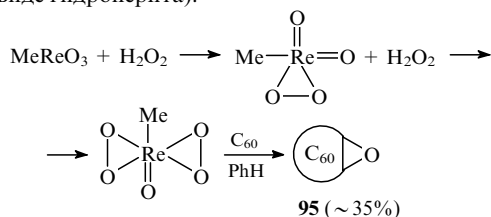
Гидрид 1,2- $C_{60}H_2$ получен с выходом 70% при взаимодействии фотовозбужденного фуллерена C_{60} с 10-метил-9,10-дигидроакридином.¹³⁴

Протон в положении 4 устойчивого 1-*трет*-бутил-1,4-дигидро[60]фуллерена при катализе основаниями мигрирует с образованием термодинамически более предпочтительного изомера — 1-*трет*-бутил-1,2-дигидро[60]фуллерена.¹³⁵

4. Реакции окисления

Электроотрицательные молекулы фуллеренов легко восстановить, но трудно окислить, однако при взаимодействии фуллерена с кислородом при облучении УФ-светом (в гексане) или при нагревании в присутствии кислорода идет энергичное окисление, сопровождающееся фрагментацией — расщеплением $C=C$ -связей каркаса.¹³ При облучении фуллерен C_{60} первоначально переходит в триплетное состояние; перенос энергии от него приводит к синглетному кислороду, который и окисляет фуллерен.⁹

Кислородные производные фуллеренов пока привлекают мало внимания. Монооксид — 1,2-эпоксид[60]фуллерен (**95**) — получают действием разнообразных окислителей, в том числе с использованием систем с цитохромом P450,¹³⁶ но выходы при этом невелики. Описан препаративный способ получения 1,2-эпоксид[60]-фуллерена (**95**), когда фуллерен обрабатывают системой метилтриоксореция — пероксид водорода (в виде гидроперита).¹³⁷



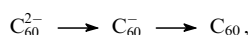
Интересно, что компоненты этой окислительной системы, взятые по отдельности, практически не дают желаемого продукта.

Весьма труднодоступный эпоксид $C_{70}O$ выделен с выходом $\sim 0.5\%$ при использовании дугоразрядного реактора с вращающимся катодом и анодом из угольных пластин (время работы реактора 24 ч).¹³⁸ Исследование методом ЯМР ^{13}C показало присутствие двух изомеров — 1,2-эпоксид- C_{70} и 5,6-эпоксид- C_{70} в соотношении 47:57. Преобладание [5-6]-изомера авторы работы¹³⁸ объясняют меньшей энергией напряжения в этой молекуле.

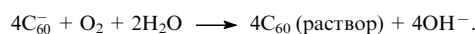
Соединение $C_{120}O$ (его получение описано в работе¹³⁹) при $400^\circ C$ диспропорционирует, давая 60% C_{60} , 15% $C_{120}O_2$, а также смесь, содержащую олигомерные оксиды $(C_{60})_nO_m$ ($n = 3, 5; m = 3-9$).¹⁴⁰

Диоксид $C_{120}O_2$ устойчив при комнатной температуре, устойчивы также его растворы. В результате термоллиза $C_{120}O$ при $550-560^\circ C$ из реакционной смеси с выходом 2% выделен продукт состава C_{119} , построенный из двух каркасов C_{58} . Каркасы соединены мостиком из трех *sp*³-гибридизованных углеродов, два из которых эквивалентны.¹⁴¹

При окислении C_{60}^{2-} можно получить коллоидный водный раствор фуллерена C_{60} .¹⁴² Анион C_{60}^{2-} образуется при действии на раствор фуллерена C_{60} в ТГФ сплава Ni—Al, а затем водного раствора едкого натра; C_{60}^{2-} получают аналогично, но вместо ТГФ используют ДМСО. Анионы инертны к действию воды, но очень чувствительны к кислороду. Окисление идет последовательно



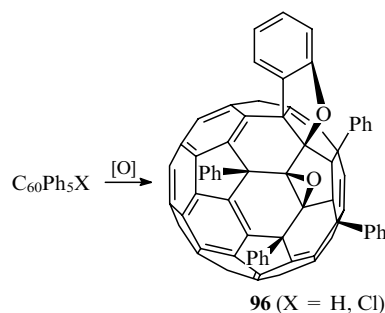
и суммарно реакция выглядит следующим образом:



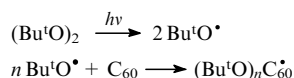
Если окисление ведут в водном растворе, то фуллерен C_{60} образует коллоидный раствор, в котором содержатся некристаллические и вполне гомогенные частицы размером ~ 10 нм (установлено с помощью электронной микроскопии); в безводном органическом растворителе C_{60} осаждается в виде черного порошка.

При электрохимическом восстановлении $C_{60}O$ образуется электрохимически-активная пленка; отличающаяся от нее активная пленка образуется при восстановлении C_{60} до дианиона в присутствии O_2 .¹⁴³ Пленки из проводящих полимеров, осаждающиеся на электродах при электрохимическом восстановлении $C_{60}O$, перспективны для создания технологически важных материалов (например для микроэлектроники).¹⁴⁴

Интересное свойство пентафенилзамещенных фуллеренов обнаружено авторами работы¹⁴⁵. Соединение $C_{60}Ph_5Cl$ выдерживали на воздухе на свету две недели, а $C_{60}Ph_5H$ — в течение года. При этом оба вещества спонтанно окислялись с образованием сложной смеси продуктов. В обоих случаях из нее с выходом 60% было выделено соединение состава $C_{60}Ph_4C_6H_4O_2$. На основании спектров ЯМР и масс-спектрального анализа установлено, что в результате отщепления связанных с каркасом атомов водорода или хлора, *орто*-водорода соседней с ними фенильной группы и последующего окисления образуется фуллеренобензо[*b*]фуран **96**. Механизм этой реакции пока не вполне ясен.



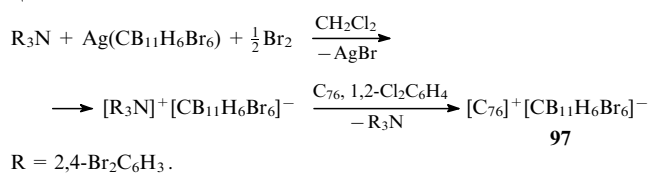
Радикалы, образующиеся при взаимодействии фуллерена с *трет*-бутилпероксидом при облучении, очень устойчивы в атмосфере азота и лишь медленно реагируют с кислородом, водой и с ловушками радикалов, такими как нитрозобензол.¹⁴⁶



$n \geq 1$.

Фуллеренолы элиминируют активные кислородные радикалы, в том числе суперкислые анион-радикалы, образующиеся в биологических системах,¹⁴⁷ что открывает перспективы для их применения в биохимии и фармакологии.

Соединения, содержащие катион C_{60}^{+} не получены. Однако синтезирована соль **97**, содержащая ион C_{76}^{+} , имеющий значительно более низкий электрохимический потенциал окисления.¹⁴⁸



Соль **97** сохраняется в атмосфере азота несколько недель. По-видимому, это первое соединение с карбокатионом, состоящим только из углерода.

5. Реакции галогенирования

Еще в 1991–1992 гг. показано, что фуллерен C_{60} взаимодействует с газообразными хлором, фтором и с жидким бромом, давая сложные смеси продуктов присоединения.¹³ В дальнейшем эти исследования не получили большого развития из-за трудности выделения индивидуальных соединений и контроля процесса галогенирования.

Считалось,⁹ что иод не реагирует с фуллереном, однако позднее^{40,41} были получены КПЗ с участием иода и C_{60} .

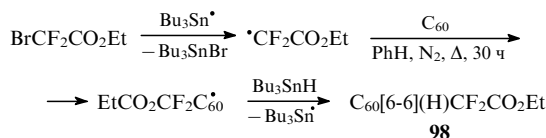
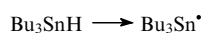
Фуллерен C_{60} легко реагирует с хлором в свободно-радикальных условиях, давая $C_{60}Cl_{40}$ (см.¹⁴⁹). Это соединение может быть использовано в качестве интермедиата для дальнейшей функционализации — получения полифуллерола и полифторфуллерена.

При взаимодействии фуллерена C_{60} с избытком хлористого иода (в толуоле при 20°C) получено индивидуальное соединение — $C_{60}Cl_6$; при взаимодействии с жидким бромом образуется $C_{60}Br_2$, а в растворе CS_2 — $C_{60}Br_5$ (см.⁹).

Несколько большее внимание уделяется фторированию фуллеренов, поскольку предполагается, что фторированные производные могут представлять интерес для материаловедения.¹⁵⁰

Так, фторфуллерены, содержащие до 60 атомов фтора на одну молекулу, в том числе $C_{60}F_{48}$,¹⁵¹ могут быть получены при фторировании газообразным фтором, а гиперфторфуллерены — $C_{60}F_{76}$ — действием фтора при УФ-облучении; при этом происходит раскрытие сферического каркаса.¹⁴⁹ При действии MnF_3 на фуллерен C_{60} при 330°C (24 ч) образуется $C_{60}F_{36}$ (см.¹⁵²). В смеси фторпроизводных, полученных при взаимодействии C_{60} с K_2F_2 в безводном HF, присутствуют, судя по данным масс-спектрометрии, главным образом $C_{60}F_{44}$ и $C_{60}F_{46}$ (см.¹⁵⁰). При взаимодействии C_{60}/C_{70} с парами фторидов WF_6 , TaF_5 , NbF_5 и TiF_4 получают фториды состава $MF_n \cdot C_{60}$ (соотношение $MF_n : C_{60} < 1 : 2$).¹⁵³

Препаративный метод получения производных фуллерена с фторорганическими заместителями (например, производного **98**) заключается во взаимодействии C_{60} с галогенфторалканами и гидридом трибутилола в условиях инициирования радикальной реакции.¹⁵⁴



При использовании $n-C_6F_{13}I$, $BrCF_2Br$, $n-C_{12}F_{25}I$ и $I(CF_2)_6I$ для инициирования реакции требуется добавление азоизобутиронитрила. В полученных соединениях водород в цикле C_{60} очень кислый и в слабощелочной среде может быть замещен другими функциональными группами.¹⁵⁴

V. Фуллерены в реакциях полимеризации

При действии на таблетки фуллерена C_{60} давления 1.2 ГПа при 600 К в течение 5 ч происходит реакция [2+2]-циклоприсоединения с образованием полимеров, в том числе линейного строения, в которых фрагменты C_{60} соединены циклобутановыми кольцами.¹⁵⁵ Фуллерен C_{70} полимеризуется труднее,¹⁵⁶ что объясняют пространственными препятствиями процессу [2+2]-циклоприсоединения с участием двойных связей в экваториальной области эллипсоидного каркаса. Судя по спектральным данным,¹⁵⁶ при нагревании твердого фуллерена C_{70} при 750°C и давлении не менее 7.5 ГПа образуются димеры.

Авторы работы¹⁵⁷ разработали установку, позволяющую генерировать ионы $C_{120}^{+/-}$, $C_{130}^{+/-}$ и $C_{140}^{+/-}$, образующиеся при лазерной десорбции пленок неочищенного фуллерена

C_{60} , и измерили их подвижность и траектории. Траектории таких ионов удовлетворительно совпадают с рассчитанными для димеров — продуктов [2+2]-циклоприсоединения. Это исследование является первым экспериментальным подтверждением строения димеров фуллеренов.¹⁵⁷

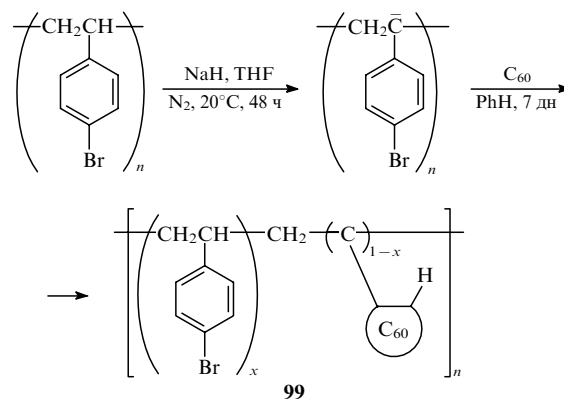
При одновременном испарении фуллерена C_{60} и графита под действием лазерного излучения при низком давлении гелия и 400–500°C или 1900–2400°C образуются полимеры состава $C_{60}(CC_{60})_{n-1}$ ($n = 2-7$) с преобладанием димера C_{121} (см.¹⁵⁸). При малой интенсивности лазерного облучения полимеры диссоциируют на составляющие мономеры, а при высокой интенсивности облучения происходит отщепление C_2 .

В процессе полимеризации обычных мономеров фуллерен C_{60} может быть введен как в главную, так и в боковую цепь полимеров.

Реакция роста цепи полистирола при полимеризации в присутствии C_{60} приводит к устойчивому свободному радикалу (полистирол) $\dot{C}_{60}$ (см.¹⁵⁹). Фуллерены C_{60} и C_{70} сополимеризуются со стиролом по стандартному свободнорадикальному механизму как в блоке, так и в ароматических растворителях;¹⁶⁰ при этом образуются темно-коричневые полимеры, растворимые в обычных для полистирола растворителях, флуоресцирующие более интенсивно, чем стирол (флуоресценция сдвинута в синюю область).

При полимеризации стирола под высоким давлением (от 0.1 до 1.5 ГПа) в присутствии фуллерена C_{60} образуется смесь продуктов как растворимых, так и нерастворимых в хлороформе.¹⁶¹ Из этой смеси выделен нерастворимый полистирол, цепи которого сшиты фуллереном.

Модификация полимеров фрагментами фуллерена C_{60} существенно меняет их физико-химические свойства и в ряде случаев значительно повышает растворимость. Новый способ получения растворимых фуллеренированных полимеров — реакция карбанионных полимерных интермедиатов с фуллереном C_{60} (см.¹⁶²).

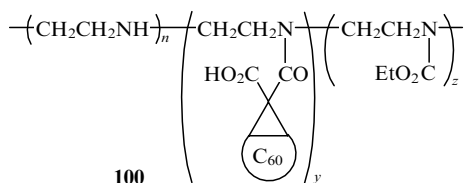


Поли-4-бромстирол **99** с подвеской из фуллерена легко растворим в большинстве обычных органических растворителей (CCl_4 , $CHCl_3$, PhH , TGF). Аналогично получен модифицированный фуллереном C_{60} поли(винилбензилхлорид), растворимый в органических растворителях.¹⁶³ Обнаружено,^{164,165} что в условиях свободно-радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии АИБН фуллерен C_{60} заметно ингибирует процесс, реагируя с инициатором и/или обрывая рост цепи.^{164,165} Так происходит при сополимеризации с метилакрилатом, метилметакрилатом, акрилонитрилом, винилацетатом и *N*-винилпирролидином.¹⁶⁴ Лишь с такими реакционноспособными мономерами, как цианоэтилакрилат и циановинилацетат фуллерен C_{60} дает сополимеры (выходы 53 и 65% соответственно). При свободно-радикальной сополимеризации с фуллереном C_{60} 4-винилбензойной кислоты и 2- и 4-винилпирридинов, получают полиэлектролиты.¹⁶⁶ При этом, по-

видимому, наряду с нелинейными сополимерами образуются гомополимеры и микрочастицы, от которых сополимеры удается отделить лишь с помощью микропористых фильтров.

При радикальной полимеризации стирола или метилметакрилата в присутствии фуллерена C_{60} (1 мас.% в реакционной смеси) фуллерен вступает в реакцию на ранних стадиях полимеризации. При этом образуются разветвленные структуры, а с увеличением времени реакции доля линейного полимера растет. Физико-химические свойства таких сополимеров детально охарактеризованы в работе¹⁶⁷.

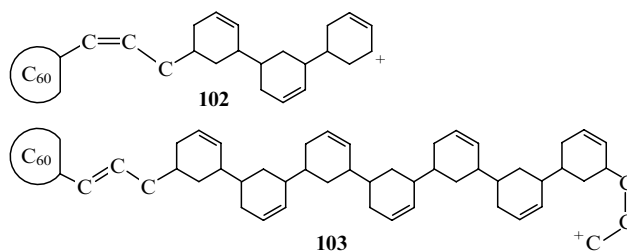
Как уже упоминалось, получение водорастворимых фуллереновых производных, в частности водорастворимых полимеров, имеет особое значение для изучения биологических свойств фуллеренов. Такие производные удалось получить при ковалентном присоединении гидрофильного линейного полимера к фуллереновому фрагменту.¹⁶⁸ Так, к метано[60]-фуллерендикарбоновой кислоте в присутствии 1-этил-3-(диметиламинопропионил)карбодиимида прибавляют сополимер поли(пропионилэтиленмин-этиленмин). Реакцию проводят в хлороформе при 0°C. Получают около 15% водорастворимого полимера **100** с «подвеской» фуллерена (молекулярный вес 49 000).



Высокая растворимость этого полимера объясняется присутствием в нем фрагмента *N,N*-диэтиленпропиоамида, структурно похожего на *N,N*-диметилформамид и *N,N*-диметилацетамид, смешивающиеся с водой.

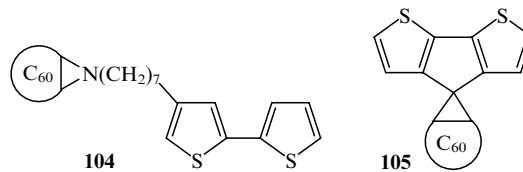
Новые сополиамиды, содержащие диметанофуллереновые фрагменты в главной цепи, синтезированы авторами работы¹⁶⁹ с использованием [60]фуллеренбисметанокарбоновой кислоты (**101**) (схема 2). Полимер образует коричневую хрупкую пленку, способную покрывать стекло.

Катионная полимеризация с участием фуллерена C_{60} изучена в работе¹⁷⁰. Многочarged катионы C_{60} (их генерируют¹⁷¹ в специальном ионном источнике) обладают высокой реакционной способностью в газовой фазе. Дикатионы и трикатионы инициируют в этих условиях циклоцепную полимеризацию аллена и пропина.¹⁷⁰ К дикатиону C_{60}^{2+} присоединяется более 16 молекул аллена, причем нечетные аддукты реагируют примерно в 10 раз быстрее четных. Предполагают, что мультиприсоединение происходит при росте цепи; периодичность скоростей приписывают разнице в распределении заряда и устойчивости за счет образования ациклического или циклического катиона, например **102** или **103**.



Развиваются исследования по созданию проводящих полимерных систем и полупроводников с участием фуллерена C_{60} . Одним из методов синтеза проводящих полимерных композитов является полимеризация на поддерживающей матрице.¹⁷² Матрицей служит поперечно-сшитый фуллеренол-полиуретановый эластомер. Его пропитывают анилином и получают пленку, которая после контакта с окисляющим водным раствором, содержащим $LiCl$, $(NH_4)_2S_2O_8$ и HCl , при $-15^\circ C$ превращается в новый эластомер с внедренным полианилином. Последний имеет существенно большую проводимость, чем исходный «предполимер», без изменения эластичности и способности к растяжению. При наличии матрицы затруднена миграция проводящих частиц, которая является одной из важных причин ухудшения физических свойств материала.

При вольтамперометрии функционализированных фуллереном производных бистиофена **104** в CH_2Cl_2 в присутствии Bu_4NPF_6 происходит его полимеризация на электроде.¹⁷³



При анодном окислении производного бистиофена с фуллереновым фрагментом **105** впервые получен электропроводящий полимер типа «ожерелье с подвеской».¹⁷⁴

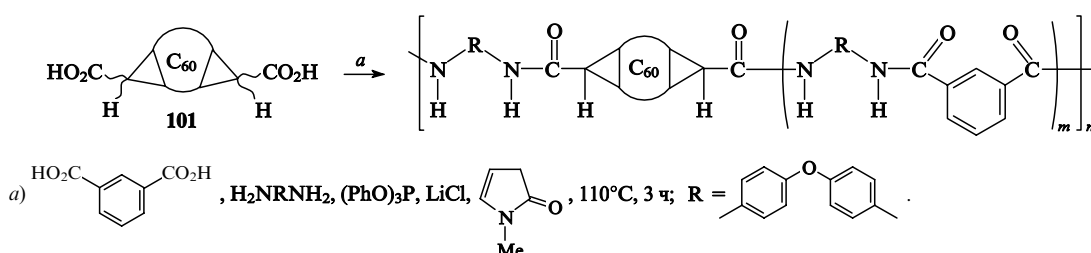
Изменение фотофизических и оптических свойств проводящих полимеров при создании композитов с фуллереном C_{60} обусловлено образованием комплексов (что ведет к изменению конформации полимера¹⁷⁵), а главное, — переносом электронов от полимера к C_{60} (см.¹⁷⁶). Спектр пленки, полученной из смеси C_{60} с поли(3-гексилтиофеном), обнаруживает заметный сдвиг в УФ- и видимой области.¹⁷⁵ Допирование фуллереном C_{60} поли(3-октадецилтиофена) вызывает гашение фотолюминесценции полимера.¹⁷⁶ Пленка поли-2-метокси-5-(2'-этилгексокси)-1,4-фенилвинилена, допированная фуллереном C_{60} , перспективна для изготовления голографических записывающих материалов.¹⁷⁷

VI. Фуллерены в катализе

Фуллерен C_{60} участвует в каталитических процессах в составе катализатора и(или) в качестве подложки, которая модифицирует действие катализатора.

Комплекс $\eta^2-C_{60}Pd(PPh_3)_2$ использовали как катализатор при гидрировании 3,7-диметил-окта-6-ен-1-ин-3-ола (дегид-

Схема 2



ролиналоола) в гомогенных (в толуоле) и в гетерогенных (при нанесении на сибунит) условиях.¹⁷⁸ При этом имеет место практически полное (99.5%) селективное гидрирование тройной связи до двойной; активность в гетерогенных условиях максимальна и на порядок выше, чем при гидрировании над традиционным катализатором — Pd на сибуните.¹⁷⁸

Тетралиновый экстракт угля подвергали гидрокрекингу в петролейном эфире с добавкой дисперсной смеси C₆₀/C₇₀ (90:10) и без нее. Фуллерены заметного влияния на ход гидрокрекинга не оказали.¹⁷⁹

Комплекс C₆₀[Pd(OAc)₂(PPh₃)₃] восстановили водородом при нагревании до комплекса Pd-C₆₀. В присутствии 1 мол.% этого катализатора гидрировали фенил- и дифенилацетилены, циклогексен и гекс-1-ен.¹⁸⁰ Алкены полностью восстанавливались. Выходы были сравнимы с выходами, полученными при гидрировании над Pd/C, но реакция протекала быстрее. Механизм каталитического действия подложки из фуллерена C₆₀ неизвестен, однако полагают, что фрагменты металлов образуют на сферойде C₆₀ активные участки.¹⁸⁰

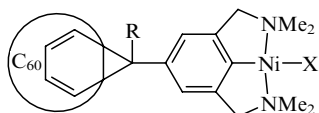
Осуществлено фотоокисление олефинов в присутствии силикагеля, модифицированного C₆₀(H)CH₂SiMe₂(OPrⁱ) (см.¹²¹).

С целью синтеза новых пленкообразующих материалов, в том числе перспективных в качестве полупроводниковых пленок (например, для изготовления диодов), осуществлено полиприсоединение бензола к фуллерену в присутствии катализатора Ковачика (CuCl₂ + AlCl₃).¹⁸¹ Получено соединение состава C₆₀Ph₁₉H₁₉, образующееся, возможно, в результате взаимодействия протонированного C₆₀ с бензолом. Это соединение при 400°C отщепляет водород с образованием C₆₀Ph₁₉. Оба вещества образуют пленки из растворов в толуоле, а C₆₀Ph₁₉ имеет ярко выраженную фотолюминесценцию в сине-зеленой области спектра.

Исследовано строение и каталитические свойства рутения на подложке из C₆₀ (а также на неочищенной и на экстрагированной фуллереновой черни и на катодном фуллереновом депозите).^{182, 183} Высокодиспергированный аморфный Ru получали методом импрегнирования/активации из Ru₃(CO)₂. На этой системе активно гидрируются CO и 2-циклогексенон при атмосферном давлении.

Молекулярное сито марки MCM-41 используют для получения катализаторов с большой поверхностью при реакциях с объемными молекулами. Добавление C₆₀ существенно меняет поведение сита в процессе дегидроксилирования при нагревании за счет отрыва гидроксильных групп от силанольных фрагментов сита с образованием группировок C—H и C—OH и последующей конденсации групп C—OH или комбинации C—OH с C—H.¹⁸⁴

Синтезированы¹⁸⁵ предшественники фуллереносодержащих хелатных соединений типа



R = H, Me; X = H, Br,

которые, возможно, найдут применение как в качестве нанесенных катализаторов, так и в гомогенном катализе.

VII. Перспективы практического применения фуллеренов

Широкомасштабное использование фуллеренов на практике в значительной степени будет определяться их доступностью. По данным 1995 г.¹³ фуллерены поставляли фирмы Hoechst AG (Германия), SES Research (США) и MER (США). Стоимость 1 кг фуллерена C₆₀ в 1997 г. составляла около

500 ам. долл.¹⁸⁶ Фирма MER уже в 1995 г. разработала контактный дуговой процесс, позволяющий получать 30 кг в день угольной сажи с высоким содержанием фуллеренов. Также коммерчески доступна метанофуллерен[60]-61-карбоновая кислота (фирма Fluka, Швейцария).

По данным фирмы MER¹⁸⁶ привлекает внимание возможность использования фуллеренов прежде всего для производства перезаряжаемых гальванических элементов, электродов из пленок C₆₀/C₇₀, нанесенных на различные субстраты, для хранения водорода, в том числе в топливных элементах электромобилей, а также адсорбированного кислорода (что может найти применение в медицине и в военном деле). Фуллерены запатентованы в качестве предшественников алмазов и алмазных покрытий, производство которых из фуллеренов энергетически более выгодно чем из графита. Перспективно использование фуллеренов для упрочнения поверхностей металлов за счет внедрения карбидных частиц в матрицу металла. Возможно применение пленок из соединений с фрагментами фуллеренов в нелинейной оптике, оптической компьютеризации и в сенсорной технологии в качестве твердых сенсоров.

Молекулярные донорно-акцепторные комплексы с переносом заряда могут представлять значительный интерес в качестве исходных соединений для получения новых материалов,¹⁸⁷ например сверхпроводников^{43, 153, 188} (наблюдали сверхпроводящие переходы вплоть до 40 К (см.¹⁸⁸)).

Нитроксиды с фуллереновым фрагментом, а также разнообразные фуллеренопирролидины могут иметь значение для синтеза органических ферромагнетиков.^{75, 76} На основе фуллеренопирролидинов получены пленки, обладающие ценными свойствами.^{73, 74} Метано- и пирролидинофуллерены являются эффективными фотосенсибилизаторами при генерировании синглетного кислорода.¹⁰² Аддукты фуллеренов C₆₀ и C₇₀ с порфиринами или фталоцианинами увеличивают фотоиницированную электропроводность последних (см.⁵³ и ссылки там). Азотсодержащие производные фуллеренов, иммобилизованные на силикагеле, позволяют создавать новые адсорбенты.⁷⁰

Возможность использования фуллеренов как биологически активных соединений вызвало интенсивное развитие химии функциональных производных фуллерена, особенно после того как в 1993 г. было показано,¹⁸⁹ что водорастворимые производные фуллерена с метановыми мостиками ингибируют HIV-энзимы — протеазу и обратную транскриптазу; литературные данные о биологических свойствах производных фуллерена приведены в работах^{190, 191}.

Для биологических испытаний необходимо получать функциональные производные, растворимые в воде или в полярных средах, причем стабилизирующий фрагмент должен быть ковалентно присоединен к фуллерену. По классификации авторов работы¹⁹¹ биологически активные производные фуллерена делятся на два типа: детергентный тип (модифицируется боковая цепь, например, путем присоединения остатков карбоновых кислот через органические связующие) и сферический тип, когда имеются полярные группы, распределенные по фуллереновой сфере (такой тип включает фуллеренолы и аминоксиды).

VIII. Заключение

В последние годы, как и прежде, наиболее важным направлением функционализации фуллеренов является экзоэдральное присоединение и особенно реакции циклоприсоединения. С использованием этих реакций синтезировано большое число новых производных, содержащих кислород и азот, таких как хиноны, пиридоны, нитрилоксиды и производные пирролидина. Фотофизические и фотохимические свойства таких соединений — флуоресценция, фосфоресценция — и редокс-потенциалы зависят от степени функционализации и положения функциональных групп в фуллереновых фрагмен-

тах. Производные фуллерена, содержащие гетероатомы, можно использовать для моделирования процессов фотосенсибилизации и фотосинтеза, в том числе с участием синглетного кислорода, что важно для исследования биологических систем. Важным направлением исследований является разработка методов селективной мультифункционализации, позволяющих направлять адденд на определенный участок углеродного каркаса.

Среди фундаментальных работ, посвященных изучению свойств фуллеренов, следует отметить синтез катенана с фуллереновым фрагментом, синтез углеводородных солей и получение карбокатиона, состоящего только из углерода. Если Крото — один из авторов открытия фуллерена — был поражен способностью чистого углерода растворяться в органических растворителях, то тем более следует отметить получение водного коллоидного раствора фуллерена C_{60} .

Изучение возможности практического применения фуллеренов и их функциональных производных происходит в нескольких направлениях. Для фуллерена C_{60} это главным образом получение пленок, нанесенных на различные субстраты, в том числе алмазоподобные, сенсibilизаторов и адсорбентов для газов. Синтез новых комплексов и инкарцеранов (фуллеренов, содержащих включенный в каркас элемент) ставит целью получение новых сверхпроводников, изоляторов и ферромагнетиков. Большое число работ посвящено получению аддуктов фуллерена C_{60} с целью использования их в качестве исходных веществ для синтеза биологически активных соединений.

Получение на основе фуллеренов катализаторов и каталитических систем и синтез фуллереносодержащих полимеров развивались в меньшей степени. Можно полагать, что эти направления получат дальнейшее развитие.

Литература

1. H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl, R.E.Smalley. *Nature (London)*, **318**, 162 (1985)
2. Р.Ф.Керл. *Успехи физ. наук*, **168**, 331 (1998)
3. Г.Крото. *Успехи физ. наук*, **168**, 342 (1998)
4. Р.Е.Смолли. *Успехи физ. наук*, **168**, 323 (1998)
5. E.Osawa. *Kagaku (Kyoto)*, **25**, 854 (1970); *Chem. Abstr.*, **74**, 75698 (1971)
6. Д.А.Бочвар, Е.Г.Гальперн. *Докл. АН СССР*, **209**, 610 (1973)
7. W.Krättschmer, L.D.Lamb, K.Fostiropoulos, D.R.Huffman. *Nature (London)*, **347**, 354 (1990)
8. T.Braun, E.Osawa. *Full. Sci. Techn.*, **5**, R3 (1997)
9. В.И.Соколов, И.В.Станкевич. *Успехи химии*, **62**, 455 (1993)
10. Б.Л.Туманский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2396 (1996)
11. Н.Ф.Гольдшлегер, А.П.Моравский. *Успехи химии*, **66**, 353 (1997)
12. F.Diederich, C.Thilgen. *Science*, **271**, 317 (1996)
13. A.Hirsch. *Synthesis*, 895 (1995)
14. J.Mattay, G.Torresgarcia, J.Averdung, C.Wolff, I.Schlachter, H.Luftmann, C.Siedschlag, P.Luger, M.Ramm. *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 1929 (1997)
15. C.Bellavialund, J.C.Hummelen, M.Keshavarz, R.Gonzalez, F.Wudl. *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 1983 (1997)
16. Y.Rubin. *Chimia*, **52**, 118 (1998)
17. F.Diederich, L.Isaacs, D.Philp. *Chem. Soc. Rev.*, 244 (1994)
18. A.Hirsch. *Chemistry of Fullerenes*. Thieme Verlag, Stuttgart, 1994
19. R.J.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 813 (1993)
20. A.Hermann, M.Ruttimann, C.Thilgen, F.Diederich. *Helv. Chim. Acta*, **78**, 1673 (1995)
21. A.Hirsch, J.Lamparth, G.Schick. *Liebigs Ann. Chem.*, 1725 (1996)
22. F.Wudl, R.E.Smalley, A.B.Smith, R.Taylor, E.Wasserman, E.W.Godly. *Pure Appl. Chem.*, **69**, 1412 (1997)
23. E.W.Godly, R.Taylor. *Full. Sci. Techn.*, **5**, 1667 (1997)
24. P.W.Fowler, D.E.Manolopoulos. *Atlas of Fullerenes*. (ISBN 019855787). Clarendon Press, Oxford, 1995
25. С.Ф.Винокуров, И.Н.Новиков, А.В.Усатов. *Геохимия*, 937 (1997)
26. D.Heymann. *Astrophys. J.*, **489**, L 111 (1997)
27. А.Г.Рябенко, А.А.Рябенко, А.П.Моравский, П.В.Фурсиков. *Докл. АН*, **351**, 215 (1996)
28. A.V.Krestinin, A.P.Moravski. *Chem. Phys. Lett.*, **286**, 479 (1998)
29. H.Richter, A.J.Labrocca, W.J.Grieco, K.Taghizadeh, A.L.Lafleur, J.B.Howard. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1556 (1997)
30. B.Pietzak, C.Wolf, H.J.Mockel, A.Weidinger. *Chem. Phys. Lett.*, **265**, 200 (1997)
31. T.Alexakis, P.G.Tsantrizos, Y.S.Tsantrizos. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2102 (1997)
32. Т.Ю.Астахова, Г.А.Виноградов, М.М.Ельяшевич, Ш.А.Шагинян. *Хим. физика*, **15** (10), 39 (1996)
33. Ю.Е.Лозовик, А.М.Попов. *Успехи физ. наук*, **167**, 751 (1997)
34. M.R.Stetzer, P.A.Heiney, J.E.Fischer, A.R.McGhie. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **55**, 127 (1997)
35. Л.Л.Гуманов, Б.Л.Корсунский, В.П.Бубнов, Э.Б.Ягубский, Л.С.Помогаева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1544 (1997)
36. M.Kele, R.N.Compton, G.Guiochon. *J. Chromat. A*, **786**, 31 (1997)
37. L.L.Gumanov, B.L.Korsounskii. *Mendeleev Commun.*, 158 (1997)
38. X.-H.Zhou, J.-B.Liu, Z.-X.Jin, Z.-N.Gu, Y.-Q.Wu, Y.-L.Sun. *Full. Sci. Techn.*, **5**, 285 (1997)
39. Д.В.Конярев, Р.Н.Любовская. *Успехи химии*, **68**, 23 (1999)
40. М.Т.Бек, Г.Манди, Ш.Кеки. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2129 (1996)
41. D.V.Konarev, R.N.Lyubovskaya, V.N.Semkin, A.Graja. *Pol. J. Chem.*, **71**, 96 (1997)
42. С.В.Коновалихин, О.А.Дьяченко, Г.В.Шилов, Н.Г.Спицына, К.В.Ван, Э.Б.Ягубский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1480 (1997)
43. A.Otsuka, G.Saito, A.A.Zakhidov, K.Yakushi. *Synth. Met.*, **85**, 1459 (1997)
44. Y.Iwasa, H.Hayashi, T.Furudate, M.Kawaguchi, T.Mitani. *Synth. Met.*, **86**, 2309 (1997)
45. H.Shinohara. *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku University*, **A44**, 47 (1997)
46. T.Akasaka, S.Nagase, K.Kobayashi, M.Walchei, K.Yamamoto, H.Funasaka, M.Kako, T.Hoshino, T.Erata. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 1643 (1997)
47. T.Pichler, M.S.Golden, M.Knupfer, J.Fink, U.Kirbach, P.Kuran, L.Dunsch. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 3026 (1997)
48. Y.Takabayashi, Y.Kubozono, K.Hiraoka, T.Inoue, K.Mimura, H.Maeda, S.Kashino. *Chem. Lett.*, 1019 (1997)
49. B.-P.Cao, Z.-Y.Shi, X.-H.Zhou, Z.-N.Gu, H.-Z.Xiao, J.-Z.Wang. *Chem. Lett.*, 937 (1997)
50. V.P.Bubnov, V.K.Koltover, E.E.Laukhina, Ya.I.Estrin, E.B.Yagubskii. In *International Workshop in Russia "Fullerene and Atomic Clusters" IWFAC'97. (Abstracts of Reports)*. St. Petersburg, 1997. P. 130
51. V.K.Koltover, V.P.Bubnov, Ya.I.Estrin, L.T.Kasumova, E.E.Laukhina, E.B.Yagubskii. In *International Workshop in Russia "Fullerene and Atomic Clusters" IWFAC'97. (Abstracts of Reports)*. St. Petersburg, 1997. P. 129
52. В.К.Кольтовер, Е.Э.Лаухина, Я.И.Эстрин, В.П.Бубнов, Э.Б.Ягубский. *Докл. АН*, **353**, 57 (1997)
53. T.Noijiri, M.M.Alam, H.Konami, A.Watanabe, O.Ito. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 7943 (1997)
54. F.Beer, A.Gugel, K.Martin, J.Rader, K.Mullen. *J. Mater. Chem.*, 1327 (1997)
55. A.C.Tome, R.F.Enes, J.A.S.Cavaliro, J.Elguero. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 2557 (1997)
56. U.M.Fernandez-Paniagua, B.Illescas, N.Martin, C.Seoane, P.de la Cruz, A.de la Hoz, F.Langa. *J. Org. Chem.*, **62**, 3705 (1997)
57. P.de la Cruz, A.de la Hoz, F.Langa, B.Illescas, N.Martin. *Tetrahedron*, **53**, 2599 (1997)
58. B.M.Illescas, N.Martin, C.Seoane, E.Orti, P.M.Viruela, A.de la Hoz. *J. Org. Chem.*, **62**, 758 (1997)
59. K.Dürr, S.Fiedler, T.Linssen, A.Hirsch, M.Hanack. *Chem. Ber.*, **130**, 1375 (1997)
60. A.Puplovskis, J.Kacens, O.Neilands. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 285 (1997)
61. G.Torres-Garcia, H.Luftmann, C.Wolff, J.Mattay. *J. Org. Chem.*, **62**, 2752 (1997)
62. M.Ohno, S.Kojima, Y.Shirakawa, S.Eguchi. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 9211 (1996)
63. A.Mori, Y.Takamori, H.Takeshita. *Chem. Lett.*, 395 (1997)
64. T.Kawai, S.Scheib, M.P.Cava, R.M.Metzger. *Langmuir*, **13**, 5627 (1997)

65. Р.И.Хуснутдинов, Х.Х.Гайнуллин, З.С.Муслимов, У.М.Джемилев, О.М.Нефедов. В кн. *16-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 1. (Тез. докл.)*. Москва, 1998. С. 324
66. M.Ohno, S.Kojima, Y.Shirakawa, S.Eguchi. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 6899 (1995)
67. H.-P.Zeng, S.Eguchi. *Synlett*, 175 (1997)
68. J.Llacay, M.Mas, E.Molins, J.Veciana, D.Povell, C.Rovira. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 659 (1997)
69. K.Matsumoto, M.Ciobanu, H.Katsura, R.Ohta, T.Uchida. *Heterocycl. Commun.*, **2**, 545 (1996)
70. A.Bianco, F.Gasparrini, M.Maggini, D.Misiti, A.Polese, M.Prato, G.Scorrano, C.Toniolo, C.Villani. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7550 (1997)
71. F.Novello, M.Prato, T.Da Ros, M.De Amici, A.Bianco, C.Toniolo, M.Maggini. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 903 (1996)
72. Y.Li, D.Zheng, J.Xu, Z.Mao, Y.K.Yang, F.L.Bai, D.B.Zhu. *Chin. Sci. Bull.*, **42**, 1180 (1997)
73. D.Zhou, L.Gan, C.Luo, C.Huang, Y.Wu. *Solid State Commun.*, **102**, 891 (1997)
74. D.Zhou, G.J.Ashwell, R.Rajan, L.Gan, C.Luo, C.Huang. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 2077 (1997)
75. Y.-L.Li, Z.Mao, J.-H.Xu, Y.-K.Yang, Z.-X.Guo, D.-B.Zhu, J.-W.Li, B.Yin. *Chem. Phys. Lett.*, 361 (1997)
76. Y.-L.Li, J.-H.Xu, D.-G.Zheng, J.-K.Yang, C.-Y.Pan, D.-B.Zhu. *Solid State Commun.*, **101**, 123 (1997)
77. D.-J.Zhou, L.-B.Gan, C.-P.Luo, X.-H.Huang, C.-Q.Yao. *Chines J. Chem.*, **15**, 35 (1997); *Chem. Abstr.*, **126**, 269885 (1997)
78. M.Iyoda, F.Sultana, A.Kato, M.Yoshida, Y.Kuwatani, M.Komatsu, S.Nagase. *Chem. Lett.*, 63 (1997)
79. T.Da Ros, M.Prato, F.Novello, M.Maggini, E.Banfi. *J. Org. Chem.*, **61**, 9070 (1996)
80. H.Irngartinger, A.Weber, T.Escher. *Liebigs Ann. Chem.*, 1845 (1996)
81. H.Irngartinger, A.Weber. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 2075 (1997)
82. T.Da Ros, M.Prato, F.Novello, M.Maggini, M.De Amici, C.De Micheli. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 59 (1997)
83. В.Н.Дрозд, В.Н.Князев, Ф.М.Стоянович, Ф.М.Долгушин, А.И.Яновский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 118 (1997)
84. В.Н.Князев, Н.М.Пржевальский. В кн. *16-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 1. (Тез. докл.)*. Москва, 1998. С. 141
85. L.-H.Shu, W.-Q.Sun, D.-W.Zhang, S.-H.Wu, H.-M.Wu, J.-F.Xu, X.-F.Lao. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 79 (1997)
86. B.F.O'Donovan, P.B.Hitchcock, M.F.Meidine, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 81 (1997)
87. A.A.Ovcharenko, V.A.Chertkov, A.V.Karchava, M.A.Yurovskaya. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 6933 (1997)
88. G.Wassilikogiannakis, M.Orfanopoulos. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 4323 (1997)
89. G.Wassilikogiannakis, M.Orfanopoulos. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7394 (1997)
90. A.W.Jensen, A.Khong, M.Saunders, S.R.Wilson, D.I.Schuster. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7303 (1997)
91. Н.Ф.Гольдшлегер, Н.Н.Денисов, А.С.Лобач, В.А.Надточенко, Ю.М.Шульга, В.Н.Василец. *Докл. АН*, **340**, 630 (1995)
92. C.Bingel. *Chem. Ber.*, **126**, 1957 (1993)
93. X.Camps, A.Hirsch. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1595 (1997)
94. J.E.Nierengarten, J.F.Nicoud. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 7737 (1997)
95. C.-C.Zhu, Y.Xu, Y.-Q.Liu, D.-B.Zhu. *J. Org. Chem.*, **62**, 1996 (1997)
96. Y.K.Agrawal. *Full. Sci. Techn.*, **5**, 275 (1997)
97. J.Lamparth, G.Schik, A.Hirsch. *Liebigs Ann. Chem.*, 253 (1997)
98. I.G.Safonov, P.S.Baran, D.I.Schuster. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 8133 (1997)
99. P.S.Baran, R.R.Monaco, A.U.Khan, D.I.Schuster, S.R.Wilson. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8363 (1997)
100. H.Duczek, W.Radeck, H.J.Niclas, M.Ramm, B.Costisella. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 6651 (1997)
101. R.Pellicciari, D.Annibali, G.Costantino, M.Marinozzi, B.Natalani. *Synlett*, 1196 (1997)
102. B.Ma, C.E.Bunker, R.Guduru, X.F.Zhang, Y.P.Sun. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 5626 (1997)
103. H.Yamaguchi, S.Murata, T.Akasaka, T.Suzuki. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 3529 (1997)
104. J.Xu, Y.Li, D.-G.Zheng, J.-K.Yang, Z.Mao, D.-B.Zhu. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 6613 (1997)
105. C.-K.F.Shen, K.-M.Chien, C.-G.Juo, G.-R.Her, T.-Y.Luh. *J. Org. Chem.*, **61**, 9242 (1996)
106. A.Ikeda, C.Fukuhara, S.Shinkai. *Chem. Lett.*, 407 (1997)
107. M.Taki, S.Sugita, Y.Nakamura, E.Kasashima, E.Yashima, Y.Okamoto, J.Nishimura. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 926 (1997)
108. B.Knight, N.Martin, T.Ohno, E.Orti, C.Roviro, J.Veciana, J.Vidal-Gancedo, P.Virnela, R.Viruela, F.Wudl. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9871 (1997)
109. H.Isobe, H.Tokuyama, M.Sawamura, E.Nakamura. *J. Org. Chem.*, **62**, 5034 (1997)
110. R.F.Haldimann, F.G.Klärner, F.Diederich. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 237 (1997)
111. Y.Murata, M.Shiro, K.Komatsu. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8117 (1997)
112. P.R.Ashton, F.Diederich, M.Gómez-López, J.F.Nierengarten, J.A.Preece, F.M.Raymo, J.F.Stoddart. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 1448 (1997)
113. М.Е.Вольпин, З.Н.Парнес, В.С.Романова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1050 (1998)
114. Е.М.Белавцева, Е.В.Киченко, В.С.Романова, З.Н.Парнес, М.Е.Вольпин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 876 (1996)
115. R.A.Kotelnikova, A.I.Kotelnikov, G.N.Bogdanov, V.S.Romanova, E.F.Kuleshova, Z.N.Parnes, M.E.Vol'pin. *FEBS Lett.*, **389**, 111 (1996); *Chem. Abstr.*, **125**, 135709 (1996)
116. G.N.Bogdanov, R.A.Kotelnikova, V.S.Romanova, Z.N.Parnes. In *International Workshop in Russia "Fullerene and Atomic Clusters" IWFA'97. (Abstracts of Reports)*. St. Petersburg, 1997. P. 47
117. G.Khairallah, J.B.Peel. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 253 (1997)
118. G.W.Wang, K.Komatsu, Y.Murata, M.Shiro. *Nature (London)*, **387**, 583 (1997)
119. T.Tanaka, T.Kitagawa, K.Komatsu, K.Takeuchi. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9313 (1997)
120. H.Okamura, Y.Murata, M.Mineda, K.Komatsu, T.Miyamoto, T.S.Wan. *J. Org. Chem.*, **61**, 8500 (1996)
121. H.Nagashima, K.Jinno, K.Itoh. *Nippon Kagaku Kaishi*, (2), 91 (1997); *Chem. Abstr.*, **126**, 225334 (1997)
122. K.Mikami, S.Matsumoto, T.Tono, T.Suenobi, A.Ishida, S.Fukuzumi. *Synlett*, 85 (1997)
123. C.-K.F.Shen, H.-H.Yu, C.-G.Juo, K.-M.Chien, G.-R.Her, T.-Y.Luh. *Chem. A-Eur. J.*, **3**, 744 (1997)
124. А.С.Лобач, А.А.Перов, А.И.Рябров, О.С.Рощупкина, В.А.Ткачева, А.Н.Степанов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 671 (1997)
125. R.G.Bergosh, M.S.Meier, J.A.L.Cooke, H.P.Spielmann, B.R.Weedon. *J. Org. Chem.*, **62**, 7667 (1997)
126. R.V.Bensasson, T.J.Hill, E.J.Land, S.Leach, D.J.Mcgarvey, T.G.Truscott, J.Ebenhoch, M.Gerst, C.Ruchardt. *J. Chem. Phys.*, **215**, 111 (1997)
127. L.B.Aleman, A.Gonzalez, W.E.Billups, M.R.Willeott, E.Ezell, E.Gozansky. *J. Org. Chem.*, **62**, 5771 (1997)
128. P.W.Fowler, J.P.B.Sandall, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 419 (1997)
129. Б.П.Тарасов, В.Н.Фокин, А.П.Моравский, Ю.М.Шульга. *Журн. неорг. химии*, **42**, 920 (1997)
130. Б.П.Тарасов, В.Н.Фокин, А.П.Моравский, Ю.М.Шульга. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1867 (1996)
131. D.Mandrus, M.Kele, R.L.Hettlich, G.Guiochon, B.C.Sales, L.A.Boatner. *J. Phys. Chem. B*, 123 (1997)
132. Н.Ф.Гольдшлегер, А.С.Астахова, А.С.Лобач, Г.Н.Бойко, Н.Н.Денисов, В.А.Надточенко, О.С.Рощупкина, Ю.М.Шульга. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2531 (1996)
133. C.Siedeschlag, H.Luftmann, C.Wolf, J.Mattay. *Tetrahedron*, **53**, 3587 (1997)
134. S.Fukuzumi, T.Suenobu, M.Patz, T.Hirasaka, S.Itoh, M.Fujitsuka, O.Ito. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8060 (1998)
135. F.Banim, D.J.Cardin, P.Heath. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 25 (1997)
136. T.Hamano, T.Mashino, M.Hirobe. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1537 (1995)
137. R.W.Murray, K.Iyanar. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 335 (1997)

138. V.N.Bezmelnitsin, A.V.Eletsii, N.G.Schepetov, A.G.Avent, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 683 (1997)
139. S.Lebedkin, S.Ballenweg, J.Gross, R.Taylor, W.Krätschmer. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 4971 (1995)
140. A.Gromov, S.Lebedkin, S.Ballenweg, A.G.Avent, R.Taylor, W.Krätschmer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 209 (1997)
141. A.Gromov, S.Ballenweg, S.Giesa, S.Lebedkin, W.E.Hull, W.Krätschmer. *Chem. Phys. Lett.*, **267**, 460 (1997)
142. X.Wei, M.Wu, L.Qi, Z.Xu. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1389 (1997)
143. K.Winkler, D.A.Costa, W.R.Fawcett, A.L.Balch. *Adv. Matter*, **9**, 153 (1997); *Chem. Abstr.*, **126**, 244035 (1997)
144. M.Fedurco, D.A.Costa, A.L.Balch, W.R.Fawcett. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 194 (1995)
145. A.G.Avent, P.R.Birkett, A.D.Darwish, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1579 (1997)
146. Y.K.Zhang, E.G.Janzen, Y.Kotake. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1191 (1996)
147. D.Sun, Y.Zhu, Z.Liu, G.-Z.Liu, X.-H.Guo, R.-Y.Zhan, X.-Y.Liu. *Chin. Sci. Bull.*, **42**, 748 (1997)
148. R.D.Bolskar, R.S.Mathur, C.A.Reed. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 13093 (1996)
149. F.Cataldo. *Full. Sci. Techn.*, **5**, 257 (1997)
150. O.V.Boltalina, A.K.Abdul-Sada, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 981 (1995)
151. В.Ф.Багрянцев, А.С.Запольский, О.В.Болталиа, Н.А.Галева, Л.Н.Сидоров. *Докл. АН*, **357**, 487 (1997)
152. N.Liu, Y.Morio, F.Okino, H.Touhara, O.V.Boltalina, V.V.Pavlovich. *Synth. Met.*, **86**, 2289 (1997)
153. A.Hamwi, C.Latouche, B.Burteau, J.Dupuis. *Full. Sci. Techn.*, **4**, 1213 (1996)
154. M.Yoshida, D.Suzuki, M.Iyoda. *Chem. Lett.*, 1097 (1996)
155. B.Renker, H.Schober, R.Heid, P.von Stein. *Solid State Commun.*, **104**, 527 (1997)
156. M.Premila, C.S.Sundar, P.C.Sahu, A.Bharathi, Y.Hariharan, D.V.S.Muthu, A.K.Sood. *Solid State Commun.*, **104**, 237 (1997)
157. A.A.Shvartsburg, R.R.Hudgins, P.Dugourd, M.F.Jarrold. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 1684 (1997)
158. F.Tast, N.Malinowski, I.M.L.Billas, M.Heinebrodt, W.Branz, T.P.Martin. *Theor. J. Chem. Phys.*, **107**, 6980 (1997)
159. D.Stewart, C.T.Imrie. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1383 (1996)
160. T.Cao, S.E.Webber. *Macromolecules*, **28**, 3741 (1995)
161. Y.Kojima, T.Matsuoka, H.Takahashi, T.Kurauchi. *J. Mat. Sci. Lett.*, **16**, 999 (1997)
162. Y.Chen, Z.Huang, R.Cai, S.-Q.Kong, S.Chen, Q.Shao, X.Yan, F.Zhao, D.Fu. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **34**, 3297 (1996)
163. Y.Chen, Z.-E.Huang, R.-F.Cai, B.-C.Yu, W.-W.Ma. *Eur. Polym. J.*, **33**, 291 (1997); *Chem. Abstr.*, **126**, 34971 (1997)
164. S.Mehrotra, A.Nigam, R.Malhotra. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 463 (1997)
165. K.Kirkwood, D.Stewart, C.T.Imrie. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **35**, 3323 (1997)
166. P.L.Nayak, S.Alva, K.Yang, P.K.Dhal, J.Kumar, S.K.Tripathy. *Macromolecules*, **30**, 7351 (1997)
167. W.T.Ford, T.D.Graham, T.H.Mourey. *Macromolecules*, **30**, 6422 (1997)
168. Y.-P.Sun, B.Liu, D.K.Moton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2699 (1996)
169. J.Li, T.Yoshizawa, M.Ikuta, M.Ozawa, K.Nakahara, T.Hasegawa, K.Kitazawa, M.Hayashi, K.Kinbara, M.Nohara, K.Saigo. *Chem. Lett.*, 1037 (1997)
170. V.Baranov, J.Wang, G.Javahery, S.Petrie, A.C.Hopkinson, D.K.Bohme. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2040 (1997)
171. A.B.Raksit, D.K.Bohme. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **55**, 69 (1983)
172. L.-Y.Chiang, L.-Y.Wang, C.-S.Kuo, J.-G.Lin, C.-Y.Huang. *Synth. Met.*, **84**, 721 (1997)
173. A.Yassar, M.Hmiene, D.C.Loveday, J.P.Ferraris. *Synth. Met.*, **84**, 231 (1997)
174. T.Benincori, E.Brenna, F.Sanniccolo, L.Trimarco, G.Zotti, P.Sozzani. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 648 (1996)
175. H.L.Wang, M.Grigorova, E.S.Maniloff, D.W.McBranch, B.R.Mattes. *Synth. Met.*, **84**, 781 (1997)
176. S.B.Lee, A.A.Zakhidov, V.Yu.Sokolov, P.K.Khabibullaev, K.Tada, T.Kawai, K.Yoshino. *Synth. Met.*, **84**, 567 (1997)
177. E.Maniloff, D.Vacar, D.McBranch, H.L.Wang, B.Mattes, A.J.Heeger. *Synth. Met.*, **84**, 547 (1997)
178. Э.М.Сильман, В.Г.Матвеева, В.В.Башилов, В.И.Соколов. *Кинетика и катализ*, **38**, 274 (1997)
179. S.-F.Zhang, J.R.Shearman, M.Domin, M.-J.Lazaro, A.A.Herod, R.Kandiyoti. *Fuel*, **76**, 207 (1997); *Chem. Abstr.*, **126**, 240564 (1997)
180. R.Yu, Q.Liu, K.Tan, G.-Q.Xu, S.-C.Ng, H.S.O.Chan, T.S.A.Hor. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 2207 (1997)
181. Я.Л.Коган, М.Ю.Белов, Л.С.Фокеева, В.Р.Фогель, Г.И.Давыдова, Ю.А.Волков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1219 (1997)
182. T.Braun, M.Wohlers, T.Belz, G.Nowitzke, G.Wortmann, Y.Uchida, N.Pfänder, R.Schlögl. *Catal. Lett.*, **43**, 167 (1997)
183. T.Braun, M.Wohlers, T.Belz, R.Schlögl. *Catal. Lett.*, **43**, 175 (1997)
184. J.Chen, Q.Li, H.Ding, W.Pang, R.Xu. *Langmuir*, **13**, 2050 (1997)
185. M.D.Meijer, M.Rump, R.A.Gossage, J.H.T.B.Jastrzebski, G.van Koten. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 6773 (1998)
186. J.C.Withers, R.O.Loutfy, T.P.Lowe. *Full. Sci. Techn.*, **5**, 1 (1997)
187. E.Sobczak, A.Travers, R.Nietubyc, Y.Swilem, P.Byszewski, D.Zymierska. *Acta Phys. Pol. A*, **91**, 877 (1997)
188. W.K.Fullagar, P.A.Reynolds, J.W.White. *Solid State Commun.*, **104**, 23 (1997)
189. S.H.Friedman, D.L.DeCamp, R.P.Sijbesma, G.Srdanov, F.Wudl, G.L.Kenyon. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6506 (1993)
190. A.W.Jensen, S.R.Wilson, D.I.Schuster. *Bioorg. Med. Chem.*, **4**, 767 (1996)
191. E.Nakamura, H.Tokuyama, S.Yamago, T.Schiraki, Y.Sugiura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 2143 (1996)

FULLERENES: FUNCTIONALISATION AND THE PROSPECTS OF THE USE OF DERIVATIVES

E.N.Karaulova, E.I.Bagrii

*A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Science
29, Leninsky prosp., 117912 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)230-2224*

Published data on functionalisation of fullerenes (mainly, C₆₀) including those using addition reactions (cycloaddition, hydrogenation, oxidation, etc.) are surveyed. The participation of fullerenes in catalysis and fullerene-containing polymers are considered and the prospects for the practical use of fullerene derivatives are discussed.

Bibliography — 191 references.

Received 24th February 1999