

Образование [5,6]- и [6,6]-открытых фуллероидных структур

М.В.Рейнов, М.А.Юровская

ООО «Новые научные технологии»

103009, Москва, Тверская ул., 10, стр. 1

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет

119992, Москва, Ленинские горы, факс (495) 932–8846

Обобщены экспериментальные и теоретические данные, касающиеся образования открытых фуллероидных структур (гомофуллеренов) в процессах химического модифицирования фуллеренового сфероиды. Библиография — 88 ссылок.

Оглавление

I. Введение	768
II. Взаимодействие диазосоединений с фуллереном	768
III. Взаимодействие азидов с фуллереном	773
IV. Взаимодействие нитрильных с фуллереном	777
V. Образование фуллероидных структур с открытой связью [6,6]	778
VI. Образование других фуллероидных структур	779
VII. Образование открытых гомо[70]фуллеренов	781
VIII. Теоретические исследования возможности образования открытых аддуктов в ходе реакций циклоприсоединения	781
IX. Заключение	782

I. Введение

Реакции циклоприсоединения относятся к одной из самых изученных областей органической химии фуллерена. Подробные исследования реакций Дильса–Альдера, 1,3-дипольного циклоприсоединения, [2+1]- и других видов циклоприсоединения с участием фуллеренов описаны в многочисленных публикациях. В подавляющем большинстве случаев в этих реакциях образуются продукты присоединения по двойной связи $C=C$ фуллерена — так называемые [6,6]-закрытые аддукты, в которых, как и следует ожидать при нормальном течении процесса циклоприсоединения, разрывается π -связь, но сохраняется σ -связь. Однако в настоящее время известно много примеров, когда вместо ожидаемых [6,6]-закрытых аддуктов или наряду с ними получают [5,6]- и [6,6]-открытые фуллероидные структуры, т.е. циклоприсоединение сопровождается разрывом σ -связи между атомами углерода фуллереновой сферы. В некоторых случаях возможна изомеризация открытых фуллероидов в закрытые фуллерены и наоборот. Образование фуллероидных структур наблюдается в результате самых разных типов реакций циклоприсоединения, причем причины появления в

продуктах реакции таких неожиданных структур до сих пор полностью не установлены. В некоторых работах делаются предположения относительно причин образования открытых аддуктов, в других работах авторы ограничиваются лишь изложением экспериментальных данных. Несмотря на то, что процессы образования открытых фуллероидных структур, бесспорно, представляют теоретический интерес, систематического обзора на эту тему до сих пор не было.

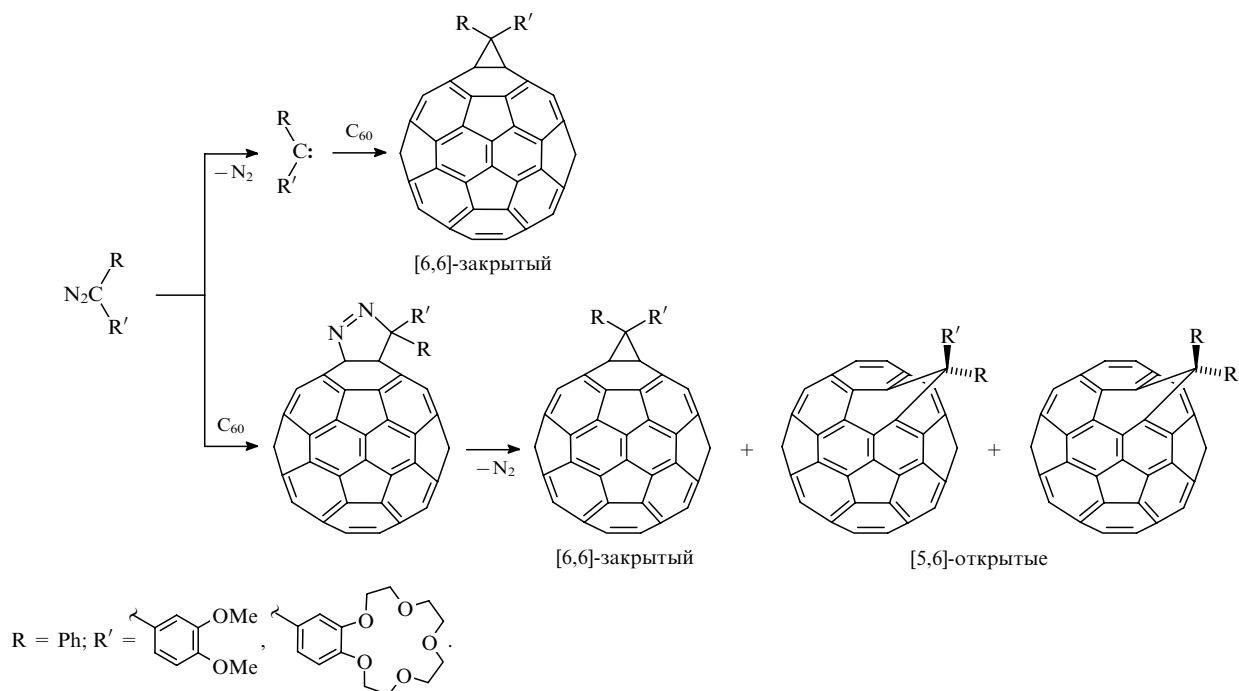
II. Взаимодействие диазосоединений с фуллереном

Как известно, карбены присоединяются по двойным связям $C=C$ с образованием циклопропанов. Широко применяемыми предшественниками карбенов служат диазосоединения. Однако термическое присоединение диазосоединений к фуллерену C_{60} протекает сложнее, чем присоединение синглетных карбенов, генерированных другими способами, и приводит к смеси [6,6]-закрытых (фуллереновых) и [5,6]-открытых (фуллероидных) изомерных циклоаддуктов. Причина в том, что при термической реакции C_{60} с диазосоединениями возможны два механизма формирования циклопропанового фрагмента: первоначальное термическое разложение диазосоединений с образованием карбенов и их последующее синхронное присоединение по связи [6,6] фуллерена с получением закрытых аддуктов или первоначальное 1,3-дипольное циклоприсоединение к фуллерену с последующей экзтрузией молекулы азота из пиразолинового интермедиата, что может приводить к образованию обоих изомеров (схема 1).¹

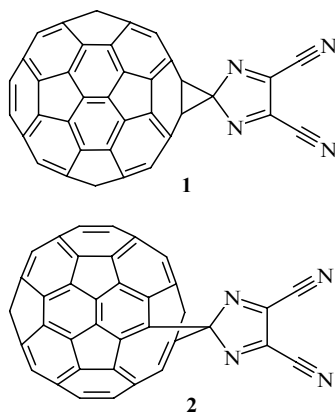
Так, при термолитизе 2-диазо-4,5-дицианоимидазола возможно образование двух различных интермедиатов — карбенового и ионного (дополнительно стабилизированного наличием двух электроноакцепторных заместителей в гете-

М.В.Рейнов. Кандидат химических наук, химик-синтетик
ООО «Новые научные технологии». e-mail: reinov2@mail.ru
М.А.Юровская. Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник химического факультета МГУ.
Телефон: (495) 939–5376, e-mail: yumat40@yandex.ru
Область научных интересов авторов: химия органических производных фуллерена, химия гетероциклических соединений, синтетическая органическая химия, медицинская химия.

Схема 1



ропциклическом ядре). По этой причине продуктами реакции этого соединения с C_{60} являются не только изомерные (фуллереновые **1** и фуллероидные **2**) спирометанофуллерены,



но и гидрированный аддукт **3**, образующийся, по мнению авторов исследования², в результате нуклеофильного 1,4-присоединения гетероциклического аниона. Однако более вероятно, на наш взгляд, известное в химии фуллеренов³ радикальное 1,4-присоединение, поскольку 1,4-нуклеофильное присоединение к C_{60} до сих пор не описано в литературе. Кроме того, образование радикала из 2-диазо-4,5-дицианоимидазола гораздо вероятнее, чем превращение его в анион, которое требует присутствия восстановителя (схема 2).

Термическое присоединение (110°C, толуол) диметилдiazометилфосфоната $N_2CHP(O)(OMe)_2$ к C_{60} также приводит к смеси изомерных циклоаддуктов фуллеренового и фуллероидного типа в соотношении 3 : 1.⁴

Описан⁵ первый пример катализа переходными металлами реакции присоединения карбеноидов к C_{60} . Так, использование в качестве катализатора $Rh_2(OAc)_4$ для генерирования карбалкоксихарбеноидов из этилдiazомалоната в реакции с C_{60} приводит к большим выходам продуктов и более высокой селективности процесса по сравнению с обычными термическими реакциями (схема 3, табл. 1).

Один из способов генерирования *in situ* нестабильных diaзосоединений состоит в использовании стабильных гидразонов и их производных, в частности при окислении гидразонов действием MnO_2 .^{6,7} Авторы работ^{8,9} полагают, что процесс идет через первоначальное 1,3-диполярное циклоприсоединение diaзосоединения к C_{60} с последующей экструзией молекулы азота из образовавшегося пиразолинового интермедиата. В результате реакции получается смесь [6,6]-закрытых (фуллереновых) и [5,6]-открытых (фуллероидных) производных. Этот способ использован для введения метиленового мостика с фрагментами бензокраун-эфиров⁶ и 3,5-бис[(диметиламино)метил]фенильной группы (dmmp^h)⁷ с целью изучения комплексообразующих свойств новых производных фуллерена. Интересно, что в случае некоторых несимметричных метанофуллеренов наряду с [6,6]-закрытым аддуктом **7**, по данным расчетов, может образоваться только один [5,6]-открытый стереоизомер из двух возможных (**8** и **9**), в частности возможно формирование изомеров **8e,f**, но не **9e,f**.⁶

Схема 2

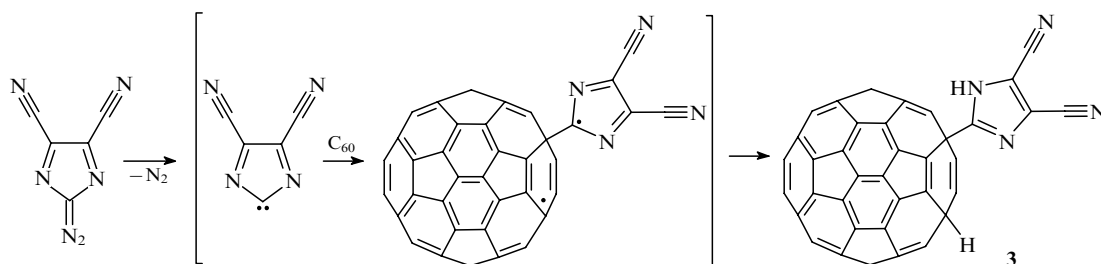
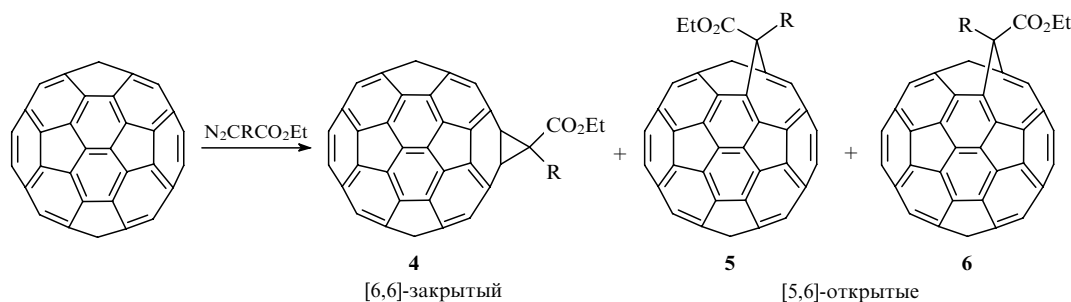
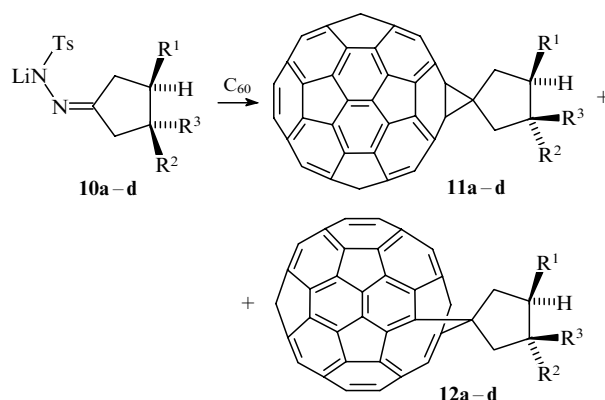
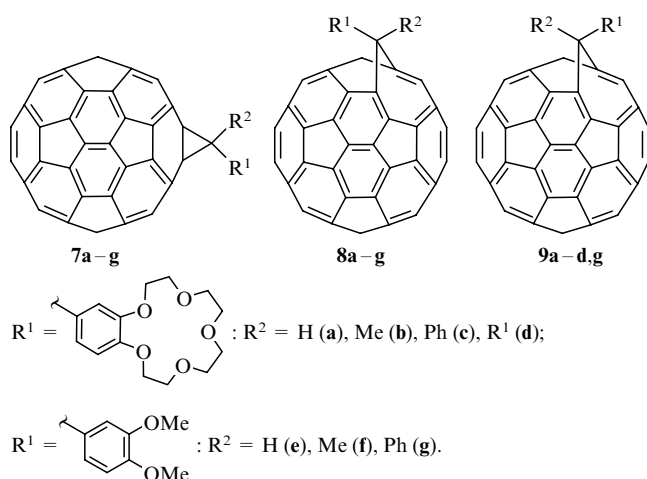


Схема 3

Таблица 1. Условия, выходы и соотношения продуктов реакции C_{60} с этилдиазомалонатом.

Катализатор	R	Растворитель	T, °C	Время реакции, ч	Выход, %	Соотношение изомеров		
						4	5	6
—	H	Толуол	110	7	35	1	4	2
Rh ₂ (OAc) ₄	H	Толуол	20	20	21	14	1	1
Rh ₂ (OAc) ₄	H	1-Метилнафталин	20	8	42	52	1	—
—	CO ₂ Et	Толуол	110	20	10	Не определено		
Rh ₂ (OAc) ₄	CO ₂ Et	1-Метилнафталин	80	32	9	1	—	—



R¹ = R² = R³ = H (a); R¹ = R² = CO₂Et, R³ = H (b);
R¹ = R³ = CO₂Me, R² = H (c); R¹ = R³ = CO₂Et, R² = H (d).

Для всех других несимметричных метанофуллеренов получены оба [5,6]-открытых изомера. Объяснений этому факту авторы исследования⁶ не нашли.

При реакции фуллерена с диазосоединениями, содержащими группу dmmph, первоначально была получена⁷ смесь [5,6]-открытых фуллероидов и [6,6]-закрытого метанофуллерена в соотношении 9 : 1.

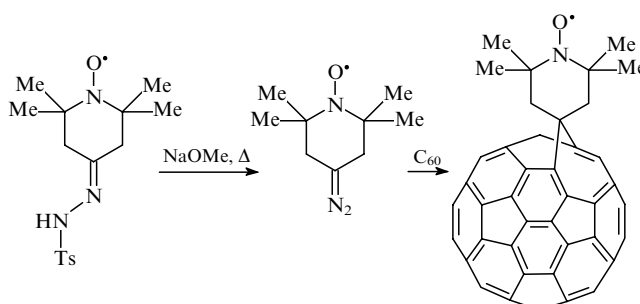
Кроме окисления незамещенных гидразонов, для генерирования диазосоединений можно использовать термолит анионов тозилгидразонов **10**.^{8, 10–16} И в этих случаях образуется смесь [6,6]-закрытого и [5,6]-открытого изомерных циклоаддуктов (соединения **11** и **12** соответственно). Однако при получении циклоалкилиденфуллеренов термолитом литиевых солей соответствующих тозилгидразонов в кипящем толуоле удалось подобрать условия преимущественного образования фуллероидных производных. Это достигается уменьшением времени реакции, что приводит к большому количеству кинетически контролируемого продукта.

Максимального выхода (67%) и максимального соотношения [5,6]-открытого и [6,6]-закрытого изомеров (13.3 : 1) удалось достичь для соединения **10с** при времени реакции 25 мин; при увеличении продолжительности реакции до 90 мин эти характеристики составляют 23% и 1.7 : 1 соответственно. Разница в соотношении, видимо, объясняется увеличением со временем доли продукта термической

перегруппировки первоначально образующегося [5,6]-открытого изомера в [6,6]-закрытый.

Напротив, при наличии в метиленовом мостике электронодонорного заместителя (4-N(4'-Bu¹C₆H₄C₆H₄-4)₂C₆H₄) в реакции C₆₀ с соответствующим тозилгидразоном в присутствии метилата натрия в *o*-дихлорбензоле даже при относительно низкой температуре (40 °C) образуется только термодинамически более стабильный [6,6]-закрытый изомер.¹⁷

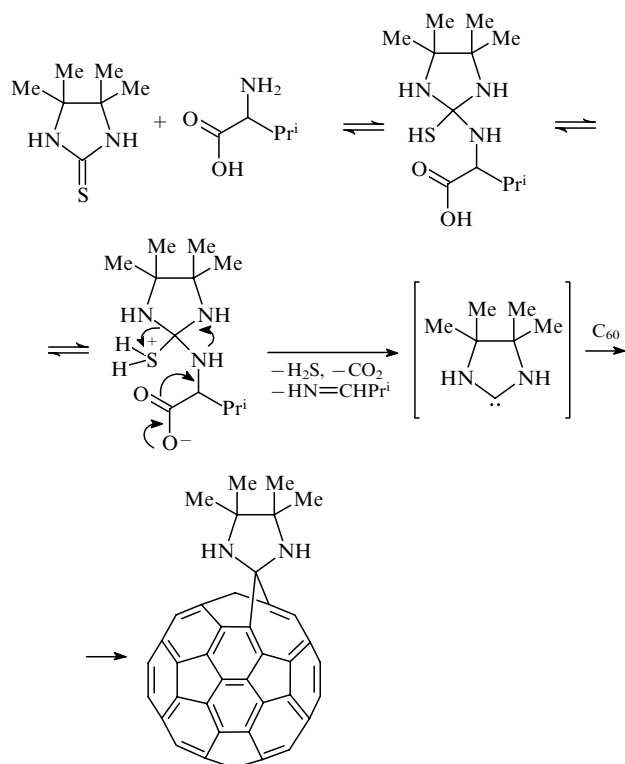
При использовании в реакции с фуллереном C₆₀ 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксильного радикала получен только открытый изомер с выходом ~25%.¹⁰



Продукты кинетического контроля — [5,6]-фуллероиды — были получены при взаимодействии фуллерена с диазосоединением, имеющим в качестве заместителя тетрагидрофульваленовый фрагмент,¹³ а также при использовании для генерирования *in situ* соответствующего диазосоединения *n*-тозилгидразона эфира 4-бензоилмасляной кислоты.¹⁸

Неожиданный вариант генерирования карбена обнаружен при реакции C_{60} с DL-валином и 4,4,5,5-тетраметил-имидазолин-2-тионом.¹⁹ Реакция приводит к образованию соответствующего спироаннелированного фуллероида (схема 4).

Схема 4



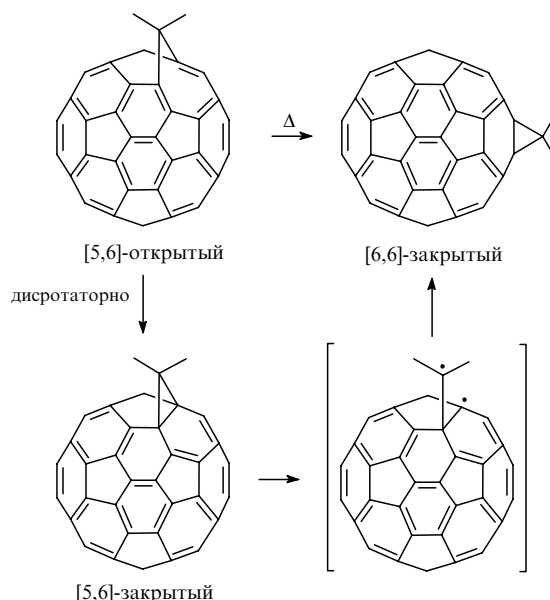
Как уже отмечалось выше, реакции C_{60} с карбенами дают [6,6]-закрытые метанофуллерены, тогда как при взаимодействии с диазосоединениями образуются фуллероиды ([5,6]-открытые изомеры). На этом основан оригинальный метод использования фуллерена как «ловушки» карбенов и диазосоединений, когда по характеру образующихся аддуктов можно судить о механизме реакции.²⁰

Однако следует отметить, что при исследовании процесса термического взаимодействия дибромпроизводного **13** с C_{60} , протекающего с участием карбенового интермедиата, наряду с симметричным фуллереновым аддуктом **14** и димерами, полученными при взаимодействии между собой двух молекул карбенового интермедиата, обнаружен изомерный несимметричный аддукт **15**, содержащий в одной молекуле как фуллереновый, так и фуллероидный фрагменты.²¹ Авторы работы указывают, что фуллероид **15** является глав-

ным продуктом реакции (его выход от 5 до 10%), но соотношение аддуктов **14** и **15** не приводят. Согласно проведенным расчетам,²¹ изомер **15** более стабилен, чем изомер **14** (схема 5).

В работах^{6–8, 13, 18} показано, что полученные [5,6]-открытые фуллероиды подвергаются термической перегруппировке в термодинамически более стабильные [6,6]-закрытые изомеры. Доказано,²² что целый ряд [5,6]-открытых фуллероидов с заместителями в метиленовом мостике, стабилизирующими радикальные частицы, перегруппировывается в [6,6]-закрытые фуллерены как путем фотохимического процесса нулевого кинетического порядка, так и по высокоэнергетическому мономолекулярному пути, включающему дисротаторное замыкание в [5,6]-закрытый фуллерен, который затем перегруппировывается в [6,6]-закрытый изомер через интермедиат бирадикального типа. Этот процесс в общем виде (без указания заместителей в мостике) представлен на схеме 6. Энергетические характеристики различных изомеров метанофуллеренов и фуллероидов по данным расчетов методом MNDO приведены в работе²³.

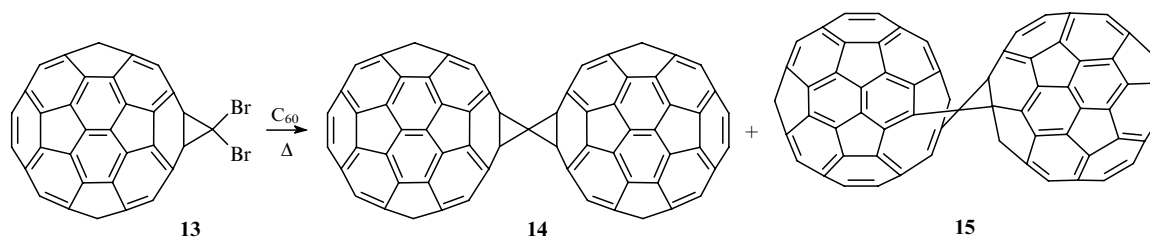
Схема 6

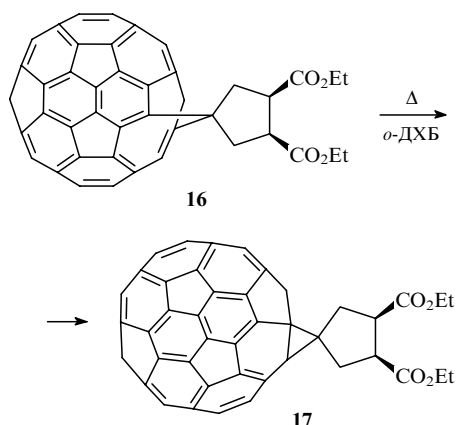


Следует подчеркнуть, что незамещенный [5,6]-метанофуллероид термически не превращается в метанофуллерен.²⁴ Это согласуется с предложенным выше радикальным механизмом перегруппировки, поскольку в данном случае образование бирадикального интермедиата термодинамически невыгодно из-за отсутствия в мостике заместителей, стабилизирующих радикальные частицы.

При изучении перегруппировки фуллероида **16** в метанофуллерен **17** обнаружено, что она происходит в *o*-дихлорбензоле (*o*-ДХБ) при 153°C, но при попытке осуществить ее в ампуле для спектрометра ЯМР при тщательной изоляции от света количественно сохранился исходный фуллероид **16**.²⁵

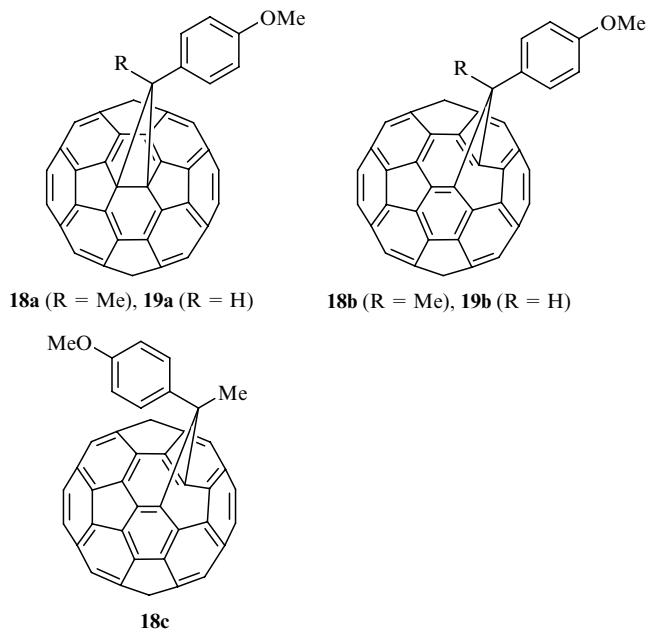
Схема 5





Таким образом, для осуществления данной перегруппировки необходимо освещение. Действительно, при облучении раствора открытого изомера прошедшим через фильтр светом ($\lambda > 500$ нм, 200 Вт) за 16 ч происходит количественное превращение соединения **16** в метанофуллерен **17**, при этом наблюдается ингибирующее влияние кислорода, что в совокупности подтверждает предложенный бирадикальный механизм изомеризации.

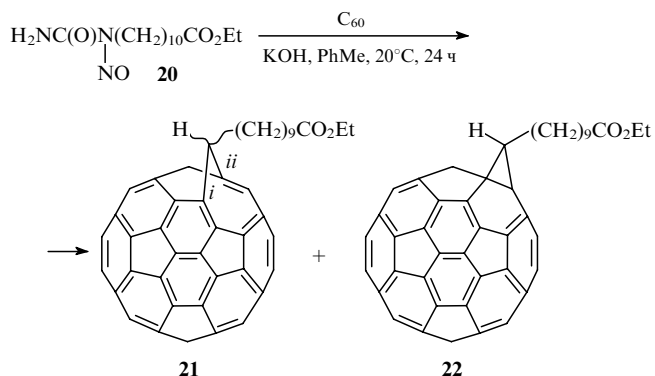
В работе²³ описаны также эксперименты по термической перегруппировке фуллероидов в метанофуллерены и расчеты, показывающие большую термодинамическую устойчивость метанофуллеренов. Примечательно, что при взаимодействии *n*-метоксифенилдиазометана с фуллереном образуется смесь [6,6]-закрытого (**18a**) и двух [5,6]-открытых изомеров (**18b,c**) в соотношении 4 : 2 : 1, а при использовании *n*-метоксифенилдиазометана были получены только два изомера — [6,6]-закрытый (**19a**) и один [5,6]-открытый (**19b**) аддукты.



Расчеты (методами MMPI, RHF/AM1 и UHF/AM1 с оптимизацией геометрии) серии модельных систем, содержащих такие же сочлененные шести- и пятичленные кольца, как и в молекуле фуллерена, показывают,⁹ что увеличение степени «выпуклости» может привести к тому, что [5,6]-открытые изомеры окажутся более стабильными, чем [6,6]-закрытые.

Известная нестабильность алифатических диазосоединений крайне затрудняет контроль процесса их присоединения к C_{60} , к тому же проходящего с крайне низкими выходами. Авторам работы²⁶ удалось преодолеть эти трудности гене-

рированием диазосоединения *in situ* из стабильного предшественника — соединения **20**.

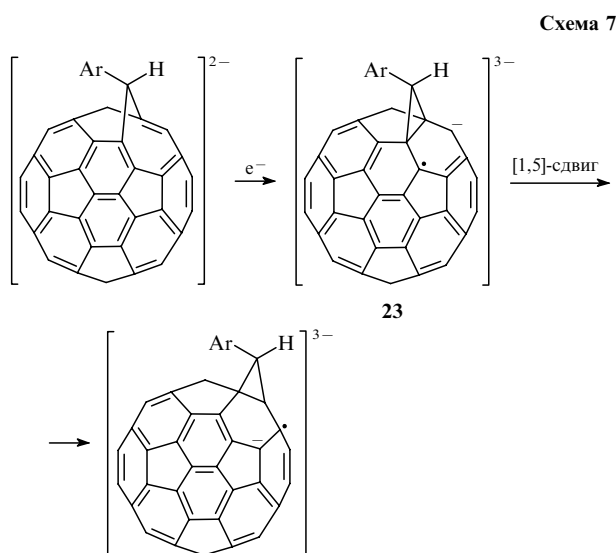


На том основании, что при добавлении КОН к нитрозосоединению сразу же выделяется азот, а в продуктах реакции никогда не обнаруживается пиразолиновый интермедиат, сделан вывод, что реакция идет по карбеновому механизму.

В данном случае термодинамически более стабильным оказывается [5,6]-открытый изомер **21**. Он получается при перегруппировке первоначально образующегося [6,6]-закрытого циклоаддукта **22** (по данным спектров ЯМР), что авторы исследования объясняют влиянием объемного алифатического заместителя в мостике. С одной стороны, в открытом аддукте у sp^2 -атомов углерода *i* и *ii* фуллеренового остова локализованы двойные связи, что, согласно правилу Бредта, должно вызывать напряженность циклической структуры. В закрытом аддукте эти атомы углерода sp^3 -гибридизованы, благодаря чему напряженность структуры значительно ниже. С другой стороны, в закрытом аддукте есть напряженный циклопропановый фрагмент, напряженность которого пропорциональна стерическому объему заместителя в метиленовом мостике. В открытом аддукте расстояние между атомами углерода *i* и *ii* больше, чем в закрытом аддукте, благодаря чему напряженность «присоединенной» части молекулы меньше. Баланс этих двух факторов определяет, какой из изомеров — открытый или закрытый — более стабилен. В данном случае более стабильным оказался [5,6]-открытый аддукт. В работе²⁶ отмечено, что большое влияние на изомеризацию аддуктов оказывает растворитель. Авторы делают вывод, что температура, растворитель и природа заместителя являются тремя важными факторами, которые определяют образование того или иного изомера. С выводами авторов относительно причины большей стабильности открытых аддуктов, содержащих объемный заместитель в мостике, согласуются приведенные выше данные работы²¹, где объемным заместителем более стабильного открытого изомера является фуллереновый остаток. Однако такому объяснению следует противопоставить результаты работы²⁷, согласно которым метанофуллерены, имеющие подобные по объему заместители $(C(R)CH_2C(O)OCH_2CMe_2CH_2OH, R = H, Et, Ph)$, не перегруппировываются в открытые фуллероиды даже при нагревании до 200°C.

Описана²⁸ электрохимическая изомеризация [5,6]-открытого фуллероида, полученного при присоединении (*n*-метоксикарбонилфенил)диазометана к C_{60} , в соответствующий [6,6]-закрытый метанофуллерен. Такой изомеризации в данном случае способствует образование анион-радикала **23**. Предложенный авторами механизм изомеризации представлен на схеме 7.

Как уже говорилось выше, возможны два механизма циклопропанирования при термической реакции C_{60} с диазосоединениями.^{1,9} В работе²⁹ изучена теоретическая возможность образования метанофуллеренов с термической экструзией N_2 из пиразолинового интермедиата. Авторы

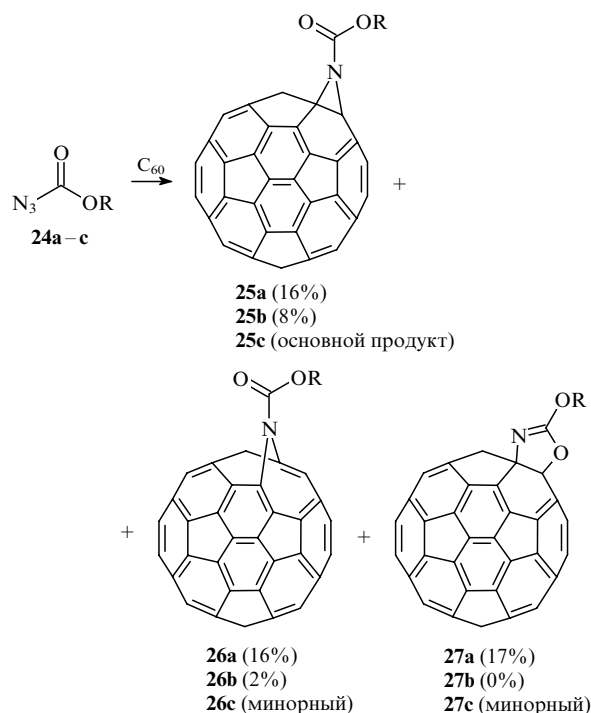


Ar = 4-MeO₂CC₆H₄.

выполнили расчеты *ab initio* (методом B3LYP/6-31G*), используя бензол и пирацен в качестве моделей фуллеренового ядра. Согласно расчетам, экструзия молекулы азота является согласованным процессом, имеющим энергетический барьер 15–20 ккал·моль⁻¹. Энергия бирадикальных переходных состояний, соответствующих возможному ступенчатому механизму, значительно выше, что делает такой механизм маловероятным.

III. Взаимодействие азидов с фуллереном

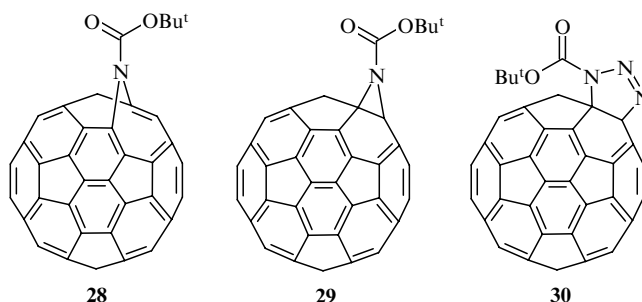
Аналогично карбенам ведут себя в реакциях циклоприсоединения к фуллерену и их азааналоги — нитрены, генерируемые *in situ* термическим разложением азидов. При этом образуются [6,6]-закрытые фуллероазидины. Однако исследование процесса взаимодействия азидокарбонатов **24** с фуллереном показало,³⁰ что помимо закрытых аддуктов **25** образуются в значительном количестве [5,6]-открытые струк-



R = Et (**a**), Bu^t (**b**), 2,4,6-Bu₃C₆H₂ (**c**).

туры **26** (реакции проводили в жестких условиях, при которых азидокарбонаты разлагаются до нитренов). Были также выделены фуллерооксазолины **27** — продукты термической перегруппировки фуллероазидинов.

В работе³¹ был проведен следующий эксперимент. Сначала концентрированный раствор фуллерена C₆₀ в 1-хлорнафталине нагревали при 60°C в присутствии 1 экв. N₃CO₂Bu^t; такие условия типичны для образования фуллеротриазолинов. Затем разбавляли реакционную смесь в десять раз толуолом и нагревали при 120°C. Образовалась смесь [5,6]-открытого и [6,6]-закрытого аддуктов (**28** и **29** соответственно) в соотношении 16:3. Этот эксперимент наглядно показывает предпочтительность образования открытого фуллероида при термическом разложении фуллеротриазолина **30**. В условиях образования нитрена (при термическом разложении N₃CO₂Et) в реакции с фуллереном основным продуктом является [6,6]-закрытый азидинофуллерен.

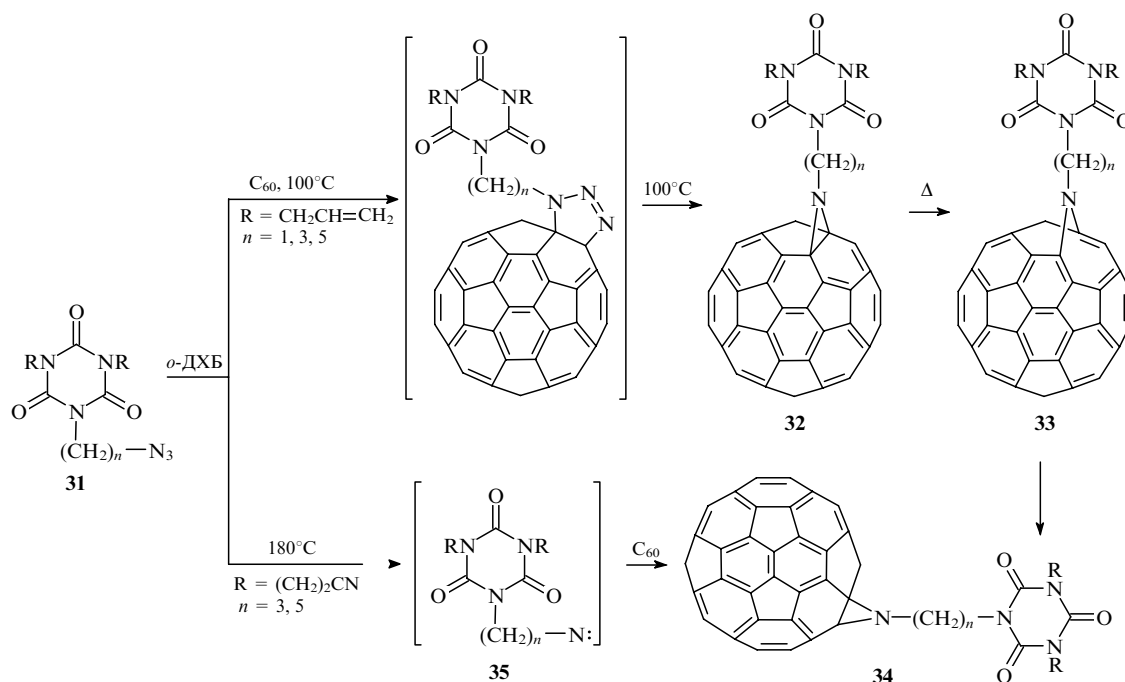


Использование алкилазидов, как правило, приводит к [5,6]-открытым аддуктам, которые затем могут перегруппировываться в более устойчивые [6,6]-закрытые. Менее стабильные ацилазиды преимущественно дают [6,6]-закрытые аддукты. Этот факт можно объяснить тем, что алкилазиды реагируют с фуллереном по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения, приводя к нестабильным триазолинам, разлагающимся с образованием [5,6]-открытых аддуктов. Ацилазиды легче подвергаются термической деструкции, ведущей к нитрену, который реагирует с фуллереном с образованием [6,6]-закрытого аддукта. Атака нитрена, по-видимому, идет по короткой и наиболее реакционноспособной связи [6,6]. Это заключение подтверждается тем, что присоединение синглетных карбенов и силиленов всегда идет по связи [6,6] и приводит к закрытому аддукту.^{32,33} Однако не совсем ясной остается причина образования в некоторых случаях [5,6]-открытых изомеров при взаимодействии фуллерена с оксикарбонилнитренами.³⁴ В работе³⁵ сформулированы две гипотезы. По одной из них, открытый аддукт может получаться при прямом присоединении синглетного нитрена по связи [5,6]. По второй гипотезе, присоединение остаточного триплетного нитрена к фуллерену может приводить к смеси [5,6]- и [6,6]-региоизомеров. Первая гипотеза подтверждается расчетами, проведенными в работе³⁶, которые показали, что в условиях присоединения нитренов к фуллерену реакционная способность связей [5,6] и [6,6] сопоставима как с термодинамической, так и с кинетической точек зрения.

При изучении циклоприсоединения изоциануратазида (**31**) к фуллерену (схема 8) удалось впервые обнаружить [5,6]-закрытый изомер **32** и привести убедительные спектральные доказательства его существования: в частности, наличие в спектре ЯМР ¹³C двух сигналов, соответствующих двум sp³-гибридизованным атомам углерода фуллеренового фрагмента.^{37,38}

Если проводить реакцию C₆₀ с 5-(5-азидопентил)-1,3-диаллил-1*H*,3*H*,5*H*-1,3,5-триазин-2,4,6-трионом (*n* = 5) при 100°C, то удастся в препаративных количествах выделить [5,6]-закрытый изомер **32**, который далее последовательно превращается в [5,6]-открытый изомер **33** и, наконец, в термо-

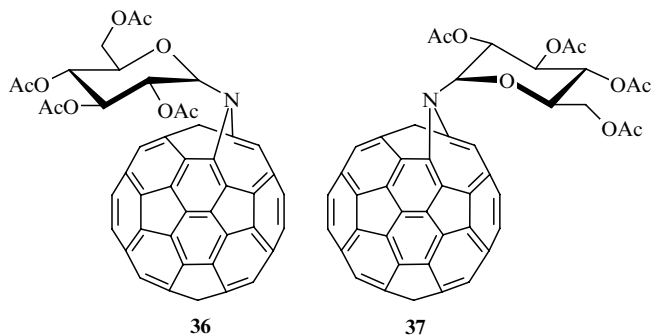
Схема 8



R = CH₂CH=CH₂, (CH₂)₂CN.

динамически наиболее устойчивый [6,6]-закрытый азиридинофуллерен **34**. В более жестких условиях (180°C) в реакции 1,3-цианоэтилзамещенного азидо наряду с закрытым аддуктом **34** образуется продукт димеризации промежуточного нитрена **35**, что свидетельствует в пользу нитренового механизма при высоких температурах.

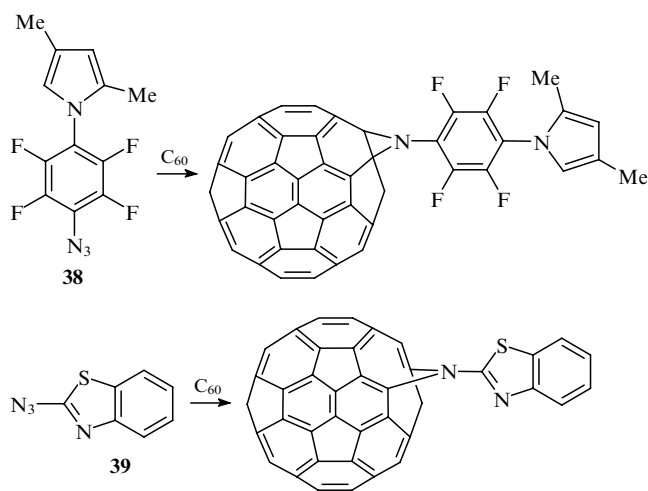
Процесс циклоприсоединения к C₆₀ пер-*O*-ацетилгликозилазидов использован³⁹ для получения фуллереновых гликоконъюгатов; отмечено, что образуется смесь открытых стереоизомеров **36** и **37** в соотношении 2 : 1.



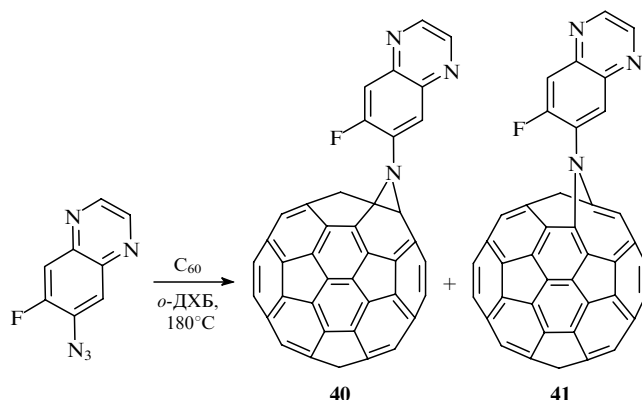
Аналогичным методом синтезированы другие соединения, в которых фуллереновый и порфириновый фрагменты соединены полиэфирной цепью.⁴⁰ Реакция циклоприсоединения азидов использована для введения в фуллерен фармакофорной акридиновой функции, известной своей активностью по отношению к ДНК.⁴¹ Во всех этих случаях образуются фуллероидные циклоаддукты.

На примере арил- и гетарилазидов предпринята попытка⁴² решить вопрос о зависимости направления циклоприсоединения от строения азидо. Известно, что синхронное присоединение нитрена идет по двойной связи [6,6] с образованием закрытых азиридинофуллеренов, а первоначальное 1,3-диполярное циклоприсоединение, приводящее к образованию триазинового интермедиата, при последующей экстракции молекулы азота дает [5,6]-открытые π-азафуллероиды. При использовании ароматического азидо **38** и гетероциклического азидо **39** образуются [6,6]-закрытый и [5,6]-открытый циклоаддукты соответственно. Однако

авторы исследования не дают объяснения полученным результатам.

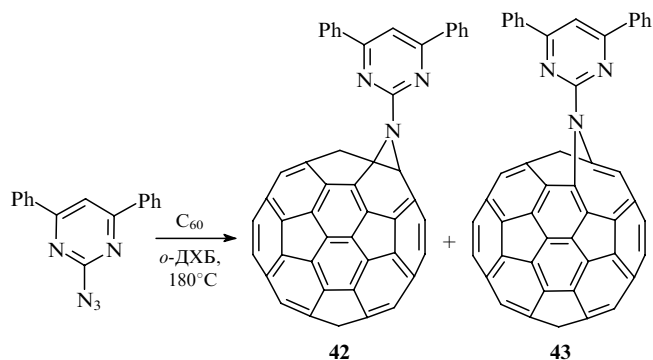


Взаимодействие C₆₀ с 7-азидо-6-фторхиноксалином в *o*-ДХБ при 180°C приводит к образованию смеси [6,6]-закрытого (**40**) и [5,6]-открытого (**41**) изомеров с преобладанием первого.⁴³



Строение [6,6]-закрытого изомера **40** было надежно установлено методом спектроскопии ЯМР ^{13}C . К сожалению, количество соединения **41** оказалось недостаточным для регистрации спектров ЯМР, и отнесение его к [5,6]-открытому изомеру было сделано на основании отсутствия в его УФ-спектрах узкой малоинтенсивной полосы с $\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ нм}$, характерной для спектра закрытого изомера **40**.

Аналогичные результаты получены при реакции фуллерена с 2-азидо-4,6-дифенилпиримидином.⁴⁴

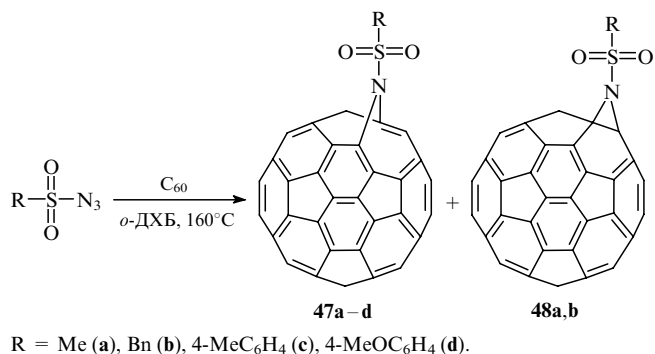


На основании изучения электрохимического восстановления соединений **40–43** с фрагментами хиноксалина и пиримидина методом циклической вольтамперометрии установлено, что они являются первыми представителями фуллероазиридинов, имеющих более электроноакцепторный характер, чем сам фуллерен.^{43, 44}

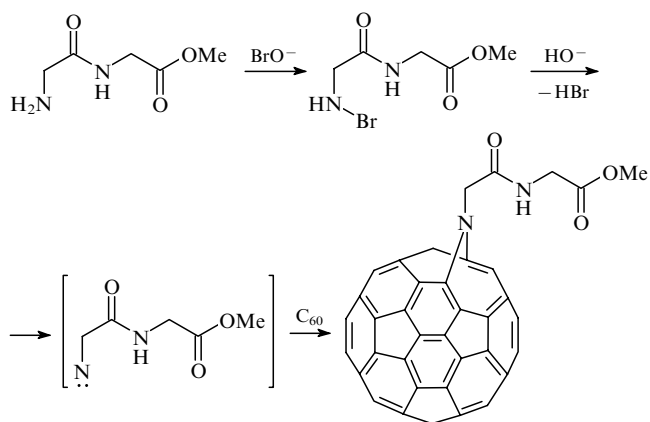
Результат взаимодействия 2-азидо-5-нитропиримидина с фуллереном C_{60} зависит от условий реакции.^{45, 46} Так, при нагревании до 100°C в *o*-ДХБ удалось выделить 4-нитро[60]-фуллерено[1',2':4,5]имидазо[1,2-*b*]пиримидин (**44**), при 160°C с выходом 13% был получен [6,6]-закрытый 5-нитро-2-[[60]фуллерено[1,2-*b*]азиридино]пиримидин (**45**), а при более высокой температуре образуется азагомофуллерен **46** (схема 9). Следует отметить, что продукты реакции не претерпевают взаимных термических переходов.

При взаимодействии алкилсульфонилазидов с фуллереном образуется смесь открытых (**47a,b**) и закрытых аддуктов (**48a,b**), тогда как использование арилсульфонилазидов приводит только к открытым фуллероидам **47c,d**. Все получен-

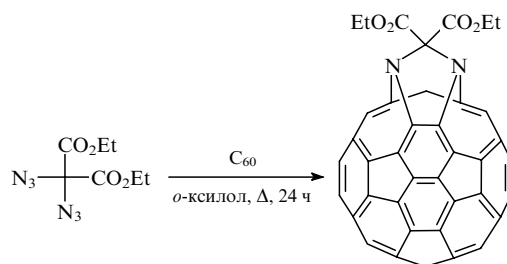
ные открытые фуллероиды подвергаются фотохимической перегруппировке в [6,6]-закрытые азиридинофуллерены.⁴⁷



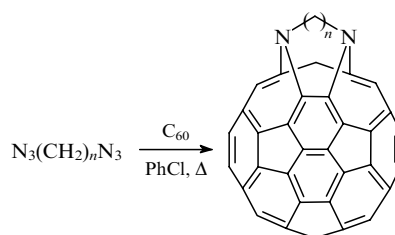
Возможность окислительного генерирования нитрена из метилового эфира глицилглицина позволила синтезировать дипептид с фуллероидным заместителем.⁴⁸



Присоединение бисазидов идет по двум связям [5,6] и приводит к фуллероидным структурам. Так, при кипячении раствора C_{60} в ксилоле с диэтилдiazидомалонатом с выходом 65% образуется аддукт состава 1:1, представляющий собой бис(аза)фуллероид.⁴⁹



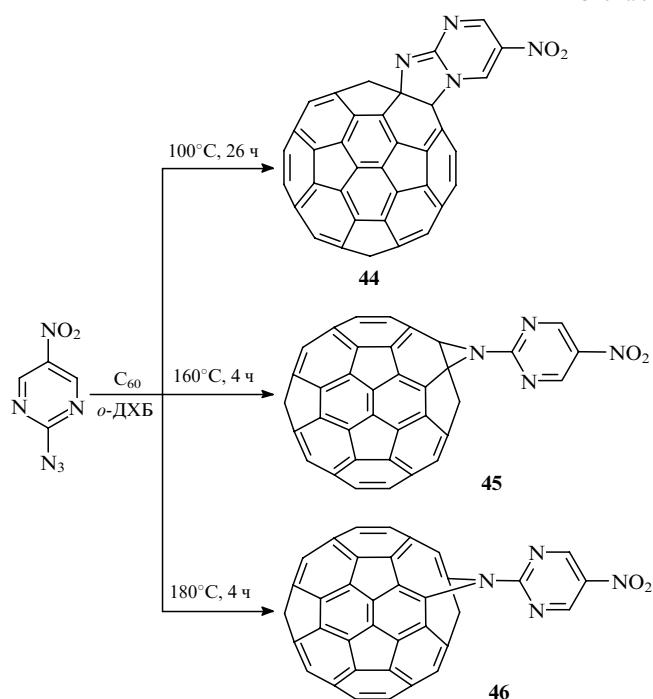
Бис-присоединение протекает региоселективно: при удалении азидных функций друг от друга на две или три метиленовые группы оно по-прежнему идет по двум связям [5,6] одного пятичленного цикла фуллерена.⁵⁰



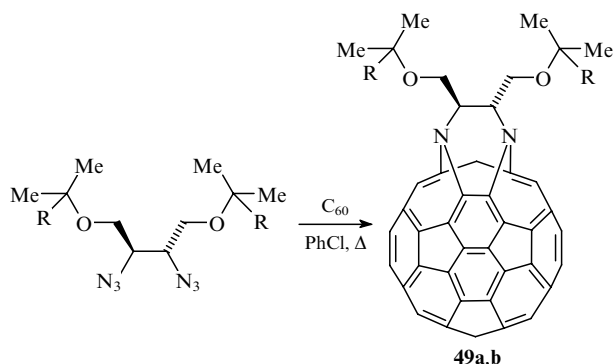
$n = 2, 3$.

Реакция C_{60} с хиральными 1,4-ди(*трет*-алкокси)-2,3-бис(азидо)бутанами дает соответствующие хиральные

Схема 9

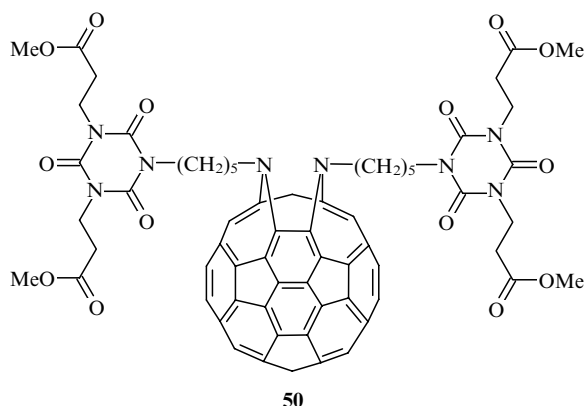


бис(аза)фуллероиды (2*R*,3*R*)-**49a**, (2*S*,3*S*)-**49a**, (2*R*,3*R*)-**49b**, (2*S*,3*S*)-**49b** с выходами 54, 49, 56 и 51% соответственно.⁵¹

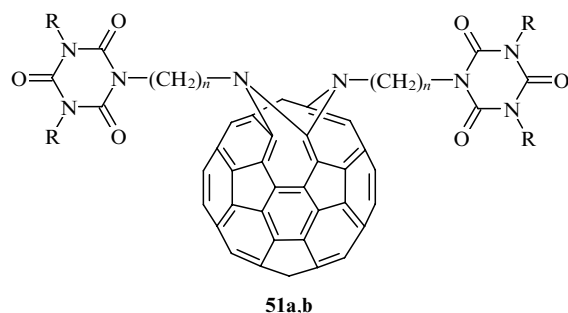


R = Me (**a**), Ph (**b**).

Оказалось, что региоселективное получение азагомофуллереновых бисаддуктов возможно и при использовании моноазидов. Так, присоединение к фуллерену C₆₀ изоциануратозамещенных азидов в зависимости от объема и строения органических заместителей может приводить к региоселективному образованию азагомофуллереновых аддуктов разного строения.⁵² Так, при наличии у атомов азота изоциануратной группировки с метоксикарбонилэтильными заместителями открыт бисаддукт **50** получается аналогично описанным выше бисаддуктам в результате присоединения азидов по двум связям [5,6].



Изменения структуры заместителя R при атомах азота в изоциануратозамещенных азидов неожиданно привели к образованию бисаддуктов иного строения, причем практически независимо от длины метиленовой цепочки между азидогруппой и гетероциклом. Строение аддуктов **51a,b** было постулировано авторами работы⁵² на основании присутствия в их спектрах ЯМР ¹³C сигнала при δ = 160 м.д., который характерен для атома углерода, связанного с двумя атомами азота.

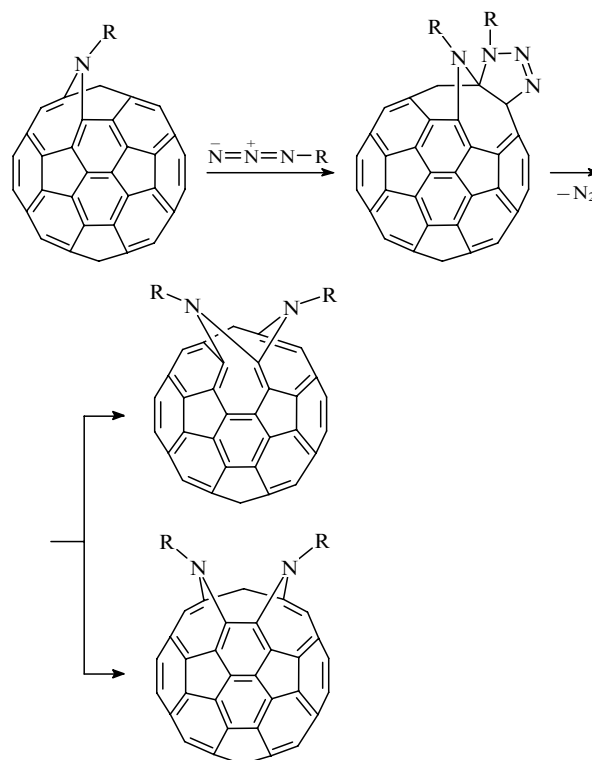


R = CH₂CH=CH₂; n = 2, 3, 5 (**a**); R = (CH₂)₂CN, n = 5 (**b**).

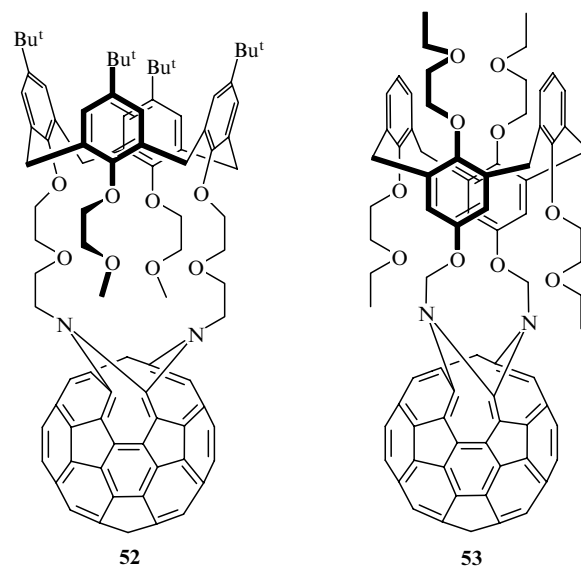
Этого единственного аргумента, на наш взгляд, недостаточно для окончательного установления структуры, которая может быть подтверждена лишь данными РСА. Предлагае-

мый авторами исследования возможный путь образования различных азагомофуллереновых бисаддуктов продемонстрирован на схеме 10.

Схема 10

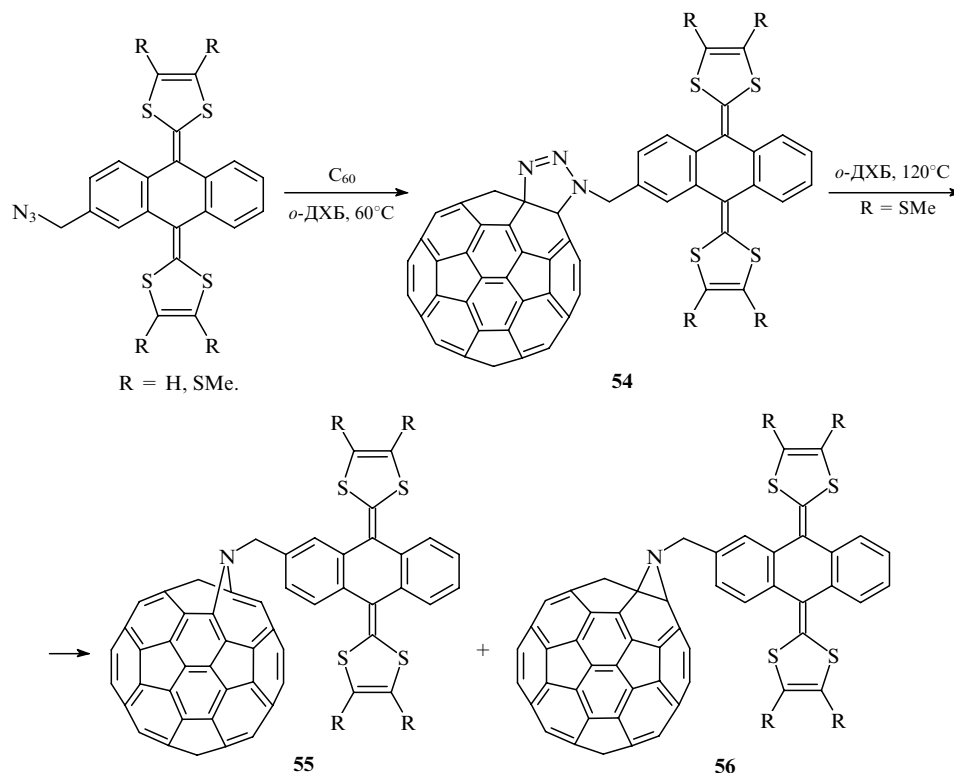


Аналогичное строение бис(аза)фуллероидов предложено для фуллеренсодержащих производных каликс[4]аренов (например, соединений **52** и **53**), способных к образованию экзодрических комплексов с катионами Li⁺, Na⁺ и Ag⁺. Авторы работ^{49,53} пришли к выводу, что образуются [5,6]-открытые структуры, в которых один атом углерода фуллереновой части аддукта также соединен с двумя атомами азота.



Стабильные в твердом состоянии при комнатной температуре триазино[4',5':1,2][60]фуллерены синтезированы взаимодействием азидов на основе производного тетрагидрофульвалена с C₆₀ в *o*-дихлорбензоле при нагревании в атмосфере аргона в течение 4 ч; при этом получается смесь первоначально образующегося триазинолина **54**, азафулле-

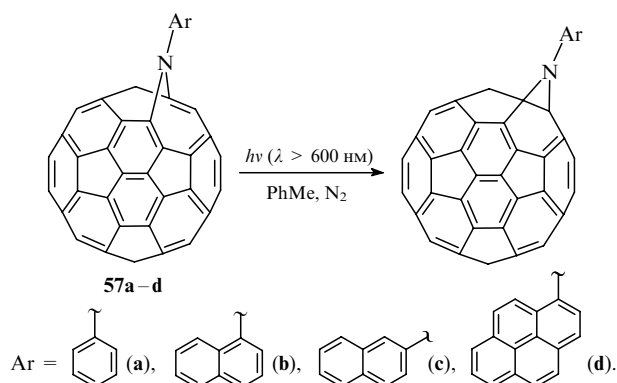
Схема 11



роида **55** (20%) и следовых количеств азиридинофуллерена **56** (схема 11).⁵⁴

Теоретическое обоснование механизма 1,3-дипольного циклоприсоединения метилазида к фуллерену C_{60} и последующей экструзии молекулы азота сделано на базе квантово-химических расчетов полуэмпирическими методами и в рамках теории функционала плотности.⁵⁵ Полученные результаты показывают, что присоединение азида идет по двойной связи [6,6], давая закрытый триазилиновый интермедиат с энергетическим барьером ~ 20 ккал·моль⁻¹ и с выделением энергии ~ 2 ккал·моль⁻¹ (расчет методом B3LYP/6-31G*//AM1). Последующая термическая экструзия осуществляется по постадийному механизму, в котором разрыв одинарной связи N—N предшествует разрыву связи C—N, с общей энергией активации ~ 45 ккал·моль⁻¹. Потеря N_2 происходит одновременно с образованием новой связи C—N. Во время этого процесса стерическое влияние уходящей молекулы N_2 предотвращает присоединение нитрена по связи [6,6] и увеличивает вероятность присоединения по связи [5,6].

Оказалось, что заместители при атоме азота азафуллероидов существенно влияют на скорость фотоперегруппировки в азиридинофуллерены.⁵⁶



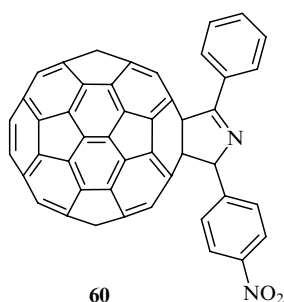
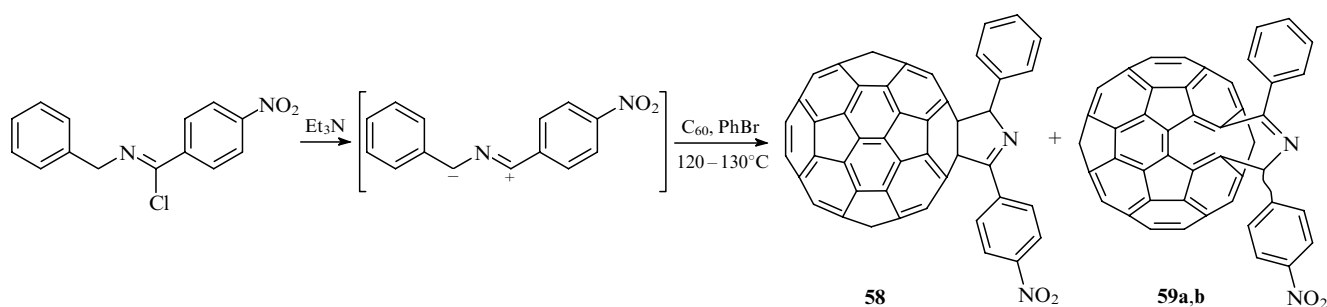
Так, время, необходимое для завершения реакции, изменяется в ряду производных **57a–d** в следующей последовательности: 1440:1: >2160:360. Скорости фотохимической перегруппировки различаются более чем в 2000 раз между самым активным (**57b**) и самым инертным (**57c**) соединениями. Фотолит соединений **57a–d** в растворах, насыщенных воздухом, идет гораздо медленнее, что свидетельствует о его протекании через промежуточное триплетное состояние исходного азафуллероида.

IV. Взаимодействие нитрилидов с фуллереном

Во всех описанных ранее в литературе случаях аннелирование фрагментов пятичленных гетероциклов к фуллереновому сфероиду приводило к [6,6]-закрытым циклоаддуктам. Неожиданно было обнаружено,⁵⁷ что при 1,3-дипольном циклоприсоединении нитрилидов к C_{60} возможно также образование [5,6]-открытых фуллероидных изомеров. Действительно, циклоприсоединение при 130°C 1-(4-нитрофенил)-3-фенилнитрилида, генерированного *in situ* из *N*-бензил-4-нитрофенилимидоилхлорида под действием триэтиламина, приводит не только к образованию [6,6]-закрытого 1,2-[5-(4-нитрофенил)-2-фенил-2*H*-3,4-дигидропирроло][60]фуллерена (**58**), но и к смеси диастереомерных [5,6]-открытых фуллероидных циклоаддуктов **59a,b** в соотношении 2:1 (схема 12). Двойная связь C=N в открытых циклоаддуктах **59** расположена в α -положении по отношению к незамещенной фенильной группе, тогда как в [6,6]-закрытом изомере она находится в α -положении по отношению к нитрофенильному заместителю.

Проведение этой реакции в более мягких условиях (в толуоле при комнатной температуре) приводит к другому набору циклоаддуктов, среди которых открытых изомеров нет.⁵⁸ В этом случае выделено соединение **58** и его изомер **60** с другим положением двойной связи.

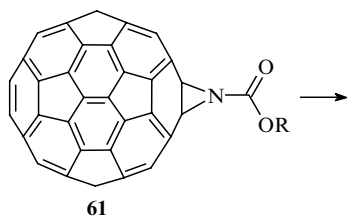
Схема 12



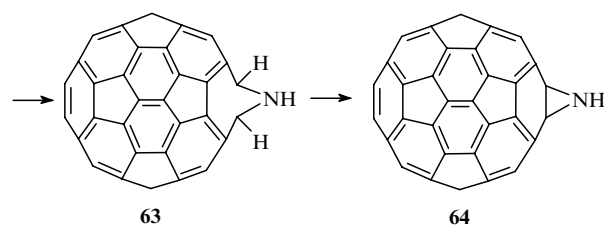
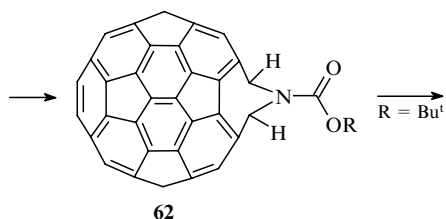
По нашему мнению, нитрогруппа способна оказывать стабилизирующее влияние на бирадикальную мезомерную форму илида, благодаря чему при высокой температуре наряду с согласованным [6,6]-присоединением дипольной формы к фуллерену с образованием закрытого аддукта может протекать постадийное присоединение его радикальной формы, приводящее к открытым структурам.

V. Образование фуллероидных структур с открытой связью [6,6]

Неожиданный процесс «вскрытия» фуллереновой сферы впервые был обнаружен⁵⁹ при восстановлении *N*-алкоксикарбонилизазиридино[2',3':1,2][60]фуллерена (**61**) цинком или магнием в ледяной уксусной кислоте. При этом происходит образование фуллероидов **62** с расщепленной связью [6,6]; в случае $R = \text{Bu}^t$ удаление *трет*-бутоксикарбонильной защитной группы при действии 50%-ной водной $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ дает удобный путь синтеза $\text{C}_{60}\text{H}_2\text{NH}$ (**63**) — родоначальника нового класса фуллероидов. Под действием основания (1,4-диазабицикло[2.2.2]октана) соединение **63** за несколько

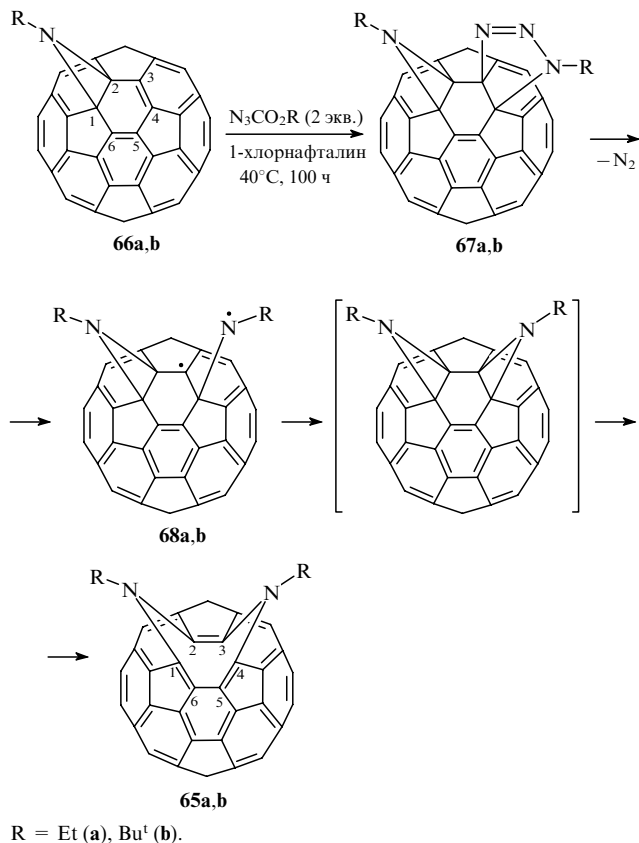


$R = \text{Et}, \text{Bu}^t, \text{CCl}_3\text{CH}_2, 9\text{-флуоренилметил}$.



минут превращается в фуллероазиридин **64**. Эта реакция носит общий характер, и соединения **61** с различными заместителями ($R = \text{Bu}^t, \text{Et}, \text{CCl}_3\text{CH}_2, 9\text{-флуоренилметил}$) с выходами $> 90\%$ восстанавливаются до производных **62**.

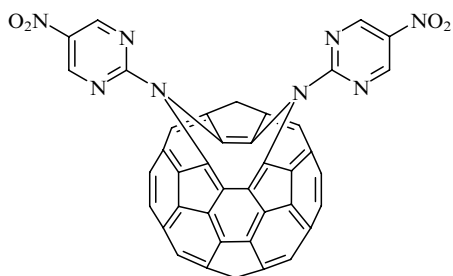
При бисфункционализации C_{60} моноазидами (этил- и *трет*-бутилазидоформатами) наряду с региоизомерными [6,6]-закрытыми бис(имино)фуллеренами обнаружены *цис*-1-изомерные бисаддукты **65**, представляющие собой первый пример фуллереновых производных с открытыми [6,6]-транннулярными связями.⁶⁰



$R = \text{Et (a)}, \text{Bu}^t \text{ (b)}$.

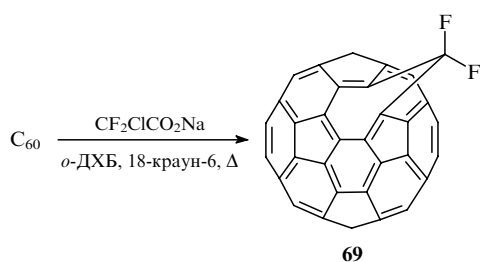
Относительно региоселективный синтез соединений **65** удалось осуществить, исходя из моноиминофуллеренов **66** через реакционноспособные интермедиаты **67**, возникающие в результате [3+2]-циклоприсоединения, при котором отрицательно поляризованный атом (R)N присоединяется к положительно поляризованному атому C(4) соседней нефункционализированной связи [6,6]. Такая поляризация связей в углеродном каркасе молекул **66** подтверждена расчетами методом AM1. Термическая экструзия молекулы азота ведет к бирадикальным интермедиатам **68**. Из-за локализации первого адденда в том же шестичленном цикле обычная делокализация спиновой плотности в этом кольце (т.е. перенос спиновой плотности к атому C(5)) невозможна, и рекомбинация радикала может происходить только при ее локализации в положении C(3). Следовательно, превалирует образование 1,2;3,4-бис(имино)[60]фуллереновой структуры. Последующая внутримолекулярная ретро-реакция Дильса–Альдера (2 π –2 σ -изомеризация) приводит к соединениям **65**.

Образование бисаддукта с [6,6]-открытыми трансаннулярными связями наблюдалось и при взаимодействии C_{60} с 2-азидо-5-нитропиримидином.⁶¹



Следует отметить, что электрохимическое восстановление этого аддукта происходит легче, чем фуллерена C_{60} .

Хорошо известно, что реакция C_{60} с дигалогенкарбенами (CCl_2 и CBr_2) приводит к закрытым [6,6]-дигалогенметанофуллеренам.^{62–64} Однако совсем недавно появилась работа⁶⁵, в которой описано образование [6,6]-дифторметилгено[60]фуллерена (**69**) при взаимодействии раствора C_{60} в *o*-ДХБ с CF_2ClCO_2Na в присутствии 18-краун-6.



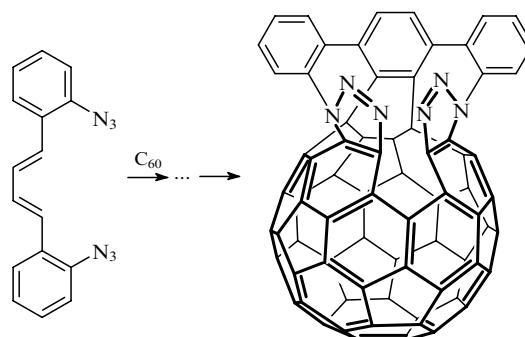
Этот открытый основной моноаддукт (выход чистого соединения 19%) образуется в смеси с полиаддуктами $C_{60}(CF_2)_n$

($n = 2, 3$) и минорным [5,6]-открытым изомерным моноаддуктом. Строение аддукта **69** убедительно доказано методами масс-спектрометрии (MALDI), спектроскопии ЯМР ^{19}F и ^{13}C , УФ- и ИК-спектроскопии и подтверждено квантово-химическими расчетами.

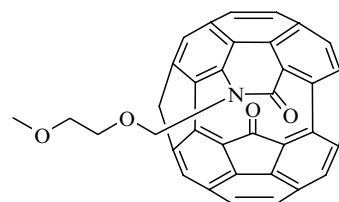
VI. Образование других фуллероидных структур

Раскрытие фуллереновой сферы при образовании бисаддуктов происходит также при взаимодействии C_{60} с диазидом **70**; последующее окисление интермедиата приводит к бислактаму **71** с открытым углеродным каркасом, внутрь которого могут быть включены малые молекулы (He, H_2) (схема 13).^{66, 67}

Присоединение к фуллерену 1,4-бис(2-азидофенил)бутана сопровождается очень сложными перегруппировками как фуллеренового каркаса, так и адденда и приводит к раскрытому производному с двумя аннелированными триазольными циклами.⁶⁸

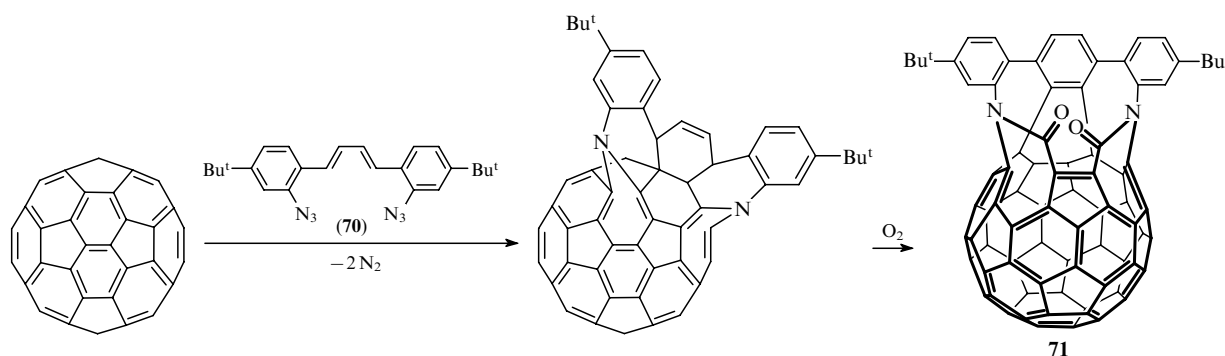


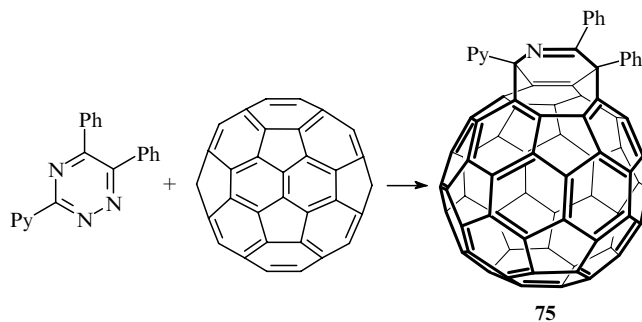
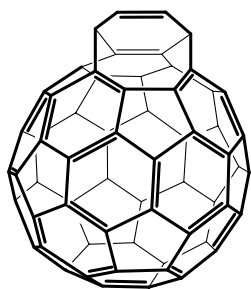
В работе⁶⁹ взаимодействием C_{60} с метоксисетоксиметил-азидом получен фуллероидный кетолактам, содержащий 11-членное кольцо.



Фуллероид, содержащий восьмичленное кольцо в фуллереновом каркасе, образуется при фотохимическом внутримолекулярном [4+4]-циклоприсоединении с последующим раскрытием цикла аддукта фуллерена с 1,3-циклогексанином.^{70, 71}

Схема 13





Аналогичным образом фуллероидные структуры, имеющие восьмичленное кольцо в фуллереновом каркасе, получены при взаимодействии C_{60} с производными никелациклопентадиена,⁷² палладациклопентадиена⁷³ и фталазином.⁷⁴ Направление реакции C_{60} с фталазином (72) зависит от условий. Так, в 1-хлорнафталине при 225°C формируется фуллероидная структура 73 с восьмичленным циклом в фуллереновом каркасе, а механохимический процесс в твердом состоянии приводит к образованию фуллеренового димера 74, причем первоначальной стадией обоих процессов авторы считают [4 + 2]-циклоприсоединение.^{74, 75} Предполагаемый механизм таких реакций для ди- и триазинов приведен на схеме 14.^{74–76} Он включает следующие основные стадии: [4 + 2]-циклоприсоединение азинов по связи [6,6] фуллерена, элиминирование молекулы азота, [4 + 4]-циклоприсоединение, идущее по радикальному механизму,⁷⁴ и, наконец, образование восьмичленного цикла путем ретро-[2 + 2 + 2]-процесса.

В термической реакции производного 1,2,4-триазина с C_{60} также образуется открытая структура 75, содержащая восьмичленный цикл.⁷⁵

Окисление всех упомянутых открытых фуллероидов с восьмичленным кольцом в каркасе приводит к открытым структурам, имеющим 12-членные циклы^{75–78} (примером может служить соединение 76). Кроме того, в исследовании⁷⁵ в качестве продуктов окисления получены открытые структуры с 11- и 13-членными циклами в фуллереновом каркасе.

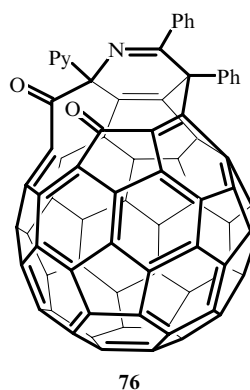
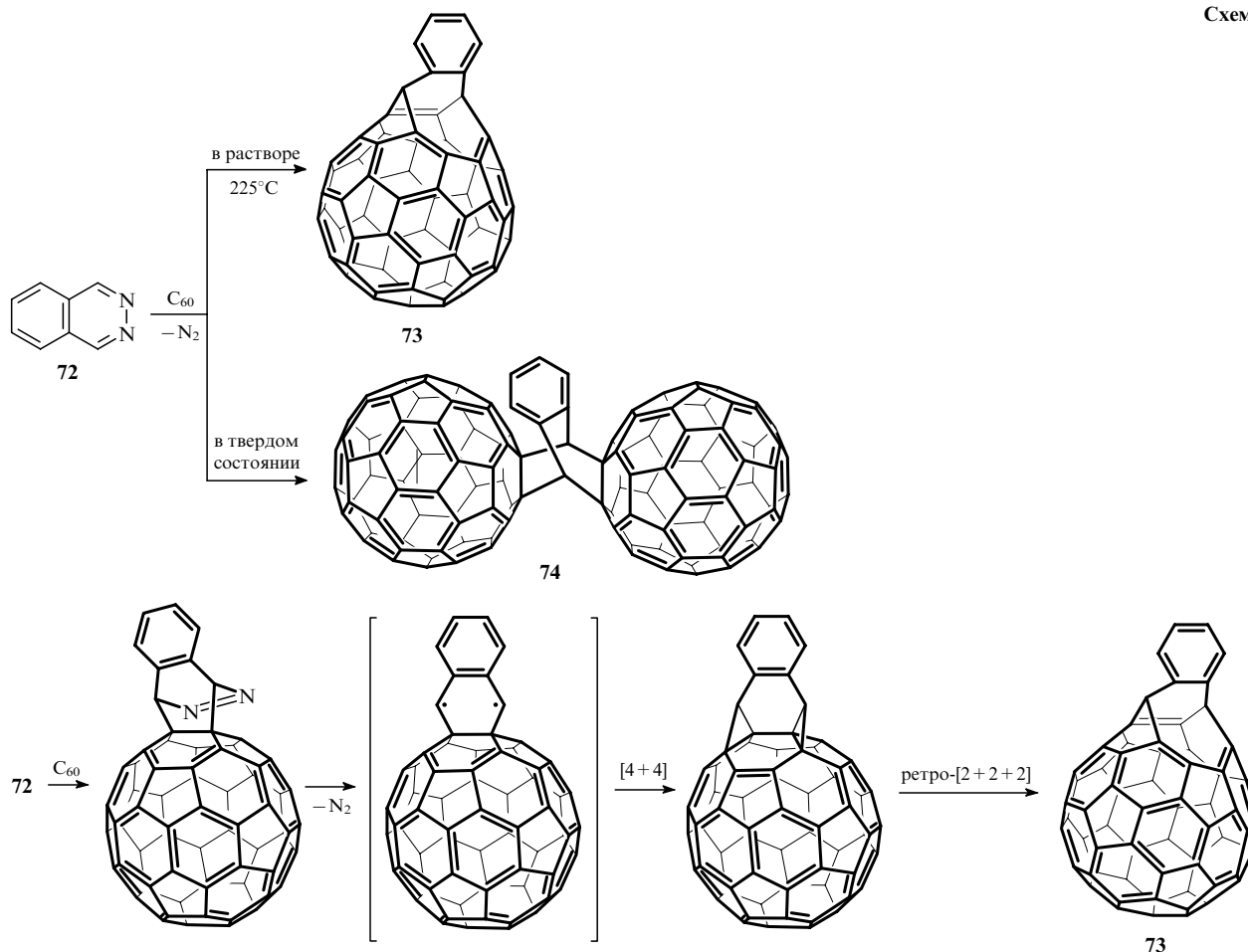


Схема 14



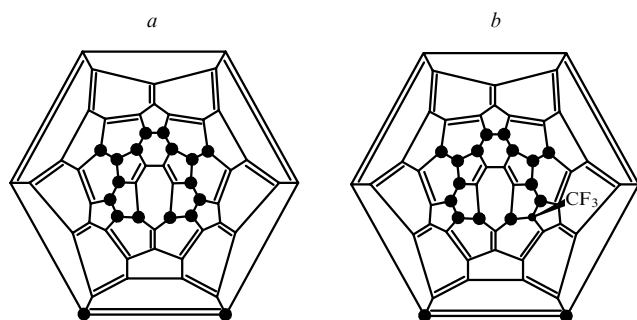


Рис. 1. Диаграммы Шлегеля открытых производных фуллерена $C_{58}F_{18}$ (77) (a) и $C_{58}F_{17}CF_3$ (78) (b). Черные кружки обозначают места присоединения атомов F.

В процессе взаимодействия фуллеропероксида $C_{60}(O)(OOBu^t)_4$ с хлоридом алюминия в результате окислительного расщепления связей [5,6] и [6,6] фуллеренового каркаса образуются [5,6]- и [6,6]-оксагомо[60]фуллерены.⁷⁹

Есть данные^{80–82} о существовании фторпроизводных [6,6]-открытого оксагомофуллерена, в котором атом кислорода связан с фторированными атомами углерода фуллеренового каркаса.

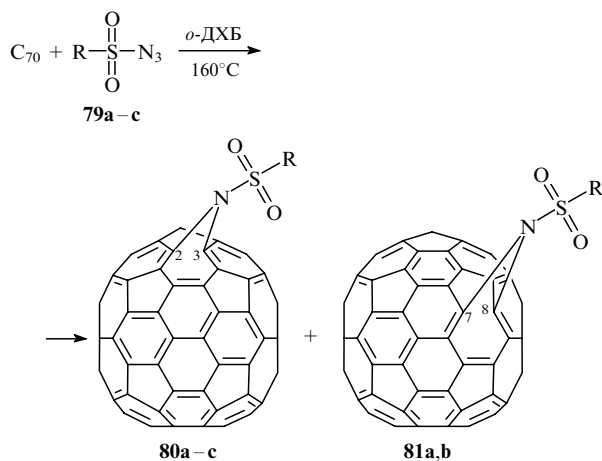
Неожиданно оказалось, что фторирование C_{60} бинарными фторидами общей формулы $Cs_xPbO_3F_z$ в вакууме при 550°C ведет к образованию двух стабильных полифторфуллереновых структур $C_{58}F_{18}$ (77) и $C_{58}F_{17}CF_3$ (78) — открытых производных фуллерена с семичленным циклом (рис. 1).⁸³

Строение этих соединений установлено методами масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР ^{19}F . Авторы предполагают, что потеря атома углерода молекулой C_{60} идет через стадии присоединения атома фтора по одинарной связи C—C и сопряженной двойной связи C=C с последующим элиминированием дифторкарбена.

VII. Образование открытых гомо[70]фуллеренов

Вследствие меньшей доступности фуллерена C_{70} его химия изучена не так подробно, как химия фуллерена C_{60} . Однако есть примеры образования открытых структур, предшественником которых является фуллерен C_{70} .

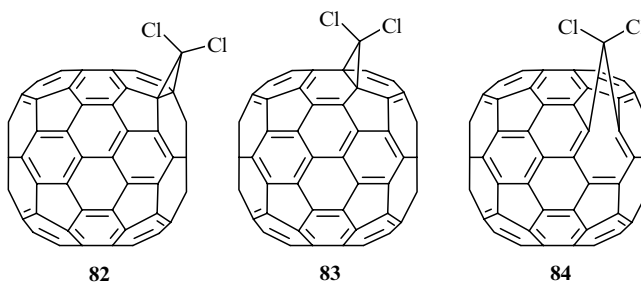
В противоположность фуллерену C_{60} монофункционализация C_{70} приводит к смеси региоизомеров из-за более низкой симметрии и большего различия в реакционной способности связей. Возможно образование четырех [6,6]-закрытых и четырех [5,6]-открытых изомерных аддуктов.



R = 4-MeC₆H₄ (a), 4-MeOC₆H₄ (b), Me (c).

В работе⁴⁷ изучено взаимодействие сульфонилазидов с C_{70} . Интересно отметить, что в отличие от аналогичной реакции с фуллереном C_{60} здесь образуются только открытые аддукты, причем при использовании азидов 79a,b получены два [5,6]-открытых изомера 80a,b (выходы 9 и 10%) и 81a,b (6 и 7%), а в случае азиды 79c образуется только один фуллероид 80c (12%).

Исследовано⁸⁴ взаимодействие C_{70} с соединением $RhHgCCl_2Br$, генерирующим при нагревании дихлоркарбен. Помимо полиаддуктов выделено три моноаддукта (82, 83, 84) в соотношении 35:37:29. Аддукт 84 представляет собой [5,6]-открытый фуллероид.



Следует отметить, что реакция карбенов с фуллереном C_{60} , в противоположность реакции с C_{70} , приводит исключительно к образованию [6,6]-закрытых метанофуллеренов.

Известно, что связь [5,6] между атомами C(7) и C(8) фуллерена C_{70} участвует в реакции присоединения дегидробензола, ведущей к [5,6]-закрытому аддукту.⁸⁵ Авторы исследования полагают, что при взаимодействии дихлоркарбена с C_{70} первоначально происходит присоединение карбена по связи [5,6] с образованием [5,6]-закрытого метанофуллерена, а затем следует норкарадиеновая перегруппировка в [5,6]-открытый фуллероид.

VIII. Теоретические исследования возможности образования открытых аддуктов в ходе реакций циклоприсоединения

В работе⁸⁶ смоделированы и исследованы механизмы 1,3-дипольного циклоприсоединения диазометана, нитрил-оксида и нитрона к фуллерену C_{60} . Расчеты *ab initio* выполнены методом B3LYP/6-31G(d,p)//AM1. Рассмотрены четыре возможных типа присоединения с образованием [6,6]-закрытых, [6,6]-открытых, [5,6]-закрытых и [5,6]-открытых аддуктов. Расчеты показали, что процессы циклоприсоединения, приводящие к [5,6]-закрытым и [6,6]-открытым аддуктам, — эндотермические, тогда как процессы, ведущие к [6,6]-закрытым и [5,6]-открытым аддуктам, — экзотермические. Наиболее предпочтительным термодинамически и кинетически для всех перечисленных дипольных форм илидов является образование [6,6]-закрытых аддуктов, которое должно протекать по согласованному механизму. На качественном уровне эти результаты расчетов можно объяснить тремя факторами:

- открытые структуры имеют большую напряженность, чем закрытые;
- в [5,6]-закрытых и [6,6]-открытых аддуктах появляются три и две двойные связи в пятичленных кольцах, что невыгодно;
- электронная плотность на связи [6,6] больше, чем на связи [5,6], и перекрывание граничных орбиталей при [6,6]-присоединении более эффективно.

Проведенные в работах^{36, 87, 88} расчеты показывают, что, как и в случае метанофуллеренов и их открытых изомеров, [6,6]-закрытые азиридинофуллерены являются термодинамически более устойчивыми, чем [5,6]-открытые азафуллероиды; наименее стабильными должны быть [6,6]-открытые и [5,6]-закрытые изомеры.

IX. Заключение

Суммированные в обзоре данные свидетельствуют о том, что имеющиеся в настоящее время экспериментальные результаты и теоретические исследования не позволяют до конца понять механизмы образования фуллероидов. Кроме того, не все экспериментальные данные и объяснения причин формирования открытых структур согласуются между собой. Тем не менее можно выявить некоторые общие закономерности процессов циклоприсоединения, приводящих к открытым аддуктам, и высказать определенные предположения о механизмах образования фуллероидов.

1. Для большинства исследованных систем, за исключением присоединения нитрилидов и некоторых нитренов, можно с большой долей уверенности полагать, что открытые структуры получаются при перегруппировке или разложении первоначально образующихся закрытых аддуктов.

2. Синхронные процессы присоединения, по всей видимости, в большинстве случаев идут по связи [6,6] с образованием закрытых фуллереновых аддуктов. Доказательствами служат теоретические расчеты и многочисленные экспериментальные данные. Имеющиеся данные по формированию открытых структур при присоединении нитренов, карбенов, диазосоединений, азидов и диенов к фуллерену в основном приводят к выводу о первоначальном образовании [6,6]-закрытого аддукта, который далее претерпевает превращения, ведущие к фуллероидной структуре. Однако в работах^{35,36} на основании расчетов сделано предположение о возможности присоединения нитренов к связи [5,6] с непосредственным образованием открытого аддукта.

3. Возможны превращения открытых и закрытых структур друг в друга, хотя стабильность тех или других изомеров не всегда подчиняется простым структурным корреляциям. В большинстве случаев [6,6]-закрытые изомеры термодинамически более стабильны. Описаны термическая, фотохимическая и электрохимическая изомеризации открытых аддуктов в закрытые; для противоположного процесса известны только термические перегруппировки.

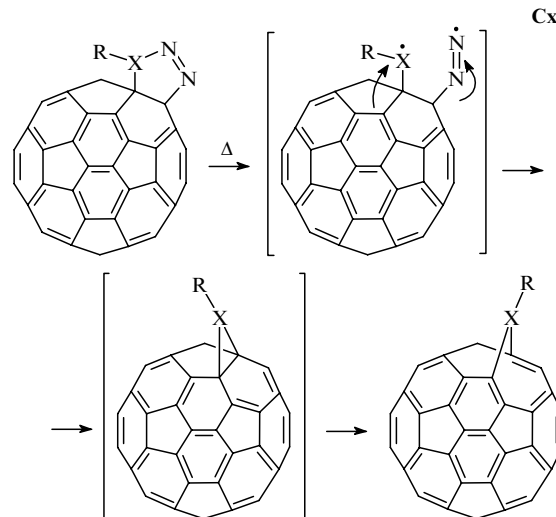
4. Единого механизма образования открытых структур, по-видимому, нет; можно предположить несколько путей, ведущих к фуллероидам.

Первый, наиболее распространенный, заключается в термическом разложении первоначально образующихся в процессе циклоприсоединения фуллеропиразолинов и фуллеротриазолинов. Экструзия молекулы азота происходит одновременно с образованием новой связи C—X, причем из-за стерического влияния уходящей молекулы азота преимущественно формируются трехчленные циклы с участием связи [5,6], т.е. образуются [5,6]-закрытые аддукты. Они быстро перегруппировываются в более стабильные [5,6]-открытые фуллероиды (схема 15).

Второй путь — термические перегруппировки [6,6]-закрытых метанофуллеренов с объемными заместителями: последние создают большое напряжение в трехчленном цикле и делают [5,6]-открытые изомеры термодинамически более стабильными. Механизм этих перегруппировок не выяснен.

Третий путь — образование [5,6]-открытых аддуктов в процессе 1,3-дипольного циклоприсоединения некоторых нитрилидов к фуллерену. В этом случае, возможно, идет постоянный присоединение бирадикальной формы нитрилида, обуславливающее образование фуллероидов.

Существует также ряд частных случаев, приводящих к разрыву связи [6,6] и даже к разрыву сразу нескольких σ -связей в фуллереновой сфере. Механизмы всех этих превращений разные и не объединены каким-либо общим принципом. σ -Связи C—C фуллеренового каркаса могут разрываться в ходе окисления, восстановления и перегруппировок.



X = N, CR'.

Схема 15

Литература

1. J.Osterodt, M.Nieger, P.-M.Windscheif, F.Vögtle. *Chem. Ber.*, **126**, 2331 (1993)
2. P.G.Rasmussen, T.S.Fabre, P.A.Beck, M.J.Eissa, J.Escobedo, R.M.Strongin. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 6823 (2001)
3. J.R.Morton, K.F.Preston, P.J.Krusic, S.A.Hill, E.Wasserman. *J. Phys. Chem.*, **96**, 3576 (1992)
4. R.Pellicciari, B.Natalini, L.Amori, M.Marinozzi, R.Seraglia. *Synlett*, 1816 (2000)
5. R.Pellicciari, D.Annibali, G.Costantino, M.Marinozzi, B.Natalini. *Synlett*, 1196 (1997)
6. J.Osterodt, A.Zett, F.Vögtle. *Tetrahedron*, **52**, 4949 (1996)
7. M.D.Meijer, M.Rump, R.A.Gossage, J.H.T.B.Jastrzebski, G.van Koten. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 6773 (1998)
8. Z.Z.Li, K.H.Bouhadir, P.B.Shevlin. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 4651 (1996)
9. P.M.Warner. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11059 (1994)
10. T.Ishida, K.Shinozuka, T.Nogami, M.Kubota, M.Ohashi. *Tetrahedron*, **52**, 5103 (1996)
11. K.-Y.Kay, I.C.Oh. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 1709 (1999)
12. K.-Y.Kay, L.H.Kim, I.C.Oh. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 1397 (2000)
13. N.Martin, L.Sanchez, D.M.Guldi. *Chem. Commun.*, 113 (2000)
14. A.G.Avent, P.R.Birkett, F.Paolucci, S.Roffia, R.Taylor, N.K.Wachter. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1409 (2000)
15. M.T.Rispens, L.Sanchez, J.Knol, J.C.Hummelen. *Chem. Commun.*, 161 (2001)
16. L.Sanchez, M.T.Rispens, J.C.Hummelen. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 838 (2002)
17. T.Ohno, K.Moriwaki, T.Miyata. *J. Org. Chem.*, **66**, 3397 (2001)
18. J.C.Hummelen, B.W.Knight, F.L.Lepeq, F.Wudl, J.Yao, C.L.Wilkins. *J. Org. Chem.*, **60**, 532 (1995)
19. J.-H.Xu, Y.-L.Li, D.-G.Zheng, J.-K.Yang, Z.Mao, D.-B.Zhu. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 6613 (1997)
20. T.Wakahara, Y.Niino, T.Kato, Y.Maeda, T.Akasaka, M.T.H.Liu, K.Kobayashi, S.Nagase. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9465 (2002)
21. N.Dragoe, H.Shimotani, J.Wang, M.Iwaya, A.de Bettencourt-Dias, A.L.Balch, K.Kitazawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1294 (2001)
22. M.H.Hall, H.Lu, P.B.Shevlin. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1349 (2001)
23. M.Prato, V.Lucchini, M.Maggini, E.Stimpfl, G.Scorrano, M.Eiermann, T.Suzuki, F.Wudl. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8479 (1993)
24. A.B.Smith, R.M.Strongin, L.Brard, G.T.Furst, W.J.Romanov, K.G.Owens, R.C.King. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5829 (1993)
25. Z.Z.Li, P.B.Shevlin. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1149 (1997)
26. C.C.Zhu, Y.Xu, Y.Q.Liu, D.B.Zhu. *J. Org. Chem.*, **62**, 1996 (1997)
27. H.Tokuyama, M.Nakamura, E.Nakamura. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 7429 (1993)
28. M.Eiermann, F.Wudl, M.Prato, M.Maggini. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8364 (1994)
29. E.-U.Wallenborn, R.F.Haldimann, F.-G.Kläerner, F.Diederich. *Chem. – Eur. J.*, **4**, 2258 (1998)

30. A.B.Smith, H.Tokuyama. *Tetrahedron*, **52**, 5257 (1996)
31. G.Schick, T.Grosser, A.Hirsch. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2289 (1995)
32. F.Diederich, L.Isaacs, D.Philp. *Chem. Soc. Rev.*, **23**, 243 (1994)
33. A.Hirsch. *Synthesis*, 895 (1995)
34. C.K.-F.Shen, H.H.Yu, C.-G.Juo, K.-M.Chien, G.-R.Her, T.-Y.Luh. *Chem. – Eur. J.*, **3**, 744 (1997)
35. M.R.Banks, J.I.G.Cadogan, I.Gosney, P.K.G.Hodgson, P.R.R.Langridge-Smith, J.R.A.Millar, J.A.Parkinson, D.W.H.Rankin, A.T.Taylor. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 885 (1995)
36. M.Cases, M.Duran, M.Sola. *J. Mol. Model.*, **6**, 205 (2000)
37. O.G.Sinyashin, I.R.Romanova, G.G.Yusupova, V.I.Kovalenko, V.V.Yanilkin, N.M.Azancheev. *Mendeleev Commun.*, 96 (2000)
38. И.П.Романова, Г.Г.Юсупова, С.Г.Фаттахов, А.А.Нафикова, В.И.Коваленко, В.В.Янилкин, В.Е.Катаев, Н.М.Азанчеев, В.С.Резник, О.Г.Синяшин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 426 (2001)
39. A.Yashiro, Y.Nishida, M.Ohno, S.Eguchi, K.Kobayashi. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 9031 (1998)
40. P.S.Baran, R.R.Monaco, A.U.Khan, D.I.Schuster, S.R.Wilson. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8363 (1997)
41. Y.N.Yamakoshi, T.Yagami, S.Sueyoshi, N.Miyata. *J. Org. Chem.*, **61**, 7236 (1996)
42. N.Jagerovic, J.Elguero, J.-L.Aubagnac. *Tetrahedron*, **52**, 6733 (1996)
43. И.П.Романова, Г.Г.Юсупова, О.А.Ларионова, Д.Г.Яхваров, Н.Н.Мочульская, Л.П.Сидорова, В.В.Зверев, В.Н.Чарушин, О.Г.Синяшин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 650 (2005)
44. И.П.Романова, Г.Г.Юсупова, Д.Г.Яхваров, О.А.Ларионова, Н.Н.Мочульская, Л.П.Сидорова, В.Н.Чарушин, В.В.Зверев, О.Г.Синяшин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2056 (2003)
45. И.П.Романова, В.В.Калинин, А.А.Нафикова, Д.Г.Яхваров, В.В.Зверев, В.И.Коваленко, Г.Л.Русинов, П.В.Плеханов, В.Н.Чарушин, О.Г.Синяшин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 163 (2003)
46. I.P.Romanova, V.V.Kalinin, D.G.Yakhvarov, A.A.Nafikova, V.I.Kovalenko, P.V.Plekhanov, G.L.Rusinov, O.G.Sinyashin. *Mendeleev Commun.*, 51 (2002)
47. L.Ulmer, J.Mattay. *Eur. J. Org. Chem.*, 2933 (2003)
48. N.Wang, J.Li, D.Zhu, T.H.Chan. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 431 (1995)
49. M.Kawaguchi, A.Ikeda, S.J.Shinkai. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 179 (1998)
50. L.-L.Shui, K.-M.Chien, T.Y.Liu, T.-I.Lin, G.-R.Her, T.-Y.Luh. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1159 (1995)
51. C.K.-F.Shen, K.-M.Chien, C.-G.Juo, G.-R.Her, T.-Y.Luh. *J. Org. Chem.*, **61**, 9242 (1996)
52. И.П.Романова, Г.Г.Юсупова, О.А.Ларионова, А.А.Баландина, Ш.К.Латыпов, Д.Г.Яхваров, В.В.Зверев, О.Г.Синяшин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 672 (2006)
53. C.Chen, J.Li, G.Ji, Q.Zheng, D.Zhu. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 7377 (1998)
54. S.González, M.Martin, A.Swartz, D.M.Guldi. *Org. Lett.*, **5**, 557 (2003)
55. M.Cases, M.Duran, J.Mestres, N.Martin, M.Sola. *J. Org. Chem.*, **66**, 433 (2001)
56. A.Ouchi, R.Hatsuda, B.Z.S.Awen, M.Sakuragi, R.Ogura, T.Ishii, Y.Araki, O.Ito. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13364 (2002)
57. A.A.Ovcharenko, V.A.Chertkov, A.V.Karchava, M.A.Yurovskaya. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 6933 (1997)
58. S.-H.Wu, G.-W.Wang, L.-H.Shu, H.-M.Wu, K.Jiang, J.-F.Xu. *Synth. Commun.*, **27**, 1415 (1997)
59. M.R.Banks, J.I.G.Cadogan, I.Gosney, A.J.Henderson, P.K.G.Hodgson, W.G.Kerr, A.Kerth, P.R.R.Langridge-Smith, J.R.A.Millar, A.R.Mount, J.A.Parkinson, A.T.Taylor, P.Thornburn. *Chem. Commun.*, 507 (1996)
60. G.Schick, A.Hirsch, H.Mausser, T.Clark. *Chem. – Eur. J.*, **2**, 935 (1996)
61. I.P.Romanova, G.G.Yusupova, O.A.Larionova, A.A.Nafikova, D.G.Yakhvarov, V.V.Zverev, Yu.Ya.Efremov, O.G.Sinyashin. *Mendeleev Commun.*, 309 (2006)
62. Z.Yinghuai. *J. Phys. Chem. Solids*, **65**, 349 (2004)
63. M.Tsuda, T.Ishida, T.Nogami, S.Kurono, M.Ohashi. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 6911 (1993)
64. J.Osterodt, F.Vögtle. *Chem. Commun.*, 547 (1996)
65. A.S.Pimenova, A.A.Kozlov, A.A.Goryunkov, V.Yu.Markov, P.A.Khavrel, S.M.Avdoshenko, I.N.Ioffe, S.G.Sakharov, S.I.Troyanov, L.N.Sidorov. *Chem. Commun.*, 374 (2007)
66. Y.Rubin, T.Jarrosson, G.-W.Wang, M.D.Bartberger, K.N.Houk, G.Schick, M.Saunders, R.J.Cross. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 1543 (2001)
67. J.-F.Nierengarten. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2973 (2001)
68. G.Schick, T.Jarrosson, Y.Rubin. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 2360 (1999)
69. J.C.Hummelen, M.Prato, F.Wudl. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7003 (1995)
70. M.-J.Arce, A.L.Viado, Y.-Z.An, S.I.Khan, Y.Rubin. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3775 (1996)
71. W.Qian, M.D.Bartberger, S.J.Pastor, K.N.Houk, C.L.Wilkins, Y.Rubin. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8333 (2000)
72. T.-Y.Hsiao, K.C.Santhosh, K.-F.Liou, C.-H.Cheng. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12232 (1998)
73. H.Inoue, H.Yamaguchi, T.Suzuki, T.Akasaka, S.Murata. *Synlett*, 1178 (2000)
74. Y.Murata, N.Kato, K.Komatsu. *J. Org. Chem.*, **66**, 7235 (2001)
75. Y.Murata, M.Murata, K.Komatsu. *Chem. – Eur. J.*, **9**, 1600 (2003)
76. Y.Murata, M.Murata, K.Komatsu. *J. Org. Chem.*, **66**, 8187 (2001)
77. Y.Murata, K.Komatsu. *Chem. Lett.*, 896 (2001)
78. H.Inoue, H.Yamaguchi, S.Iwamatsu, T.Uozaki, T.Suzuki, T.Akasaka, S.Nagase, S.Murata. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 895 (2001)
79. S.H.Huang, Z.Xiao, F.D.Wang, J.Zhou, G.Yuan, S.W.Zhang, Z.F.Chen, W.Thiel, P.von R.Schleyer, X.Zhang, X.Q.Hu, B.C.Chen, L.B.Gan. *Chem. – Eur. J.*, **11**, 5449 (2005)
80. O.V.Boltalina, B.de La Vaissiere, P.W.Fowler, A.Y.Lukonin, A.K.Abdul-Sada, J.M.Street, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2212 (2000)
81. O.V.Boltalina, A.D.Darwish, J.M.Street, R.Taylor, X.-W.Wei. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 251 (2002)
82. R.Taylor. *J. Fluorine Chem.*, **125**, 359 (2004)
83. P.A.Troshin, A.G.Avent, A.D.Darwish, N.Martsinovich, A.K.Abdul-Sada, J.M.Street, R.Taylor. *Science*, **309**, 278 (2005)
84. A.F.Kiely, R.C.Haddon, M.S.Meier, J.P.Selegue, C.P.Brock, B.O.Patrick, G.W.Wang, Y.Chen. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7971 (1999)
85. M.S.Meier, G.W.Wang, R.C.Haddon, C.P.Brock, M.A.Lloyd, J.P.Selegue. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2337 (1998)
86. K.Kavitha, P.Venuvanalingam. *J. Org. Chem.*, **70**, 5426 (2005)
87. K.Raghavachari, C.Sosa. *Chem. Phys. Lett.*, **209**, 223 (1993)
88. F.Diederich, L.Isaacs, D.Philp. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 391 (1994)

THE FORMATION OF [5,6]- AND [6,6]-OPEN FULLEROID STRUCTURES

M.V.Reinov, M.A.Yurovskaya

«New Scientific Technology» Co. Ltd.

10/1, Tverskaya ul., 103009 Moscow, Russian Federation

Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University

Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)932–8846

The experimental and theoretical data concerning the formation of open fulleroid structures (homofullerenes) upon chemical modification of the fullerene spheroid are generalised.

Bibliography — 88 references.

Received 30th January 2007