

Дiazosоединения в химии фуллеренов

А.Р.Туктаров, У.М.Джемилев

Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук
450075 Уфа, просп. Октября, 141, факс (347)284–2750

Обобщены экспериментальные и теоретические данные о взаимодействии различных diazosоединений (diazo-метана, его производных, циклических diazosоединений и diaзокарбонильных соединений) с фуллеренами. Рассмотрены структуры и стереохимия образующихся в этих реакциях циклоаддуктов. Библиография — 142 ссылки.

Оглавление

I. Введение	645
II. Взаимодействие фуллеренов с diaзометаном	645
III. Циклоприсоединение замещенных diaзометанов к фуллерену	649
IV. Взаимодействие циклических diazosоединений с фуллеренами	657
V. Фуллерены в реакциях с diaзокарбонильными соединениями	662

I. Введение

Несмотря на то что с момента открытия фуллеренов прошло 25 лет, число посвященных им публикаций и исследователей, занятых различными аспектами химии фуллеренов и их производных, продолжает стремительно расти. И это не случайно, так как фуллеренам приписывают самые фантастические свойства и перспективы их применения в различных отраслях промышленности весьма заманчивы.

Особый интерес и практическую ценность представляют функционально замещенные фуллерены, синтезу и изучению свойств которых посвящено рекордное количество публикаций. Значительная часть этих работ касается синтеза и изучения свойств метанофуллеренов, получаемых по реакции Бингеля¹ или Бингеля–Хирша циклоприсоединением к фуллерену C₆₀ (1) карбанионов, генерируемых преимущественно из эфиров галогенуксусной или галогенмалоновой кислот, а также [2 + 3]- или [2 + 1]-циклоприсоединением diazosоединений или карбенов соответственно к фуллерену C₆₀.

В 1993 г. появилось первое сообщение Бингеля¹ о присоединении диэтилброммалоната к C₆₀ в присутствии NaNH с получением метанофуллерена.

Практически одновременно авторы работы² осуществили [2 + 3]-циклоприсоединение diaзометана к C₆₀ при 0°C, приводящее к пиразолиновому производному фуллерена. Последующее термическое элиминирование N₂ при 100°C дает простейший незамещенный гомофуллерен.

Со времени появления этих работ опубликованы многочисленные статьи и обзоры,^{3–11} посвященные синтезу различных метанофуллеренов преимущественно с использованием реакций Бингеля и Бингеля–Хирша. В то же время по синтезу гомо- и метанофуллеренов с применением diazosоединений или карбенов имеются лишь разрозненные публикации, хотя этот метод на сегодняшний день обладает более широким синтетическим потенциалом, поскольку в отличие от реакции Бингеля позволяет синтезировать как [5,6]-открытые (гомофуллерены), так и [6,6]-закрытые аддукты (метанофуллерены).

В настоящем обзоре сделана попытка обобщить известные публикации по синтезу гомо- и метанофуллеренов с использованием diazosоединений; при этом особое внимание уделено каталитическому циклоприсоединению последних к фуллеренам.

II. Взаимодействие фуллеренов с diaзометаном

Известно,⁹ что термическое циклоприсоединение diazosоединений к углеродным кластерам осуществляется по двум направлениям, а именно: синхронное [2 + 1]-циклоприсоединение карбенов, генерируемых *in situ* термическим разложением соответствующих diazosоединений, по [6,6]-связи фуллерена C₆₀ с образованием метанофуллеренов A и 1,3-диполярное циклоприсоединение diazosоединений к фул-

А.Р.Туктаров. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИНК РАН. Телефон: (347)284–2750, e-mail: ink@anrb.ru

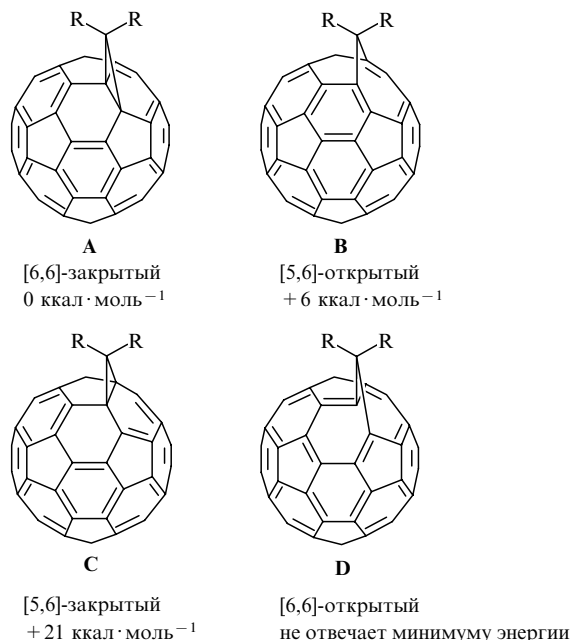
Область научных интересов: металлокомплексный катализ в органической химии фуллеренов.

У.М.Джемилев. Доктор химических наук, член-корреспондент РАН, директор того же института. Телефон: (347)284–2750, e-mail: ink@anrb.ru

Область научных интересов: металлокомплексный катализ в органическом и металлоорганическом синтезе, химия и стереохимия каркасных, напряженных молекул и молекул с низкой стабильностью.

Дата поступления 8 октября 2009 г.

лерену с последующей экструзией молекулы азота из пирозолинсодержащего фуллерена, приводящей к смеси [5,6]-открытых (**B**) и [6,6]-закрытых (**A**) изомеров. До сих пор взаимодействие фуллеренов с диазосоединениями остается основным методом синтеза [5,6]-открытых аддуктов — гомофуллеренов.

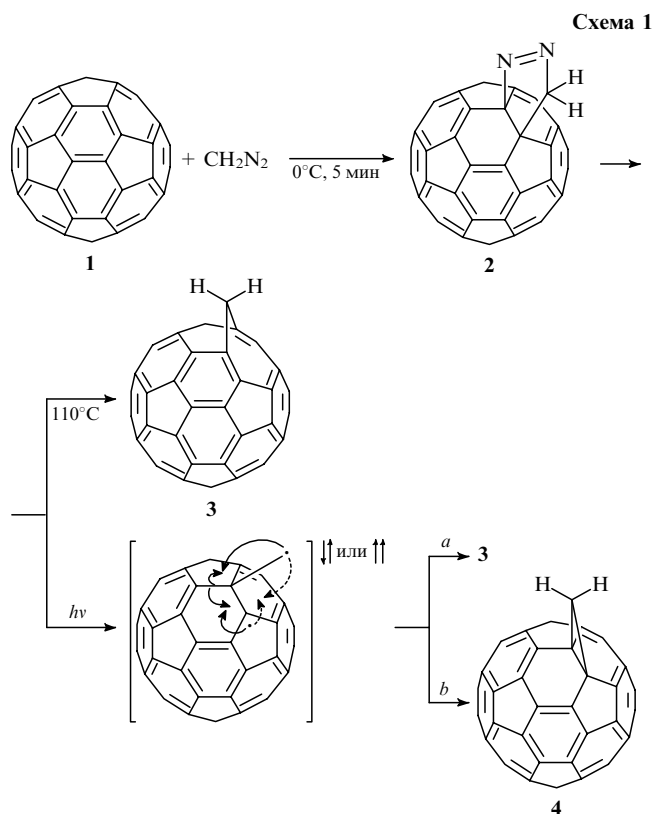


Следует заметить, что в литературе нет сведений о получении [5,6]-закрытых (**C**) и [6,6]-открытых (**D**) изомеров реакцией фуллерена C₆₀ с диазосоединениями. Показано,^{3,12,13} что изомеры **C** и **D** являются энергетически невыгодными структурами, поскольку они должны содержать две и три двойные связи в пятичленных циклических фрагментах исходной молекулы в случае [5,6]-закрытых (**C**) и [6,6]-открытых (**D**) изомеров соответственно.

В одном из первых сообщений² по химии фуллеренов была описана реакция фуллерена C₆₀ с диазометаном, в ходе которой уже через 5 мин при охлаждении образуется фуллеропиразолин **2** с выходом ~44%. Полученный аддукт **2** при кипячении в толуоле превращается в [5,6]-открытый аддукт **3** с количественным выходом. При облучении фуллеропиразолина **2** с суммарным выходом 21% образуются открытый (**3**) и закрытый (**4**) аддукты в соотношении 3:4.^{14,15} Их появление можно объяснить с помощью бирадикального интермедиата в синглетном (путь *a*) или триплетном (путь *b*) состоянии (сплошные и штриховые стрелки соответственно на схеме 1).

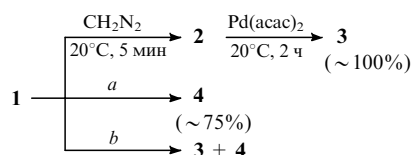
Авторы работы¹⁵ впервые осуществили каталитическое расщепление фуллеропиразолина **2**. Соединение **2** было получено по методике, описанной в работе², и затем в присутствии 20 мол.% Pd(OAc)₂ (толуол, 8 ч) превращено в индивидуальный гомофуллерен **3**; при увеличении продолжительности реакции в реакционной массе обнаружен также метанофуллерен **4**. Последний селективно образуется (с выходом ~15%) при проведении реакции фуллерена C₆₀ с 3–4-кратным избытком диазометана в присутствии стехиометрических количеств Pd(OAc)₂.

Установлено,¹⁶ что присутствие каталитических количеств Pd(acac)₂ (20 мол.%) значительно ускоряет экструзию азота из фуллеропиразолина **2**, что позволяет селективно



получать аддукт **3** за **2** ч практически с количественным выходом.

В то же время при генерировании диазометана *in situ* из *N*-метил-*N*-нитрозомочевины в хлорбензоле в присутствии фуллерена C₆₀ и 20 мол.% Pd(acac)₂ наблюдается¹⁶ селективное образование метанофуллерена **4** с выходом ~75% (табл. 1). При замене хлорбензола на толуол или *o*-дихлорбензол (*o*-ДХБ, *o*-DCB) получается смесь [2+1]-циклоаддуктов **3** и **4**, как и в условиях фотохимической реакции,¹⁴ но с более высоким выходом.



a — MeN(NO)C(O)NH₂, Pd(acac)₂, KOH, PhCl, 40°C, 1 ч;

b — MeN(NO)C(O)NH₂, Pd(acac)₂, KOH, PhMe или *o*-DCB, 40°C, 1 ч.

Показано,¹² что гомофуллерен **3** в отличие от [5,6]-открытых циклоаддуктов, полученных циклоприсоединением заме-

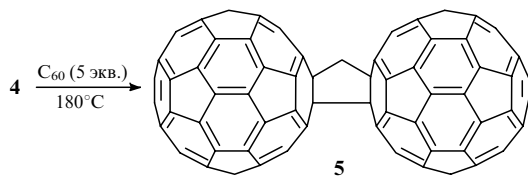
Таблица 1. Влияние природы растворителя на выход и соотношение аддуктов **3** и **4**.^a

Растворитель	Время, ч	Суммарный выход, %	Соотношение аддуктов 3 и 4
Хлорбензол	1	75	0:1
<i>o</i> -Дихлорбензол	1	80	8:5
1,2,4-Трихлорбензол	1	65	2:3
Толуол	2	60	1:1

^a Условия реакции: 20 мол.% Pd(acac)₂, 40°C.

щенных диазометанов или диазоацетатов к фуллерену C_{60} (см. разделы III–V), не подвергается изомеризации в метанофуллерен **4** при фотолизе или термолизе даже при длительном кипячении.

Нагревание метанофуллерена **4** с избытком фуллерена C_{60} при 180°C в *o*-ДХБ в течение недели приводит к циклоаддукту **5**.¹⁷



В отличие от высокосимметричного (группа I_h) фуллерена C_{60} , содержащего 30 эквивалентных двойных связей, в молекуле C_{70} (группа симметрии D_{5h}), где некоторые шестичленные циклы окружены только такими же шестичленниками, имеются связи восьми различных типов (рис. 1),¹⁸ что теоретически может приводить к большому числу изомерных аддуктов в реакциях циклоприсоединения. Однако C_{70} и другие высшие фуллерены демонстрируют удивительную селективность при образовании моно- и бисаддуктов,^{7, 19–21} о чем свидетельствуют расчетные^{22–24} и экспериментальные^{25, 26} данные.

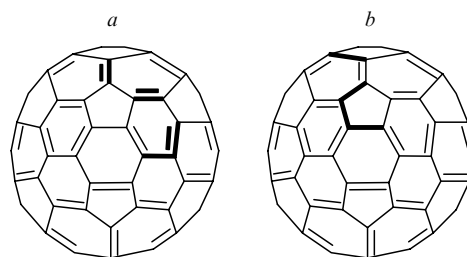
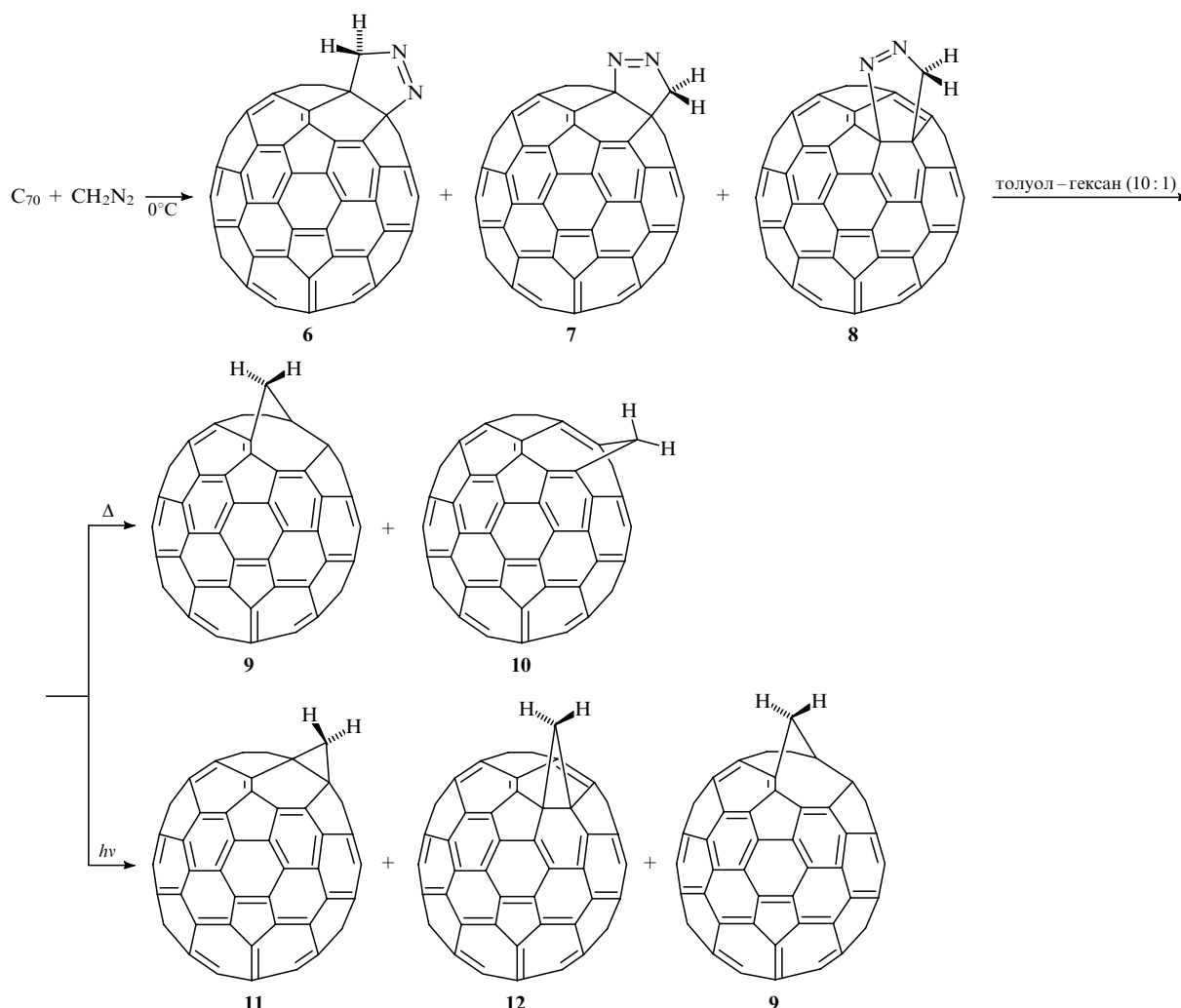


Рис. 1. Возможные каналы присоединения диазометана к фуллерену C_{70} .
a — [6,6]-связи, b — [5,6]-связи.

Так, при взаимодействии фуллерена C_{70} с диазометаном при 0°C в течение 1 мин с суммарным выходом $\sim 34\%$ образуются три региоизомерных фуллеро[70]пиразолина **6–8** в соотношении 12:1:2 (схема 2).¹⁵ Соединения **6** и **7** являются изомерными [2+3]-циклоаддуктами, молекулы которых формируются в результате циклоприсоединения диазометана по связи $C(26)–C(27)$, поскольку диазометан может принимать две различные ориентации по отношению к двойным связям C_{70} , не находящимся на экваторе молекулы фуллерена. (Нумерация атомов в фуллерене C_{70} дана в соответствии с рекомендациями ИЮПАК (см. *Pure Appl.*

Схема 2



Chem., **74**, 629 (2002)). Фуллеропиразолин **8**, в свою очередь, образуется в результате 1,3-диполярного циклоприсоединения диазометана по связи C(9)—C(10). Кипячение полученных фуллеропиразолинов **6–8** в смеси гексан–толуол приводит к [5,6]-открытым аддуктам **9** и **10** в соотношении 4:1. В условиях фотохимической экструзии молекулы азота в отличие от термического разложения пиразолинов образуются метанофуллерены **11** и **12** в соотношении 7:1, а также примесь гомофуллерена **9**.

Структура полученных соединений надежно идентифицирована спектральными методами (ЯМР ^1H и ^{13}C , а также ИК- и УФ-спектроскопией).

Аналогичные результаты получены при изучении реакции диазометана с эндофуллеренами, в частности $^3\text{He}@C_{60}$ и $^3\text{He}@C_{70}$.²⁷

В отличие от фуллеренов C_{60} и C_{70} , свойства которых активно изучаются, реакционная способность малодоступных фуллеренов (C_{20} , C_{36} , C_{76} , C_{80} и др.) практически не исследована. В настоящее время наряду с экспериментальной оценкой реакционной способности можно использовать квантово-химические методы исследования, что открывает широкие возможности для прогнозирования химических свойств различных фуллеренов.²⁸

Так, методом теории функционала плотности в приближении PBE/3 π (программа PRIRODA 2.02+) изучены особенности строения молекул фуллеренов C_{20} , C_{36} , C_{76} , гипотетических молекул C_{24} , C_{30} , C_{40} и их аддуктов с диазометаном.²⁸ В качестве вероятных каналов 1,3-циклоприсоединения диазометана рассматриваются связи, характеризующиеся максимальными величинами p_M , p_{NBO} и k (p_M и p_{NBO} — порядки связей по Малликену и по методу анализа натуральных орбиталей (NBO) соответственно, k — локальная кривизна поверхности) (табл. 2, рис. 2). При присоединении диазометана по связи C—C, которую не пересекают

Таблица 2. Величины k , порядки и длины связей (вероятные каналы 1,3-циклоприсоединения) в фуллеренах C_{20} , C_{24} , C_{30} , C_{36} , C_{40} и C_{76} .²⁸

Фуллерен ^a	Тип связи	Порядок связи		k , Å ⁻¹	Длина связи, Å
		p_M	p_{NBO}		
C_{20} (C_i)	5,5	1.45	1.65	0.5102	1.410
C_{24} (D_6)	5,5 ^b	1.56	1.59	0.4769	1.373
C_{30} (C_{2v})	5,5	1.51	1.69	0.4792	1.369
	5,6	1.40	1.62	0.4116	1.396
C_{36} (D_{6h})	5,6	1.40	1.61	0.3986	1.401
	5,6	1.35	1.56	0.4079	1.414
C_{40} (D_2)	5,6	1.30	1.52	0.3464	1.434
	6,6	1.46	1.68	0.3142	1.400
C_{76} (D_2)	5,6	1.47	1.65	0.3811	1.384
	5,6	1.49	1.63	0.3765	1.377
	6,6	1.43	1.60	0.2935	—
	6,6	1.45	1.56	0.2978	—

^a Имеются в виду изомеры, показанные на рис. 2; ^b экваториальные.

элементы симметрии (например, β -связи фуллеренов C_{36} и C_{76} , рис. 3), возможно образование двух изомерных фуллеропиразолинов. Авторы работы²⁸ полагают, что линейная зависимость теплового эффекта реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения диазометана к фуллеренам от кривизны углеродной поверхности может быть использована для надежного предсказания реакционной способности высших фуллеренов в аналогичных реакциях без проведения трудоемких квантово-химических расчетов.

Этой же группой исследователей предложен²⁹ новый альтернативный подход к оценке реакционной способности

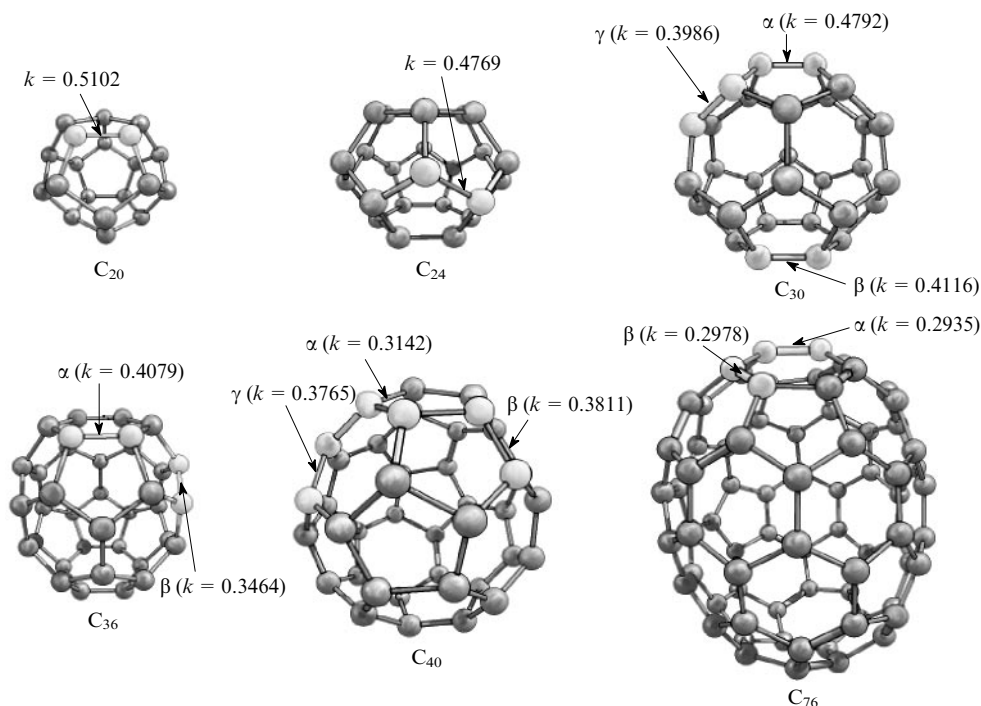


Рис. 2. Реакционные центры 1,3-диполярного циклоприсоединения диазометана к фуллеренам C_{20} , C_{24} , C_{30} , C_{36} , C_{40} и C_{76} .²⁸ Стрелки указывают на связи, по которым с наибольшей вероятностью происходит присоединение (k — кривизна поверхности).

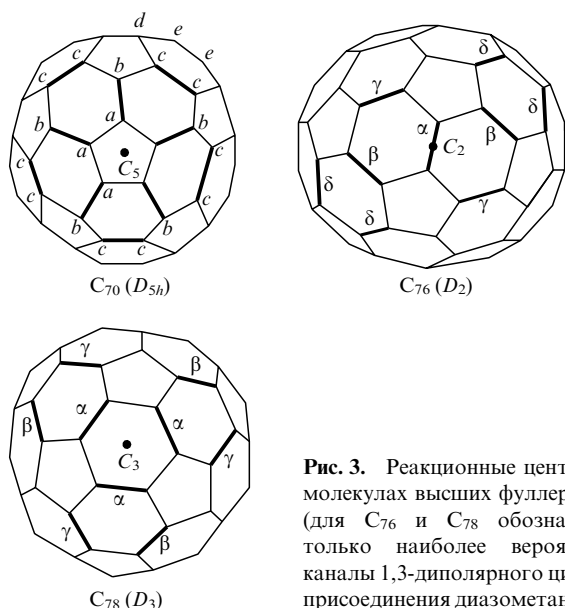


Рис. 3. Реакционные центры в молекулах высших фуллеренов (для C_{76} и C_{78} обозначены только наиболее вероятные каналы 1,3-дипольного циклоприсоединения диазометана).²⁹

малодоступных фуллеренов на примере 1,3-дипольного циклоприсоединения диазометана. Подход основан на анализе эллипсоидов поляризуемости. Так, циклоприсоединение диазометана должно проходить по связям ab и cc для фуллерена C_{70} , по связям α , β , γ и δ — для C_{76} и по связям α , β и γ — для C_{78} (см. рис. 3), которые характеризуются индексами поляризуемости, превышающими значение средней поляризуемости этих молекул, такие реакции должны протекать с наибольшими тепловыми эффектами. Полученные расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными данными о строении продуктов циклоприсоединения к фуллеренам C_{76} (D_2) и C_{78} (D_3).⁸

Подобные результаты получены в работе³⁰ в ходе теоретического изучения стабильности девяти возможных изомеров метанофуллереновых производных C_{80} (D_{5d}). В расчетах методами PM3 и DFT (B3LYP/STO-3G, B3LYP/3-21G и B3LYP/6-31G) с помощью программы Gaussian 03 (см.³¹) установлено, что наиболее энергетически выгодным является [5,6]-открытый аддукт (рис. 4,а), который стабильнее циклопропанового аддукта (рис. 4,б).

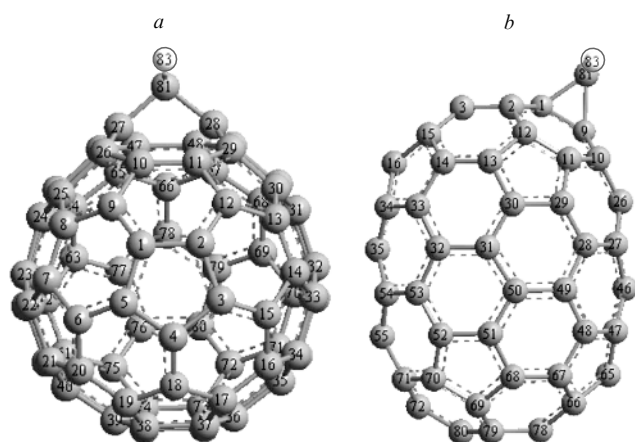


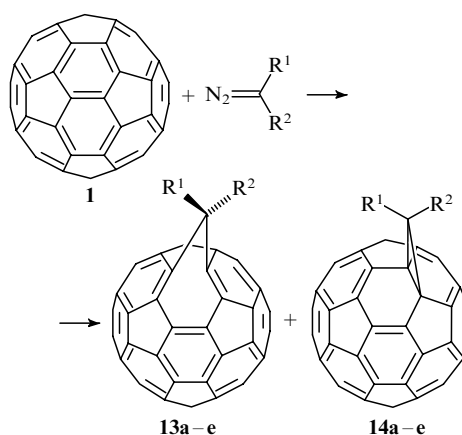
Рис. 4. Наиболее вероятные [5,6]-открытый (а) и [6,6]-закрытый (б) метанопроизводные фуллерена C_{80} (D_{5d}), геометрия которых оптимизирована методом B3LYP/6-31G.³⁰

Следует заметить, что наряду с углеродными кластерами (C_{20} – C_{80}) теоретически изучались и углеродные нанотрубки.³²

III. Циклоприсоединение замещенных диазометанов к фуллерену

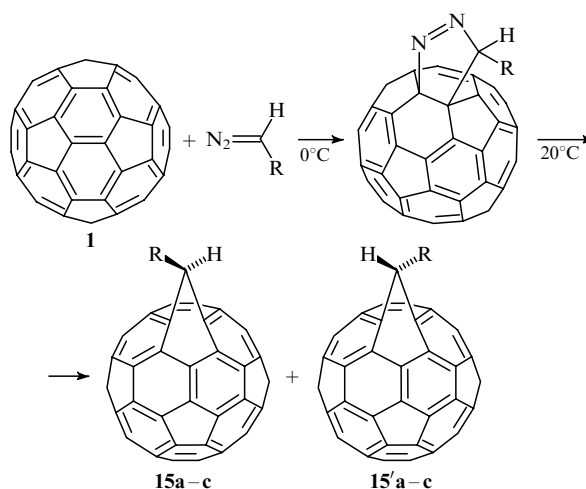
В отличие от диазометана, замещенные диазосоединения реагируют с фуллереном C_{60} с образованием смеси гомо- и метанофуллеренов, при этом фуллеропиразолиновые аддукты обнаружены не были, что связано с их низкой стабильностью.

Так, арилзамещенные диазометаны $R^1R^2CN_2$ в реакции с фуллереном C_{60} при $\sim 20^\circ\text{C}$ дают смесь [5,6]-открытых структур **13a–e** и [6,6]-закрытых форм метанофуллеренов **14a–e**.³³ В случае $R^1 \neq R^2$ [5,6]-открытая структура существует в виде двух стереоизомеров (**13b** и **13'b**).



$R^1 = R^2 = \text{Ph}$ (а); $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Ph}$ (б);
 $R^1 = R^2 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ (с), $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ (д), $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$ (е).

Несмотря на то что монозамещенные фуллеропиразолины являются неустойчивыми соединениями, авторам работы³⁴ удалось не только зарегистрировать их образование, но выделить и надежно охарактеризовать их. При повышении температуры от 0 до 20°C происходит экструзия молекулы азота из пиразолинового цикла, что приводит к соответствующим фуллероидным изомерам **15** и **15'**.



$R = \text{CH}(\text{OEt})_2$ (а), $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$ (б), $(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (с).

В табл. 3 перечислены арилдиазометаны, использованные в реакции с фуллереном C_{60} , и приведены суммарные

выходы целевых [2+1]-циклоаддуктов. Как видно из таблицы, структура исходного диазоалкана практически не влияет на выход гомо- и метанофуллеренов.

Некоторые гомо- и метанофуллерены подробнее рассмотрены ниже.

Гидролиз [6,6]-закрытого изомера **16**, полученного кипячением исходной смеси реагентов в течение 3 сут, приводит к соответствующей кислоте **20**. Ее хлорангидрид был введен в реакцию пептидного синтеза, в ходе которой получен первый оптически чистый фуллеропептид **21**.³⁶

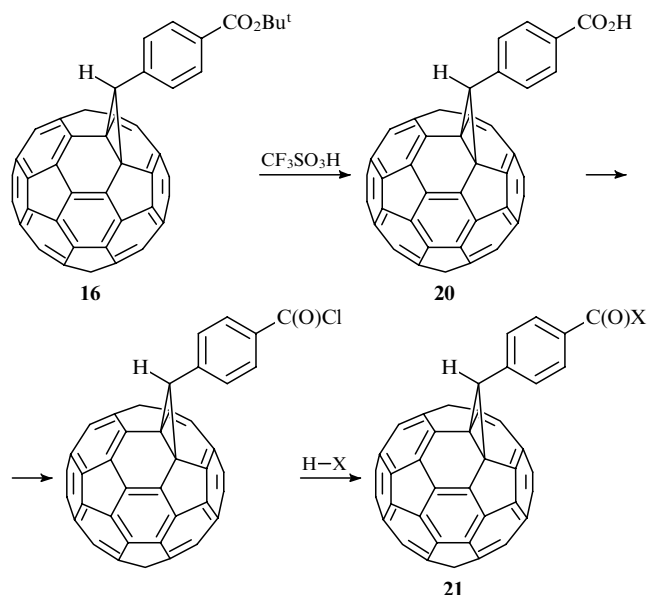
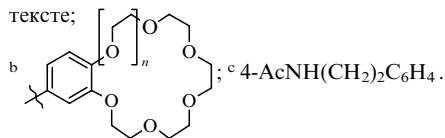


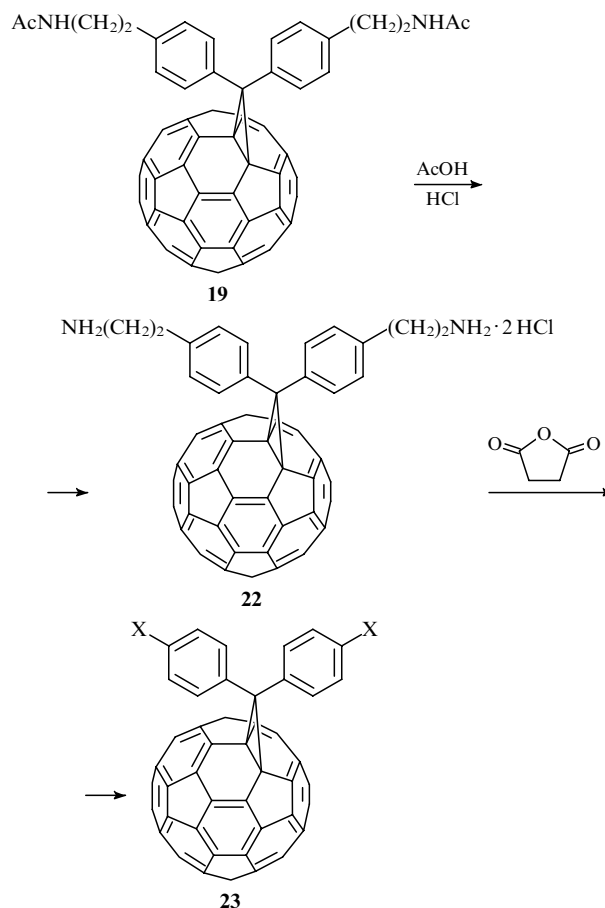
Таблица 3. Взаимодействие арилдiazометанов с фуллереном C_{60} .

Арилдiazометан		Суммарный выход продуктов, % (см. ^а)	Ссылки
R ¹	R ²		
H	4-MeOC ₆ H ₄	—	33
	4-MeO ₂ CC ₆ H ₄	—	35
	4-Bu ¹ O ₂ CC ₆ H ₄	— (16)	36
Me	4-MeOC ₆ H ₄	—	33
cyclo-C ₃ H ₅	4-MeOC ₆ H ₄	45	37
Ph	4-MeOC ₆ H ₄	49	37
MeO ₂ C(CH ₂) ₃	Ph	— (17)	38
3,4-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	Ph	30	39
См. ^б , $n = 0$	Ph	43	39
См. ^б , $n = 1$	Ph	42	40
4-HOC ₆ H ₄	4-HOC ₆ H ₄	— (18)	41
4-Pr ¹ OC ₆ H ₄	4-Pr ¹ OC ₆ H ₄	—	33
4-Me ₂ NC ₆ H ₄	4-Me ₂ NC ₆ H ₄	—	42
4-PhO ₂ CC ₆ H ₄	4-PhO ₂ CC ₆ H ₄	—	42
См. ^с	См. ^с	38 (19)	43

^а В скобках указаны номера соединений, которые упоминаются в тексте;

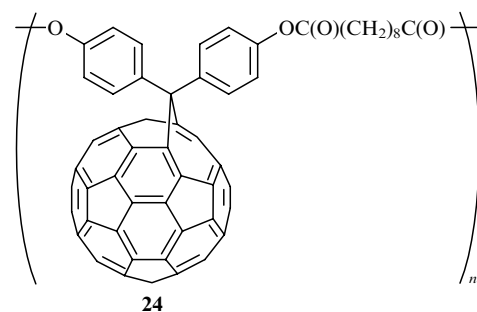


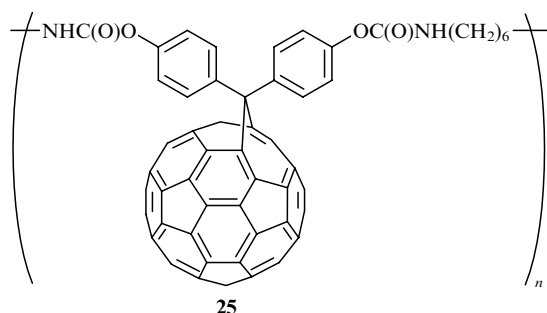
При обработке [6,6]-закрытого изомера **19** уксусной и соляной кислотами образуется диаминопроизводное **22**.⁴³ Реакция последнего с ангидридом янтарной кислоты приводит к аддукту **23**, динатриевая соль которого растворяется в воде (1 мг · мл⁻¹) и обладает ингибирующей активностью по отношению к HIV-ферментам (протеазе (HIVP) и обратной транскриптазе (HIVRT)).⁴⁴



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

Необычные результаты получены при функционализации [5,6]-открытого аддукта **18**. Наблюдалось формирование олигомерных продуктов **24** и **25** с фуллероидными фрагментами в качестве боковых групп.⁴¹

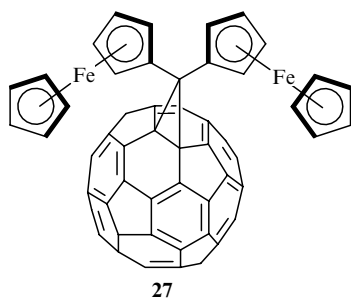




На основе аддукта **18** был также синтезирован дендри- мерный водорастворимый метанофуллерен **26**.⁴⁵

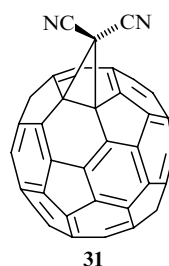
В развитие указанных выше работ на примере *мета*- и *пара*-замещенных дифенилдиазометанов проведено сравне- ние активности фуллеренов C₆₀ и C₇₀ в реакции циклопри- соединения. Показано, что C₆₀ в 1.5 раза более реакционно- способен, чем C₇₀, что подтверждается значениями констант скорости данных реакций.⁴⁶

С использованием бис(ферроценил)диазометана синтези- рован первый метанофуллерен **27** с двумя ферроценильными заместителями, на примере которого исследован внутри- молекулярный перенос электрона между электронодонорной ферроценильной группой и фуллереном.⁴⁷

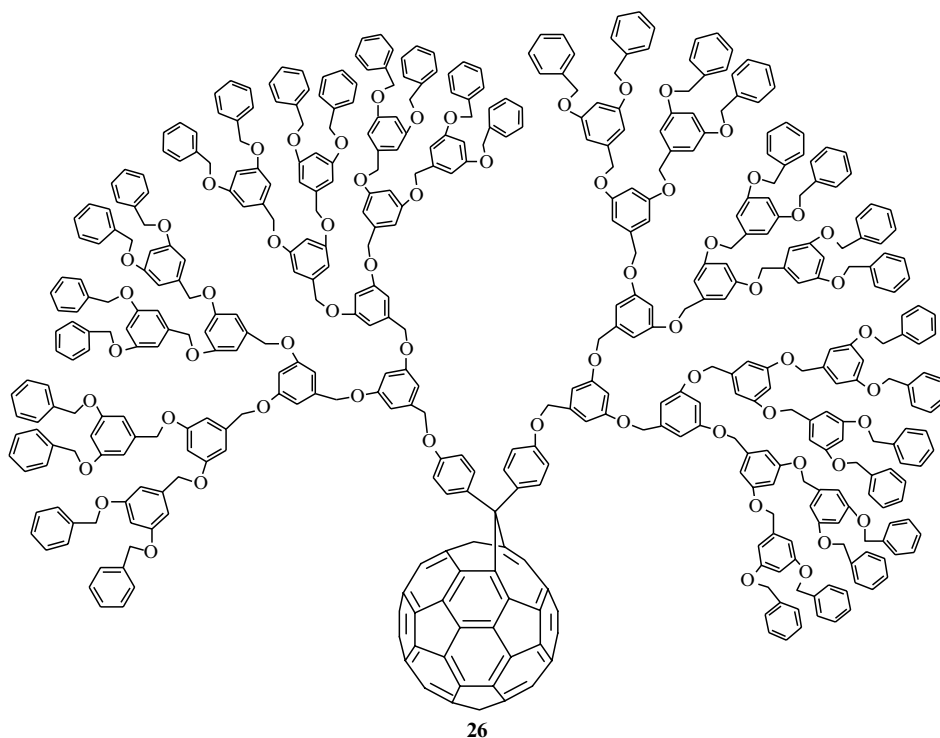


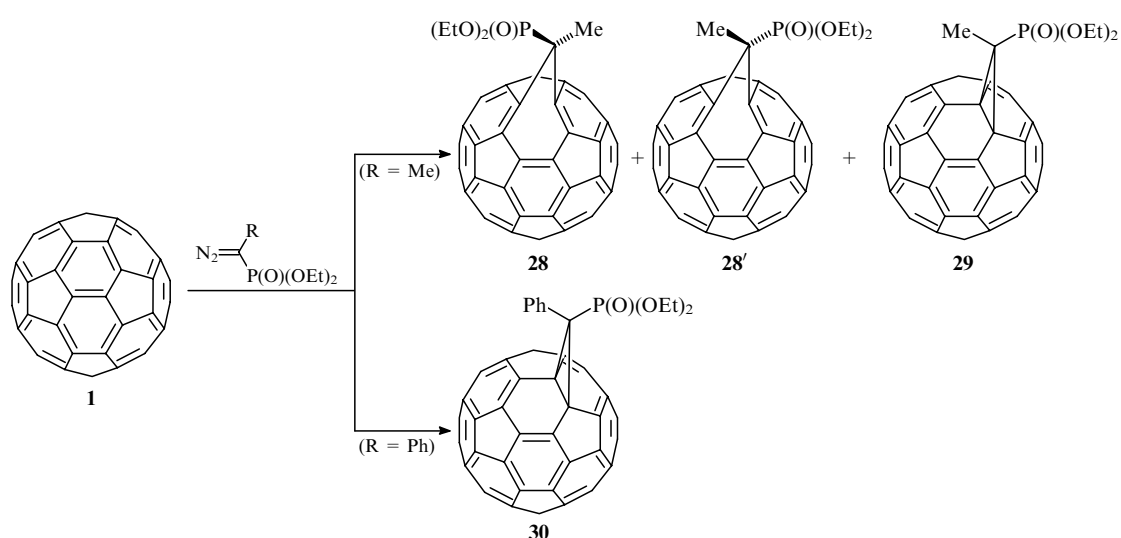
Особый интерес и практическую ценность представляют фосфорилированные производные C₆₀. В числе первых примеров следует отметить синтез фосфорсодержащих производных фуллерена термической реакцией *O,O*-ди- метил(α -дiazометил)фосфоната с фуллереном C₆₀.⁴⁸ В ана- логичной реакции с *O,O*-диэтил(α -дiazоэтил)фосфонатом образуются изомерные гомо- (**28**, **28'**) и метанофуллерены (**29**). Аддукты **28**, **28'** являются первыми открытыми фосфо- рилированными производными фуллерена C₆₀, поскольку другими способами (без использования диазосоединений) получаются [6,6]-закрытые аддукты. Следует отметить, что в реакции фуллерена C₆₀ с *O,O*-диэтил(α -дiazобензил)фосфо- натом образуется исключительно метанофуллерен **30** (схема 3).⁴⁹

В отличие от диазоалканов или диазофосфонатов, 1,1'-дициано- диазометан является малоактивным 1,3-дипо- лем,^{50–52} поэтому в условиях термической реакции он не присоединяется к фуллерену C₆₀. Однако в условиях фото- химической реакции (9 ч) дициано-диазометан реагирует с C₆₀ с образованием [6,6]-закрытой структуры **31** с выходом ~26%.⁵³



Соединение **31** охарактеризовано спектральными методами (ЯМР ¹H и ¹³C, ИК- и УФ-спектроскопией). Так, спектр ЯМР ¹³C метанофуллерена **31** содержит 19 сигналов, 16 из которых расположены в области sp²-гибридизованных ато- мов углерода фуллереновой сферы (139–146 м.д.). Линии



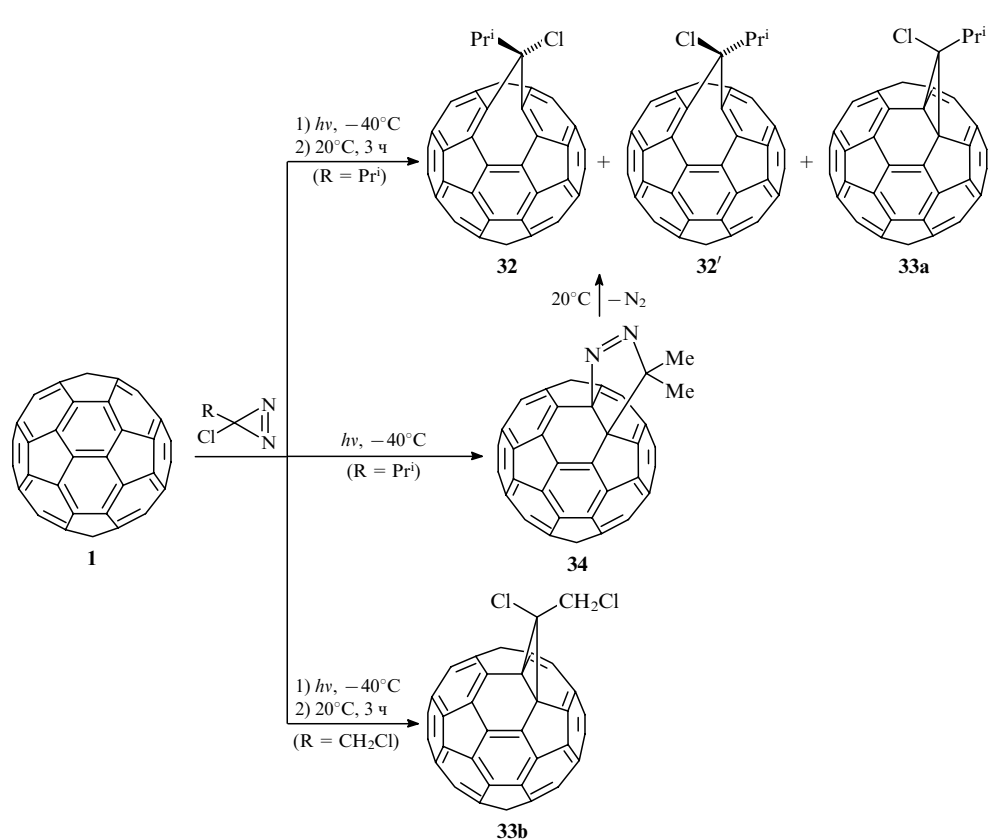


sp^3 -гибридизованных узловых и мостиковых атомов углерода наблюдаются при 67.9 и 20.3 м.д. соответственно, в то время как сигнал sp -гибридизованного атома углерода цианогруппы — при 110 м.д. К сожалению, несмотря на то что авторам удалось вырастить кристаллы соединения 31, рентгеноструктурный анализ не проводился.

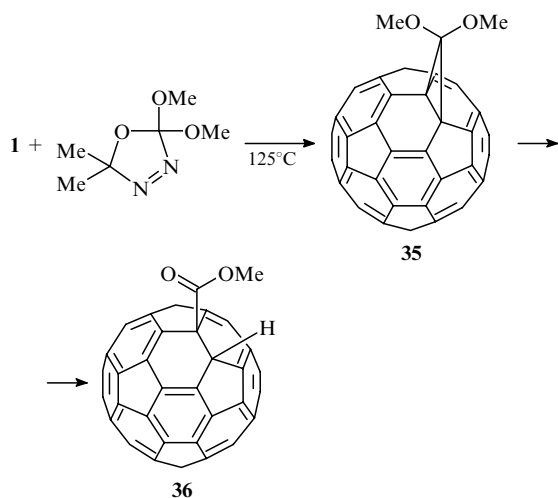
Аналогично в реакциях с фуллереном C_{60} ведут себя и диазирины. Так, в описанных выше условиях фотолиз 3-изопропил-3-хлордиазирина в присутствии фуллерена C_{60} дает смесь [5,6]-открытых аддуктов (32, 32') и [6,6]-закрытого (33a) с суммарным выходом ~18%. При использовании 3-хлор-3-(хлорметил)диазирина образуется исключительно метанофуллерен 33b. Разница в продуктах реакций обусловлена

способностью диазиринов при фотолизе образовывать либо свободный карбен, либо диазосоединение, поскольку именно реакции фуллеренов с карбенами приводят, как правило, к метанофуллеренам, а реакции с диазосоединениями — к смеси гомо- и метанофуллеренов. В случае 3-изопропил-3-хлордиазирина анализ реакционной смеси при -40°C показал, что образуется фуллеропиразолин 34,⁵⁴ который при комнатной температуре превращается в смесь гомофуллеренов 32 и 32', причем преобладает изомер 32 (схема 4).

С целью получения диметоксиметанофуллерена 35, представляющего интерес в качестве исходного соединения для синтеза разнообразных водорастворимых производных фуллерена C_{60} , авторы работы⁵⁵ изучили взаимодействие

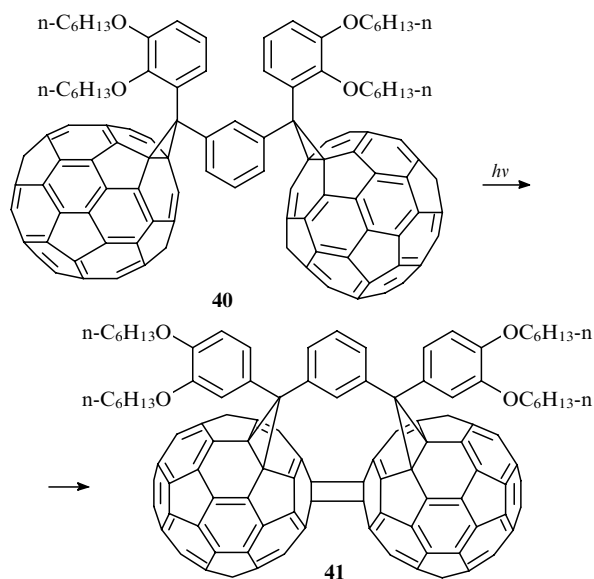


последнего с 5,5-диметил-2,2-диметокси-1,3,4-оксадиазолином. Однако из аддукта **35** удалось синтезировать только метиловый эфир фуллеренкарбоновой кислоты **36**, который в обычных условиях не подвергается гидролизу.



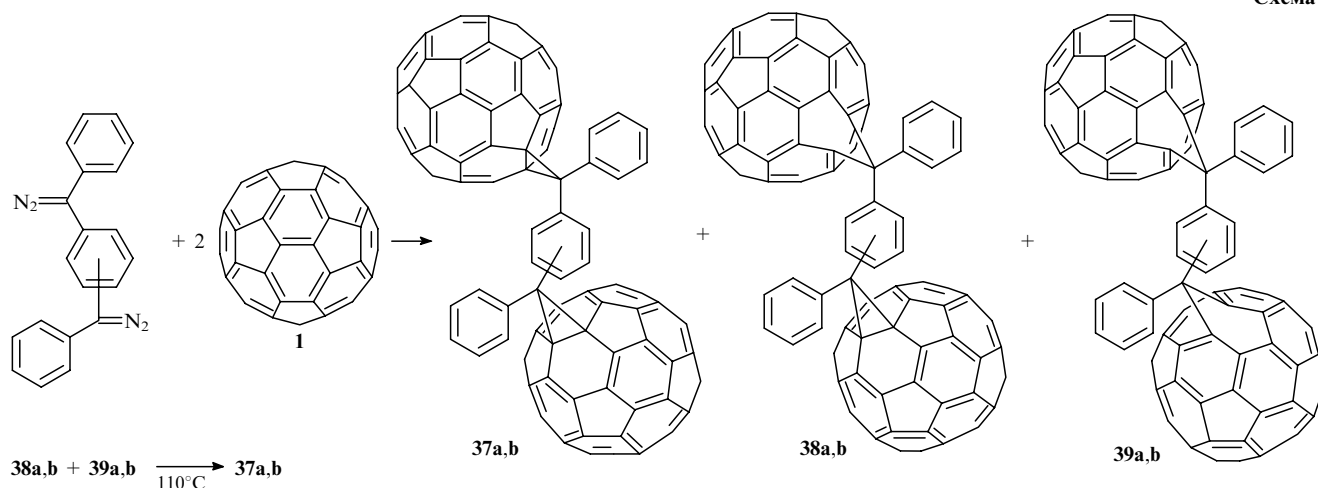
Несомненный интерес вызывает взаимодействие ароматических бисдiazосоединений с фуллереном C_{60} , в результате которого получена смесь изомерных *n*- или *m*-фениленбис(фенилгомофуллеренов) и -метанофуллеренов **37–39**. Смесь изомеров разделить не удалось, поэтому была осуществлена с количественным выходом термическая изомеризация [5,6]-открытых изомеров **38a,b** и **39a,b** в [6,6]-закрытые **37a,b** (схема 5).⁵⁶

Подобный *m*-фенилендиметан **40** с двумя [6,6]-закрытыми фуллереновыми фрагментами подвергается внутримолекулярной $[2\pi + 2\pi]$ -фотодимеризации, приводящей к циклоаддукту **41** необычной структуры.⁵⁷

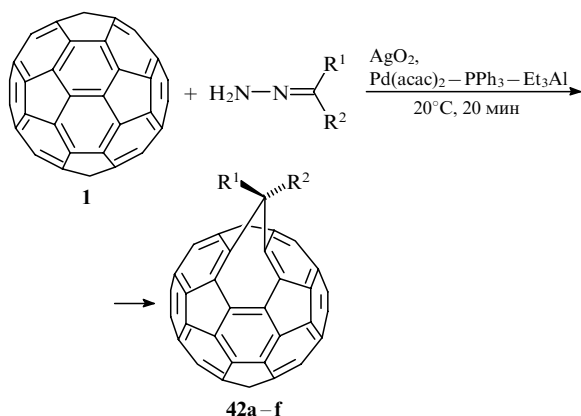


Наряду с прямым взаимодействием фуллеренов с diazo-соединениями широко используется методика генерирования последних *in situ*. Так, в отличие от упомянутых выше работ, в исследовании⁵⁸ разработан эффективный метод селективного синтеза [5,6]-открытых аддуктов **42a–f** взаимодействием моно- и дизамещенных diaзометанов (генерируемых *in situ* из соответствующих гидразонов альдегидов и кетонов с помощью оксида серебра) с C_{60} в присутствии трехкомпонентного катализатора на основе Pd. При этом выходы целевых аддуктов достигают 80%. В отсутствие палладиевого катализатора данная реакция идет неселективно и приводит к смеси [5,6]-открытых и [6,6]-закрытых изомеров.

Схема 5



Изомеры: пара (a), мета (b).

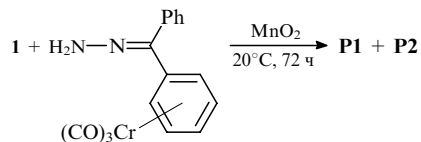


$R^1 = H$; $R^2 = Me$ (a), Ph (b); $R^1 = Me$; $R^2 = Ph$ (c), Me (d), cyclo- C_3H_5 (e), cyclo- C_6H_{11} (f).

Таким же путем получены гомо- и метанофуллерены, содержащие остатки бензокраун-эфиров⁵⁹ (**43**, **44**) или «пин-

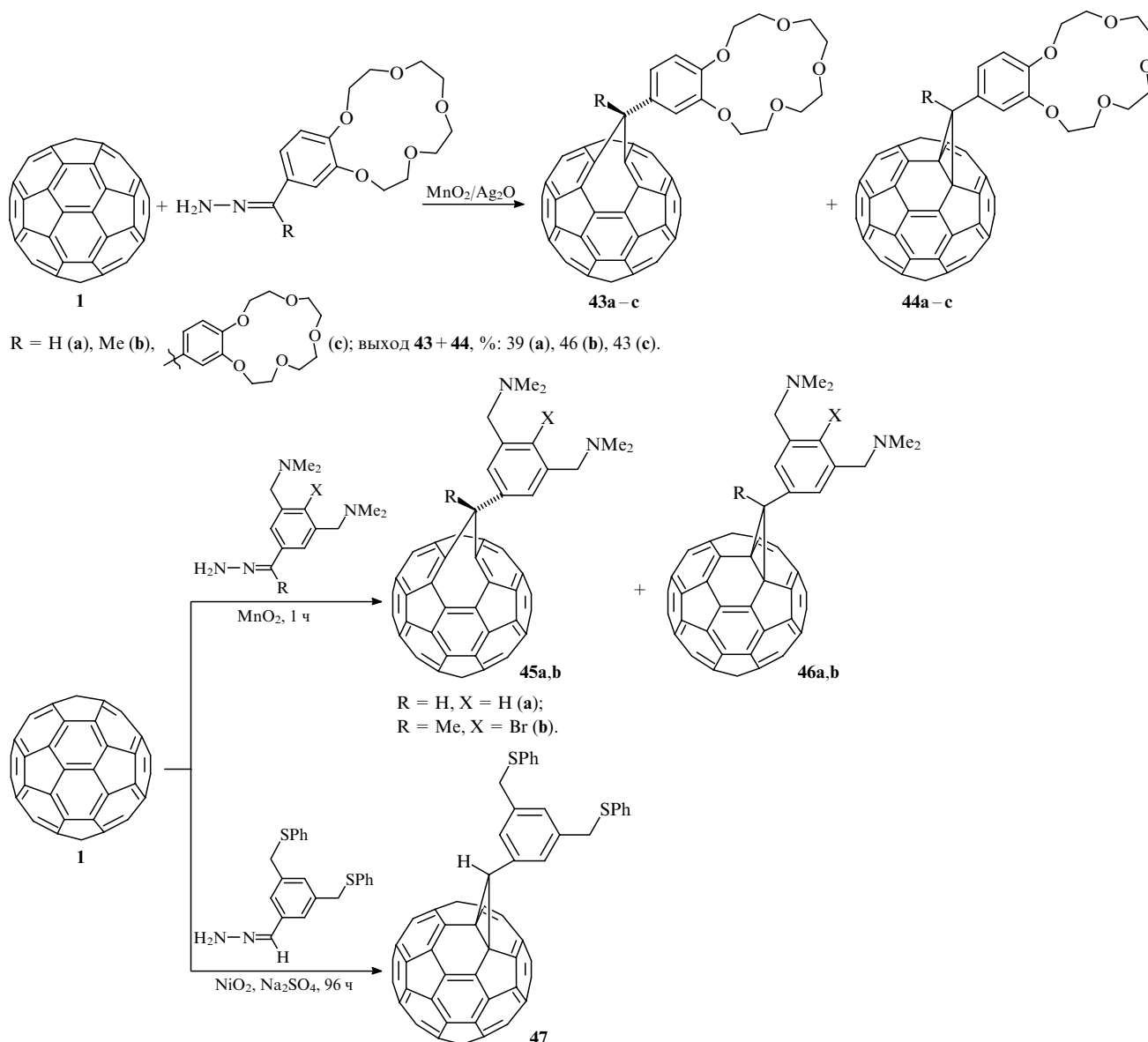
цетных» лигандов^{60, 61} (**45–47**) и представляющие интерес для изучения процесса комплексообразования (схема 6).

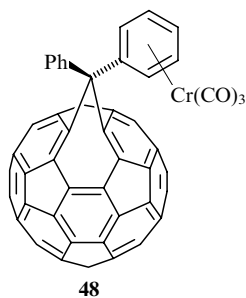
Подобным образом с C_{60} реагирует генерируемый *in situ* хромсодержащий дифенилдиазометан, при этом образуется смесь двух (**P1**, **P2**) из трех возможных изомеров в соотношении 1 : 1 с общим выходом ~25%.



К сожалению, авторы работы⁶² не установили, какие именно стереоизомеры получаются. Можно предположить, что один из продуктов — это [5,6]-открытый фуллероид **48** с расположением более объемного трикарбонилхромфенильного заместителя над плоскостью пятичленного цикла молекулы фуллерена.

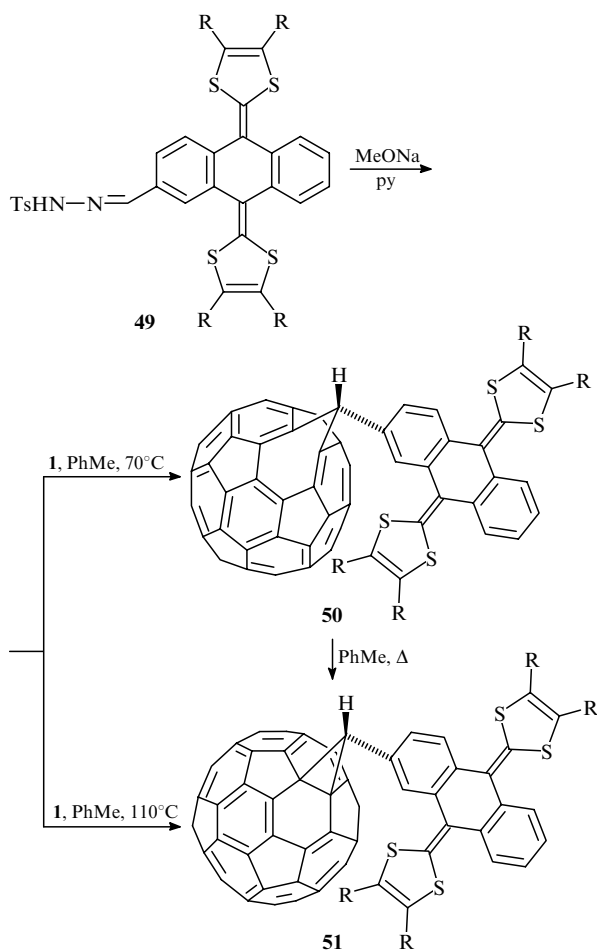
Схема 6





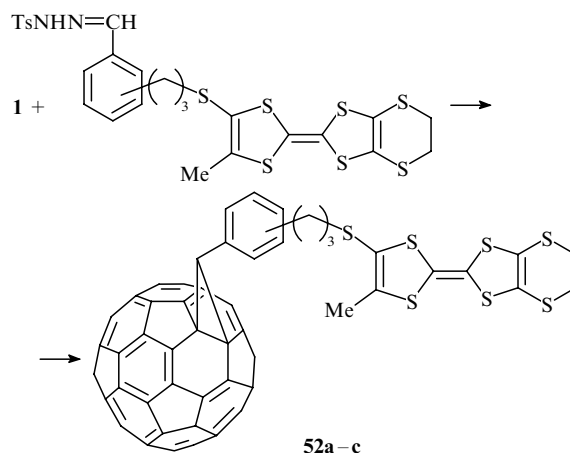
Альтернативным способом генерирования диазосоединений *in situ* является термолитиз анионов тозилгидразонов. В этих реакциях также образуется смесь гомо- и метанофуллеренов, однако при уменьшении времени реакции удается селективно получить единственный [5,6]-открытый изомер с расположением более объемного заместителя над пятичленным циклом фуллеренового остова. В качестве примера использования данного метода можно привести работу³⁷, охватывающую достаточно широкий ряд различных тозилгидразонов.

Взаимодействие тозилгидразона **49** с фуллереном C₆₀ в зависимости от условий реакции приводит к селективному получению [5,6]-открытого (**50**) или [6,6]-закрытого (**51**) изомеров, содержащих тетрагетрафульваленовый заместитель.⁶³



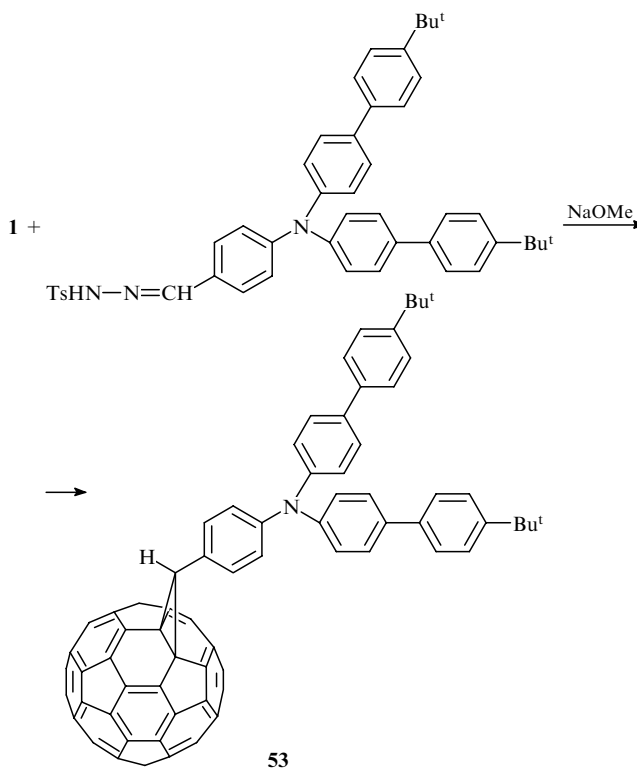
R = H, SMe.

Несколько позднее авторами работы⁶⁴ из соответствующих тозилгидразонов были синтезированы подобные фуллерентетрагетрафульваленовые производные **52a–c** и изучены их свойства.



Изомеры: *орто* (**a**, 6.5%), *мета* (**b**, 1.2%), *пара* (**c**, 2.8%).

При использовании тозилгидразона с электронодонорным заместителем в *пара*-положении удается осуществить селективный синтез метанофуллерена **53**.⁶⁵



Для синтеза соединения **54** — «строительного блока» для получения макроциклических (**55**) и полимерных (**56**) аллотропных форм углерода — в реакцию с фуллереном вводили тозилгидразоны диэтинилкетонов (схема 7).⁶⁶

Еще один «строительный блок» для синтеза фуллерен-содержащих макромолекул — платиновый комплекс метанофуллерена **57**, из которого получен биядерный фуллереновый комплекс **58** (схема 8).⁶⁷

Аналогично, путем генерирования соответствующих диарилдiazометанов *in situ* из дендримерных тозилгидразонов,⁶⁸ ранее описанных^{69,70} как молекулярные «антенны», были получены и охарактеризованы поли(арил)ацетиленовые дендримеры **59a,b**, содержащие метанофуллереновый фрагмент (схема 9).

Схема 7

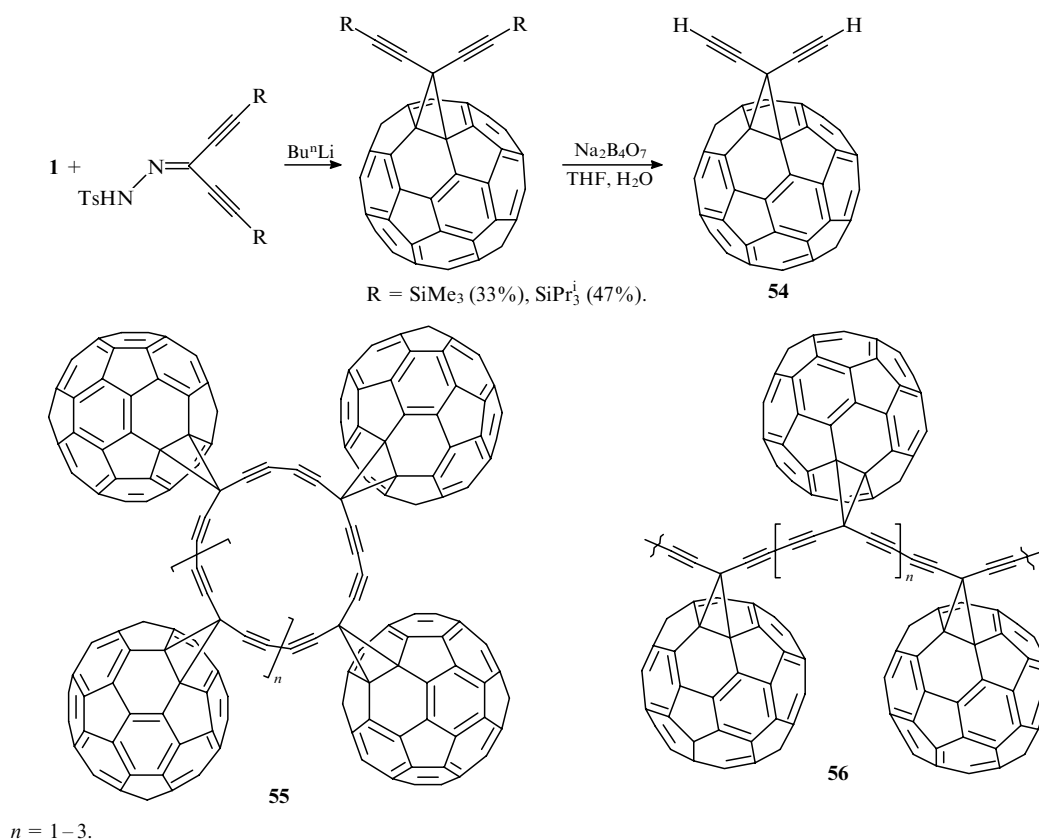
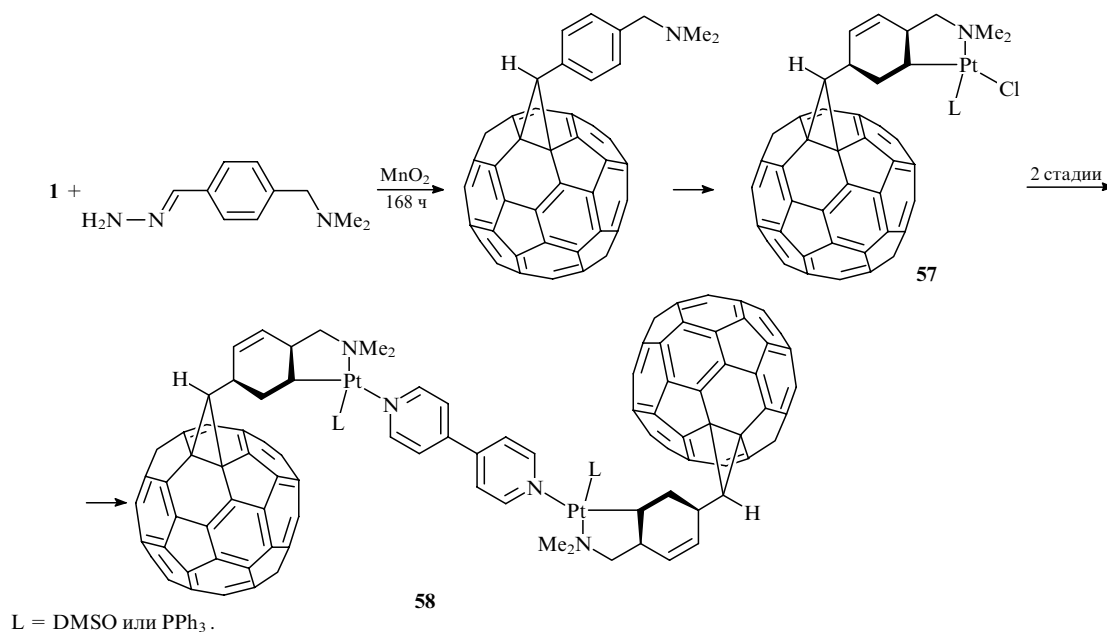


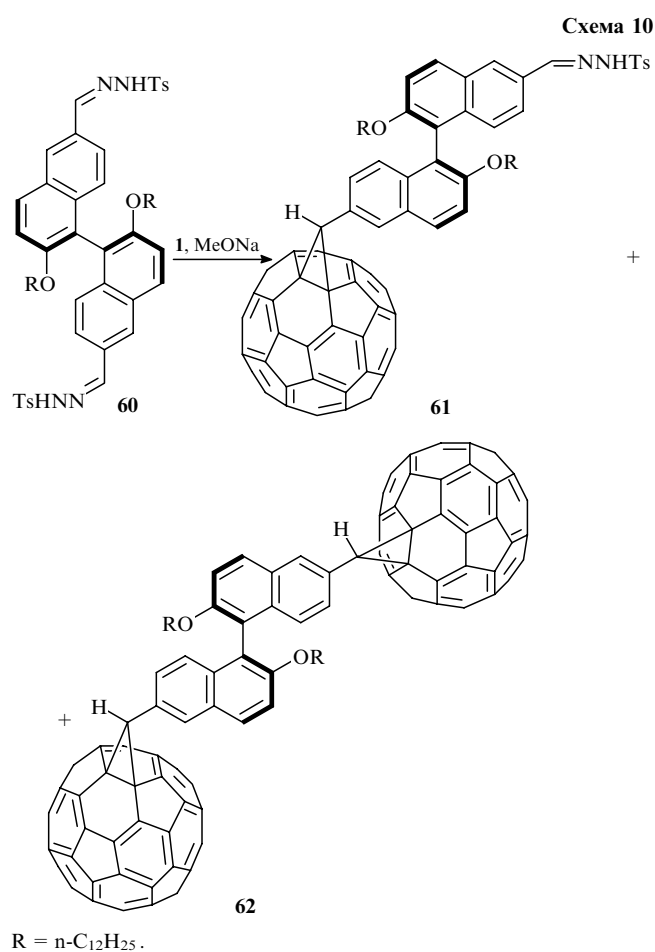
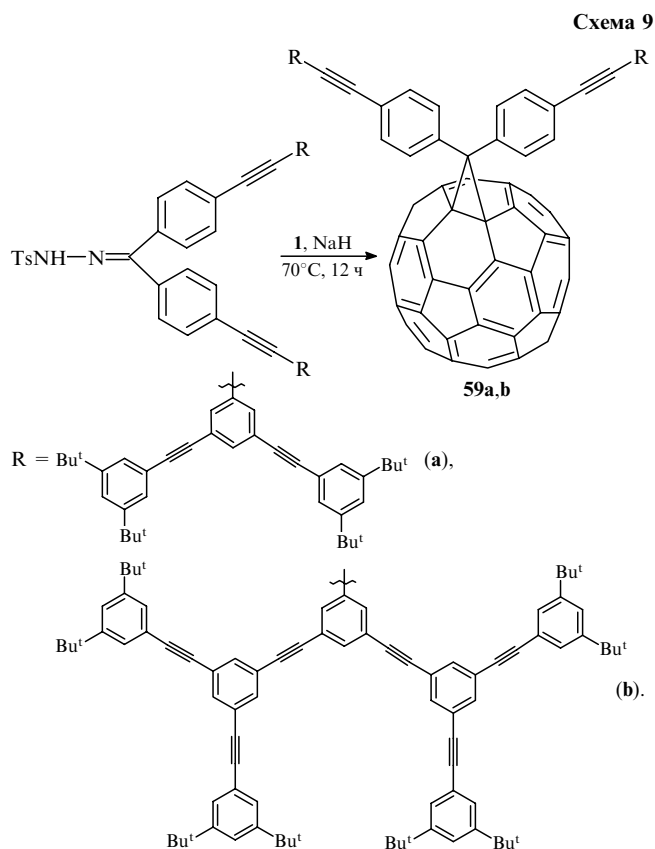
Схема 8



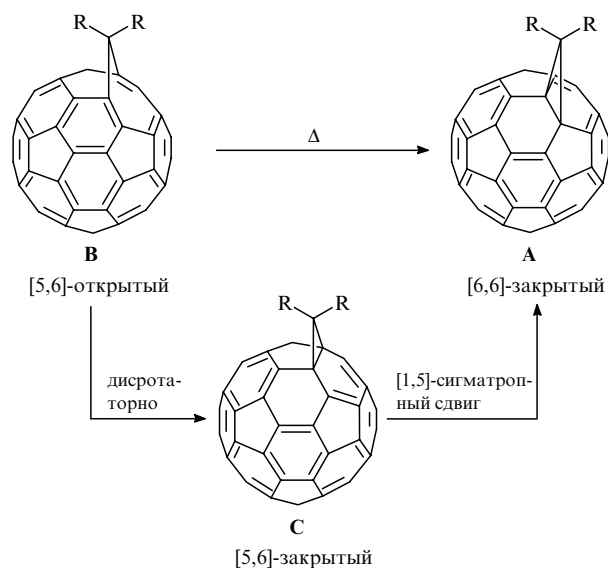
При взаимодействии симметрично замещенного 1,1'-бинафта 60 с фуллереном C_{60} в основном образуется монометанофуллереновое производное 61 (соотношение 61:62 = 2:1) (схема 10).⁷¹

Известно, что в отличие от продуктов реакции фуллерена C_{60} с диазометаном замещенные фуллероиды, образующиеся в условиях кинетического контроля, термически,¹⁵ фотохимически,^{38, 72} электрохимически³⁵ и при кислотном

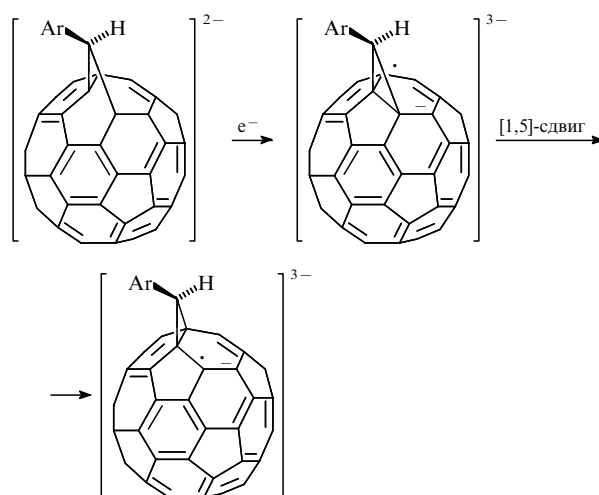
катализе^{73, 74} изомеризуются в термодинамически более стабильные [6,6]-закрытые аддукты А (см. начало раздела II). Так, было показано,^{37, 75} что [5,6]-открытые аддукты В перегруппировываются в соответствующие метанофуллерены как посредством фотохимического процесса нулевого порядка, так и по высокоэнергетическому мономолекулярному пути. На первом этапе происходит дисротаторное



замыкание в [5,6]-закрытый фуллерен **C**, который далее перегруппировывается в метанофуллерен через бирадикальный интермедиат.

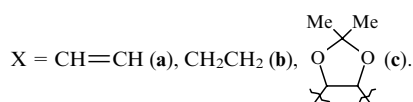
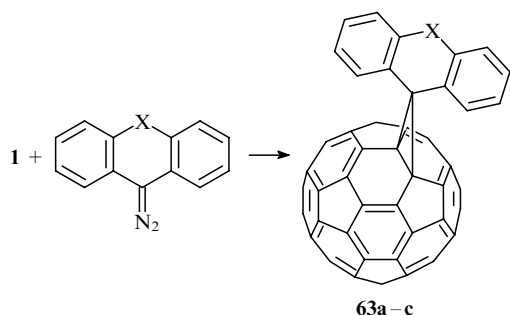


Электрохимическая изомеризация [5,6]-гомофуллеренов в [6,6]-закрытые изомеры, как предполагают авторы работы³⁵, протекает по анион-радикальному механизму.

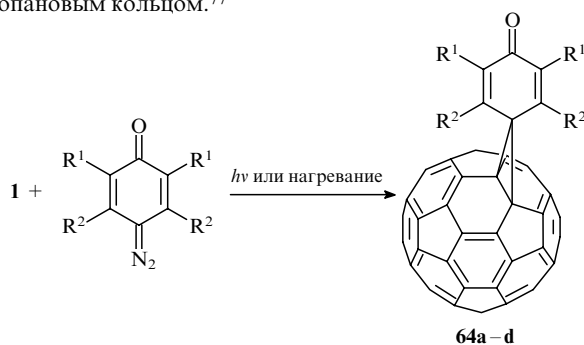


IV. Взаимодействие циклических диазосоединений с фуллеренами

Первый пример циклоприсоединения циклических диазосоединений к фуллерену C_{60} , приводящего к селективному получению спирометанофуллеренов **63a–c**, относится к 1993 г.⁷⁶ Физико-химические параметры идентифицированных соединений хорошо согласуются с вычислительной оптимизацией предложенных структур, выполненной полуэмпирическими методами и подтверждающей образование спирометанофуллеренов C_s -симметрии.



В условиях фотохимической и термической реакций взаимодействие C_{60} с диазосоединениями хиноидного типа также приводит к соответствующим [6,6]-закрытым спироаддуктам фуллерена **64a–d** с выходом 13–47%. С помощью электрохимических исследований показано, что спирометанофуллерены являются более сильными акцепторами, чем исходный C_{60} . Это объясняется перисопражением (periconjugation) p_z - π -орбиталей циклогексadiенонового фрагмента и p -орбиталей атомов углерода фуллерена, смежных с циклопропановым кольцом.⁷⁷



$R^2 = \text{H}$; $R^1 = \text{H}$ (a, 16%), Me (b, 13%), Bu^t (c, 26%);
 $R^1-R^2 = (\text{CH}=\text{CH})_2$ (d, 47%).

Аналогичным способом синтезирован ряд спирометанофуллеренов, например соединения **65–70**, и осуществлено их электрохимическое восстановление,^{78–82} приводящее к исходному фуллерену C_{60} (схема 11).

В результате электрохимического восстановления спирометанофуллерена **69** наряду с C_{60} образуется смесь региоизомерных бисаддуктов **71**.⁸² Авторы предполагают, что происходит гетеролитическое расщепление циклопропанового кольца, что стимулирует образование зарядов на фуллереновом ядре и циклоаддукте. Далее возможны два

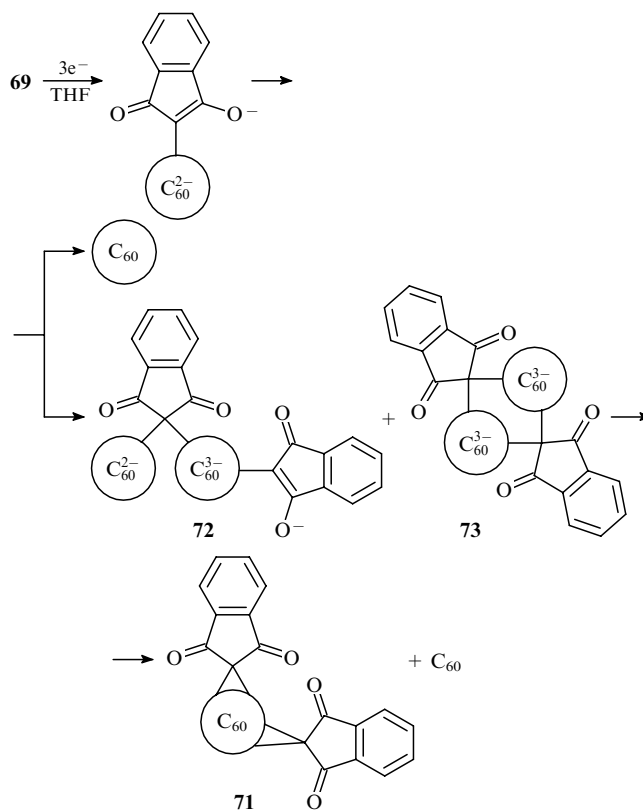
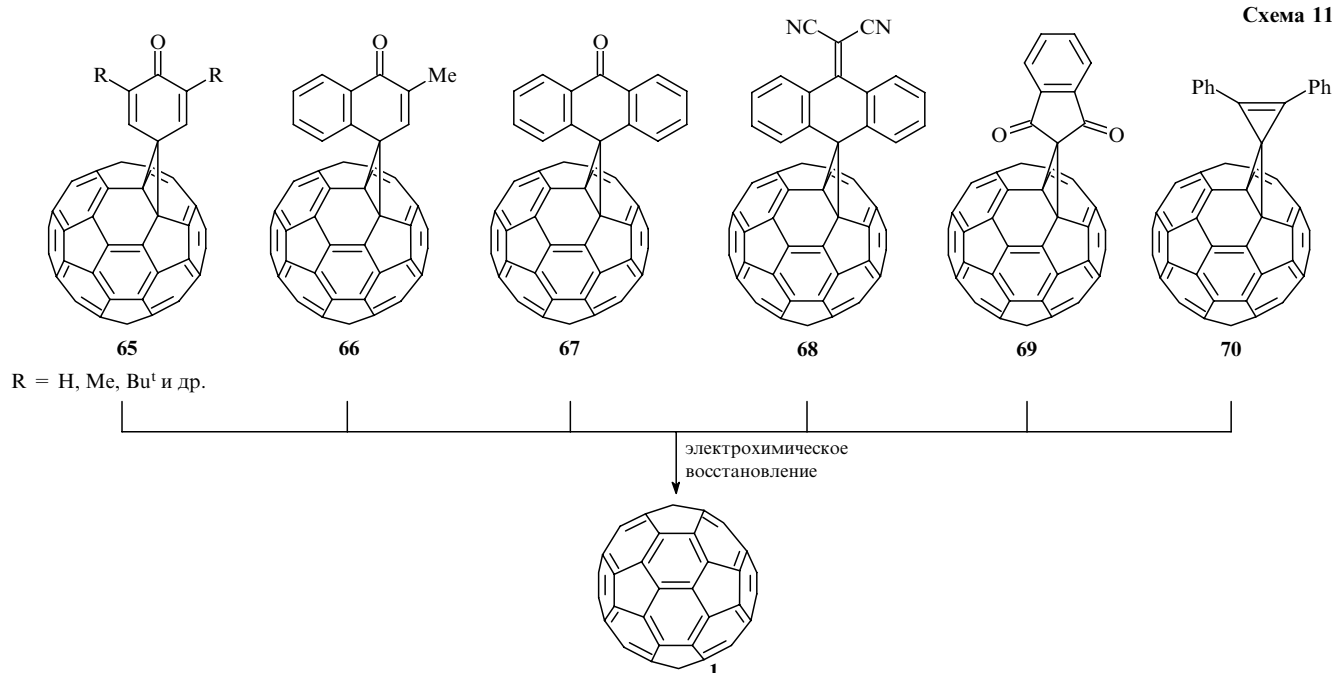
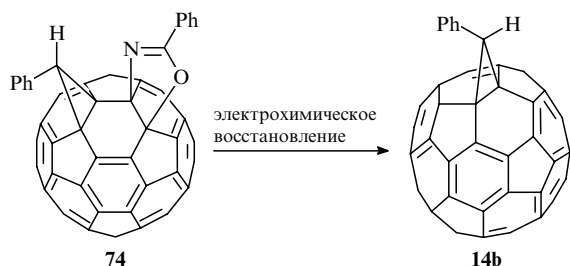


Схема 11

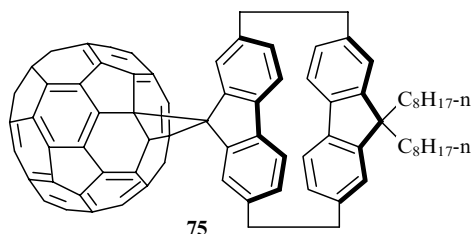


варианта течения электрохимической реакции: отрыв присоединенной группы с образованием фуллерена C_{60} или присоединение второго фрагмента индандиона, приводящее к соответствующему бисаддукту **71** через промежуточные соединения **72** и **73**.

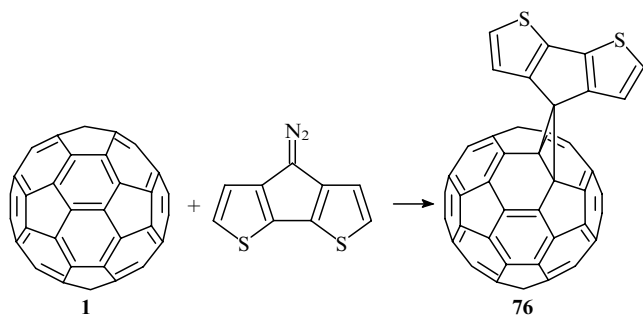
При электрохимическом восстановлении аддукта **74** с циклопропановым и оксазольным фрагментами в первую очередь происходит разрушение оксазольного цикла, вследствие чего образуется соответствующий метанофуллерен **14b**.⁸³



Взаимодействием фуллерена с диазофлуоренофаном получен [6,6]-закрытый аддукт **75**.⁸⁴

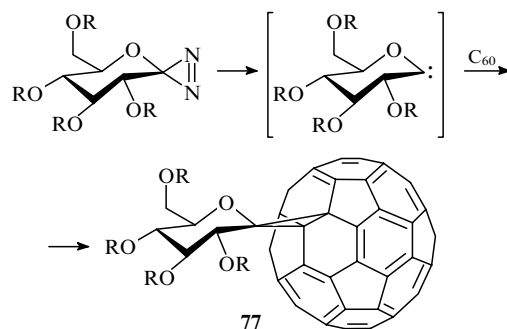


Реакцией фуллерена с диазодитиофеноциклопентадиеном синтезировано соединение **76**, которое подвергнуто электрополимеризации.⁸⁵ Полученный олигомер испытан в качестве нового материала для оптоэлектроники.⁸⁶



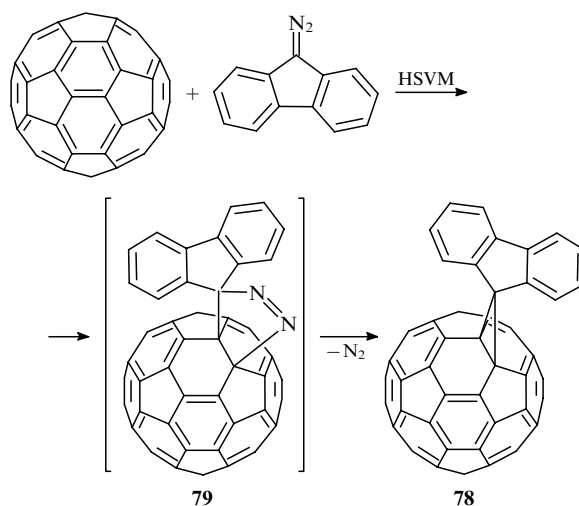
Из приведенных выше примеров видно, что в реакцию циклоприсоединения с фуллереном C_{60} могут вступать диазосоединения сложной структуры, в том числе содержащие функциональные заместители.

Присоединение нуклеофильного карбена гликозилидена, генерируемого из соответствующего диазирина, к C_{60} приводит к оптически активному метанофуллерену **77**, который обладает амфифильными свойствами и образует устойчивый монослой на границе воздух – вода.^{87–89}

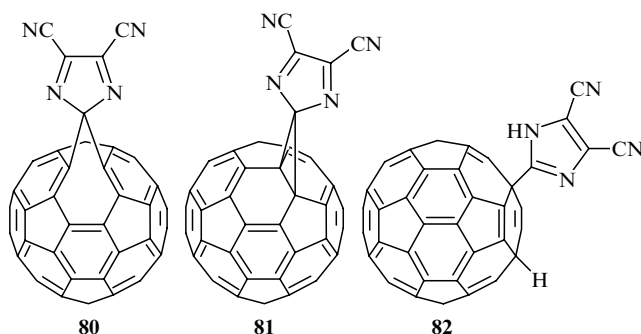


R = Bn, C(O)Bu^t.

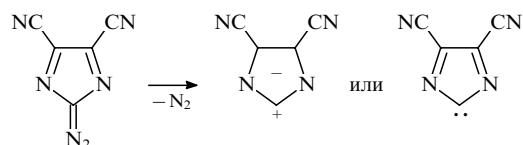
В ходе реакции фуллерена C_{60} с 9-диазофлуореном в условиях твердофазной реакции в высокоскоростной вибрационной мельнице (BCBM, HSVM) было получено соответствующее [6,6]-закрытое спиросоединение **78** с выходом ~50%, при этом замещенный фуллеропиразолин **79** обнаружен не был.⁹⁰



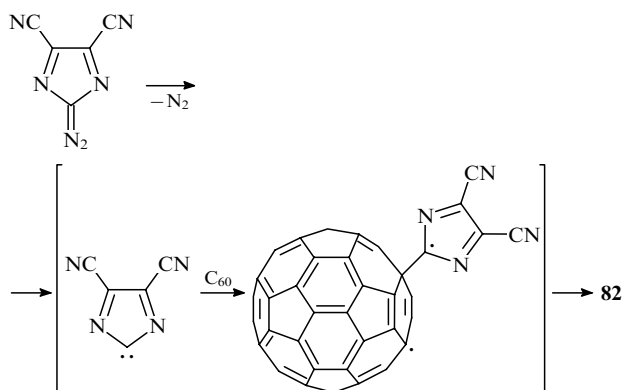
При взаимодействии C_{60} с 2-диазо-4,5-дицианоимидазолом наблюдалось образование наряду со спиромомо- (**80**) и спирометанофуллеренами (**81**) и ациклического соединения **82**.⁹¹



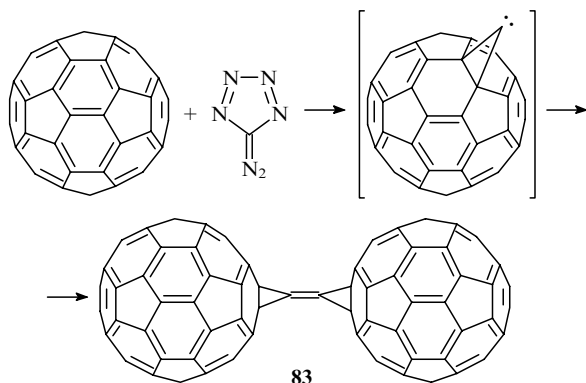
Предполагается, что аддукт **82** образуется в результате 1,4-присоединения к C_{60} ионного или радикального интермедиата, генерируемого при термоллизе исходного 2-диазо-4,5-дицианоимидазола:



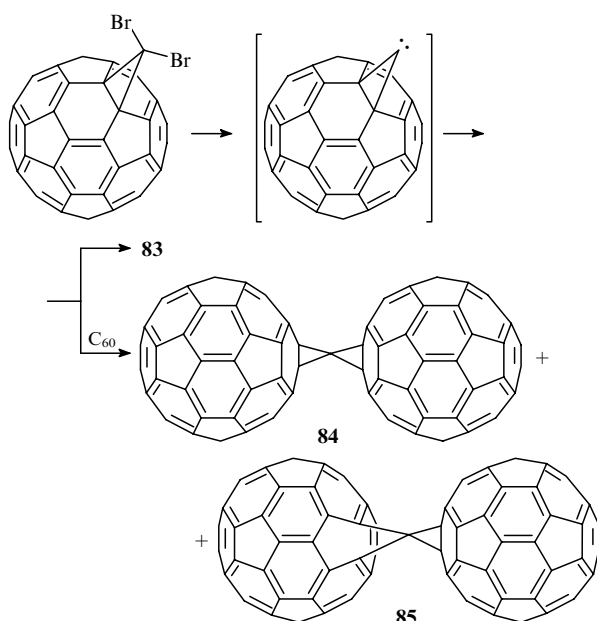
Авторы обзора⁹ полагают, что реакция протекает как 1,4-радикальное присоединение.



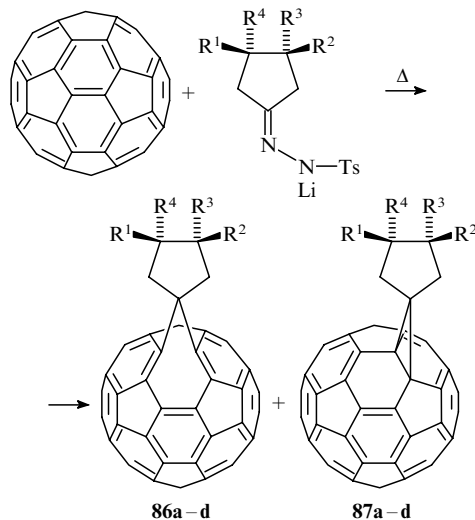
Изучена⁹² реакция фуллерена C_{60} с диазотетразолом. При этом впервые удалось синтезировать бисфуллерен **83** с бисциклопропилэтиленовым мостиком.



Это же соединение было получено реакцией Бингеля в смеси с симметричным фуллереновым димером **84** и изомерным ему соединением **85**, содержащим фуллереновый и фуллероидный фрагменты.^{93–95} Димер фуллерена **84** был также обнаружен в масс-спектре раствора C_{60} и $C_{61}H_2$, полученного реакцией Симмонса–Смита.⁹³

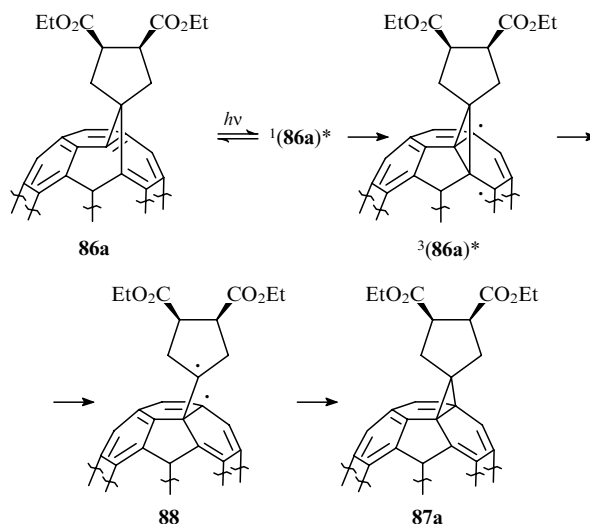


Взаимодействие C_{60} с диазотетразолами, генерируемыми *in situ* термоллизом соответствующих литиевых солей тозилгидразонов, приводит к смеси [5,6]-открытых и [6,6]-закрытых спироизомеров. В качестве исходных соединений были выбраны тозилгидразоны циклобутанона, цикlopентанона и циклогексанона;⁹⁶ в случае цикlopентанона были получены аддукты **86a–d** и **87a–d**.

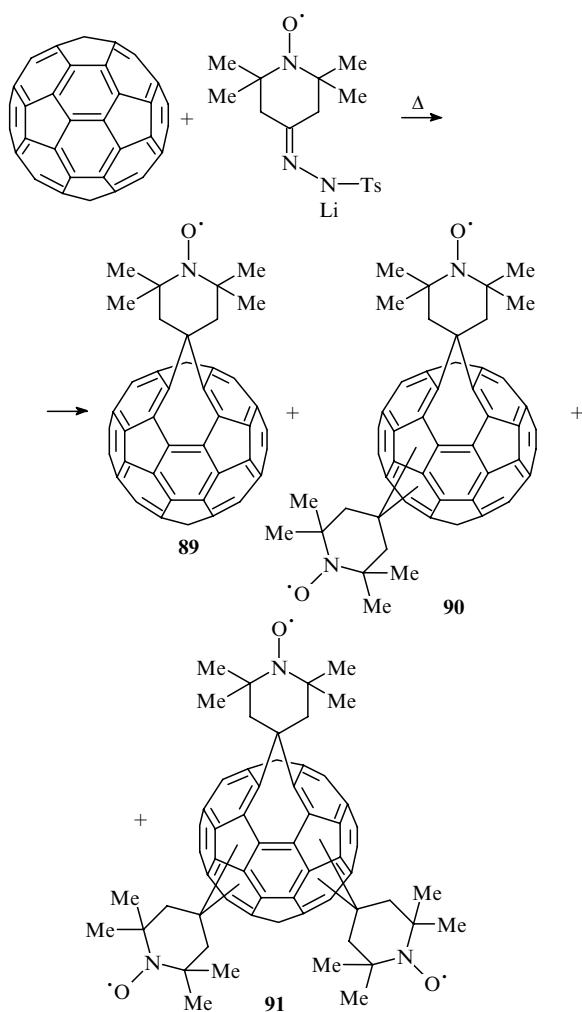


$R^1 = R^2 = CO_2Et$, $R^3 = R^4 = H$ (a); $R^1 = R^3 = CO_2Et$, $R^2 = R^4 = H$ (b); $R^1 = R^3 = CO_2Me$, $R^2 = R^4 = H$ (c); $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$ (d).

В дальнейшем было установлено,³⁷ что при уменьшении времени реакции удается получить исключительно [5,6]-открытые аддукты, однако это распространялось только на соединения, содержащие насыщенные циклы. При использовании тозилгидразонов, содержащих двойную связь в карбоцикле, открытые циклоаддукты выделить не удалось. В ходе изучения термической изомеризации [5,6]-открытых аддуктов в метанофуллерены обнаружено ингибирующее влияние кислорода и отсутствия света на эту реакцию, что указывает на триплетный механизм, в котором скорость изомеризации при данной температуре зависит только от интенсивности облучения. Согласно предложенному механизму, при переходе от триплетного соединения $^3(86)^*$ к бирадикалу **88** необходима термическая активация (звездочкой отмечены возбужденные молекулы).

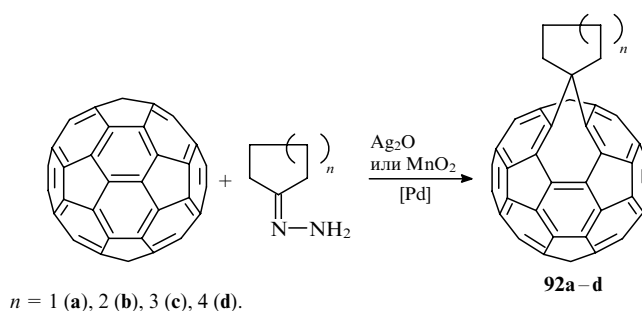


Аналогичный подход использован при синтезе производных C_{60} с радикалом TEMPO (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксидом) (**89–91**). Реакция проходила неселективно, наблюдалось образование моно-, бис- и трисаддуктов.⁹⁷

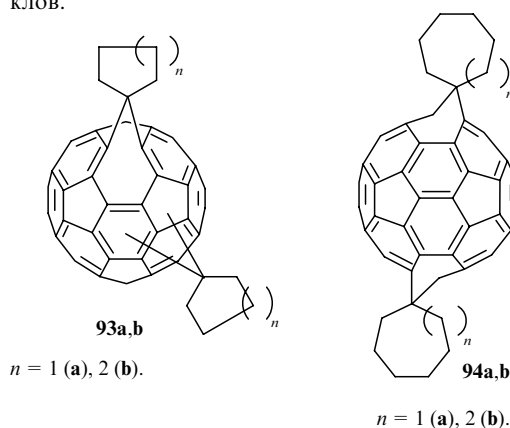


Наряду с термической и фотохимической инициацией циклоприсоединения диазосоединений к C_{60} можно использовать микроволновое облучение. Так, показано, что если термическую реакцию фуллерена с диазоантроном необходимо проводить в течение 10–12 ч, то при микроволновом облучении соответствующий спирометанофуллерен **67** образуется уже через 1 ч.⁹⁸

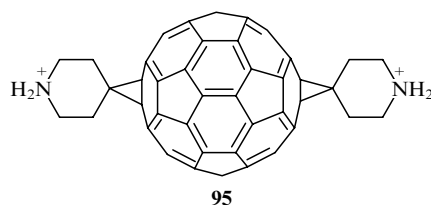
С целью разработки эффективного метода синтеза спироаддуктов фуллерена с высокими выходами, а также установления влияния размера цикла на выход и селективность реакции авторы работы⁹⁹ осуществили циклоприсоединение циклических диазосоединений, генерируемых *in situ* из гидразонов циклических кетонов различного строения, к C_{60} в присутствии Pd-содержащего комплексного катализатора. Показано, что взаимодействие фуллерена с соответствующими гидразонами проходит в течение 30 мин с образованием [5,6]-открытых изомеров **92a–d** с высокими выходами и селективностью. Установлено, что с увеличением цикла в исходном гидразоне выходы целевых циклоаддуктов несколько снижаются.



Увеличение времени реакции или концентрации исходного гидразона в реакционной смеси приводит к полной конверсии фуллерена C_{60} и образованию соответствующих бис- (**93, 94**) и трисаддуктов. Как отмечают авторы работы⁹⁹, спектры ЯМР ^{13}C соединений **94a,b** указывают, что молекулы бисаддуктов имеют высокую симметрию, т.е. в этом случае присоединенные фрагменты находятся на разных полюсах бисгомофуллеренов (подобно *транс*-1-бис(метано)фуллеренам). Для гидразонов с меньшими циклами реакция протекает менее селективно (аддукты **93a,b**). В настоящее время авторы изучают реакции циклоприсоединения диазосоединений к природным соединениям и макроциклам.



Расчетным путем показано, что соединение **95** с *транс*-1-расположением присоединенных фрагментов может являться ингибитором HIV-1-протеазы.¹⁰⁰

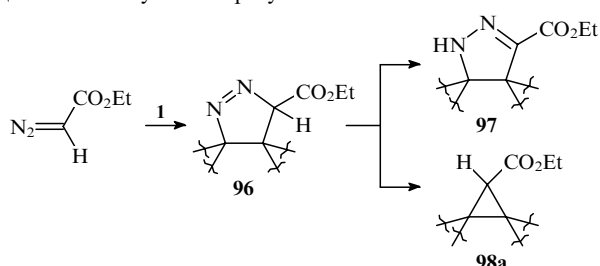


Спирометанофуллерены получены также фотохимической реакцией эндофуллеренов ($La_2@C_{72}$,¹⁰¹ $La_2@C_{78}$,¹⁰² и $M_2@C_{80}$ ($M = La, Ce$)¹⁰³) с адамантандиазиринем. Синтезированные спирометаноэндофуллерены изучены с помощью масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР, оптической и ИК-спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа. Аддукту, полученному из $La_2@C_{80}$, приписана структура [6,6]-открытого спирометаноэндофуллерена.¹⁰³

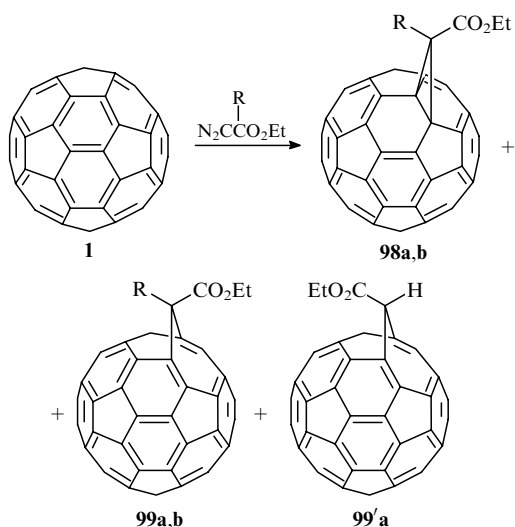
V. Фуллерены в реакциях с диазокарбонильными соединениями

Интерес к реакциям циклоприсоединения диазопроизводных аминокислот к фуллерену C_{60} обусловлен возможностью синтеза водорастворимых карбоксилсодержащих производных фуллерена, которые впоследствии могут быть, например, ковалентно присоединены через амидную связь к олигопептидам, обладающим потенциальной биологической активностью.

Простейшим примером данной реакции является взаимодействие фуллерена C_{60} с диазоуксусным эфиром. В реакции фуллерена C_{60} с этилдиазоацетатом был получен фуллеропиразолин **96**, который превращался в изомерный фуллеропиразолин **97** и [2+1]-циклоаддукт фуллерена **98**.⁴² Однако спектральное подтверждение структуры указанных соединений не приведено, что заставляет сомневаться в надежности полученных результатов.



Препаративным синтезом метанофуллеренкарбоновых кислот занималась группа под руководством Дидериха,¹⁰⁴ в качестве модельной реакции было использовано взаимо-



R = H (a), CO₂Et (b).

действие фуллерена C_{60} с диазоуксусным эфиром. Показано, что в выбранных условиях (110°C, 7 ч) образуется смесь соответствующих [6,6]-закрытого **98a** и стереоизомерных [5,6]-открытых соединений **99a** и **99'**.

Хотя в ходе реакции соответствующий фуллеропиразолин не был зафиксирован, авторы предположили, что реакция фуллерена с диазоуксусным эфиром проходит через 1,3-диполярное циклоприсоединение диазоуксусного эфира. В 2004 г. появилось сообщение¹⁰⁵ о синтезе устойчивого фуллеропиразолина **97** при комнатной температуре. Однако данный циклоаддукт превращался в целевые аддукты **98a**, **99a**, **99'a** только при кипячении в *o*-дихлорбензоле, что наводило на мысль, что они образуются при экструзии азота из изомерного неустойчивого фуллеропиразолина **96**. Подобные результаты наблюдались и при проведении реакции в высокоскоростной вибрационной мельнице (схема 12).¹⁰⁵

Взаимодействие фуллерена с диазоуксусным эфиром в присутствии стехиометрических количеств $Rh_2(OAc)_4$ позволяет селективно получать не только соединение **98a** с таким же выходом, но и продукт присоединения диазомалонатов эфира **98b**, труднодоступный в условиях обычной термической реакции (табл. 4). Изучена зависимость селективности реакции от природы растворителя.¹⁰⁶

Таблица 4. Условия реакции фуллерена C_{60} с диазоуксусным эфиром и диазомалонатом ($N_2C(R)CO_2Et$).¹⁰⁶

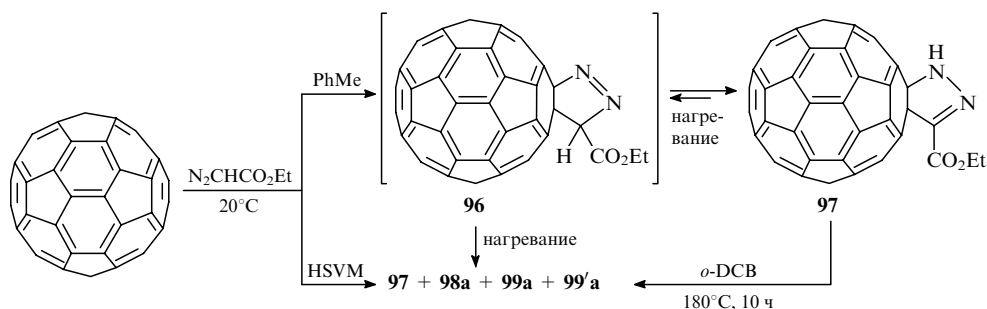
Условия	R	Растворитель	T, °C	Время, ч	Суммарный выход, %	Соотношение продуктов 98 : 99 (: 99'a)
Нагревание	H	PhMe	110	7	35	1:4 (:2)
$Rh_2(OAc)_4$	H	PhMe	20	20	21	14:1 (:1)
$Rh_2(OAc)_4$	H	1-MeC ₁₀ H ₇	20	8	42	52:1 (:0)
Нагревание	CO ₂ Et	PhMe	110	20	10	—
$Rh_2(OAc)_4$	CO ₂ Et	1-MeC ₁₀ H ₇	80	32	33	9:1

Примечание. $Rh_2(OAc)_4$ в стехиометрическом количестве.

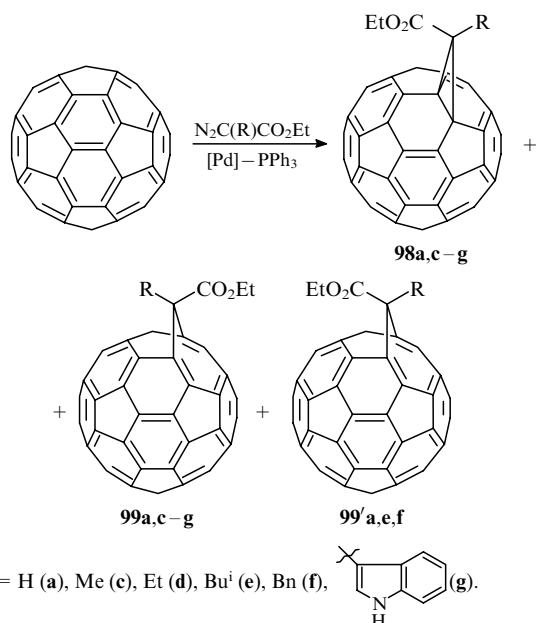
Вероятно, механизм циклопропанирования фуллерена в присутствии $Rh_2(OAc)_4$ должен быть подобен механизму циклопропанирования алкенов диазосоединениями, включающему формирование металлкарбеноидного комплекса в качестве реакционноспособного интермедиата.¹⁰⁶

Более эффективным катализатором циклоприсоединения диазоуксусного эфира¹⁰⁷ и α -замещенных этилдиазоацета-

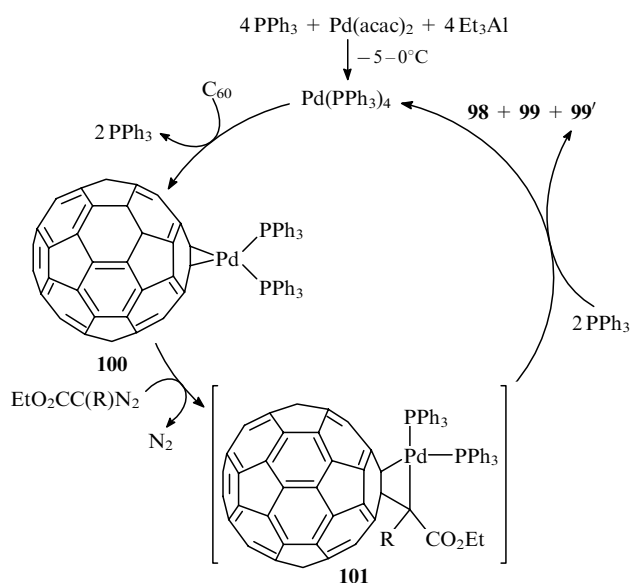
Схема 12



тов¹⁰⁸ к C_{60} является трехкомпонентная система $Pd(acac)_2 - PPh_3 - Et_3Al$, которая использовалась в количестве 20 мол.%. С ее участием были получены аддукты **98a,c–g**, **99a,c–g**, **99'a,e,f**. Показано, что алкил- и гетарилзамещенные этил-2-диазоацетаты легко вступают в реакцию с фуллереном C_{60} под действием этой каталитической системы, образуя в зависимости от соотношения компонентов катализатора, природы растворителя и условий реакций [6,6]-закрытые или [5,6]-открытые изомеры с достаточно высокими выходами. Одновременно установлено, что с увеличением размера α -алкильного заместителя в молекуле исходного диазоацетата реакционная способность последних уменьшается, но растет выход метанофуллеренов.



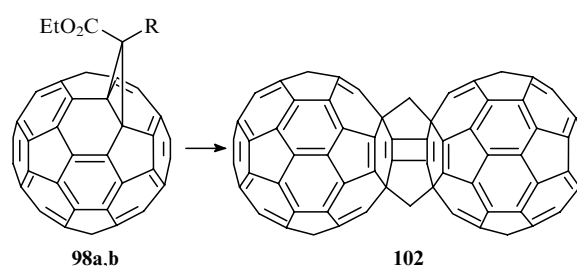
Сделано предположение,¹⁰⁷ что роль палладиевого катализатора заключается в активации связи C—C в молекуле фуллерена путем окислительного присоединения с образованием палладийциклопропанового комплекса **100**. Далее диазоуксусный эфир реагирует с комплексом **100** по поляризованной связи Pd—C с одновременным элиминированием молекулы N_2 и образованием фуллеропалладицикло-



бутана **101**, который в условиях реакции превращается в целевые циклоаддукты **98**, **99**, **99'** с регенерацией $Pd(PPh_3)_4$.

В условиях твердофазной реакции (ВСВМ) фуллерен с этил-2-диазопропионатом дают смесь соответствующих [6,6]-закрытого **98c** и [5,6]-открытых соединений **99c** и **99'c**.¹⁰⁹ Суммарный выход и соотношение продуктов зависят от условий и продолжительности реакции. Отметим, что в отличие от каталитической реакции, рассмотренной выше, в смеси продуктов появляется стереоизомер с расположением метильной группы над плоскостью шестичленного цикла молекулы фуллерена. В ходе данной реакции не было обнаружено образования фуллеропиразолина, как это сообщалось ранее¹⁰⁶ для подобной реакции C_{60} с диазоуксусным эфиром.

Нагреванием метанофуллеренов **98a,b** при высоком давлении получены новые димеры фуллерена **102**, охарактеризованные с помощью спектроскопии ЯМР 1H и ^{13}C , а также ИК- и УФ-спектроскопии.¹¹⁰

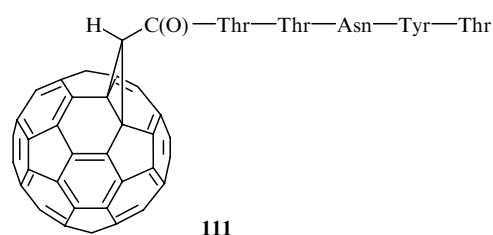


В то же время, согласно результатам исследований^{79,111}, нагревание этих же метанофуллеренов при атмосферном давлении способствует образованию бисфуллеренов **83** и **84**, ранее описанных в работах^{77–80} (см. раздел V).

Показано, что *трет*-бутиловый эфир метанофуллеренкарбоновой кислоты (**103**) можно превратить в соответствующий хлорангидрид **104**; из последнего получены различные сложные эфиры **98a**, **105**,^{112,113} амиды **106**,¹¹³ азиометанофуллерен **107**,¹¹⁴ а также аминометанофуллерен **108** (схема 13).

Из этилового эфира метанофуллеренкарбоновой кислоты (**98a**) синтезирована гибридная молекула **109**, включающая фрагменты фуллерена, оксиэтилированного пирокатехина и трифенилпорфирина (схема 14).¹¹⁵ Обнаружено, что при облучении соединения **109** в насыщенном воздухе C_6D_6 с высоким квантовым выходом генерируется синглетный кислород.

С использованием метанофуллеренкарбоновой кислоты **110** синтезировано производное **111** с ковалентно связанным фрагментом 4–8 пептида Т, которое слабо ингибирует HIV-1-протеазу.¹¹⁶



Известно, что чем более удалена аминогруппа от карбоксильной группы в аминокислоте, тем сложнее получить соответствующее диазосоединение ввиду его низкой стабильности. В связи с этим авторами работы¹¹⁷ предложен

Схема 13

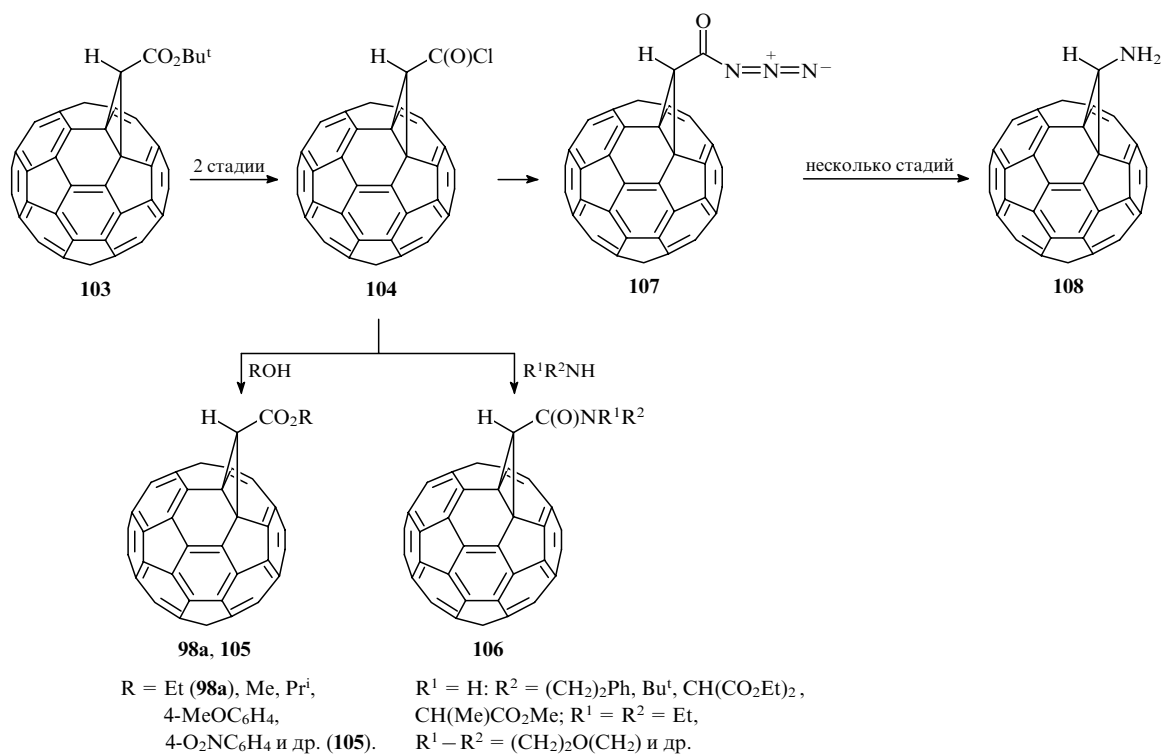


Схема 14

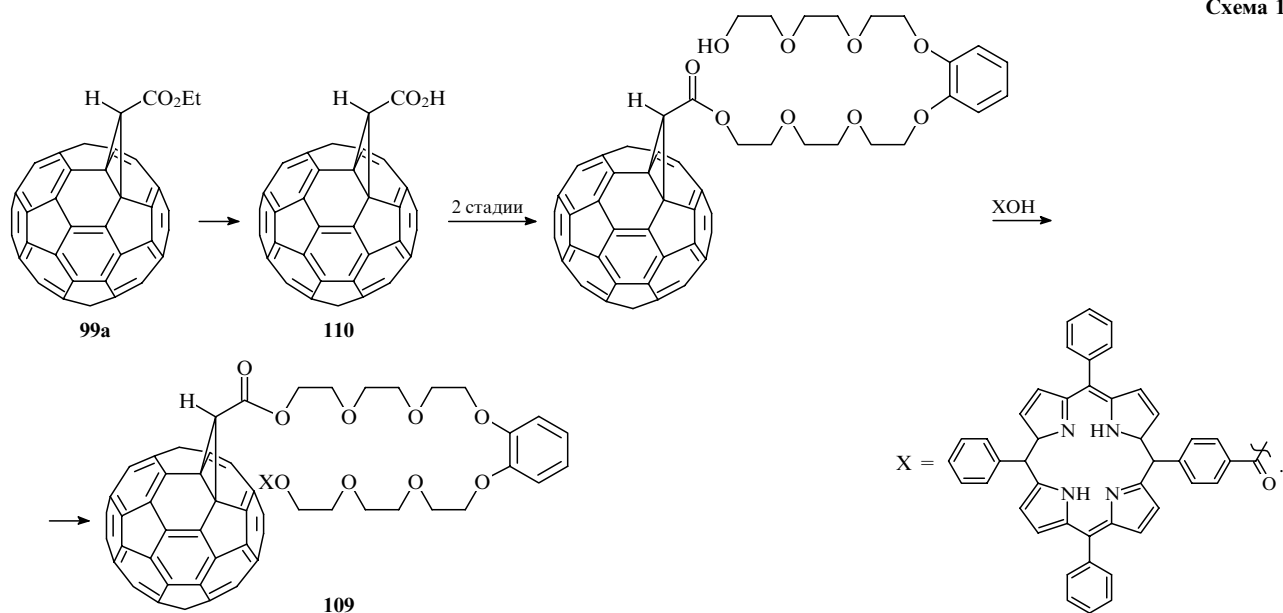
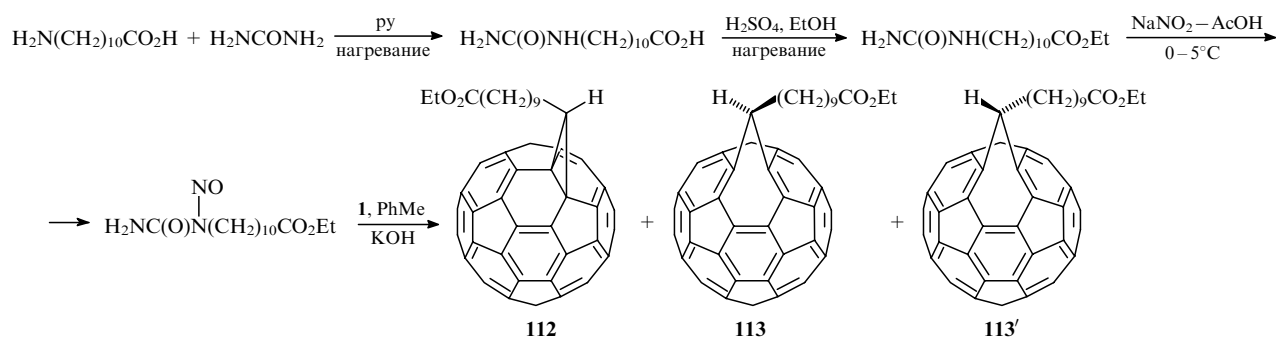
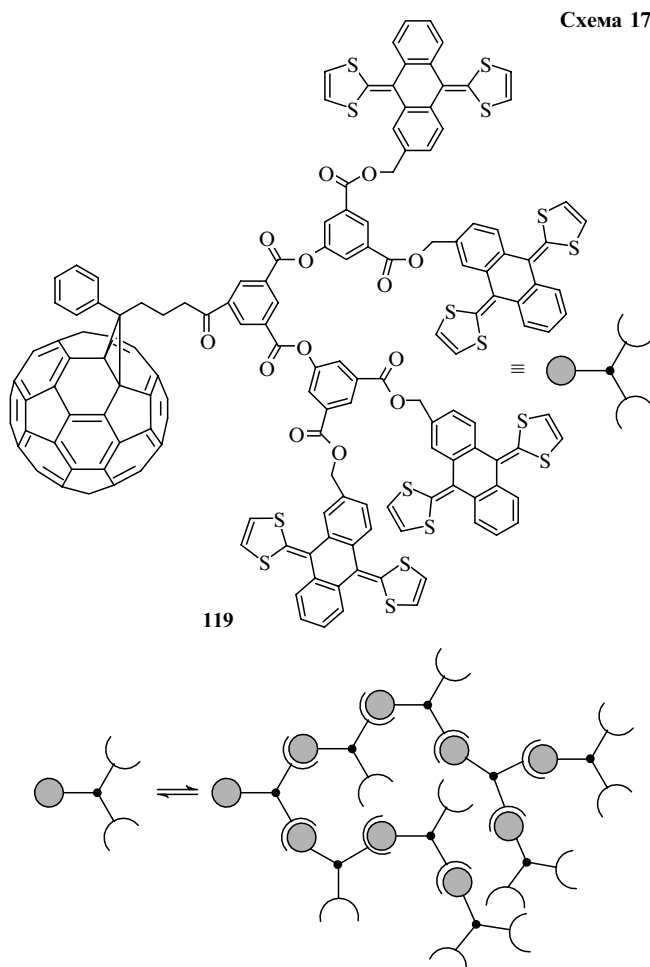
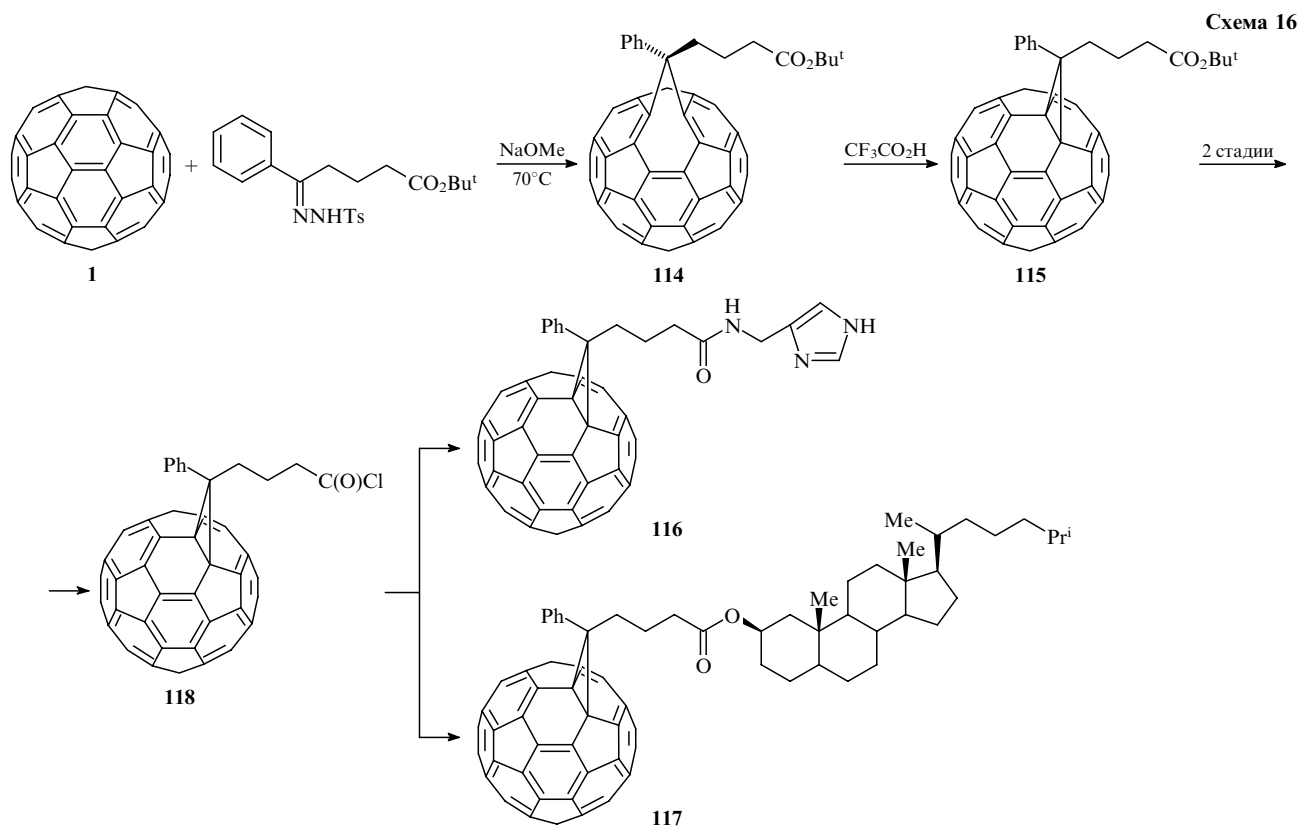


Схема 15



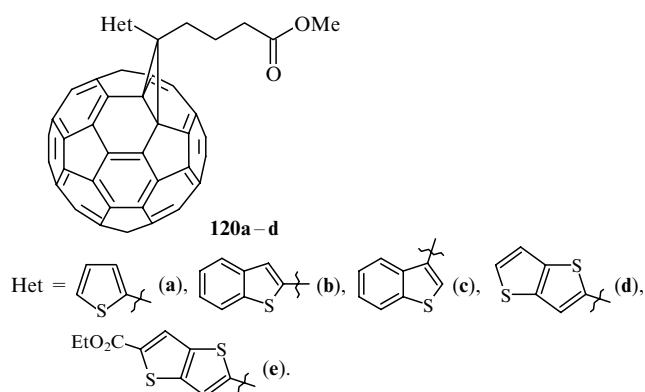


метод синтеза метанофуллеренов *in situ* из соответствующих нитрозосоединений. Установлено, что среди изомеров **112**, **113**, **113'** термодинамически более стабильным является [5,6]-открытый изомер **113**. Эти соединения представляют практический интерес для получения пленок Лэнгмюра–Блоджетт (схема 15).

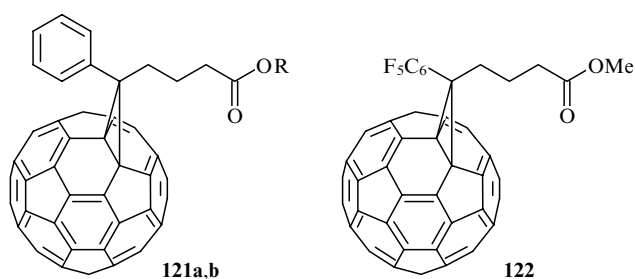
Достаточно стабильные диазосоединения подобного рода характеризуются наличием фенильного заместителя, что позволило авторам работ^{73, 74} получить гомофуллерен **114**, изомеризация которого привела количественно к [6,6]-закрытому изомеру **115** (схема 16). Метанофуллерен **115**, в свою очередь, далее может быть превращен в производные **116** и **117**, содержащие гистаминовый и холестерановый фрагменты соответственно, через хлорангидрид **118**.⁷³ Соединение **116** тестировалось на противовирусную активность.

По аналогичной схеме может быть получено соединение **119** — электроактивный динамически полидисперсный супрамолекулярный дендример (схема 17).¹¹⁸

Сообщалось,¹¹⁹ что синтезированный ранее³⁸ метиловый эфир **17** ([60]PCBM) в сочетании с региорегулярным поли-(3-гексилтиофеном) является эффективным и многообещающим материалом для производства фотопреобразователей солнечной энергии.⁸⁶ Много усилий было потрачено на повышение эффективности этих устройств, которая, как было установлено,^{120–122} зависит от морфологии активного слоя. Так, с целью улучшения характеристик подобных устройств были синтезированы серосодержащие аналоги [60]PCBM **120a–e**, из которых только соединения **120e** превосходило [60]PCBM по требуемым параметрам.^{123, 124}

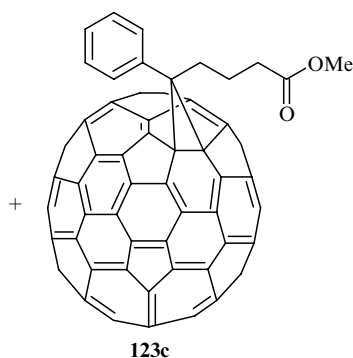
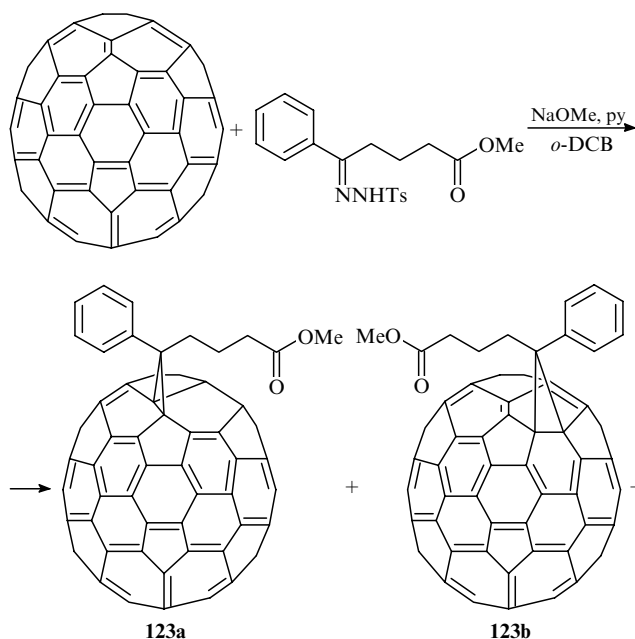


Аналогично осуществлен синтез фторсодержащих производных [60]PCBM **121a,b**, **122**, перспективных в качестве органических транзисторов.¹²⁵



R = CH(CF₃)₂ (a), CH₂CF₃ (b).

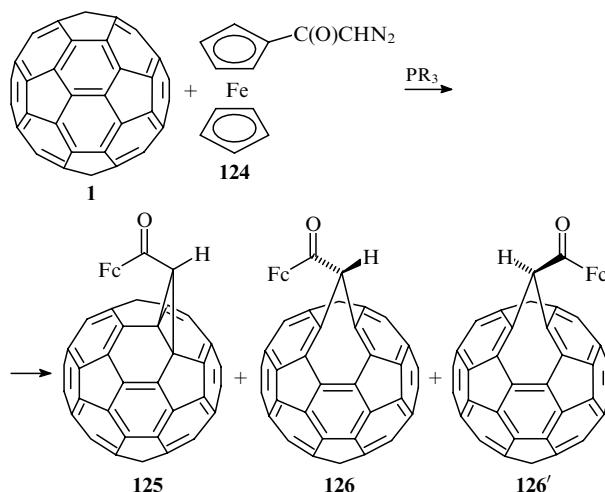
С целью практического использования функционально замещенных фуллеренов в создании эффективных материалов для фотовольтаических элементов по методике, описанной в работе⁷³, синтезированы производные фуллеренов C₇₀ (см.¹²⁶) и C₈₄ (см.¹²⁷) — [70]PCBM и [84]PCBM. В обоих случаях была получена смесь трех изомерных [6,6]-метанофуллеренов, например для C₇₀ аддукты **123a–c**. Электрохимический анализ показал, что [84]PCBM является лучшим акцептором электронов, чем соединения [60]PCBM и [70]PCBM.¹²⁷



Наиболее полные сведения о возможности применения метанофуллеренов в качестве фотопреобразователей солнечной энергии представлены в работе¹²⁸.

Аналоги [60]PCBM (**17**) были синтезированы и для эндофуллеренов M₃N@C₈₀ (M = Sc, Y), при этом в обоих случаях получались [6,6]-открытые структуры.¹²⁹

Термическое взаимодействие фуллерена C₆₀ с диазоацетилферроценом **124** в присутствии трифенилфосфина или трициклогексилфосфина (PR₃) приводит в зависимости от соотношения исходных реагентов к смеси метанофуллерена **125** и стереоизомерных гомофуллеренов **126**, **126'** (табл. 5).¹³⁰ В случае применения катализатора Rh₂(OAc)₄ в стехиометрических количествах наблюдается образование исключительно [6,6]-закрытой структуры **125**.



R = Ph или cyclo-C₆H₁₃.

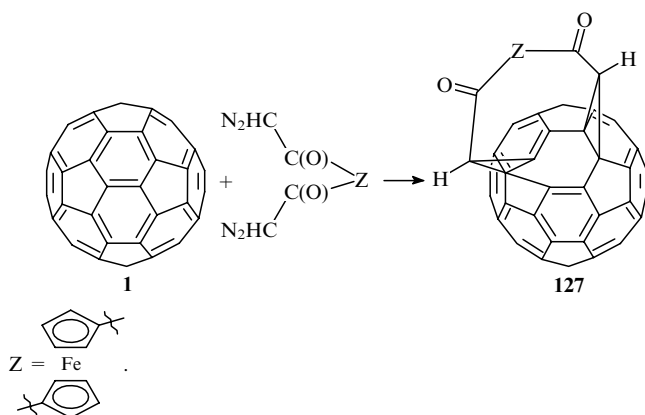
В дальнейшем те же авторы осуществили¹³¹ синтез металлоценсодержащего фуллерена **127**, перспективного

Таблица 5. Зависимость выхода соединений **125**, **126**, **126'** от соотношения исходных реагентов.

Соотношение 1 : 124 : PR ₃	Содержание изомеров в смеси, %		
	125	126	126'
1 : 3 : 0	85	15	0
2 : 1 : 0	60	37	3
1 : 1 : 1	14	79	7
1 : 1 : 0 ^a	100	0	0

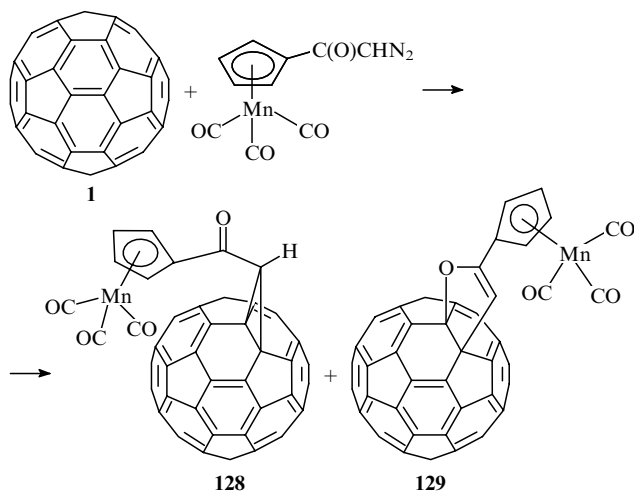
^a В присутствии Rh₂(OAc)₄.

для построения «молекулярной проволоки», путем взаимодействия C_{60} с 1,1'-бис(диазоацетил)ферроценом.

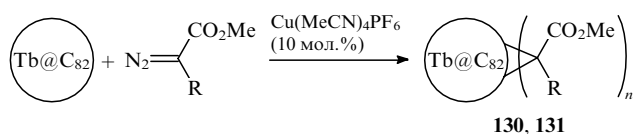


На основании спектральных характеристик установлено, что к одному фуллереновому ядру присоединены оба карбеноидных фрагмента молекулы диазоферроцена по связям [6,6] и [5,6], что приводит к беспрецедентной для химии фуллеренов *анса*-структуре, практически лишенной конформационной подвижности.^{130, 131}

Взаимодействие фуллерена C_{60} с диазоацетилцимантроном в условиях термического разложения диазосоединения приводит к метанофуллерену **128** и дигидрофуранофуллереновому производному **129** в соотношении 1:1 с общим выходом 17%. Разложение исходного диазосоединения под действием стехиометрического количества $Rh_2(OAc)_4$ в присутствии C_{60} при комнатной температуре, как и следовало ожидать, дает исключительно [6,6]-закрытый изомер **128**.^{130, 132, 133}

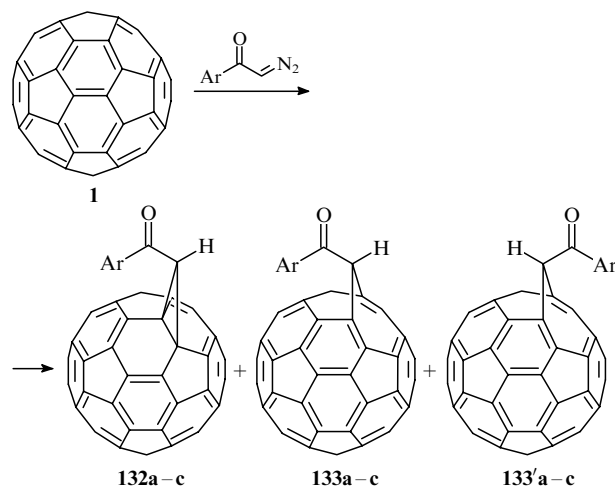


Использование комплексного медного катализатора $Cu(MeCN)_4PF_6$ позволило провести реакцию эндометаллофуллерена $Tb@C_{82}$ с арил- и гетарилдиазоацетатами, в результате которой получалась смесь соединений **130** и **131**, содержащих от 1 до 6 присоединенных фрагментов. Подобные структуры интересны как основа для новых перспективных материалов.¹³⁴



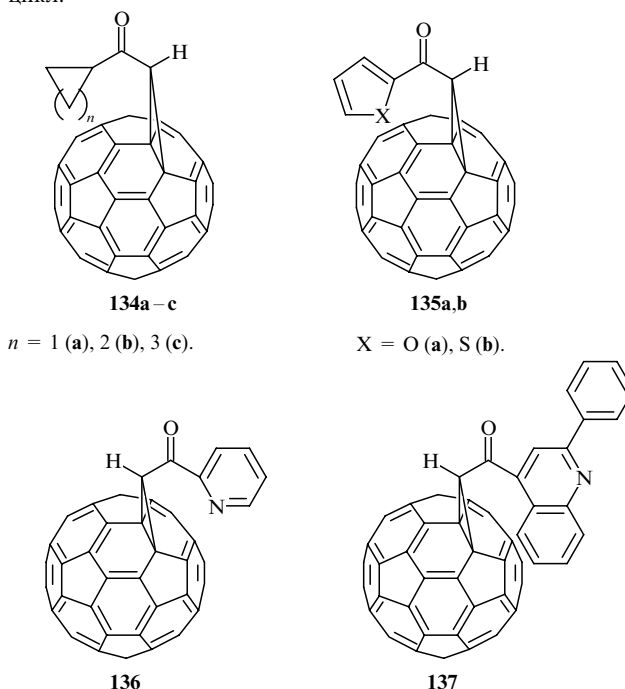
$R = Ph$ (**130**), нафтил (**131**); $n = 1-6$.

В случае реакции C_{60} с диазокетонами, как и с диазоацетатами, образуется смесь [6,6]-закрытого **132** и стереоизомерных [5,6]-открытых **133** и **133'** соединений, выходы которых не превышают 30% в расчете на вступивший в реакцию фуллерен. Подобные результаты удается получить за более короткий промежуток времени (1 ч) при проведении реакции в твердофазных условиях (BCBM), при этом суммарные выходы не превышают 45%.¹³⁵



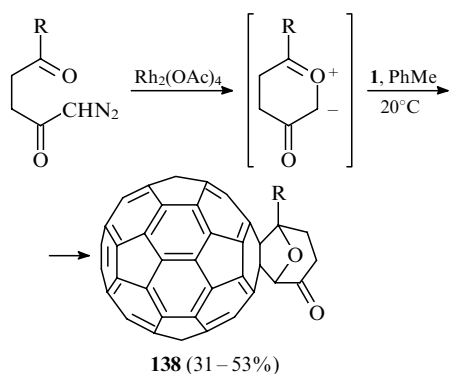
$Ar = 4-MeOC_6H_4$ (a), Ph (b), $4-BrC_6H_4$ (c).

Следует заметить, что использование в этой реакции комплексного катализатора $Pd(acac)_2-2PPh_3-4Et_3Al$ приводит к образованию с высокой селективностью исключительно метанофуллеренов **134-137** с выходами 40–60%. Выбранные диазосоединения содержали карбо- или гетероцикл.¹³⁶

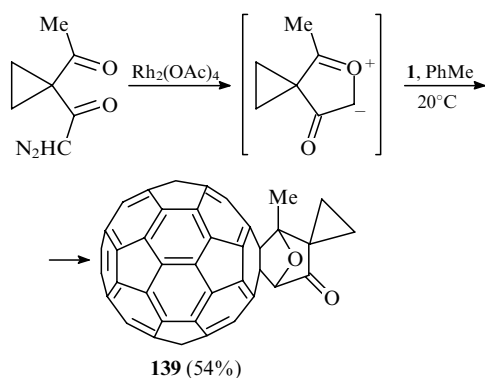


Однако при взаимодействии C_{60} с диазодикетонами в присутствии $Rh_2(OAc)_4$ вместо ожидаемых метанофуллеренов образовывались продукты межмолекулярной циклизации **138** и **139**.¹³⁷ Авторами установлено, что при добавлении еще одной метиленовой группы между двумя кетогруппами

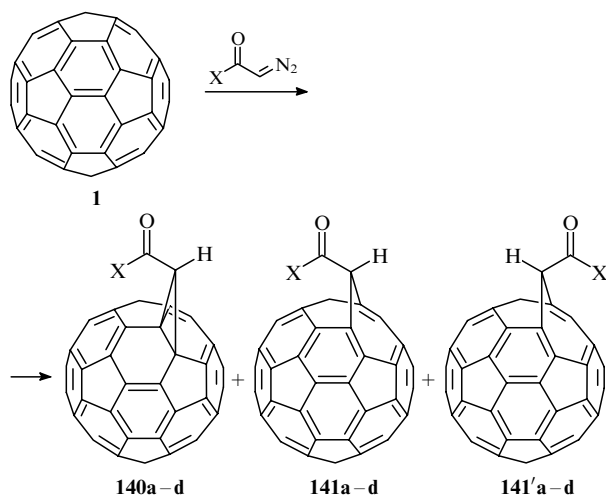
исходного диазодикетона последний не вступает в реакцию с фуллереном.



R = 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-ClC₆H₄, Me, Fc, 2-тиенил.



Подобные результаты получены и при использовании диазоамидов в качестве исходных диазосоединений. Так, реакция C₆₀ с простыми диазоамидами в кипящем толуоле приводит к соответствующим метанофуллеренам **140** и стереоизомерным гомотуллеренам **141** и **141'**.¹³⁸



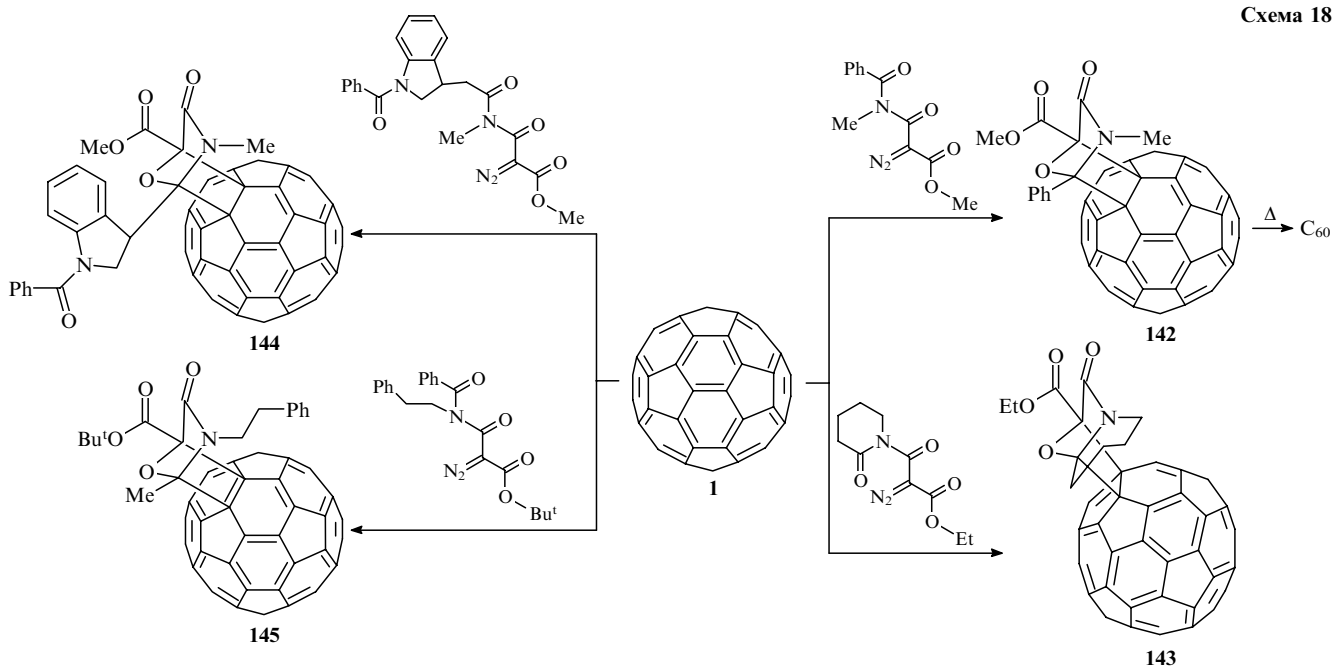
X = ---N---O (a), NHBn (b), NHCH(Bn)CO₂Bn (c),

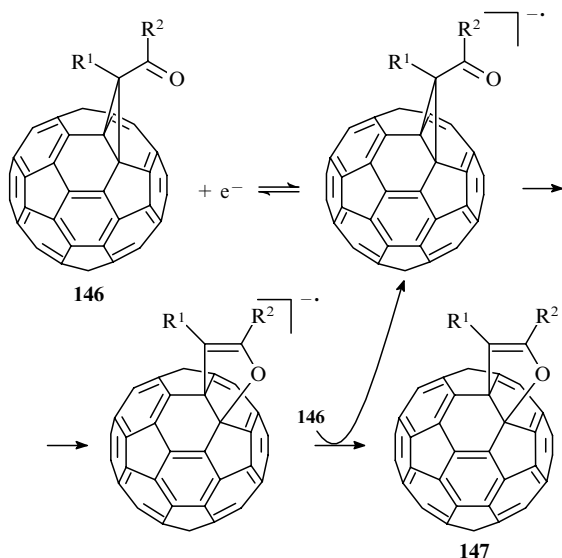
L-NH(CH₂)₄CH(NH₂)CO₂Et (d).

В реакции фуллерена C₆₀ с более сложными диазоамидами, содержащими несколько карбонильных групп, в присутствии Rh₂(pfb)₄ (pfb — перфторбутират) в качестве катализатора образуются продукты межмолекулярной циклизации **142–145**. Установлено, что соединение **142** в условиях термической обработки разлагается до исходного C₆₀ (схема 18).¹³⁹

Авторами работ^{140–142} показано, что метанофуллерены **146**, содержащие в циклопропановом кольце фосфонатную или фенильную группу, а также электроноакцепторную кетогруппу, в условиях электрохимического восстановления превращаются в соответствующие дигидрофуллерофураны **147**. Процесс электрохимического восстановления изучали методами циклической вольтамперометрии и ЭПР в сочетании с электролизом *in situ*.

Схема 18





R¹ = P(O)(OEt)₂; R² = Me, CH(OEt)₂; R¹ = P(O)(OPrⁱ)₂, R² = Me;
R¹ = Ph; R² = C(O)Bu^t, CO₂Me.

В выбранных условиях образование пятичленного цикла стимулируется наличием у *экзо*-атома углерода функциональных групп с ярко выраженными электроноакцепторными свойствами, способных к эффективной делокализации отрицательного заряда, что, видимо, и обуславливает расщепление связи C—C *экзо*-атома углерода с фуллереновой сферой уже на стадии анион-радикала. Наличие кетогруппы непосредственно у *экзо*-атома углерода не только стабилизирует продукты раскрытия трехчленного цикла в анионных интермедиатах метанофуллеренов, но и обеспечивает возможность их циклизации с образованием соответствующих дигидрофуллеренов.

* * *

Из приведенных литературных данных следует, что одним из первых синтетических превращений в химии фуллеренов с момента получения последних в макроколичествах следует считать циклоприсоединение диазосоединений к углеродным кластерам с образованием гомо- и метанофуллеренов. В настоящее время описано несколько способов проведения данной реакции в различных условиях — это генерирование диазосоединений *in situ* из соответствующих нитрозосоединений, незамещенных гидразонов и тозилгидразонов, которые вовлекаются в реакцию с фуллеренами в термических, фотохимических, каталитических условиях, а также в условиях твердофазной реакции и микроволнового облучения. С использованием указанных выше способов удается селективно получать как [6,6]-закрытые, так и [5,6]-открытые изомеры.

Большая часть опубликованных результатов в данной области касается термических реакций диазосоединений с углеродными кластерами, и лишь в отдельных случаях имеются примеры применения в стехиометрических или каталитических количествах комплексов или солей металлов для осуществления этих превращений.

Совершенно очевидно, что внедрение методов металлокомплексного катализа в химию углеродных кластеров, в частности в реакции диазосоединений с фуллеренами, позволяет разрабатывать высокоселективные и эффективные методы синтеза гомо- и метанофуллеренов заданной струк-

туры, что открывает широкие возможности применения этих уникальных по своей структуре и свойствам соединений в различных областях науки и техники.

Литература

1. C.Bingel. *Chem. Ber.*, **126**, 1957 (1993)
2. T.Suzuki, Q.Li, K.C.Khemani, F.Wudl. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7301 (1992)
3. F.Diederich, L.Isaacs, D.Philp. *Chem. Soc. Rev.*, **23**, 243 (1994)
4. F.Diederich, C.Thilgen. *Science*, **271**, 317 (1996)
5. М.А.Юровская, А.А.Овчаренко. *Химия гетероцикл. соединений*, 291 (1998)
6. М.А.Юровская, И.В.Трушков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 343 (2002)
7. A.Hirsch. *Synthesis*, 895 (1995)
8. C.Thilgen, F.Diederich. *Chem. Rev.*, **106**, 5049 (2006)
9. М.В.Рейнов, М.А.Юровская. *Успехи химии*, **76**, 768 (2007)
10. П.А.Трошин, Р.Н.Любовская. *Успехи химии*, **77**, 323 (2008)
11. Л.Н.Сидоров, М.А.Юровская, А.Я.Борщевский, И.В.Трушков, И.Н.Июффе. *Фуллерены*. Экзамен, Москва, 2005
12. F.Diederich, L.Isaacs, D.Philp. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 391 (1994)
13. A.Curioni, P.Giannozzi, J.Hutter, W.Andreoni. *J. Phys. Chem.*, **99**, 4008 (1995)
14. A.B.Smith III, R.M.Strongin, L.Brard, G.T.Furst, W.J.Romanov. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5829 (1993)
15. A.B.Smith III, R.M.Strongin, L.Brard, G.T.Furst, W.J.Romanov, K.G.Owens, R.J.Goldschmidt, R.C.King. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5492 (1995)
16. А.Р.Туктаров, В.В.Королев, Л.М.Халилов, А.Г.Ибрагимов, У.М.Джемилев. *Журн. орг. химии*, **45**, 1608 (2009)
17. A.B.Smith III, H.Tokuyama, R.M.Strongin, G.T.Furst, W.J.Romanov, B.T.Chait, U.A.Mirza, I.Haller. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9359 (1995)
18. Э.Г.Раков. *Нанотрубки и фуллерены*. Университетская книга; Логос, Москва, 2006
19. C.Thilgen, A.Herrmann, F.Diederich. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **36**, 2269 (1997)
20. C.Thilgen, F.Diederich. *Top. Curr. Chem.*, **199**, 135 (1999)
21. И.А.Нуретдинов, В.П.Губская, Н.И.Шишкина, Г.М.Фазлеева, Л.Ш.Бережная, И.П.Карасева, Ф.Г.Сибгатулина, В.В.Зверев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 317 (2002)
22. D.R.McKenzie, C.A.Davis, D.J.H.Cockayne, D.A.Muller, A.M.Vassallo. *Nature (London)*, **355**, 622 (1992)
23. G.E.Scuseria. *Chem. Phys. Lett.*, **180**, 451 (1991)
24. D.Sh.Sabirov, S.L.Khursan, R.G.Bulgakov. *J. Mol. Graph. Model.*, **27**, 124 (2008)
25. G.Roth, P.Adelmann. *J. Phys. I (Paris)*, **2**, 1541 (1992)
26. D.Heymann, S.M.Bachilo, R.B.Weisman. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6317 (2002)
27. A.B.Smith III, R.M.Strongin, L.Brard, W.J.Romanow, M.Saunders, H.A.Jimenez-Vasquez, R.J.Cross. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10831 (1994)
28. Д.Ш.Сабиров, С.Л.Хурсан, Р.Г.Булгаков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2469 (2008)
29. Д.Ш.Сабиров, Р.Г.Булгаков, С.Л.Хурсан, У.М.Джемилев. *Докл. АН*, **425**, 196 (2009)
30. X.Wen, X.Ren, S.Wu. *Acta Chim. Slov.*, **55**, 419 (2008)
31. M.J.Frisch, G.W.Trucks, H.B.Schlegel, G.E.Scuseria, M.A.Robb, J.R.Cheeseman, J.A.Montgomery Jr., T.Vreven, K.N.Kudin, J.C.Burant, J.M.Millam, S.S.Iyengar, J.Tomasi, V.Barone, B.Mennucci, M.Cossi, G.Scalmani, N.Regga, G.A.Petersson, H.Nakatsuji, M.Hada, M.Ehara, K.Toyota, R.Fukuda, J.Hasegawa, M.Ishida, T.Nakajima, Y.Honda, O.Kitao, H.Nakai, M.Klene, X.Li, J.E. Knox, H.P.Hratchian, J.B.Cross, C.Adamo, J.Jaramillo, R.Gomperts, R.E.Stratmann, O.Yazyev, A.J.Austin, R.Cammi, C.Pomelli, J.W.Ochterski, P.Y.Ayala, K.Morokuma, G.A.Voth, P.Salvador, J.J.Dannenberg

- berg, V.G.Zakrzewski, S.Dapprich, A.D.Daniels, M.C.Strain, O.Farkas, D.K.Malick, A.D.Rabuck, K.Raghavachari, J.B.Foresman, J.V.Ortiz, Q.Cui, A.G.Baboul, S.Clifford, J.Cioslowski, B.B.Stefanov, G.Liu, A.Liashenko, P.Piskorz, I.Komaromi, R.L.Martin, D.J.Fox, T.Keith, M.A.Al-Laham, C.Y.Peng, A.Nanayakkara, M.Challacombe, P.M.W.Gill, B.Johnson, W.Chen, M.W.Wong, C.Gonzalez, J.A.Pople. *Gaussian 03, Revision B. 01*. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2003
32. B.Wanno, A.J.Du, V.Ruangpornvisuti, S.C.Smith. *Chem. Phys. Lett.*, **436**, 218 (2007)
33. M.Prato, V.Lucchini, M.Maggini, E.Stimpfl, G.Scorrano, M.Eiermann, T.Suzuki, F.Wudl. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8479 (1993)
34. G.Schick, A.Hirsch. *Tetrahedron*, **54**, 4283 (1998)
35. M.Eiermann, F.Wudl, M.Prato, M.Maggini. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8364 (1994)
36. M.Prato, A.Bianco, M.Maggini, G.Scorrano, C.Toniolo, F.Wudl. *J. Org. Chem.*, **58**, 5578 (1993)
37. M.H.Hall, H.Lu, P.B.Shevlin. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1349 (2001)
38. R.A.J.Janssen, J.C.Hummelen, F.Wudl. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 544 (1995)
39. J.Osterodt, M.Nieger, P.-M.Windschief, I.Vogtle. *Chem. Ber.*, **126**, 2331 (1993)
40. S.R.Wilson, Y.Wu. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 784 (1993)
41. S.Shi, K.C.Khemani, Q.«Chan» Li, F.Wudl. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10656 (1992)
42. F.Wudl. *Acc. Chem. Res.*, **25**, 157 (1992)
43. R.Sijbesma, G.Srdanov, F.Wudl, J.A.Castoro, C.Wilkins, S.H.Friedman, D.L.DeCamp, G.L.Kenyon. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6510 (1993)
44. S.H.Friedman, D.L.DeCamp, R.P.Sijbesma, G.Srdanov, F.Wudl, G.L.Kenyon. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6506 (1993)
45. K.L.Wooley, C.J.Hawker, J.M.J.Frechet. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9836 (1993)
46. T.Oshima, H.Kitamura, T.Higashi, K.Kokubo, N.Seike. *J. Org. Chem.*, **71**, 2995 (2006)
47. K.-Y.Kay, L.H.Kim, I.C.Oh. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 1397 (2000)
48. R.Pellicciari, B.Natalini, L.Amori, M.Marinozzi, R.Seraglia. *Synlett*, 1816 (2000)
49. И.П.Романова, Э.И.Мусина, А.А.Нафикова, В.В.Зверев, Д.Г.Яхваров, О.Г.Синяшин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1660 (2003)
50. E.Ciganek. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 652 (1965)
51. E.Ciganek. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1979 (1966)
52. E.Ciganek. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1454 (1967)
53. M.Keshavarz-K, B.Knight, R.C.Haddon, F.Wudl. *Tetrahedron*, **52**, 5149 (1996)
54. 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)
55. W.W.Win, M.Kao, M.Eiermann, J.J.McNamara, F.Wudl, D.L.Pole, K.Kassam, J.J.Warkentin. *J. Org. Chem.*, **59**, 5871 (1994)
56. T.Suzuki, Q.Li, K.C.Khemani, F.Wudl, O.Almarsson. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7300 (1992)
57. J.Knol, J.C.Hummelen. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3226 (2000)
58. А.Р.Туктаров, В.В.Королев, У.М.Джемилев. *Журн орг. химии*, **46**, 595 (2010)
59. J.Osterodt, A.Zett, F.Vogtle. *Tetrahedron*, **52**, 4949 (1996)
60. M.D.Meijer, M.Rump, R.A.Gossage, J.H.T.B.Jasterzebski, G.van Koten. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 6773 (1998)
61. M.D.Meijer, B.Mulder, G.P.M.van Klink, G.van Koten. *Inorg. Chim. Acta*, **352**, 247 (2003)
62. М.Н.Нефедова, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 780 (1995)
63. N.Martin, L.Sanchez, D.M.Guldi. *Chem. Commun.*, 113 (2000)
64. H.Nishikawa, S.Kojima, T.Kodama, K.Kikuchi, I.Ikemoto, M.Fujitsuka, O.Ito. In *Fullerenes. Proceedings. Vol. 12. The Exciting World of Nanocages and Nanotubes*. Electrochemical Society, Pennington, USA, 2002. P. 115
65. T.Ohno, K.Moriwaki, T.Miyata. *J. Org. Chem.*, **66**, 3397 (2001)
66. Y.-Z.An, Y.Rubin, C.Schaller, S.W.McElvany. *J. Org. Chem.*, **59**, 2927 (1994)
67. M.D.Meijer, E.de Wolf, M.Lutz, A.L.Spek, G.P.M.van Klink, G.van Koten. *Organometallics*, **20**, 4198 (2001)
68. A.G.Avent, P.R.Birkett, F.Paolucci, S.Roffia, R.Taylor, N.K.Wachter. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1409 (2000)
69. M.R.Shortreed, S.F.Swallen, Z.-Y.Shi, W.Tan, Z.Xu, C.Devadoss, J.S.Moore, R.Kopelman. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6318 (1997)
70. Z.Xu, J.S.Moore. *Acta Polym.*, **45**, 83 (1994)
71. F.Giacalone, J.L.Segura, N.Martin. *J. Org. Chem.*, **67**, 3529 (2002)
72. P.Ceroni, F.Conti, C.Corvaja, M.Maggini, F.Paolucci, S.Roffia, G.Scorrano, A.Toffoletti. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 156 (2000)
73. J.C.Hummelen, B.W.Knight, F.LePeq, F.Wudl, J.Yao, C.L.Wilkins. *J. Org. Chem.*, **60**, 532 (1995)
74. R.Gonzalez, J.C.Hummelen, F.Wudl. *J. Org. Chem.*, **60**, 2618 (1995)
75. Z.Li, P.B.Shevlin. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1149 (1997)
76. M.Prato, T.Suzuki, F.Wudl, V.Lucchini, M.Maggini. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7876 (1993)
77. T.Ohno, N.Martin, B.Knight, F.Wudl, T.Suzuki, H.Yu. *J. Org. Chem.*, **61**, 1306 (1996)
78. M.Eiermann, R.C.Haddon, B.Knight, Q.Chan Li, M.Maggini, N.Martin, T.Ohno, M.Prato, T.Suzuki, F.Wudl. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1591 (1995)
79. B.Knight, N.Martin, T.Ohno, E.Orti, C.Rovira, J.Veciana, J.Vidal-Gancedo, P.Viruela, R.Viruela, F.Wudl. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9871 (1997)
80. M.W.J.Beulen, L.Echegoyen, J.A.Rivera, M.A.Herranz, A.Martin-Domenech, N.Martin. *Chem. Commun.*, 917 (2000)
81. M.W.J.Beulen, J.A.Rivera, M.A.Herranz, B.Illescas, N.Martin, L.Echegoyen. *J. Org. Chem.*, **66**, 4393 (2001)
82. M.W.J.Beulen, J.A.Rivera, M.A.Herranz, A.Martin-Domenech, N.Martin, L.Echegoyen. *Chem. Commun.*, 407 (2001)
83. F.-F.Li, X.Gao, M.Zheng. *J. Org. Chem.*, **74**, 82 (2009)
84. K.-Y.Kay, I.C.Oh. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 1709 (1999)
85. T.Benincori, E.Brenna, F.Sanniccolo, L.Trimarco, G.Zotti. *Angew. Chem.*, **108**, 718 (1996)
86. A.Cravino, N.S.Sariciftci. *J. Mater. Chem.*, **12**, 1931 (2002)
87. A.Vasella, P.Uhlmann, C.A.Waldruff, F.Diederich, C.Thilgen. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 1388 (1992)
88. P.Uhlmann, E.Harth, A.B.Naughton, A.Vasella. *Helv. Chim. Acta*, **77**, 2335 (1994)
89. U.Jonas, F.Cardullo, P.Belik, F.Diederich, A.Gugel, E.Harth, A.Herrmann, L.Isaacs, K.Mullen, H.Ringsdorf, C.Thilgen, P.Uhlmann, A.Vasella, C.A.A.Waldruff, M.Walter. *Chem. – Eur. J.*, **1**, 243 (1995)
90. K.Komatsu, M.Murata, G.-W.Wang, T.Tanaka, N.Kato, K.Fujiwara. *Fullerene Sci. Technol.*, **7**, 609 (1999)
91. P.G.Rasmussen, T.S.Fabre, P.A.Beck, M.J.Eissa, J.Escobedo, R.M.Strogin. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 6823 (2001)
92. T.S.Fabre, W.D.Treleaven, T.D.McCarley, C.L.Newton, R.M.Landry, M.C.Saraiva, R.M.Strongin. *J. Org. Chem.*, **63**, 3522 (1998)
93. J.Osterodt, F.Vogtle. *Chem. Commun.*, 547 (1996)
94. N.Dragoe, S.Tanibayashi, K.Nakahara, S.Nakao, H.Shimotani, L.Xiao, K.Kitazawa, Y.Achiba, K.Kikuchi, K.Nojima. *Chem. Commun.*, 85 (1999)
95. N.Dragoe, H.Shimotani, J.Wang, M.Iwaya, A.de Bettencourt-Dias, A.L.Balch, K.Kitazawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1294 (2001)
96. Z.Li, K.H.Bouhadir, P.Shevlin. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 4651 (1996)
97. T.Ishida, K.Shinozuka, T.Nogami, M.Kubota, M.Ohashi. *Tetrahedron*, **52**, 5103 (1996)
98. P.de la Cruz, A.de la Hoz, F.Langa, B.Illescas, N.Martin. *Tetrahedron*, **53**, 2599 (1997)

99. A.P. Tuktarov, V.B. Korolev, A.P. Tulybaev, V.M. Yanybin, L.M. Khalilov, U.M. Dzhemilev. *Изв. АН. Сер. хим.*, 956 (2010)
100. S.H. Friedman, P.S. Ganapathi, Y. Rubin, G.L. Kenyon. *J. Med. Chem.*, **41**, 2424 (1998)
101. X. Lu, H. Nikawa, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, M.O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Toki, H. Sawa, Z. Slanina, N. Mizorogi, S. Nagase. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 9129 (2008)
102. B. Cao, H. Nikawa, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, H. Sawa, Z. Slanina, N. Mizorogi, S. Nagase. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 983 (2008)
103. M. Yamada, C. Someya, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, M.T.H. Liu, N. Mizorogi, S. Nagase. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 1171 (2008)
104. L. Isaacs, A. Wehrsig, F. Diederich. *Helv. Chim. Acta.*, **76**, 1231 (1993)
105. G.-W. Wang, Y.-J. Li, R.-F. Peng, Z.-H. Liang, Y.-C. Liu. *Tetrahedron*, **60**, 3921 (2004)
106. R. Pellicciari, D. Annibali, G. Constantino, M. Marinozzi, B. Natalini. *Synlett*, 1196 (1997)
107. A.P. Tuktarov, A.P. Akhmetov, P.Ф. Камалов, Л.М. Халилов, М.Пудас, А.Г. Ибрагимов, У.М. Джемилев. *Журн. орг. химии*, **45**, 1180 (2009)
108. A.P. Tuktarov, A.P. Akhmetov, Д.Ш. Сабилов, Л.М. Халилов, А.Г. Ибрагимов, У.М. Джемилев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1671 (2009)
109. Y.J. Li, R.F. Peng, Y.C. Liu, G.W. Wang. *Chin. Chem. Lett.*, **15**, 1265 (2004)
110. N. Dragoe, H. Shimotani, M. Hayashi, K. Saigo, A. de Bettencourt-Dias, A.L. Balch, Y. Miyake, Y. Achiba, K. Kitazawa. *J. Org. Chem.*, **65**, 3269 (2000)
111. R.D. Beck, P. Weis, A. Hirsh, I. Lamparth. *J. Phys. Chem.*, **98**, 9683 (1994)
112. H. Ito, T. Tada, M. Sudo, Y. Ishida, T. Hino, K. Saigo. *Org. Lett.*, **5**, 2643 (2003)
113. T. Tada, Y. Ishida, K. Saigo. *J. Org. Chem.*, **71**, 1633 (2006)
114. T. Tada, Y. Ishida, K. Saigo. *Org. Lett.*, **7**, 5897 (2005)
115. I.G. Safonov, P.S. Baran, D.I. Schuster. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 8133 (1997)
116. C. Toniolo, A. Bianco, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, M. Marastoni, R. Tomatis, S. Spisani, G. Palu, E.D. Blair. *J. Med. Chem.*, **37**, 4558 (1994)
117. C.C. Zhu, Y. Xu, Y. Q. Liu, D.B. Zhu. *J. Org. Chem.*, **62**, 1996 (1997)
118. G. Fernandez, E.M. Perez, L. Sanchez, N. Martin. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2410 (2008)
119. M. Reyes-Reyes, K. Kim, D.L. Carrol. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 083506 (2005)
120. X. Yang, J. Loos, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, M.M. Wienk, J.M. Kroon, M.A.J. Michels, R.A.J. Janssen. *Nano Lett.*, **5**, 579 (2005)
121. D. Chirvase, J. Parisi, J.C. Hammelen, V. Dyakonov. *Nanotechnology*, **15**, 1317 (2004)
122. G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang. *Nat. Mater.*, **4**, 864 (2005)
123. L.M. Popescu, P. van't Hof, A.B. Sieval, H.T. Jonkman, J.C. Hummelen. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 213503 (2006)
124. F. Matsumoto, K. Moriawaki, Y. Takao, T. Ohno. *Beilstein J. Org. Chem.*, **4**, 33 (2008)
125. P.H. Wobkenberg, J. Ball, D.D.C. Bradley, T.D. Anthopoulos, F. Kooistra, J.C. Hummelen, D.M. de Leeuw. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 143310 (2008)
126. M.M. Wienk, J.M. Kroon, W.J.H. Verhees, J.K. Knol, J.C. Hummelen, P.A. van Hal, R.A.J. Janssen. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 3371 (2003)
127. F.B. Kooistra, V.D. Mihailetschi, L.M. Popescu, D. Kronholm, P.W.M. Blom, J.C. Hummelen. *Chem. Mater.*, **18**, 3068 (2006)
128. П.А. Трошин, Р.Н. Любовская, В.Ф. Разумов. *Рос. нанотехнол.*, **3** (5–6), 56 (2008)
129. C. Shu, W. Xu, C. Slebodnick, H. Champion, W. Fu, J.E. Reid, H. Azurmendi, C. Wang, K. Harich, H.C. Dorn, H.W. Gibson. *Org. Lett.*, **11**, 1753 (2009)
130. V.I. Sokolov, M.N. Nefedova, T.V. Potolokova, V.V. Bashilov. *Pure Appl. Chem.*, **73**, 275 (2001)
131. В.И. Соколов, Т.В. Потолокова, М.Н. Неведова, А.С. Перегудов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1373 (2003)
132. М.Н. Неведова, Т.В. Муха, В.И. Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1615 (1999)
133. R. Pellicciari, B. Natalini, T.V. Potolokova, M. Marinozzi, M.N. Nefedova, A.S. Peregudov, V.I. Sokolov. *Synt. Commun.*, **33**, 903 (2003)
134. L. Feng, X. Zhang, Z. Yu, J.B. Wang, Z. Gu. *Chem. Mater.*, **14**, 4021 (2002)
135. Y. Nakamura, K. Inamura, R. Oomuro, R. Laurencio, T.T. Tidwell, J. Nishimura. *Org. Biomol. Chem.*, **3**, 3032 (2005)
136. A.P. Tuktarov, A.P. Akhmetov, Л.М. Халилов, У.М. Джемилев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 598 (2010)
137. V. Nair, D. Sethumadhavan, K.C. Sheela, S.M. Nair, G.K. Eigendorf. *Tetrahedron*, **58**, 3009 (2002)
138. A. Skiebe, A. Hirsch. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 335 (1994)
139. R. Gonzalez, B.W. Knight, F. Wudl. *J. Org. Chem.*, **59**, 7949 (1994)
140. В.П. Губская, Ф.Г. Сибгатуллина, В.В. Янилкин, В.И. Морозов, А.В. Торопчина, В.В. Зверев, Н.М. Азанчеев, И.А. Нуретдинов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1424 (2005)
141. V.V. Yanilkin, A.V. Toropchina, V.I. Morozov, N.V. Nastapova, V.P. Gubskaya, F.G. Sibgatullina, N.M. Azancheev, Yu. Ya. Efremov, I.A. Nuretdinov. *Electrochim. Acta*, **50**, 1005 (2004)
142. V.V. Yanilkin, A.V. Toropchina, V.I. Morozov, N.V. Nastapova, V.P. Gubskaya, F.G. Sibgatullina, N.M. Azancheev, Yu. Ya. Efremov, I.A. Nuretdinov. *Mendeleev Commun.*, 12 (2004)

DIAZO COMPOUNDS IN THE CHEMISTRY OF FULLERENES

A.R. Tuktarov, U.M. Dzhemilev

Institute of Petrochemistry and Catalysis of Russian Academy of Sciences

141, Prosp. Octyabrya, 450075 Ufa, Russian Federation, Fax + 7(347)284–2750

Experimental and theoretical data about interaction diazo compounds (diazomethane and its derivatives, cyclic diazo compounds, and diazocarbonyl compounds) with fullerenes are generalized. The structure and stereochemistry formed in these reactions cycloadducts are examined.

Bibliography — 142 references.

Received 8th October 2009