

Внешнесферные и скелетные перегруппировки в молекулах производных фуллеренов

Д.В.Игнатьева, И.Н.Иоффе, С.И.Троянов, Л.Н.Сидоров

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119991, Москва, Ленинские горы, 1, факс (495) 939–1240

Проанализированы данные о миграции одноатомных аддендов, перфторалкильных и более сложных органических групп в молекулах производных фуллеренов, опубликованные в основном в последнее десятилетие. Рассмотрены скелетные перегруппировки углеродного каркаса в процессе химических реакций.
Библиография — 126 ссылок.

Оглавление

I. Введение	663
II. Перегруппировки функциональных групп	664
III. Каркасные перегруппировки	671
IV. Заключение	675

I. Введение

В 1985 г. группой английских и американских ученых была открыта новая молекулярная форма углерода — фуллерены.¹ В 1996 г. за это открытие химик Р.Кёрл, Г.Крото и Р.Смолли были удостоены Нобелевской премии. Практический интерес к фуллеренам возник в 1990 г. после разработки метода их получения в препаративных количествах.² С того времени опубликовано множество работ по физике и химии фуллеренов, с важнейшими из которых можно ознакомиться в обзорных монографиях^{3–5}.

Фуллерены — многоатомные молекулы C_n , в которых трехкоординированные атомы углерода находятся в верши-

нах углов, образованных гранями полиэдров. Для схематичного изображения фуллеренов и их производных используют диаграммы Шлегеля — проекции трехмерного многогранника на плоскость, на которых показаны все атомы, связи и циклы каркаса. Большинство экспериментально исследованных фуллеренов содержат только пяти- и шестичленные циклы и подчиняются правилу изолированных пятиугольников (Isolated Pentagon Rule (IPR)).^{6,7} В соответствии с данным правилом, предполагается меньшая стабильность каркасов со смежными пятиугольниками (non-IPR-изомеры) по сравнению с каркасами, в которых пятиугольники не имеют общих ребер и окружены пятью шестичленными циклами (IPR-изомеры).

Молекулы фуллеренов, содержащие слабо сопряженные двойные связи, ведут себя как электронодефицитные сферические полиолефины — «супералкены».^{8,9} Именно этим, в отличие, например, от графита, обусловлена их достаточно высокая активность в реакциях нуклеофильного и радикального присоединения. Как следствие, при синтезе производных фуллеренов образуется значительное число изомеров, различающихся мотивами присоединения аддендов к углеродному каркасу.

Исследования общих подходов к функционализации фуллеренов постепенно переросли в разработку методов синтеза индивидуальных производных, а также способов их выделения и очистки (преимущественно хроматографическими методами). В результате интенсивной работы в этой области было определено строение множества различных производных и созданы теоретические модели их образования из исходного фуллерена. Интересно, что в ряде случаев особенности мотива присоединения можно объяснить только с учетом миграции аддендов по поверхности фуллерена. Подобные перегруппировки, протекающие в ходе синтеза, сначала были обнаружены для галогенированных производных, а затем и для производных с другими аддендами.

Д.В.Игнатьева. Младший научный сотрудник лаборатории термодинамики кафедры физической химии химического факультета МГУ. Телефон: (495) 939–1323, e-mail: ignateva_dv@mail.ru
Область научных интересов: химия фуллеренов.

И.Н.Иоффе. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (495) 939–1240, e-mail: ioffe@thermo.chem.msu.ru

Область научных интересов: химия фуллеренов, квантово-химические расчеты, механизмы изомеризационных процессов.

С.И.Троянов. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (495) 939–1321, e-mail: stroiano@thermo.chem.msu.ru

Область научных интересов: химия фуллеренов, структурная химия фуллеренов и их производных.

Л.Н.Сидоров. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же лабораторией. Телефон: (495) 939–1240, e-mail: sidorov@thermo.chem.msu.ru

Область научных интересов: химия фуллеренов, термодинамика фуллеренов и их производных.

Дата поступления 16 ноября 2010 г.

Однако, как выяснилось в последнее время, изомеризационные процессы в фуллеренах могут затрагивать не только присоединенные атомы и функциональные группы, но и сам углеродный каркас. Скелетные перегруппировки, которые прежде рассматривали преимущественно теоретически в качестве механизмов перестройки «горячих» углеродных кластеров в процессе синтеза фуллеренов, были обнаружены экспериментально в гораздо более мягких условиях. Примечательно, что такие перегруппировки могут приводить к образованию как «неклассических» фуллеренов, т.е. содержащих в каркасе помимо пяти- и шестичленных иные циклы, так и изомеров, не удовлетворяющих правилу изолированных пятиугольников. Изучение таких процессов открывает широкие перспективы для развития новой и практически не изученной области — химии non-IPR-фуллеренов.

Настоящий обзор посвящен анализу теоретических и экспериментальных работ, опубликованных в основном в последнее десятилетие, в которых в той или иной степени рассматриваются вопросы перегруппировок в молекулах производных фуллеренов, включая как внешнесферную миграцию аддендов, так и перестройку углеродного каркаса.

II. Перегруппировки функциональных групп

1. Производные с одноатомными аддендами: гидриды, фториды, хлориды и бромиды

Процессы галогенирования и гидрирования — одни из первых реакций, проведенных с фуллеренами.^{10–18} Интерес к продуктам такого рода взаимодействий вызван прежде всего надеждами на создание на их основе новых материалов с перспективными свойствами. Так, полигалогенированные фуллерены обладают ярко выраженными электроноакцепторными свойствами, поэтому их могли бы использовать для создания донорно-акцепторных диад и молекулярных устройств,^{19–22} а гидриды фуллеренов перспективны в качестве материалов для хранения водорода.²³

Мы не будем подробно останавливаться на особенностях синтеза указанных классов соединений, так как за последнее

десятилетие опубликованы обстоятельные обзоры, посвященные данной тематике (см., например,^{24–32}). Отметим лишь, что к настоящему времени разработаны препаративные методы синтеза различных водород-, фтор-, хлор- и бромсодержащих фуллеренов, строение и свойства которых описаны на основании данных рентгеноструктурного анализа и/или различных спектроскопических методов (ИК, КР, ЯМР), а также квантово-химических расчетов.

Максимальные степени присоединения атомов водорода и галогенов к фуллеренам относительно высоки. Например, к молекуле C_{60} без разрушения каркаса могут присоединиться до 48 атомов фтора. Поэтому достаточно неожиданной оказалась бедность изомерного состава этих соединений. Синтетически доступны лишь некоторые с промежуточными степенями присоединения, для каждой из которых образуется один или несколько изомеров. В то же время теоретически уже для состава $C_{60}X_6$ возможно существование 418 770 различных изомеров, из которых 48 являются продуктами парного присоединения аддендов по двойным связям. Расчеты показали, что обнаруженные в экспериментах соединения наиболее термодинамически устойчивы. Неудивительно, что после появления первых структурных данных для галогенидов и гидридов фуллеренов было предпринято немало попыток установить механизм их образования.

Первые работы в этом направлении основывались на парадигмах органической химии; в них рассматривалось последовательное присоединение атомов водорода или галогенов в положения, активированные атомами, присоединившимися на предшествующих стадиях.^{28, 33–35} В частности, для гидридов и фторидов были предложены S- и T-механизмы последовательного присоединения (рис. 1). Согласно этой гипотезе, наиболее очевидный кинетический механизм заключается в том, что после присоединения первых двух атомов фтора по двойной связи наиболее предпочтительными реакционными центрами становятся соседние двойные связи в двух смежных шестичленных циклах, которые оказываются наиболее поляризованными. В результате на стадии $C_{60}F_6$ возникают два конкурирующих маршрута присоединения — S и T (третий возможный маршрут, связанный

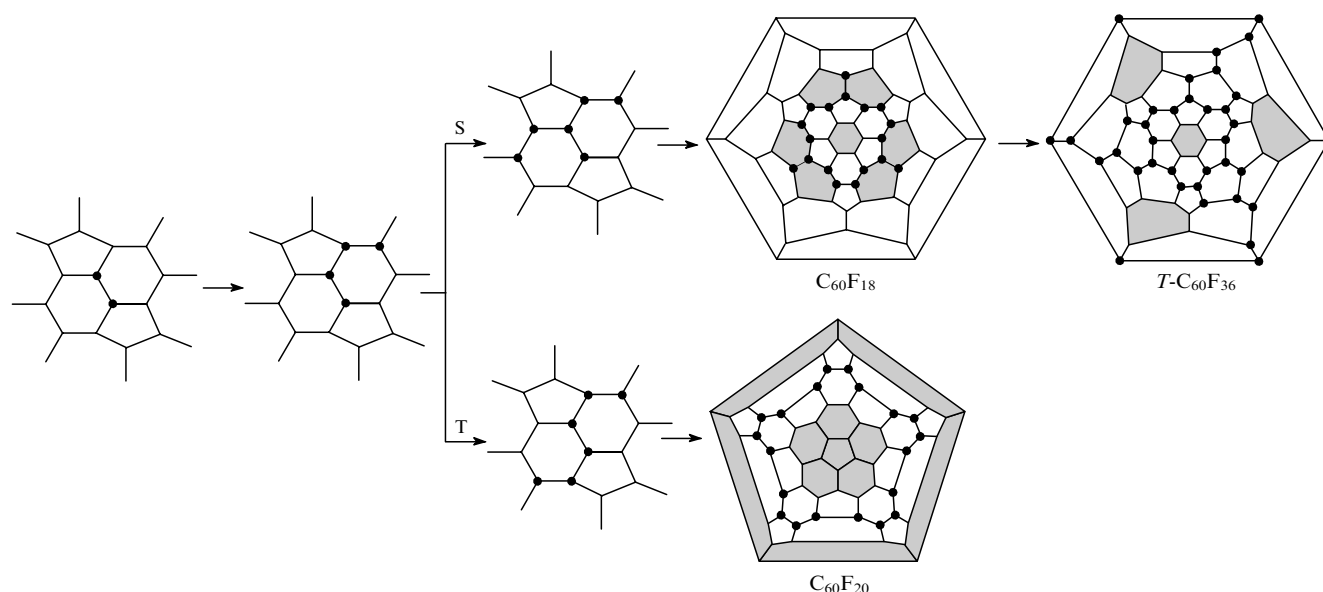


Рис. 1. Схема последовательного заполнения каркаса фуллерена атомами фтора. Здесь и далее черные точки — атомы фтора.

с присоединением шести атомов фтора в один шестичленный цикл, менее выгоден по стерическим соображениям). Развитие Т-маршрута приводит, в частности, к $C_{60}F_{20}$,³⁶ а S-механизм — к $C_{60}F_{18}$, а затем и к изомеру $C_{60}F_{36}$ симметрии Т.

С помощью приведенной модели можно объяснить образование многих изомеров фторидов фуллеренов, однако для ряда молекул возникли существенные трудности. Так, $C_{60}F_{48}$ не содержит подструктуры $C_{60}F_{36}$ и не может быть описан как продукт парного присоединения по двойным связям. Последнее относится и к C_3 - $C_{60}F_8$, C_1 - и C_3 - $C_{60}F_{36}$, первые гипотетические структуры которых, предложенные на основании механизмов S и Т, оказались неверными. Сходные трудности возникли и в случае хлоридов, бромидов и гидридов фуллеренов. Попытки их преодолеть с помощью представлений о нескольких конкурирующих маршрутах присоединения, останавливающихся на разных стадиях, не вполне убедительны с учетом данных об образовании весьма ограниченного круга структур, причем всегда наиболее устойчивых.

В процессе дальнейшего изучения реакций гидрирования и галогенирования был накоплен большой массив структурных данных и открыто явление миграции аддендов по фуллереновому каркасу, особенностью которого, в отличие от реакций изомеризации обычных органических соединений, является групповой характер миграции присоединенных групп. В некоторых случаях речь может идти о существенной перестройке всего мотива присоединения в результате миграции более десяти аддендов. На самом деле косвенные свидетельства о возможности протекания подобных процессов появились еще в начале 90-х гг. XX в. Так, в работе¹⁴ было показано, что при растворении C_3 - $C_{60}F_{36}$ в органических растворителях происходит его диспропорционирование с образованием C_{60} и C_{2v} - $C_{60}F_{48}$. Последний характеризуется существенно отличным мотивом присоединения атомов брома.¹⁴ В этом случае, учитывая слабость связи фуллерена с бромом, нельзя исключить возможности протекания процесса через стадию частичного или даже полного дебромирования (хотя первый вариант представляется более вероятным). Однако впоследствии стали появляться уже вполне убедительные доказательства перегруппировок одноатомных аддендов, гораздо сильнее связанных с фуллереновой сферой.^{26, 37–40}

Впервые доказательство перегруппировок было получено для фторпроизводных фуллерена C_{60} . Авторы работы³⁷ исследовали продукты фторирования молекулярным фтором известных изомеров $C_{60}F_{36}$. Продуктами оказались те же изомеры $C_{60}F_{48}$, не содержащие подструктур $C_{60}F_{36}$, которые получают при фторировании C_{60} . Например, для получения основного изомера D_3 - $C_{60}F_{48}$ из основного изомера C_3 - $C_{60}F_{36}$ требуется перемещение не менее пяти атомов фтора. Исходя из этого, авторами работы³⁷ был сделан вывод о возможности полной перестройки мотива присоединения атомов фтора к углеродному каркасу, ведущей к образованию равновесной при температуре синтеза смеси изомеров. Отметим, что позднее в рамках гипотезы о термодинамическом контроле была разработана модель твердофазного фторирования и сформулированы условия селективного образования соединений состава $C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$.⁴¹

Возможные механизмы миграции атома фтора исследованы теоретически с помощью метода функционала плотности.⁴² В качестве наиболее естественных путей протекания перегруппировочных процессов рассмотрены сигматропные внутримолекулярные сдвиги и межмолекулярная миграция

атомов фтора. Выяснилось, что внутримолекулярная миграция возможна лишь при условии, что ее продукт существенно стабильнее исходного изомера. В качестве иллюстрации авторы работы⁴² привели изомеризацию m - $C_{60}F_2$ в o - $C_{60}F_2$ в результате 1,2-сдвига атома фтора. Благодаря тому что энергия образования *орто*-изомера существенно ниже (на $178 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), активационный барьер составляет лишь $56 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Таким образом, преобразование изомеров со слишком высокими относительными энергиями в более устойчивые структуры может происходить в условиях высокотемпературного синтеза без кинетических затруднений. Если же исходный и конечный изомеры сравнимы по энергии, энергия активации внутримолекулярного сдвига атома фтора оказывается слишком высокой и приближается к энергии разрыва связи. Например, 1,3-сдвиг атома фтора, «связывающий» между собой синтетически доступные изомеры $C_{60}F_{36}$ симметрии C_1 и C_3 (рис. 2), характеризуется активационным барьером, превышающим $300 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а серия соответствующих 1,2-сдвигов, по данным квантово-химических расчетов, еще менее выгодна.

Таким образом, отсутствие среди продуктов синтеза изомеров, лишь немного менее устойчивых по сравнению с наблюдаемыми, можно объяснить только с помощью модели межмолекулярной миграции фтора. Действительно, расчеты показали, что переходные состояния, в которых атом галогена расположен между соседними молекулами фуллеренов, а разрыв существовавшей связи компенсируется образованием новой, характеризуются достаточно низкими активационными барьерами. Так, энергия активации перехода атома фтора с $C_{60}F_{36}$ на C_{60} , т.е. в энергетически невыгодном направлении, ведущем к двум радикальным продуктам, составляет лишь $110 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Обратный процесс практически безбарьерный (энергия активации понижается для изомеризации $C_{60}F_{36}$ почти на $200 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ по сравнению с внутримолекулярным механизмом).⁴² Таким образом, если внутримолекулярные перегруппировки ведут к гибели лишь очень неустойчивых изомеров, межмолекулярные процессы должны обеспечивать равновесную изомеризацию фторидов фуллеренов в процессе твердофазного синтеза при повышенных температурах.

Роль катализаторов изомеризации фторидов фуллеренов могут играть не только соседние молекулы фуллеренов, но и другие частицы, причем в последнем случае речь может идти уже о процессах, протекающих в растворе при комнатной температуре. Так, известно, что хроматографически выделенный изомер C_1 - $C_{60}F_{36}$, растворенный в смеси толуола с дейтерохлороформом, находящейся в контакте с атмосфе-

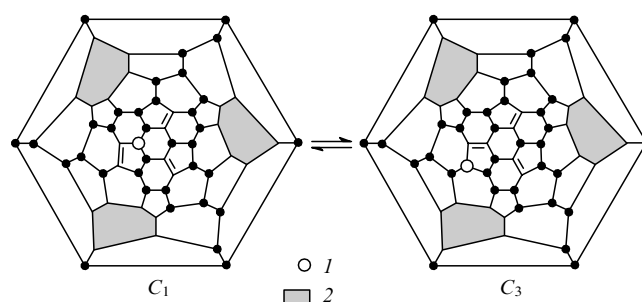


Рис. 2. Схема перегруппировки C_1 - и C_3 -изомеров $C_{60}F_{36}$. 1 — мигрирующий атом фтора, 2 — π -сопряженные шестичленные циклы.

рой, в течение нескольких суток превращается в равновесную смесь изомеров симметрии C_1 и C_3 с преобладанием последнего,³⁸ тогда как в запаянной ампуле в атмосфере азота исходный изомер изменений не претерпевает. Теоретические исследования показали, что в этом случае миграция атомов фтора по углеродной сфере может осуществляться в виде цепочки нуклеофильных замещений по механизму S_N2' , инициируемой следовыми количествами воды, высвобождающимися HF в результате гидролиза. Кроме того, может происходить перенос атома фтора донорным транспортным лигандом (D), образующим с фторидом фуллерена комплекс с переносом заряда. Перенос атома фтора с молекулы фторида фуллерена на донорный лиганд сопровождается дополнительным переносом отрицательного заряда в обратном направлении, стабилизирующим возникающую ионную пару $[C_{60}F_{2n-1}]^- [DF]^+$ с замкнутой электронной оболочкой и, как следствие, понижающим энергетический барьер переноса атома фтора.⁴²

Можно предположить, что роль миграции между соседними фуллереновыми сферами в процессе твердофазного синтеза должна быть столь же значима и для других одноатомных аддендов. Однако в растворах и расплавах выступать в роли транспортных молекул должны будут уже молекулы, обладающие сродством к данному типу аддендов, а не донорные соединения, поскольку исключительно высокое сродство к электрону — особенность именно фторидов фуллеренов. В этой связи интересно рассмотреть поведение полигидридов фуллерена C_{60} . На основании результатов высокотемпературного гидрирования C_{60} сделано предположение о легкой миграции атомов водорода по фуллереновой сфере,³⁹ в пользу которого свидетельствовало образование лишь трех устойчивых и сравнимых по энергии изомеров $C_{60}H_{36}$, а также экспериментальные данные по дегидрированию смеси C_{1-} , C_{3-} и $T-C_{60}H_{36}$.

С помощью метода ЯМР удалось доказать, что при длительном нагревании смеси изомеров $C_{60}H_{36}$ при температурах $> 340^\circ\text{C}$ в расплаве 9,10-дигидроантрацена образуется единственный изомер $C_{60}H_{18}$ симметрии C_{3v} , строение которого несовместимо с обеими структурами C_{1-} и $C_{3-}C_{60}H_{36}$, т.е. $C_{3v}-C_{60}H_{18}$ не может быть получен ни из C_{1-} , ни из C_{3-} изомеров $C_{60}H_{36}$ без перегруппировок атомов водорода, происходящих на фуллереновой сфере. Отметим, что $C_{3v}-C_{60}H_{18}$ и $T-C_{60}H_{36}$ имеют общий мотив присоединения, однако количество $T-C_{60}H_{36}$ в подвергающейся нагреванию смеси настолько мало, что он не может быть источником конечного продукта $C_{60}H_{18}$.

Авторами работы³⁹ сделан вывод о ключевой роли среды в миграционных процессах, в частности о возможности обмена атомами водорода между фуллереновой сферой и молекулами 9,10-дигидроантрацена в реакционной смеси. Интересно, что в другой реакции гидрирования фуллеренов — восстановлении по Берчу, — которое протекает, в частности, в более мягких температурных условиях, образуются более сложные смеси продуктов,⁴³ т.е. миграция атома водорода оказывается затрудненной.

Характерные мотивы присоединения атомов галогена в хлоридах фуллеренов отличаются от наблюдаемых во фторидах и гидридах вследствие большего размера атома хлора. Однако и в случае хлоридов имеют место сходные изомеризационные процессы. Множественная миграция атомов хлора сопровождается последовательное хлорирование в ряду (рис. 3)

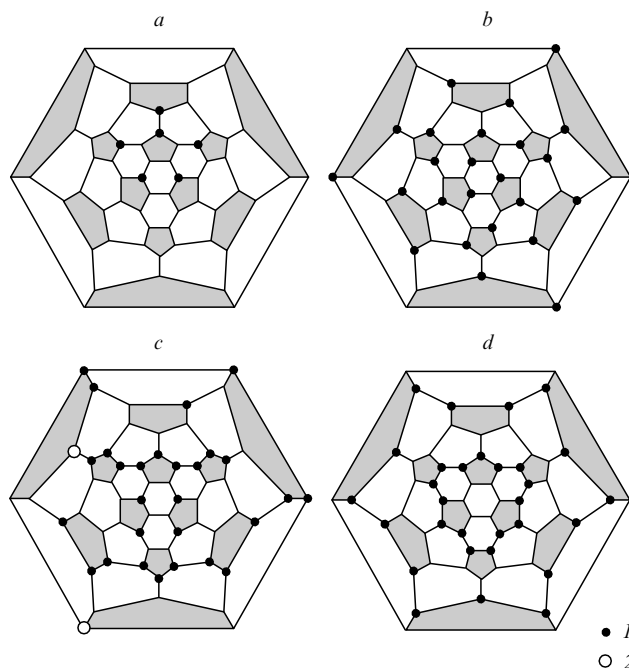
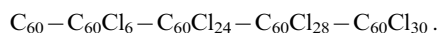


Рис. 3. Диаграммы Шлегеля $C_5-C_{60}Cl_6$ (a), $T_h-C_{60}Cl_{24}$ (b), $C_2-C_{60}Cl_{28}$ и $C_2-C_{60}Cl_{30}$ (c) и $D_{3d}-C_{60}Cl_{30}$ (d).

1 — атомы хлора, общие для $C_{60}Cl_{28}$ и $C_{60}Cl_{30}$; 2 — атомы хлора, дополняющие $C_{60}Cl_{28}$ до $C_{60}Cl_{30}$. Здесь и далее серым цветом выделены каркасные пятичленные циклы.

В отличие от фторидов и гидридов фуллеренов, благодаря сравнительно меньшей скорости миграции среди высокохлорированных соединений удалось выделить кинетически устойчивый изомер $C_2-C_{60}Cl_{30}$, но и он превращается при нагревании в присутствии хлорирующего агента в термодинамически устойчивый $D_{3d}-C_{60}Cl_{30}$ (рис. 4).²⁶ Обнаружено, что изомеризация хлоридов начинается при температурах $> 250^\circ\text{C}$. Например, при использовании $SbCl_5$ хлорирование C_{60} или $C_{60}Cl_{24}$ в интервале температур $280 - 300^\circ\text{C}$, равно как и изомеризация $C_2-C_{60}Cl_{30}$ при 300°C , приводит к одному и тому же продукту — $D_{3d}-C_{60}Cl_{30}$. Стоит отметить, что значительным различием мотивов присоединения атомов галогена к $T_h-C_{60}Cl_{24}$ (отсутствие атомов хлора, присоединенных в *орто*-положение, и ароматических циклов, наличие лишь изолированных двойных связей), $C_2-C_{60}Cl_{28}$, $C_2-C_{60}Cl_{30}$ (цепочки атомов хлора, два ароматических цикла во взаимно

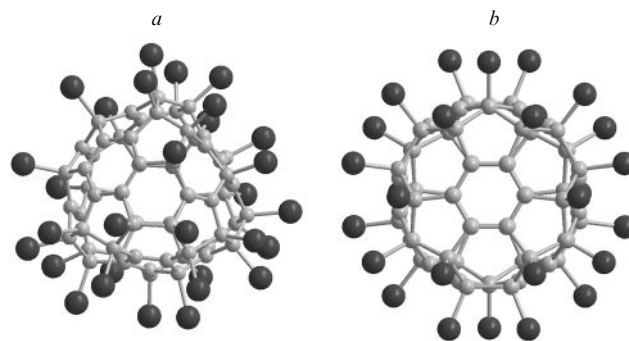


Рис. 4. Строение молекул $C_2-C_{60}Cl_{30}$ (a) и $D_{3d}-C_{60}Cl_{30}$ (b).

удаленных шестичленных циклах) и D_{3d} - $C_{60}Cl_{30}$ (замкнутые цепочки атомов хлора, два ароматических цикла в противоположных шестичленных циклах углеродного каркаса и 18-*транс*-аннуленовый ароматический пояс) обусловлена миграция очень большого числа атомов хлора при изомеризации этих молекул (например, для получения D_{3d} - $C_{60}Cl_{30}$ из T_h - $C_{60}Cl_{24}$ необходимо перемещение в новые позиции не менее 12 атомов хлора). В подобных системах эффективным переносчиком хлора могут быть комплексные анионы $SbCl_6^-$.

Систематическое исследование реакций хлорирования фуллерена D_2 - C_{76} до D_2 - $C_{76}Cl_{34}$ показали, что миграция атомов хлора происходит в еще более мягких условиях (при 220–240°C).⁴⁴ Строение ряда промежуточных соединений состава от $C_{76}Cl_{24}$ до $C_{76}Cl_{34}$, образующихся в системе D_2 - C_{76} – VCl_4 в ходе последовательного хлорирования, удалось установить методом рентгеноструктурного анализа. Оказалось, что для фуллерена D_2 - C_{76} характерно образование хлоридов с двумя существенно различающимися мотивами присоединения атомов хлора. Менее хлорированные производные $C_{76}Cl_{24}$ и $C_{76}Cl_{28}$ содержат в структуре непрерывную цепочку из атомов хлора на одном полушарии фуллерена и группу преимущественно изолированных атомов на другом. К этому же типу относится и исследованный в более ранней работе хлорид $C_{76}Cl_{18}$.⁴⁵ В то же время хлорпроизводные D_2 - $C_{76}Cl_n$ с большей степенью хлорирования ($n = 30–34$), несмотря на наличие цепочечных мотивов присоединения, характеризуются существенно отличающимся расположением аддендов на углеродном каркасе и не могут быть получены путем простого присоединения атомов хлора ни к одному из описанных выше изомеров (рис. 5).

В заключение отметим, что явление миграции атомов галогена в молекулах непредельных органических соединений хорошо известно. Фуллерен представляет собой сферическую молекулу полиолефина, поэтому неудивительно, что перегруппировочные процессы в алкенах и циклоалкенах имеют общие черты с изомеризацией производных фуллеренов. Однако групповой характер миграции галогенов с участием десяти и более атомов — исключительно интересная специфическая особенность соединений фуллеренов.

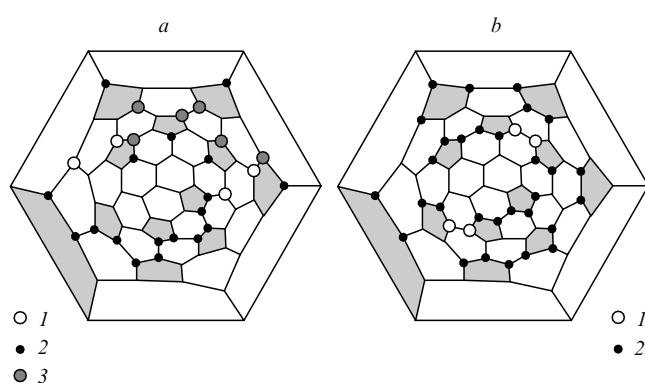


Рис. 5. Диаграммы Шлегеля $C_{76}Cl_{28}$ (a) и $C_{76}Cl_{34}$ (b).
a: 1 — атомы хлора, дополняющие $C_{76}Cl_{24}$ до $C_{76}Cl_{28}$; 2 — атомы хлора общие для $C_{76}Cl_{18}$, $C_{76}Cl_{24}$ и $C_{76}Cl_{28}$; 3 — атомы хлора, дополняющие $C_{76}Cl_{18}$ до $C_{76}Cl_{24}$;
b: 1 — атомы хлора, отсутствующие в $C_{76}Cl_{30}$ и присутствующие либо на одной, либо на другой стороне $C_{76}Cl_{32}$; 2 — атомы хлора, общие для $C_{76}Cl_{30}$, $C_{76}Cl_{32}$ и $C_{76}Cl_{34}$.

2. Перфторалкильные производные

Наряду с реакциями галогенирования и гидрирования, исследовались и процессы перфторалкилирования фуллеренов. Однако впервые перфторалкильные производные фуллерена удалось выделить в чистом виде существенно позднее, чем гидриды и галогениды, а именно — в качестве побочных продуктов твердофазного фторирования фуллеренов.^{46–49} Впоследствии были разработаны методики направленного синтеза перфторалкильных производных состава $C_{2m}(R_F)_{2n}$ ($R_F = CF_3$, C_2F_5 , *iso*- C_3F_7 , *n*- C_3F_7 , *n*- C_4F_9 , *n*- C_6F_{13} ; $m = 30, 35, 38, 39, 41–44, 46–48$; $n = 1–10$). К настоящему времени определено строение многих соединений этих классов по данным либо рентгеноструктурного анализа, либо одно- и/или двумерной спектроскопии ЯМР на ядрах ^{19}F в совокупности с результатами квантово-химических расчетов.^{31, 50–100}

На качественный состав конечных продуктов реакций перфторалкилирования влияют многие факторы, из которых наиболее существенными являются выбор источника соответствующих заместителей, температура, брутто-состав реакционной смеси и аппаратные особенности проведения синтеза. Так, «низшие»[†] трифторметильные производные можно получить при взаимодействии фуллерена с CF_3COOAg с последующей трехстадийной пересублимацией,^{52, 54} а также при отжиге смесей «высших» производных с добавкой чистого фуллерена.⁵⁵ Производные с большим числом присоединенных групп образуются при трифторметилировании C_{60} либо C_{70} в проточном реакторе^{70, 71} или при нагревании фуллеренов в запаянной стеклянной ампуле в атмосфере CF_3I .⁸⁰

Независимо от способа синтеза продукты реакций перфторалкилирования представляют собой смесь производных с широким диапазоном степеней присоединения и сложным изомерным составом, что резко отличает их от продуктов галогенирования и гидрирования. Единственным исключением является высокоселективное (85%) образование S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$, который конденсируется в менее нагретой части ампулы при синтезе в атмосфере CF_3I .⁸¹

Разумеется, круг экспериментально наблюдаемых соединений ограничен и определяется их термодинамическими характеристиками. В общем случае относительные энергии образования выделенных и охарактеризованных трифторметильных производных лежат в диапазоне от 0 до 30 кДж·моль^{–1} (за начало отсчета взят наиболее устойчивый изомер соответствующего состава). Однако если в процессе синтеза происходит быстрое удаление продуктов из зоны реакции, например как при трифторметилировании фуллерена в потоке CF_3I , среди образующихся соединений могут также находиться кинетически стабильные изомеры с более высокой энергией. В частности, из продуктов реакции в потоке удалось выделить изомер $C_{1-C_{60}}(CF_3)_{12}$,⁷⁵ который, согласно квантово-химическим расчетам, менее устойчив (на 40 кДж·моль^{–1}) по сравнению с наиболее стабильным изомером S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$.⁸¹

Среди продуктов прямого трифторметилирования отсутствуют некоторые изомеры, имеющие низкую относительную энергию. Например, при взаимодействии фуллерена C_{70} с трифторметилиодидом в запаянной ампуле образуются в значительных количествах только два изомера $C_{70}(CF_3)_{12}$, тогда как, согласно квантово-химическим расчетам, должны

[†] Здесь и далее «высшими» перфторалкильными производными фуллеренов считаются соединения с числом присоединенных групп от 12 до 20, а «низшими» — от 2 до 10.

существовать еще как минимум три практически не различающиеся по энергии структуры.⁸⁰ Интерпретация описанных фактов предложена в работе⁶⁰, авторы которой использовали принцип Белла–Эванса–Поляни. В соответствии с этим принципом, предполагается наличие корреляции энергий активации и энтальпий в рядах однотипных реакций.[‡]

Суть принципа Белла–Эванса–Поляни заключается в том, что реакции, приводящие к образованию более энергетически выгодных соединений, протекают быстрее, чем реакции, в ходе которых образуются менее стабильные вещества. Значит, следует ожидать накопления соединений, образование которых происходит сравнительно быстро, а дальнейшая функционализация, наоборот, протекает сравнительно медленно. При этом можно предположить, что присоединение CF_3 -радикала к радикальной же частице, несущей нечетное

число CF_3 -групп, будет происходить быстрее, чем дальнейшее трифторметилирование молекулы $\text{C}_m(\text{CF}_3)_{2n}$ с замкнутой электронной оболочкой.

Таким образом, возможна следующая схема последовательного трифторметилирования. Положения, по которым с наибольшей вероятностью происходит трифторметилирование исходной молекулы $\text{C}_m(\text{CF}_3)_{2n}$, определяются исходя из относительных энергий соответствующих изомеров радикала $\cdot\text{C}_m(\text{CF}_3)_{2n+1}$. Место присоединения второй CF_3 -группы, достраивающей радикал до молекулы $\text{C}_m(\text{CF}_3)_{2n+2}$, определяется особенностями локализации в упомянутом радикале спиновой плотности и стерическими факторами (влиянием уже присоединенных групп). Как правило, здесь имеет место конкуренция между присоединением в положения *орто* и *пара* по отношению к последней $(2n+1)$ -й присоединившейся группе. Чаще всего, несмотря на предпочтительность *орто*-присоединения с точки зрения распределения спиновой плотности, вследствие большого размера CF_3 -групп происходит *пара*-присоединение. Случаи *орто*-присоединения преимущественно связаны с высокими степенями трифторметилирования, когда углеродный каркас

‡ В рассматриваемом случае под однотипными реакциями понимаются акты последовательного присоединения аддендов по свободным двойным связям. Реакции другого типа из рассмотрения исключаются.

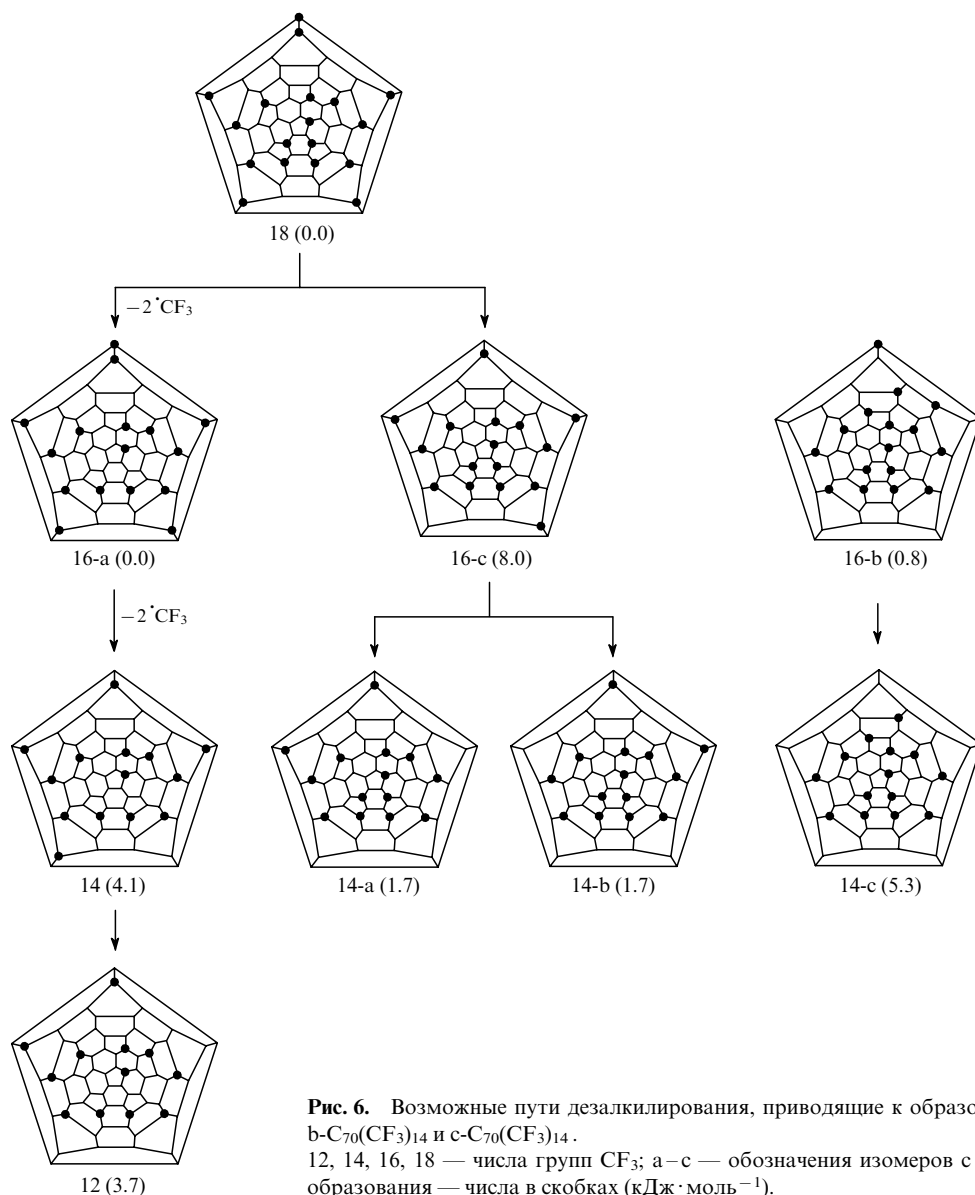


Рис. 6. Возможные пути дезалкилирования, приводящие к образованию $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{12}$, а- $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{14}$, б- $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{14}$ и с- $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{14}$.

12, 14, 16, 18 — числа групп CF_3 ; а–с — обозначения изомеров с разной относительной энергией образования — числа в скобках (кДж·моль⁻¹).

заселен уже довольно плотно.^{76–78} Начиная подобное рассмотрение со свободного углеродного каркаса C_m , можно предсказать продукты для различных степеней трифторметилирования и генетические взаимосвязи между ними.

Используя структурные данные по экспериментально обнаруженным изомерам и энергиям образования теоретически возможных структур, удалось сформулировать простой критерий синтетической доступности: показано, что изомер состава $C_{60/70}(CF_3)_n$ вероятнее всего будет накапливаться в продуктах реакции, если относительная энергия образования его самого и всех его предшественников попадает в интервал от 0 до $30 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и если он сам обладает низкой, а его предшественники высокой реакционной способностью.⁶⁰ Пример подробного объяснения образования наблюдаемых продуктов с помощью разветвленных цепочек последовательных превращений



можно найти в работе⁵². Интересно, что один из изомеров $C_{60}(CF_3)_6$ представляет собой простейшее из охарактеризованных трифторметильных производных, в котором уже присутствует *орто*-контакт двух групп.⁶² При расчетных исследованиях для сужения круга возможных изомеров часто устанавливают различные ограничения на *орто*-присоединение достаточно объемных CF_3 -групп, однако пример $C_{60}(CF_3)_6$ и ряда других соединений показывает, что вводить такие ограничения следует осторожно.

Таким образом, подходы, основанные на принципе Белла–Эванса–Поляни, удобны для анализа региохимических особенностей трифторметильных производных фуллеренов, но лишь до тех пор, пока не приходится принимать во внимание процессы изомеризации. К настоящему времени миграция трифторметильных групп по каркасу фуллеренов изучена гораздо в меньшей степени, чем миграция атомов галогенов и водорода. Косвенно на возможность протекания подобных процессов с участием CF_3 -групп указывают экспе-

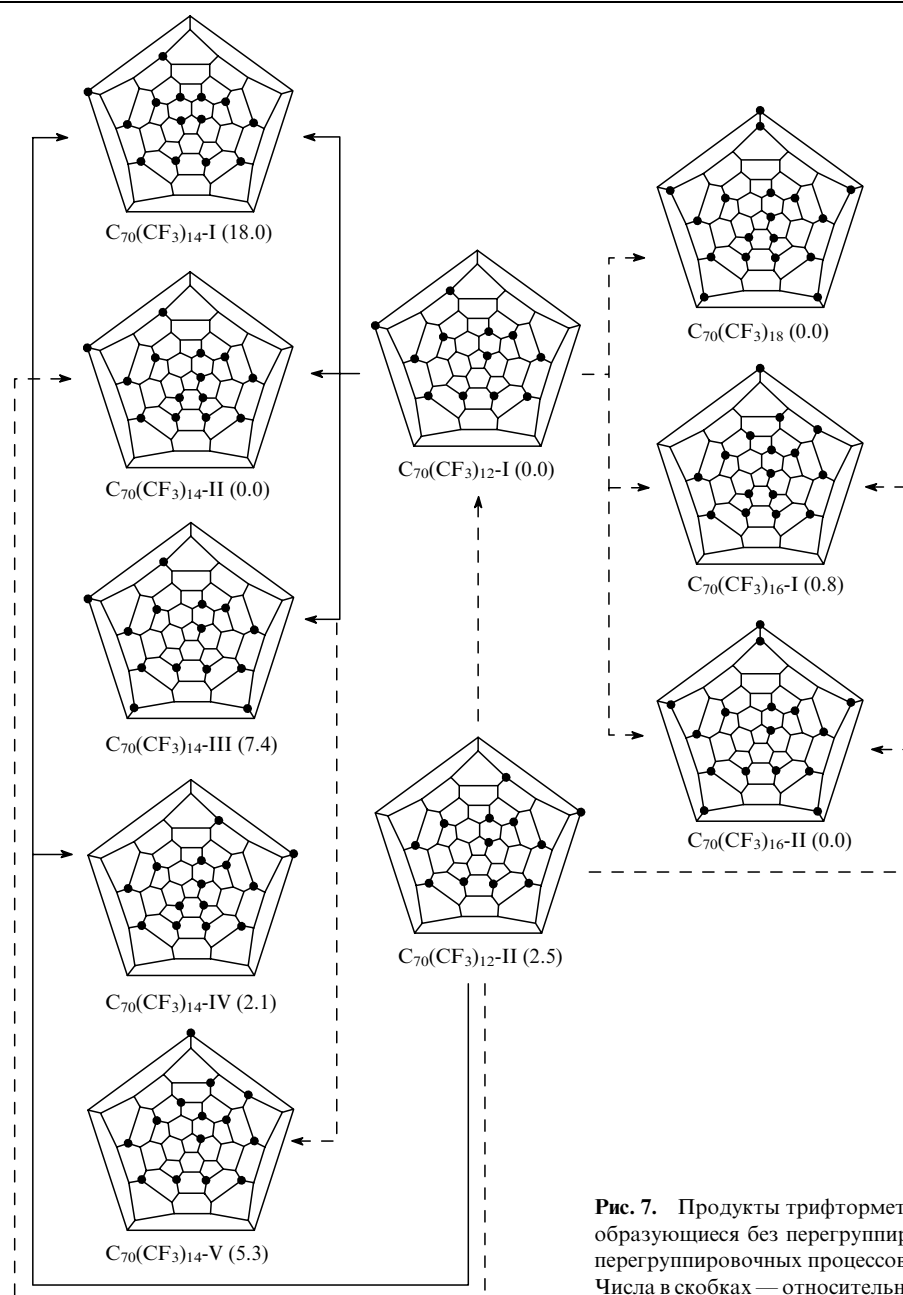


Рис. 7. Продукты трифторметилирования $C_{70}(CF_3)_{12}$ -I и $C_{70}(CF_3)_{12}$ -II, образующиеся без перегруппировок (сплошные линии) и в результате перегруппировочных процессов (пунктирные линии). Числа в скобках — относительные энергии образования ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).

рименты по термической обработке смеси высших производных. Известно, что в продуктах реакции наряду с другими изомерами присутствуют энергетически выгодные, но кинетически неустойчивые по отношению к дальнейшему трифторметилированию изомер $C_{70}(CF_3)_{12}$ (см.⁶⁰) и три изомера (а – с) состава $C_{70}(CF_3)_{14}$ (см.^{55, 60}) (рис. 6). Конечно, образование этих соединений может быть результатом отрыва двух или более CF_3 -групп от более глубоко трифторметилированных соединений: в частности, на рис. 6 видно, что присутствующий в них мотив присоединения наблюдается также в образующихся при прямом синтезе изомерах состава $C_{70}(CF_3)_{16}$ (см.^{60, 78}) и $C_{70}(CF_3)_{18}$.⁷⁸ Однако в работе⁶⁰ показано, что термическая обработка не просто приводит к увеличению доли термодинамически устойчивых изомеров за счет прямого дезалкилирования, но и в целом смещает состав исходной смеси в сторону равновесного. Последнее означает, что в определенных условиях система трифторметильных производных может подчиняться также и термодинамическому контролю, т.е. ее состав будет определяться энергиями Гиббса соответствующих изомеров.

В работе⁶⁰ детально проанализированы продукты трифторметилирования двух индивидуальных изомеров состава $C_{70}(CF_3)_{12}$ (рис. 7) и приведено единственное прямое доказательство миграции CF_3 -групп по фуллереновой сфере. Удалось показать, что процесс трифторметилирования $C_{70}(CF_3)_{12}$ -II сопровождается образованием $C_{70}(CF_3)_{12}$ -I. Кроме того, среди продуктов реакций с $C_{70}(CF_3)_{12}$ -I и $C_{70}(CF_3)_{12}$ -II были обнаружены изомеры $C_{70}(CF_3)_{14}$ -V, $C_{70}(CF_3)_{16}$ -I и $C_{70}(CF_3)_{16}$ -II, образование которых невозможно при фиксированных положениях аддендов в любом из исходных изомеров. Разумеется, наряду с указанными выше соединениями получают и продукты прямого присоединения CF_3 -групп к исходным трифторметилфуллеренам. Например, из $C_{70}(CF_3)_{12}$ -I образуются все ожидаемые продукты — $C_{70}(CF_3)_{14}$ -I, $C_{70}(CF_3)_{14}$ -II и $C_{70}(CF_3)_{14}$ -III, из $C_{70}(CF_3)_{12}$ -II получают $C_{70}(CF_3)_{14}$ -I и $C_{70}(CF_3)_{14}$ -IV. Общим результатом здесь является формирование энергетически предпочтительных изомеров. Например, изомеры $C_{70}(CF_3)_{16}$ -I, $C_{70}(CF_3)_{16}$ -II и $C_{70}(CF_3)_{18}$ энергетически наиболее стабильны среди возможных изомеров соединений $C_{70}(CF_3)_{16}$ и $C_{70}(CF_3)_{18}$.⁷⁸ Тем не менее, несмотря на протекание перегруппировочных процессов, некоторые энергетически выгодные изомеры все же не были обнаружены. В частности, среди продуктов трифторметилирования как $C_{70}(CF_3)_{12}$ -I, так и C_{70} не были найдены изомеры $C_{70}(CF_3)_{14}$ -IV ($2.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и $C_{70}(CF_3)_{14}$ -III ($7.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), но в обоих случаях был обнаружен изомер $C_{70}(CF_3)_{14}$ -I, содержащий подструктуры обоих изомеров $C_{70}(CF_3)_{12}$, хотя его относительная энергия сравнительно высока ($18.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Таким образом, в случае трифторметильных производных фуллеренов влияние процессов миграции функциональных групп на изомерный состав оказалось не определяющим, но сравнимым с влиянием различных кинетических факторов.

Теоретически процессы миграции CF_3 -групп по фуллереновой сфере рассмотрены в работе⁴², в которой аналогично случаю перегруппировок атомов фтора сравнивались внутри- и межмолекулярная миграции. Напомним, что межмолекулярная миграция одноатомных аддендов, например галогенов, в среднем более предпочтительна, поскольку для таких аддендов существуют переходные состояния с относительно низкой энергией активации, в которых атом галогена располагается между соседними молекулами, а разрыв существовавшей связи компенсируется образованием новой.⁴²

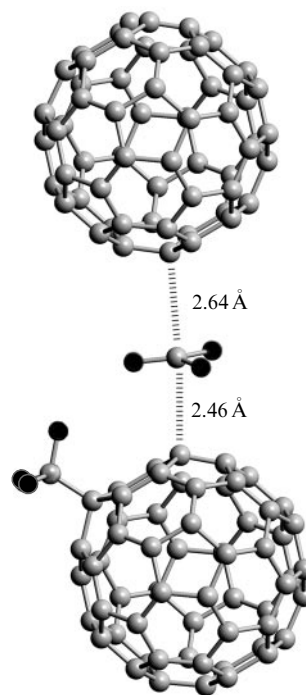


Рис. 8. Оптимизированная геометрия переходного состояния CF_3 -группы при переходе от $C_{60}(CF_3)_2$ к C_{60} .

Для группы CF_3 такие состояния отсутствуют, поскольку для образования связи с соседней молекулой требуется инверсия группы, т.е. ее обращение атомом углерода в сторону образующейся связи, что происходит уже после практически окончательного разрыва существовавшей связи (рис. 8). Вследствие этого межмолекулярная миграция CF_3 -групп не имеет преимуществ по сравнению с внутримолекулярной, и оба эти процесса могут обеспечивать быстрое превращение лишь существенно энергетически невыгодных изомеров.

Для достаточно устойчивых изомеров перегруппировки трифторметильных групп приходится рассматривать как гораздо более медленную последовательность актов их отрыва и присоединения, конкурирующих с побочными процессами, такими как разложение с образованием инертного C_2F_6 . Заметный вклад в состав продуктов изомеризационные процессы будут вносить лишь при сопоставимых скоростях трифторметилирования и отщепления CF_3 -групп. В частности, при ампульном методе синтеза (длительном по времени при относительно медленном выводе продуктов из зоны реакции) обычно преобладают изомеры с более низкими значениями относительных энергий. По-видимому, аналогичные закономерности должны наблюдаться и для других перфторалкильных производных фуллеренов, в частности соединений состава $C_m(C_2F_5)_n$ и $C_m(C_3F_7)_n$.

3. Перегруппировки с миграцией больших функциональных групп

Перегруппировки на фуллереновой сфере отнюдь не ограничиваются миграцией малых функциональных групп. В некоторых работах (см., например,^{101, 102}) показано, что хорошо известные в традиционной органической химии необратимые реакции $[2 + 1]$ -циклоприсоединение карбенов, нуклеофильное циклопропанирование, $[2 + 3]$ -циклоприсоединение азометинилидов с фуллеренами становятся обратимыми. Это дает основание предполагать, что присоединенные к фуллерену многоатомные органические адденды обладают достаточной лабильностью и способны изменять свое положение

на каркасе, что приводит к образованию наиболее термодинамически выгодных изомеров. В качестве аргументов в пользу данного предположения можно привести процессы диспропорционирования в твердой фазе антраценового моноаддукта C_{60} на *транс*-1-изомер соответствующего бисаддукта и исходный C_{60} ,¹⁰³ миграцию при комнатной температуре антраценовых групп, присоединенных к $C_{60}F_{18}$,²⁰ трансформацию пирролидиновых производных эндоздрального фуллерена $Sc_3N@C_{80}$.¹⁰⁴

Наиболее полно и обстоятельно вопрос о перегруппировках больших функциональных групп, включая возможные механизмы этих процессов, рассмотрен в работе¹⁰⁵. Авторами было экспериментально найдено, что при нагревании *транс*-аннуленовых (траннуленовых) производных $C_{60}F_{15}(CX(COOR)_2)_3$ в 1,2-дихлорбензоле происходит миграция трех органических аддендов с одной полусферы углеродного каркаса на другую, что приводит к образованию более термодинамически выгодных так называемых триумфеновых производных (рис. 9). Интересно, что оба типа соединений можно получить при определенных условиях проведения синтеза из одного и того же предшественника — $C_{60}F_{18}$. В случае протекания реакции по механизму S_N1 в результате замещения трех атомов фтора ароматическими аддендами образуется изоструктурный исходному фториду триумфен. Если же процесс протекает по менее распространенному механизму S_N2'' , карбанионы $-CX(COOAlk)_2$ присоединяются в δ -положения по отношению к атомам угле-

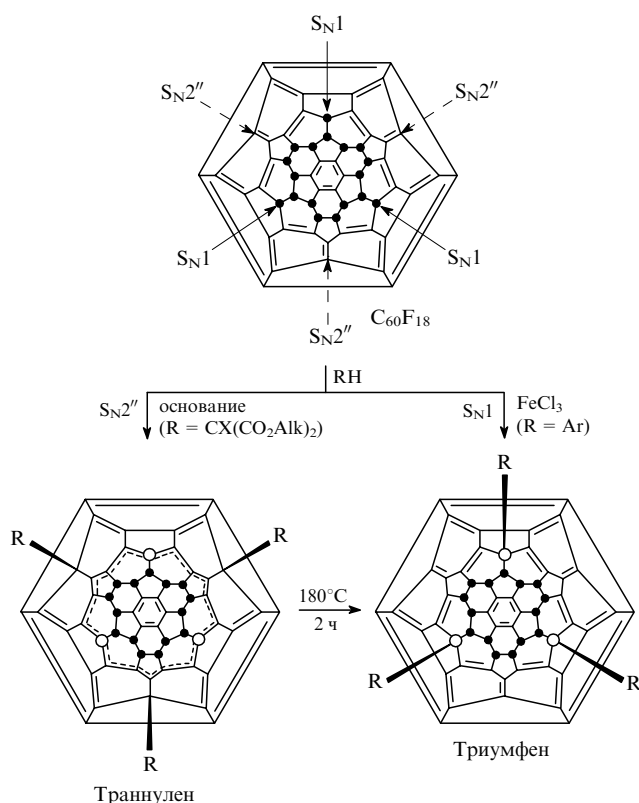


Рис. 9. Схемы образования траннуленовых и триумфеновых производных из $C_{60}F_{18}$ и конверсии траннуленовых производных в триумфеновые для $X = Br, COOAlk$. Светлыми точками обозначены места присоединения заместителей при протекании перегруппировки.

рода, от которых отщепляется фтор, что приводит к формированию ароматического 18-членного *транс*-аннуленового кольца на экваторе молекулы. На основании факта протекания конверсии траннуленов в триумфены в относительно мягких условиях авторы пришли к заключению, что образование траннуленов из $C_{60}F_{18}$ контролируется кинетическими факторами, тогда как арилирование $C_{60}F_{18}$ до триумфенов подчиняется термодинамическому контролю.

В качестве возможных механизмов изомеризации траннуленов предложены два альтернативных варианта. С одной стороны, миграция алифатических заместителей по фуллереновому каркасу может протекать по внутримолекулярному механизму, при котором органические группы по цепочке сопряженных двойных связей $C=C$ переходят от одного полушария фуллерена к другому. С другой стороны, триумфены могут образовываться по механизму отрыва—присоединения, согласно которому от траннулена сначала отщепляются органические радикалы или анионы, впоследствии присоединяющиеся к наиболее термодинамически выгодным местам на каркасе. Чтобы установить, какой из указанных механизмов реализуется на практике, был проведен ряд экспериментов по изомеризации траннуленов в присутствии избытка ненасыщенных соединений, способных эффективно захватывать отщепившиеся от углеродного каркаса радикалы и нуклеофильные анионы. Оказалось, что даже в таких условиях изомеризация протекает с высоким выходом (вплоть до 90%), что свидетельствует о внутримолекулярном механизме перегруппировок, ведущих к превращению траннуленов в триумфены через три последовательных δ -сдвига групп $CX(COOAlk)_2$.

III. Каркасные перегруппировки

Перегруппировки, непосредственно затрагивающие каркасные атомы углерода, также вызывают большой интерес исследователей. Подобные процессы могут, среди прочего, иметь практическое значение при использовании фуллеренов в качестве молекулярных контейнеров, в которых необходимо осуществлять раскрытие и закрытие «окна» в углеродном каркасе. В общем случае можно выделить две категории процессов: разрыв одной или нескольких σ -связей $C-C$ углеродного каркаса с образованием фуллероидов (открытых изомеров) и изменение топологии системы каркасных связей, а следовательно, системы циклов, образующих каркас.

Процессы раскрытия фуллереновой сферы изучены достаточно подробно. Известно, что [5,6]- и [6,6]-открытые изомеры образуются в результате реакций циклоприсоединения с такими классами соединений, как нитрены, карбены, диазосоединения, азиды и диены. Примеры различных изомерных форм представлены на рис. 10. Следует отметить, что в подавляющем большинстве случаев основными продуктами этих реакций являются [6,6]-закрытые аддукты, а фуллероидные структуры присутствуют в качестве примесей. Тем не менее опубликован ряд работ, посвященных особенностям синтеза, строения и теоретическим исследованиям механизмов образования именно открытых аддуктов. Подробная информация об этом может быть найдена в обзорных статьях последних лет.^{106–108}

Особый интерес представляют взаимные превращения открытых и закрытых изомеров друг в друга. Многочисленные квантово-химические расчеты показали, что среди продуктов циклоприсоединения [6,6]-закрытые изомеры термодинамически более устойчивы, чем [5,6]-открытые, а [6,6]-

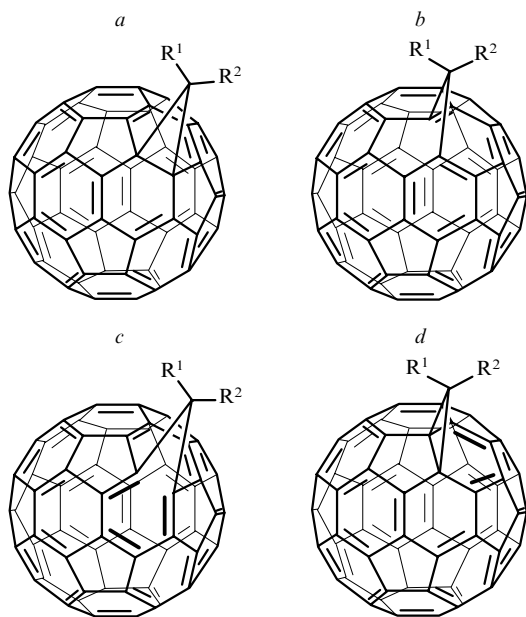


Рис. 10. Четыре возможных продукта присоединения аниона $R^1R^2C^-$ к фуллерену C_{60} . a — [6,6]-закрытый, b — [5,6]-открытый, c — [6,6]-открытый, d — [5,6]-закрытый.

открытые и [5,6]-закрытые формы еще менее стабильны.^{109, 110} Неудивительно, что в экспериментах чаще наблюдается изомеризация открытых аддуктов в закрытые. Впрочем, известны и термически активируемые перегруппировки для обратного процесса.^{107, 108}

Гораздо менее изучены скелетные перегруппировки, при которых сохраняется целостность углеродного каркаса. Прежде чем перейти к анализу данных по этому вопросу, остановимся на проблеме систематизации и нумерации классических (состоящих только из пяти- и шестиугольных граней) фуллереновых каркасов, решение которой предложено в монографии⁶. В соответствии с гипотезой о спирали (Spiral Conjecture), можно обойти все грани фуллеренового полиэдра по спирали, присвоив каждой из них порядковый номер.¹¹¹ Получающаяся последовательность цифр 5 и 6 называется спиральным кодом и уникальным образом описывает каркас. В связи с тем что спираль может начинаться практически с любой грани фуллеренового полиэдра, одна и та же структура может быть представлена различными спиральными кодами. Например, если в качестве первой грани спирали IPR- C_{60} выбрать один из пятиугольников, спиральный код будет таким:

566666565656565656565656566665;

если же начинать обход граней с шестиугольника, то спиральный код в зависимости от выбора второй грани может иметь вид либо

6565656665665665665665665656566,

либо

665656565665665665665665666565656.

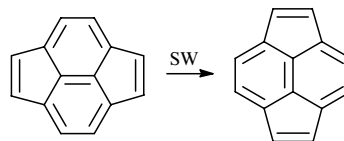
Поскольку в случае менее симметричных каркасов число различных спиралей будет еще больше, для взаимно однозначного соответствия между спиральным кодом и структурой

выбирается минимальная (если рассматривать каждую последовательность пятерок и шестерок как число) спираль — каноническая. Так, из приведенных выше спиральных кодов канонической соответствует первый, берущий начало с пятиугольной грани.

Уникальным идентификатором фуллеренового каркаса служит порядковый номер его канонической спирали в списке расположенных по возрастанию численных значений канонических спиральных кодов всех изомеров с данным числом атомов углерода. В частности, самый распространенный IPR-фуллерен C_{60} обозначается как $\#1812C_{60}$, поскольку среди всех возможных 1812-ти [5,6]-изомеров его каноническая спираль занимает последнее место в списке (из-за отсутствия смежных пятиугольников спиральный код начинается с сочетания 56).

Альтернативной нумерацией IPR-изомеров может служить порядковый номер канонической спирали в списке, построенном только для каркасов, подчиняющихся правилу изолированных пятиугольников. Например, два IPR-изомера фуллерена C_{76} могут обозначаться как $C_{76}(1)$ и $C_{76}(2)$, что отвечает общей классификации $\#19150C_{76}$ и $\#19151C_{76}$ соответственно. Отметим, что такая нумерация имеет смысл для фуллеренов с числом каркасных атомов углерода от 76 и выше, так как C_{60} , C_{70} , C_{72} и C_{74} имеют лишь по одному IPR-изомеру, а каркасы всех остальных высших фуллеренов могут реализоваться двумя или более способами, причем их число быстро возрастает с увеличением размера фуллереновой клетки — фуллерены C_{76} , C_{78} , C_{84} , C_{90} и C_{96} имеют по 2, 5, 24, 46 и 187 IPR-изомеров соответственно.⁶ Еще реже каркасные изомеры идентифицируют по точечной группе симметрии, однако такой способ не является универсальным, так как могут встречаться изомеры одинаковой симметрии, и, кроме того, при увеличении размера фуллереновой клетки начинают преобладать асимметричные каркасы.

Долгое время считалось, что взаимные превращения $\#^NC_n$ и $\#^MC_n$ могут происходить исключительно в ходе их высокотемпературного синтеза и приводить к образованию наиболее стабильных каркасов, подчиняющихся в случае нефункционализированных фуллеренов правилу изолированных пятиугольников. Ключевым механизмом подобных каркасных перестроек считаются последовательности перегруппировок Стоуна – Вэйлза (SW),



т.е. поворотов на 90° фрагментов C_2 с перезамыканием соседних связей. Обычно такие повороты рассматривают для пирациленовых фрагментов, состоящих из двух пяти- и двух шестичленных циклов.^{6, 112, 113} Здесь следует напомнить, что правило изолированных пятиугольников может нарушаться для эндоздральных металлофуллеренов, которые получают с помощью электродугового синтеза в присутствии добавок металлов (Sc, La, Y и др.), а также для внешне-сферных производных, получаемых не из сформированных углеродных каркасов, а путем введения добавок (CCl_4 , Cl_2 , CH_4) непосредственно в буферный газ при дуговом синтезе. Принципы стабилизации смежных пятиугольников как инкапсулированными атомами металла, так и внешними аддендами подробно изложены в работах^{114, 115}. Благодаря присутствию аддендов может нарушаться общий критерий

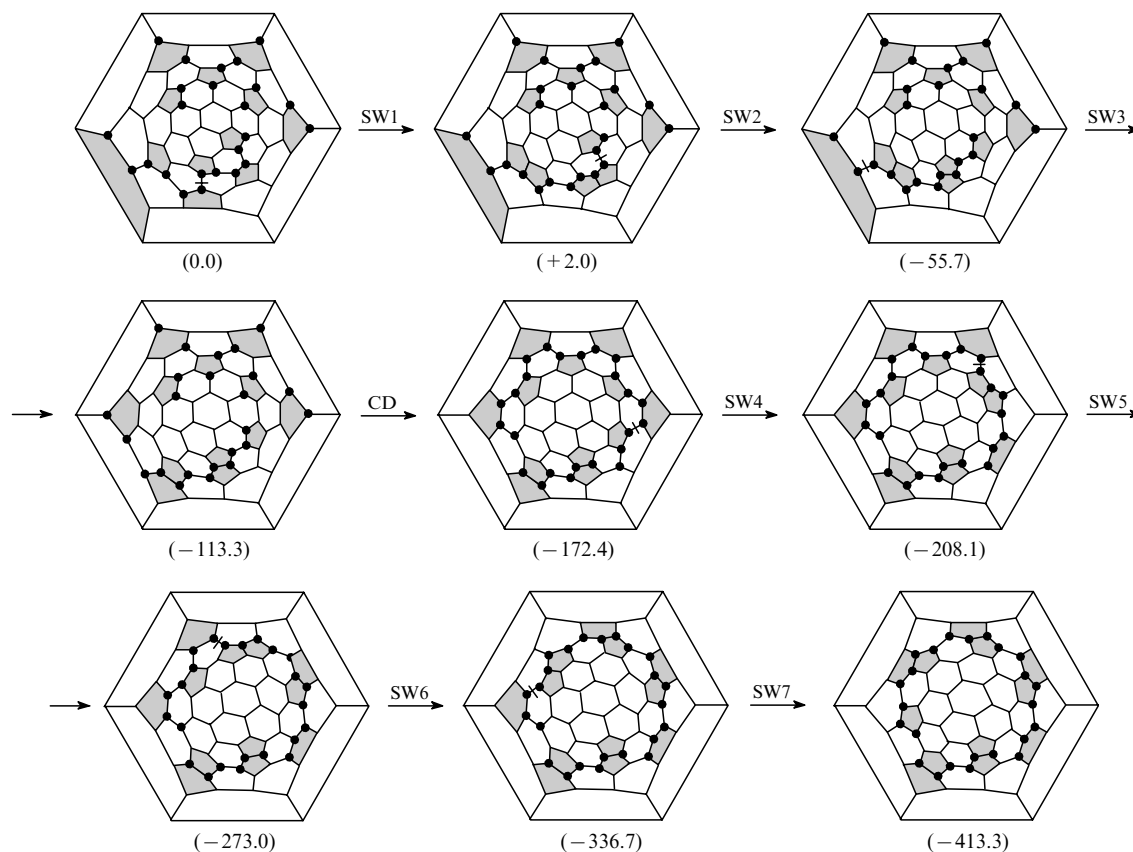


Рис. 11. Схема преобразования $^{19150}C_{76}Cl_{24}$ в $^{18917}C_{76}Cl_{24}$.

Числа в скобках — значения энергии (кДж·моль⁻¹); SW — перегруппировка Стоуна–Вэйлза; CD — миграция атомов хлора; связи, подвергающиеся повороту на 90°, перечеркнуты.

стабильности фуллеренов, согласно которому изомеры фуллеренов, не подчиняющиеся правилу изолированных пятиугольников, менее устойчивы.⁸ Так, энергия образующегося в ходе модифицированного синтеза фуллеренов non-IPR-изомера $^{1809}C_{60}Cl_8$ гораздо ниже, чем хлоридов IPR-изомера $^{1812}C_{60}$ (см.¹¹⁸). Авторы работы¹¹⁹ провели серию расчетов, результаты которых также свидетельствуют о том, что эндо- и экзодральные non-IPR-производные фуллеренов в некоторых случаях более энергетически выгодны по сравнению с IPR-аналогами. Эти теоретические исследования проводили только для самых распространенных фуллеренов C_{60} и C_{70} , однако нетрудно предположить, что подобные тенденции могут наблюдаться и для вышних фуллеренов.

Несмотря на энергетическую выгоду некоторых производных non-IPR-фуллеренов, их образование при функционализации IPR-изомеров до недавнего времени не отмечалось. Например, упомянутый выше $^{1809}C_{60}Cl_8$ не образуется при обычном хлорировании IPR- $^{1812}C_{60}$ (см.¹¹⁸); равным образом, при фторировании $^{1812}C_{60}$ не образуется $^{1784}C_{60}F_{48}$, энергия которого более чем на 500 кДж·моль⁻¹

меньше по сравнению с охарактеризованными D_3 - и S_6 -изомерами $C_{60}F_{48}$.¹¹⁹ Причина этого — слишком высокая для обычных химических условий энергия активации перегруппировок Стоуна–Вэйлза, достигающая, по расчетным данным, 7 эВ для нефункциализированного C_{60} (см.¹²⁰) или 5 эВ при стабилизации переходного состояния алкильными группами либо атомами водорода.¹¹² Поэтому достаточно неожиданным представляется первый случай перегруппировок Стоуна–Вэйлза при химическом воздействии на углеродный каркас: в продуктах хлорирования чистого IPR-изомера $^{19150}C_{76}$ пентахлоридом сурьмы при 340°C был обнаружен и структурно охарактеризован non-IPR-изомер $^{18917}C_{76}Cl_{24}$ с пятью парами смежных пятиугольников.¹²¹

При первоначальном рассмотрении возможных путей данной скелетной перегруппировки было установлено, что преобразование каркаса включает в себя не менее семи последовательных перегруппировок Стоуна–Вэйлза, каждая из которых протекает через два стабилизированных атомами хлора переходных состояния, характеризующихся довольно низкими энергиями активации (2.1 и 1.3 эВ для последней стадии).¹²¹ Позднее было проведено более детальное теоретическое изучение трансформации предположительного предшественника IPR-изомера $^{19150}C_{76}Cl_{24}$ в non-IPR-изомер $^{18917}C_{76}Cl_{24}$ (см.⁴⁴). На рис. 11 представлена возможная схема такого превращения, включающая минимальное число стадий, на каждой из которых (за небольшим исключением для первой стадии) энергия молекулы несколько понижается. Помимо перегруппировок Стоуна–Вэйлза данная схема

§ Единственный случай, когда можно предполагать нарушение правила изолированных пятиугольников для немодифицированных фуллеренов — фуллерен $^{11188}C_{72}$, который, согласно данным расчетов, стабильнее единственного IPR-изомера $^{11190}C_{72}$. В чистом виде $^{11188}C_{72}$ до сих пор не выделен, однако его строение опосредованно подтверждено рентгеноструктурными данными для соединения $^{11188}C_{72}Cl_4$ (см.^{116, 117}).

включает в себя стадию множественной миграции атомов хлора по промежуточному углеродному каркасу. И в процессах миграции атомов хлора, и при каркасных перегруппировках ключевую роль, как оказывается, играет реакционная среда — пентахлорид сурьмы, который способен образовывать с хлоридом фуллерепа ионные пары состава $[\text{C}_{76}\text{Cl}_{23}]^+ \text{SbCl}_6^-$, представляющие собой переходные состояния для переноса атома хлора между различными положениями углеродного каркаса. Благодаря этому даже для наименее выгодных стадий каркасной трансформации энергия активации не превышает 2.5 эВ (рис. 12).

Наряду с перегруппировками Стоуна–Вейлза, в ходе которых сохраняется размер углеродного каркаса, при определенных условиях могут происходить и трансформации, ведущие к его уменьшению или увеличению. Подобные превращения, как правило, происходят за счет потери или внедрения фрагмента C_2 и приводят к образованию так называемых неклассических фуллеренов, в каркасе которых помимо пяти- и шестичленных присутствуют и другие циклы. Внедрение фрагмента C_2 в углеродный каркас может быть осуществлено с помощью обычных для органической химии реакций. Например, взаимодействие $I_h\text{-C}_{60}$ с 1,2,4,5-тетразинами приводит к расширению углеродного каркаса до $\text{C}_{2v}\text{-C}_{62}$, в структуре которого содержится четырехчленный цикл.¹²² До определенного времени считалось, что процессы, приводящие к удалению частицы C_2 , подобно перегруппировкам Стоуна–Вейлза, осуществляются лишь в результате высокоэнергетических воздействий (по результатам масс-спектрометрических исследований, необходима энергия порядка 8 эВ).¹²³ Сравнительно мягкими для таких процес-

сов выглядят даже условия высокотемпературного (550°C) фторирования C_{60} , экзотермичность которого компенсирует образование в качестве побочных продуктов $\text{C}_{58}\text{F}_{18}$ и $\text{C}_{58}\text{F}_{17}\text{CF}_3$.¹²⁴ Структура этих соединений, предложенная на основании данных спектроскопии ЯМР ^{19}F , характеризуется присутствием в углеродном каркасе семиугольника, смежного с двумя пятиугольниками (рис. 13,а). По-видимому, в этом случае уместно говорить не о перегруппировке в строгом смысле этого слова, а о термической деструкции в результате локального перегрева по аналогии с экспериментами по высокотемпературному отжигу высших фуллеренов (C_{76} , C_{78} , C_{84}), деградирующих при температуре 1000°C до C_{60} и C_{70} в отсутствие каких-либо добавок.¹²⁵

Еще одной неожиданностью после получения $^{189}\text{Cl}_7\text{C}_{76}\text{Cl}_{24}$ стало образование хлорида $\text{C}_{84}\text{Cl}_{32}$ из изомерно чистого фуллерепа $\text{C}_5\text{-C}_{86}(16)$ в результате взаимодействия с тетрахлоридом ванадия при температуре всего 250°C .¹²⁶ Выделенный $\text{C}_{84}\text{Cl}_{32}$ наряду с сохранившим исходный углеродный каркас хлоридом $\text{C}_{86}\text{Cl}_{28}$ оказался очень похож на него как строением углеродного каркаса, так и мотивом расположения атомов хлора, разграничивающих три ароматических фрагмента. Различие в числе атомов углерода с исходным фуллереном может быть достаточно просто описано формально как результат удаления фрагмента C_2 с перезамыканием освободившихся при этом связей. Однако изменения, происходящие при этом с углеродным каркасом, весьма необычны. На месте удаленного фрагмента C_2 возникает семичленный цикл, образование которого компенсируется появлением тринадцатого пятичленного цикла (рис. 13,б). Превращение $\text{C}_5\text{-C}_{86}(16)\text{Cl}_{28}$ в $\text{C}_{84}\text{Cl}_{32}$ отличается

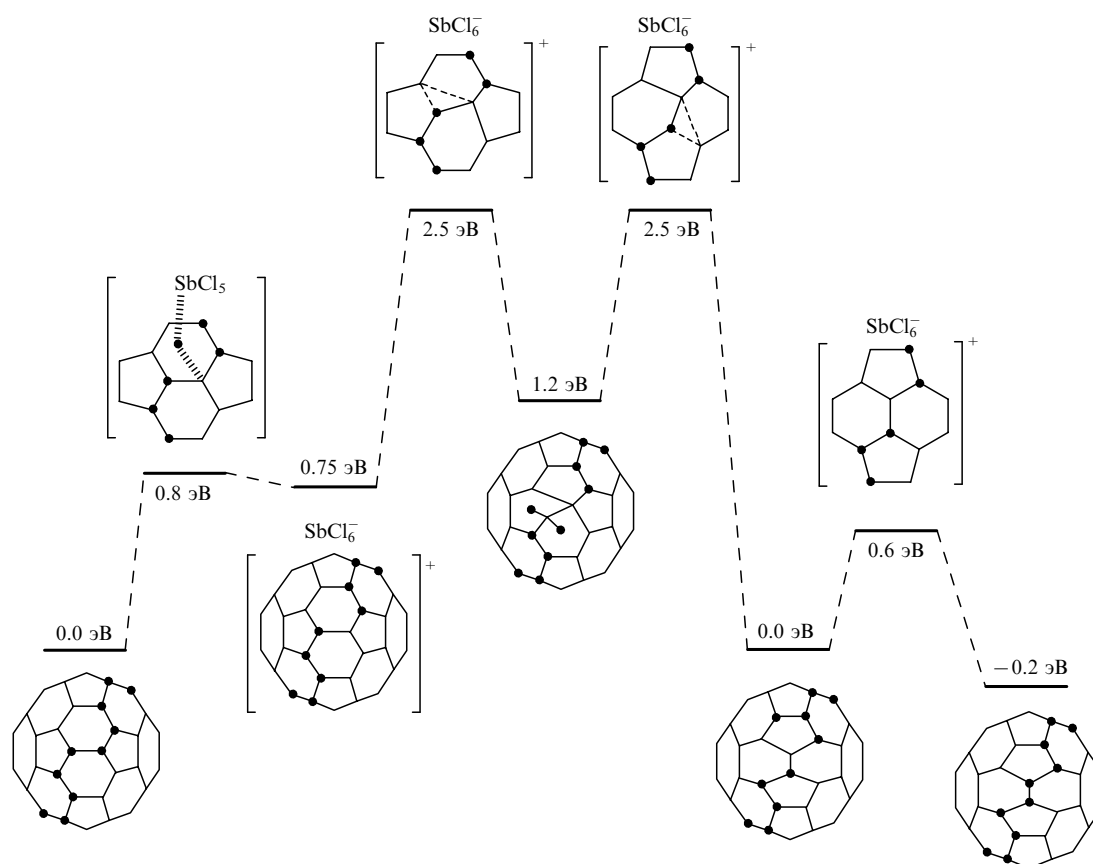


Рис. 12. Энергетический профиль первого этапа перегруппировки $^{191}\text{Cl}_7\text{C}_{76}\text{Cl}_{24}$ в $^{189}\text{Cl}_7\text{C}_{76}\text{Cl}_{24}$ (см. стадию SW1 на рис. 11).

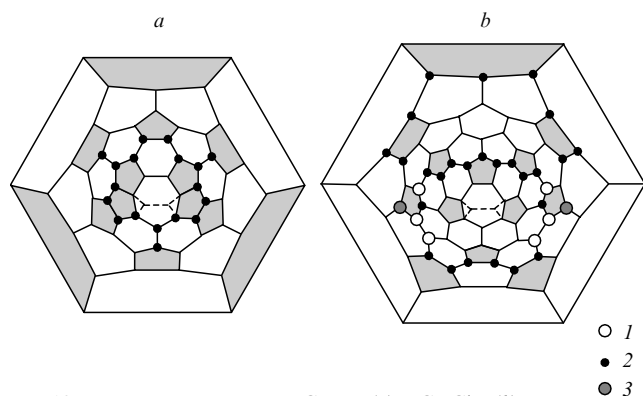


Рис. 13. Диаграммы Шлегеля $C_{58}F_{18}$ (a) и $C_{84}Cl_{32}$ (b). Пунктиром отмечены связи C—C, присутствующие в каркасах I_h-C_{60} и $C_s-C_{86}(16)$.

b: 1 — атомы хлора, отсутствующие в $C_{86}Cl_{28}$ и присутствующие в $C_{84}Cl_{32}$; 2 — атомы хлора, общие для $C_{84}Cl_{32}$ и $C_{86}Cl_{28}$; 3 — атомы хлора, отсутствующие в $C_{84}Cl_{32}$ и присутствующие в $C_{86}Cl_{28}$.

от деструкции C_{60} в C_{58} не только намного более мягкими условиями и меньшей экзотермичностью сопутствующих процессов, но и тем, что процессы разрушения углеродного каркаса прежде не наблюдались и при гораздо более жестких условиях хлорирования.

К сожалению, несмотря на простую формальную связь между $C_{84}Cl_{32}$ и исходным C_{86} , непосредственный механизм образования $C_{84}Cl_{32}$ не вполне ясен. Квантово-химические расчеты пока не позволили предложить механизм, для которого энергия активации была бы < 3 эВ. Очевидно лишь, что и в этом случае реакционная среда должна играть ключевую роль в процессе каркасной перегруппировки. Прояснение данного вопроса может позволить перейти в этой области химии фуллеренов от описанных выше удачных находок к систематической работе по синтезу неклассических углеродных каркасов. Необходимо отметить, что, по нашим предварительным данным, возможность каркасных перегруппировок распространяется также на другие высшие фуллерены, в частности на C_{82} и C_{88} .

IV. Заключение

Как показано в обзоре, перегруппировки внешнесферных аддендов в функционализированных фуллеренах известны достаточно давно, хотя вполне надежные доказательства их протекания и описание их механизмов появились позднее. В последние годы опубликованы сведения уже и о каркасных трансформациях фуллеренов, причем в гораздо более мягких условиях, чем можно было ожидать. Однако ни то, ни другое направление в химии фуллеренов пока не реализуется в синтетической практике. Между тем перспективы применения изомеризационных подходов в химии фуллеренов видятся вполне широкими. Достаточно упомянуть хотя бы то, что неклассические углеродные каркасы могут обладать еще более выраженными акцепторными свойствами по сравнению с обычными IPR-фуллеренами, а появление более крупных циклов, таких как семичленные, может облегчить внедрение мелких частиц внутрь углеродного каркаса. Кроме того, присоединение аддендов к местам сочленения пятиугольников характеризуется заметно более прочными связями с углеродным каркасом. Учитывая этот факт, можно искать подходы к решению проблем, связанных с неустойчивостью производных фуллеренов (например, со склонностью

фторидов фуллеренов к гидролизу). Несомненно, систематическая работа в этой области может быть сопряжена с большими синтетическими трудностями, поскольку условия изомеризационных превращений нельзя назвать простыми и легко контролируемыми. Тем не менее химия фуллереновых перегруппировок может стать новой интересной областью не просто традиционной химии, общей для различных классов соединений, но именно химии фуллеренов.

Авторы выражают искреннюю благодарность кандидатам химических наук Н.Б.Тамм, А.А.Горюнкову и Н.С.Овчинниковой за плодотворные дискуссии, включая и конструктивную критику, которые стимулировали подготовку данного обзора.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 09-03-00353, 09-03-01131, 09-03-00433 и 09-03-91337).

Литература

1. H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl, R.E.Smalley. *Nature (London)*, **318**, 162 (1985)
2. W.Krättschmer, L.D.Lamb, D.R.Huffman. *Nature (London)*, **347**, 354 (1990)
3. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, P.C.Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, San-Diego, CA, 1995
4. A.Hirsch, M.Brettreich. *Fullerenes*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004
5. Л.Н.Сидоров, М.А.Юровская, А.Я.Борщевский, И.В.Трушков, И.Н.Иоффе. *Фуллерены*. Экзамен, Москва, 2004
6. P.W.Fowler, D.E.Manolopoulos. *An Atlas of Fullerenes*. Clarendon Press, Oxford, 1995
7. T.G.Smalz, W.A.Seitz, D.J.Klein, G.E.Hite. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1113 (1988)
8. Л.Н.Сидоров, Ю.А.Макеев. *Сорос. образоват. журн.*, **6** (5), 21 (2000)
9. М.А.Юровская. *Сорос. образоват. журн.*, **6** (5), 26 (2000)
10. J.H.Holloway, E.G.Hope, R.Taylor, G.J.Langley, A.G.Avent, T.J.Dennis, J.P.Hare, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 966 (1991)
11. G.A.Olah, I.Bucsi, C.Lambert, R.Aniszfeld, N.J.Trivedi, D.K.Sensharma, G.K.S.Prakash. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9385 (1991)
12. H.Selig, C.Lifshitz, T.Peres, J.E.Fischer, A.R.McGhie, W.J.Romanov, J.P.McCauley Jr., A.B.Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5475 (1991)
13. F.N.Tebbe, J.Y.Becker, D.B.Chase, L.E.Firment, E.R.Holler, B.S.Malone, P.J.Krusic, E.Wasserman. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9900 (1991)
14. P.R.Birkett, P.B.Hitchcock, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *Nature (London)*, **357**, 479 (1992)
15. P.J.Fagan, B.C.Chase, J.A.Calabrese, D.Dixon, R.Harlow, P.J.Krusic, N.Matsuzawa, F.N.Tebbe, D.L.Thorn, E.Wasserman. *Carbon*, **30**, 1213 (1992)
16. F.N.Tebbe, R.L.Harlow, D.B.Chase, D.L.Thorn, G.C.Campbell Jr., J.C.Calabrese, N.Herron, R.J.Young Jr., E.Wasserman. *Science*, **256**, 822 (1992)
17. A.A.Tuinman, P.Mukherjee, J.L.Adcock, R.L.Hettich, R.N.Compton. *J. Phys. Chem.*, **96**, 7584 (1992)
18. R.E.Haufler, J.Conceicao, L.P.F.Chibante, Y.Chai, N.E.Byrne, S.Flanagan, M.M.Haley, S.C.O'Brien, C.Pan, Z.Xiao, W.E.Billups, M.A.Ciuffolini, R.H.Hauge, J.L.Margrave, L.J.Wilson, R.F.Curl, R.E.Smalley. *J. Phys. Chem.*, **94**, 8634 (1990)
19. X.W.Wei, A.D.Darwish, O.V.Boltalina, P.B.Hitchcock, J.M.Street, R.Taylor. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2989 (2001)

20. A.G.Avent, O.V.Boltalina, J.M.Street, R.Taylor, X.W.Wei. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 994 (2001)
21. G.A.Burley, A.G.Avent, O.V.Boltalina, T.Drewello, I.V.Goldt, P.M.Marcaccio, F.Paolucci, D.Paducce, J.M.Street, R.Taylor. *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 2015 (2003)
22. A.D.Darwish, A.G.Avent, O.V.Boltalina, I.V.Goldt, I.Kuvytkho, T.Da Ros, J.M.Street, R.Taylor. *Chem. – Eur. J.*, **9**, 2008 (2003)
23. R.M.Baum. *Chem. Eng. News*, **22**, 8 (1993)
24. Н.Ф.Гольдшлегер, А.П.Моравский. *Успехи химии*, **66**, 353 (1997) [*Russ. Chem. Rev.*, **66**, 23 (1997)]
25. Е.Н.Караулова, Е.И.Багрий. *Успехи химии*, **68**, 979 (1999) [*Russ. Chem. Rev.*, **68**, 889 (1999)]
26. С.И.Троянов, Н.Б.Шустова, А.А.Попов, Л.Н.Сидоров. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1608 (2005)
27. А.А.Горюнков, Н.С.Овчинникова, И.В.Трушков, М.А.Юровская. *Успехи химии*, **76**, 323 (2007) [*Russ. Chem. Rev.*, **76**, 289 (2007)]
28. R.Taylor. *C. R. Chim.*, **9**, 982 (2006)
29. S.I.Troyanov, E.Kemnitz. *Eur. J. Org. Chem.*, 4951 (2005)
30. I.V.Kuvychko, A.V.Streletskii, N.B.Shustova, K.Seppelt, T.Drewello, A.A.Popov, S.H.Strauss, O.V.Boltalina. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6443 (2010)
31. Н.Б.Тамм, Л.Н.Сидоров, С.И.Троянов. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия*, **50**, 411 (2009)
32. П.А.Трошин, Р.Н.Любовская. *Успехи химии*, **77**, 323 (2008) [*Russ. Chem. Rev.*, **77**, 305 (2008)]
33. G.Van Lier, M.Cases, C.Ewels, R.Taylor, P.Geerlings. *J. Org. Chem.*, **70**, 1565 (2005)
34. Y.Liang, Z.Shang, G.Wang, Z.Cai, Y.Pan, X.Zhao. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **677**, 15 (2004)
35. П.Трошин, Э.Кемниц, С.Троянов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2675 (2004)
36. N.B.Shustova, Z.Mazej, Y.Chen, A.A.Popov, S.H.Strauss, O.V.Boltalina. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 812 (2010)
37. A.A.Gakh, A.A.Tuinman. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 7137 (2001)
38. A.G.Avent, R.Taylor. *Chem. Commun.*, 2726 (2002)
39. A.A.Gakh, A.Y.Romanovich, A.Bax. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7902 (2003)
40. P.A.Troshin, R.N.Lyubovskaya, I.N.Ioffe, N.B.Shustova, E.I.Kemnitz, S.I.Troyanov. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 234 (2005)
41. А.Я.Борщевский, Л.Н.Сидоров, Н.С.Чилингаров, В.Э.Алешина. *Изв. АН. Сер. хим.*, 32 (2005)
42. S.M.Avdoshenko, I.N.Ioffe, L.N.Sidorov. *J. Phys. Chem. A*, **113**, 10833 (2009)
43. M.R.Banks, M.J.Dale, I.Gosney, P.K.G.Hodson, R.C.K.Jennings, A.C.Jones, J.Lecoultre, P.R.R.Langridge-Smith, J.P.Maier, J.H.Scrivens, M.J.C.Smith, C.J.Smyt, A.T.Taylor, P.Thorburn, A.S.Webster. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1149 (1993)
44. I.N.Ioffe, O.N.Mazaleva, C.Chen, S.Yang, E.Kemnitz, S.I.Troyanov. *Dalton Trans.*, **40** (2011) (in the press)
45. K.S.Simeonov, K.Y.Amsharov, M.Jansen. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 8419 (2007)
46. O.V.Boltalina, A.D.Darwish, J.M.Street, R.Taylor, X.W.Wei. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 251 (2002)
47. A.G.Avent, O.V.Boltalina, A.A.Goryunkov, A.D.Darwish, V.Y.Markov, R.Taylor. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **10**, 235 (2002)
48. O.V.Boltalina, P.B.Hitchcock, P.A.Troshin, J.M.Street, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2410 (2000)
49. I.E.Kareev, G.S.Quiñones, I.V.Kuvychko, P.A.Khavrel, I.N.Ioffe, I.V.Goldt, S.F.Lebedkin, K.Seppelt, S.H.Strauss, O.V.Boltalina. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11497 (2005)
50. A.A.Goryunkov, I.V.Kuvychko, I.N.Ioffe, D.L.Dick, L.N.Sidorov, S.H.Strauss, O.V.Boltalina. *J. Fluorine Chem.*, **124**, 61 (2003)
51. A.A.Goryunkov, I.N.Ioffe, I.V.Kuvychko, T.S.Yankova, V.Y.Markov, A.V.Streletskii, D.L.Dick, L.N.Sidorov, O.V.Boltalina. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **12**, 181 (2004)
52. E.I.Dorozhkin, A.A.Goryunkov, I.N.Ioffe, S.M.Avdoshenko, V.Y.Markov, N.B.Tamm, D.V.Ignat'eva, L.N.Sidorov, S.I.Troyanov. *Eur. J. Org. Chem.*, 5082 (2007)
53. A.A.Goryunkov, E.I.Dorozhkin, N.B.Tamm, D.V.Ignat'eva, S.M.Avdoshenko, L.N.Sidorov, S.I.Troyanov. *Mendeleev Commun.*, **17**, 110 (2007)
54. E.I.Dorozhkin, D.V.Ignat'eva, N.B.Tamm, A.A.Goryunkov, P.A.Khavrel, I.N.Ioffe, A.A.Popov, I.V.Kuvychko, A.V.Streletskii, V.Y.Markov, J.Spandal, S.H.Strauss, O.V.Boltalina. *Chem. – Eur. J.*, **12**, 3876 (2006)
55. T.Mutig, E.Kemnitz, S.I.Troyanov. *Mendeleev Commun.*, **19**, 30 (2009)
56. A.A.Popov, I.E.Kareev, N.B.Shustova, S.F.Lebedkin, S.H.Strauss, O.V.Boltalina, L.Dunsch. *Chem. – Eur. J.*, **14**, 107 (2008)
57. E.I.Dorozhkin, D.V.Ignat'eva, N.B.Tamm, N.V.Vasilyuk, A.A.Goryunkov, S.M.Avdoshenko, I.N.Ioffe, L.N.Sidorov, P.Pattison, E.Kemnitz, S.I.Troyanov. *J. Fluorine Chem.*, **127**, 1344 (2006)
58. A.A.Goryunkov, E.I.Dorozhkin, D.V.Ignat'eva, L.N.Sidorov, E.Kemnitz, G.Sheldrick, S.I.Troyanov. *Mendeleev Commun.*, 225 (2005)
59. T.Mutig, I.N.Ioffe, E.Kemnitz, S.I.Troyanov. *Mendeleev Commun.*, **18**, 73 (2008)
60. Д.В.Игнатьева, Т.Мутиг, А.А.Горюнков, Н.Б.Тамм, Э.Кемниц, С.И.Троянов, Л.Н.Сидоров. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1117 (2009)
61. T.Mutig, E.Kemnitz, S.I.Troyanov. *J. Fluorine Chem.*, **131**, 861 (2010)
62. I.E.Kareev, N.B.Shustova, I.V.Kuvychko, S.F.Lebedkin, S.M.Miller, O.P.Anderson, A.A.Popov, S.H.Strauss, O.V.Boltalina. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 12268 (2006)
63. A.A.Popov, I.E.Kareev, N.B.Shustova, E.B.Stukalin, S.F.Lebedkin, K.Seppelt, S.H.Strauss, O.V.Boltalina, L.Dunsch. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11551 (2007)
64. N.B.Shustova, D.V.Peryshkov, I.E.Kareev, O.V.Boltalina, S.H.Strauss. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **63**, o3398 (2007)
65. I.E.Kareev, N.B.Shustova, B.S.Newell, S.M.Miller, O.P.Anderson, S.H.Strauss, O.V.Boltalina. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **62**, o3154 (2006)
66. I.E.Kareev, I.V.Kuvychko, S.F.Lebedkin, S.M.Miller, O.P.Anderson, K.Seppelt, S.H.Strauss, O.V.Boltalina. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8362 (2005)
67. I.E.Kareev, I.V.Kuvychko, A.A.Popov, S.F.Lebedkin, S.M.Miller, O.P.Anderson, S.H.Strauss, O.V.Boltalina. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 7984 (2005)
68. I.E.Kareev, S.F.Lebedkin, A.A.Popov, S.M.Miller, O.P.Anderson, S.H.Strauss, O.V.Boltalina. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **62**, o1501 (2006)
69. I.E.Kareev, S.F.Lebedkin, S.M.Miller, O.P.Anderson, S.H.Strauss, O.V.Boltalina. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **62**, o1498 (2006)
70. I.E.Kareev, S.F.Lebedkin, S.M.Miller, O.P.Anderson, S.H.Strauss, O.V.Boltalina. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **62**, o617 (2006)
71. I.E.Kareev, S.F.Lebedkin, S.M.Miller, O.P.Anderson, S.H.Strauss, O.V.Boltalina. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **62**, o620 (2006)
72. N.B.Shustova, D.V.Peryshkov, O.V.Boltalina, S.H.Strauss. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **63**, o4073 (2007)
73. N.B.Shustova, D.V.Peryshkov, I.E.Kareev, O.V.Boltalina, S.H.Strauss. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **63**, o3928 (2007)
74. N.B.Shustova, D.V.Peryshkov, A.A.Popov, O.V.Boltalina, S.H.Strauss. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **63**, o3129 (2007)

75. I.E.Kareev, N.B.Shustova, D.V.Peryshkov, S.F.Lebedkin, S.M.Miller, O.P.Anderson, A.A.Popov, O.V.Boltalina, S.H.Strauss. *Chem. Commun.*, 1650 (2007)
76. N.A.Omelyanyuk, A.A.Goryunkov, N.B.Tamm, S.M.Avdoshenko, I.N.Ioffe, L.N.Sidorov, E.Kemnitz, S.I.Troyanov. *Chem. Commun.*, 4794 (2007)
77. S.I.Troyanov, A.A.Goryunkov, E.I.Dorozhkin, D.V.Ignat'eva, N.B.Tamm, S.M.Avdoshenko, I.N.Ioffe, V.Y.Markov, L.N.Sidorov, K.Scheurel, E.Kemnitz. *J. Fluorine Chem.*, **128**, 545 (2007)
78. S.M.Avdoshenko, A.A.Goryunkov, I.N.Ioffe, D.V.Ignat'eva, L.N.Sidorov, P.Pattison, E.Kemnitz, S.I.Troyanov. *Chem. Commun.*, 2463 (2006)
79. A.A.Goryunkov, D.V.Ignat'eva, N.B.Tamm, N.N.Moiseeva, I.N.Ioffe, S.M.Avdoshenko, V.Y.Markov, L.N.Sidorov, E.Kemnitz, S.I.Troyanov. *Eur. J. Org. Chem.*, 2508 (2006)
80. D.V.Ignat'eva, A.A.Goryunkov, N.B.Tamm, I.N.Ioffe, S.M.Avdoshenko, L.N.Sidorov, A.Dimitrov, E.Kemnitz, S.I.Troyanov. *Chem. Commun.*, 1778 (2006)
81. S.I.Troyanov, A.Dimitrov, E.Kemnitz. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 1971 (2006)
82. H.A.Самохвалова, П.А.Хаврель, А.А.Горюнков, И.Н.Иоффе, В.Л.Карнацевич, Л.Н.Сидоров, Э.Кемниц, С.И.Троянов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2475 (2008)
83. N.A.Samokhvalova, P.A.Khavrel, V.Y.Markov, P.S.Samokhvalov, A.A.Goryunkov, E.Kemnitz, L.N.Sidorov, S.I.Troyanov. *Eur. J. Org. Chem.*, 2935 (2009)
84. N.B.Shustova, O.P.Anderson, O.V.Boltalina, S.H.Strauss, I.E.Kareev. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **64**, o159 (2008)
85. I.E.Kareev, I.V.Kuvychko, S.F.Lebedkin, S.M.Miller, O.P.Anderson, S.H.Strauss, O.V.Boltalina. *Chem. Commun.*, 308 (2006)
86. Н.Б.Тамм, С.М.Авдошенко, Э.Кемниц, С.И.Троянов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 915 (2007)
87. N.B.Tamm, S.I.Troyanov. *Mendeleev Commun.*, **17**, 172 (2007)
88. N.B.Tamm, I.N.Ioffe, E.Kemnitz, S.I.Troyanov. *Dalton Trans.*, 2740 (2009)
89. N.B.Shustova, I.V.Kuvychko, O.V.Boltalina, S.H.Strauss. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **63**, o4575 (2007)
90. T.Mutig, S.M.Avdoshenko, E.Kemnitz, S.I.Troyanov. *J. Fluorine Chem.*, **130**, 241 (2009)
91. T.Mutig, E.Kemnitz, S.I.Troyanov. *Eur. J. Org. Chem.*, 3256 (2008)
92. N.B.Shustova, I.V.Kuvychko, R.D.Bolskar, K.Seppelt, S.H.Strauss, A.A.Popov, O.V.Boltalina. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 15793 (2006)
93. I.E.Kareev, A.A.Popov, I.V.Kuvychko, N.B.Shustova, S.F.Lebedkin, V.P.Bubnov, O.P.Anderson, K.Seppelt, S.H.Strauss, O.V.Boltalina. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 13471 (2008)
94. I.E.Kareev, I.V.Kuvychko, N.B.Shustova, S.F.Lebedkin, V.P.Bubnov, O.P.Anderson, A.A.Popov, O.V.Boltalina, S.H.Strauss. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 6204 (2008)
95. S.I.Troyanov, N.B.Tamm. *Crystallogr. Rep.*, **54**, 598 (2009)
96. N.B.Tamm, L.N.Sidorov, E.Kemnitz, S.I.Troyanov. *Chem. – Eur. J.*, **15**, 10486 (2009)
97. N.B.Tamm, S.I.Troyanov. *Mendeleev Commun.*, **19**, 198 (2009)
98. S.I.Troyanov, N.B.Tamm. *Chem. Commun.*, 6035 (2009)
99. N.B.Tamm, L.N.Sidorov, E.Kemnitz, S.I.Troyanov. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 9102 (2009)
100. С.И.Троянов, Н.Б.Тамм. *Кристаллография*, **55**, 455 (2010)
101. N.N.P.Moonen, C.Thilgen, L.Echegoyen, F.Diederich. *Chem. Commun.*, 335 (2000)
102. N.Martin, M.Altable, S.Filippone, A.Martin-Domenech, L.Echegoyen, C.M.Cardona. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 110 (2006)
103. B.Kräutler, T.Müller, J.Maynollo, K.Gruber, C.Kratky, P.Ochsenbein, D.Schwarzenbach, H.-B.Bürgi. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **35**, 1204 (1996)
104. A.Rodriguez-Fortea, J.M.Campanera, C.M.Cardona, L.Echegoyen, J.M.Poblet. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 8176 (2006)
105. E.A.Khakina, S.I.Troyanov, A.S.Peregudov, I.V.Soulimenkov, N.V.Polyakova, P.A.Troshin. *Chem. – Eur. J.*, **16**, 12947 (2010)
106. M.Murata, Y.Murata, K.Komatsu. *Chem. Commun.*, 6083 (2008)
107. G.C.Vougioukalakis, M.M.Roubelakis, M.Orfanopoulos. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 817 (2010)
108. М.В.Рейнов, М.А.Юровская. *Успехи химии*, **76**, 768 (2007) [*Russ. Chem. Rev.*, **76**, 715 (2007)]
109. K.Kavitha, P.Venuvanalingam. *J. Org. Chem.*, **70**, 5426 (2005)
110. M.Cases, M.Duran, M.Sola. *J. Mol. Model.*, **6**, 205 (2000)
111. D.E.Manolopoulos, J.C.May, S.E.Down. *Chem. Phys. Lett.*, **181**, 105 (1991)
112. R.W.Alder, J.N.Harvey. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2490 (2004)
113. E.Osawa, H.Ueno, M.Yoshida, Z.Slanina, X.Zhao, M.Nishiyama, H.Saito. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 943 (1998)
114. Y.-Z.Tan, S.-Y.Xie, R.-B.Huang, L.-S.Zheng. *Nat. Chem.*, **1**, 450 (2009)
115. Y.-Z.Tan, J.Li, F.Zhu, X.Han, W.-S.Jiang, R.-B.Huang, Z.Zheng, Z.-Z.Qian, R.-T.Chen, Z.-J.Liao, S.-Y.Xie, X.Lu, L.-S.Zheng. *Nature Chem.*, 26 269 (2010)
116. Y.-Z.Tan, T.Zhou, J.Bao, G.-J.Shan, S.-Y.Xie, R.-B.Huang, L.-S.Zheng. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17102 (2010)
117. K.Ziegler, A.Mueller, K.Yu.Amsharov, M.Jansen. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17099 (2010)
118. Y.-Z.Tan, Z.-J.Liao, Z.-Z.Qian, R.-T.Chen, X.Wu, H.Liang, X.Han, F.Zhu, S.-J.Zhou, Z.Zheng, X.Lu, S.-Y.Xie, R.-B.Huang. *Nat. Mater.*, **7**, 790 (2008)
119. H.Zettergren, M.Alcami, F.Martin. *Chem. Phys. Chem.*, **9**, 861 (2008)
120. H.F.Bettinger, B.I.Yakobson, G.E.Scuseria. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5572 (2003)
121. I.N.Ioffe, A.A.Goryunkov, N.B.Tamm, L.N.Sidorov, E.Kemnitz, S.I.Troyanov. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 5904 (2009)
122. W.Qian, S.Chuang, R.B.Amador, T.Jarrosson, M.Sander, S.Pieniazek, S.I.Khan, Y.Rubin. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2066 (2003)
123. K.Gluch, S.Matt-Leubner, O.Echt, B.Concina, P.Scheier, T.D.Märk. *J. Chem. Phys.*, **121**, 2137 (2004)
124. P.A.Troshin, A.G.Avent, A.D.Darwish, N.Martsinovich, A.K.Abdul-Sada, J.M.Street, R.Taylor. *Science*, **309**, 278 (2005)
125. R.J.Cross, M.Saunders. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 3044 (2005)
126. I.N.Ioffe, C.B.Chen, S.F.Yang, L.N.Sidorov, E.Kemnitz, S.I.Troyanov. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 4784 (2010)

EXOEDRAL AND SKELETAL REARRANGEMENTS IN THE MOLECULES OF FULLERENE DERIVATIVES

D.V.Ignat'eva, I.N.Ioffe, S.I.Troyanov, L.N.Sidorov

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

1, Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)939–1240

The data on the migration of monoatomic addends, perfluoroalkyl and more complex organic groups in the molecules of fullerene derivatives published mainly in the last decade are analyzed. The skeletal rearrangements of the carbon cage during chemical reactions are considered

Bibliography — 126 references.

Received 16th November 2010