

Органическая химия фуллеренов: основные реакции, типы соединений фуллеренов и перспективы их практического использования

П.А.Трошин, Р.Н.Любовская

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черногловка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1, факс (496) 522–3507*

Суммированы данные по методам функционализации фуллеренов C_{60} и C_{70} , опубликованные за последние 15 лет. Проведен общий анализ реакционной способности фуллеренов. Детально рассмотрены реакции нуклеофильного и радикального присоединения и циклоприсоединения. Показаны перспективы использования производных фуллеренов в качестве медицинских препаратов и фотоактивных материалов для светопреобразующих устройств. Библиография — 337 ссылок.

Оглавление

I. Введение	323
II. Строение фуллеренов	324
III. Анализ реакционной способности фуллеренов	324
IV. Реакции нуклеофильного присоединения	329
V. Реакции циклоприсоединения	335
VI. Реакции радикального присоединения	354
VII. Практическое использование производных фуллеренов	363

I. Введение

Одной из задач органического синтеза является направленное получение соединений для практического использования. Применение фуллеренов в качестве «строительных блоков» позволило сконструировать большое число различных молекул, обладающих ценными свойствами.

Например, весьма перспективным представляется применение производных фуллеренов в медицине. Одни соединения $[60]$ фуллерена были использованы для фотодинамической терапии злокачественных опухолей, другие оказались достаточно эффективными бактериостатическими и

фунгицидными средствами, третьи проявили антиоксидантные свойства и могут быть полезны для лечения нейродегенеративных расстройств, например болезни Паркинсона. Наибольший интерес вызывают производные фуллеренов, способные ингибировать ВИЧ. Такие соединения уже проходят клинические испытания как препараты для борьбы со СПИДом.

Соединения фуллеренов со щелочными и щелочно-земельными металлами (фуллериды) оказались высокотемпературными органическими сверхпроводниками с температурой перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) < 40 К, а ионный комплекс $[C_{60}]^-TDAE^+$ ($TDAE$ — тетраakis(диметиламино)этилен) является органическим ферромагнетиком, не содержащим атомов d- и f-элементов.

Большой интерес у исследователей вызывают разнообразные супрамолекулярные диады, триады и полиады, построенные на основе молекул фуллерена и различных органических доноров: тетрагидрофуранов, металлоценов, порфиринов, фталоцианинов и др. Эти системы являются интересными объектами для изучения процесса внутримолекулярного фотоиндуцированного переноса электрона. Использование фуллерена как акцептора позволяет увеличить продолжительность жизни состояний с разделением заряда на несколько порядков по сравнению с другими известными донорно-акцепторными системами. Особое внимание уделяется нековалентно-связанным системам, построенным из производных фуллеренов и металлопорфи-

П.А.Трошин. Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории синтеза органических полифункциональных соединений ИПХФ РАН. Телефон: (496)522–1383, e-mail: troshin@cat.icp.ac.ru
Область научных интересов: органический синтез, органическая электроника.

Р.Н.Любовская. Доктор химических наук, заведующая той же лабораторией. Телефон: (496)522–1852, e-mail: lyurn@icp.ac.ru
Область научных интересов: химия новых органических и гибридных материалов, физическая химия, химия координационных соединений, электрохимия; синтез, строение и реакционная способность органических соединений.

Дата поступления 11 декабря 2007 г.

ринов, так как они по многим параметрам близки к природным фотосинтетическим антеннам.

Композиты на основе производных C_{60} и C_{70} и сопряженных полимеров (полифениленвиниленов, политиофенов и др.) служат материалами для пластиковых органических солнечных батарей с коэффициентом преобразования солнечного света, достигающим 5.0%. Эта область органической фотовольтаики активно развивается в последнее десятилетие как в исследовательских институтах, так и в коммерческих структурах США, Германии, Австрии, Японии и других стран. Полученные результаты вселяют уверенность в том, что светопреобразующий пластик на основе фуллеренов скоро станет одним из наиболее важных конструкционных материалов и будет широко использоваться в разных областях человеческой деятельности.

В ближайшие годы органические производные фуллеренов перейдут в разряд обычных материалов для органической электроники и компонентов для фармацевтических и косметических препаратов, а объем их производства будет составлять сотни и тысячи килограммов в год. Важная роль отводится разработке новых эффективных подходов к функционализации фуллеренов различными органическими соединениями, обеспечивающих высокие выходы целевых продуктов и легкое присоединение к углеродному каркасу требуемых функциональных групп.

В данном обзоре мы попытались систематизировать сведения по известным методам химической функционализации фуллеренов C_{60} и C_{70} и сформулировать основные закономерности реакций этих соединений. Наиболее детально рассмотрены реакции радикального и нуклеофильного присоединения, а также циклоприсоединения. Приводимый к каждому типу реакций перечень примеров нельзя считать полным — мы ограничились лишь теми из них, которые, на наш взгляд, наиболее информативны и необычны. Особый акцент сделан на работы 2005–2007 гг. К сожалению, объем данного обзора не позволил рассмотреть большой массив работ, посвященных получению и исследованию координационных и ионных соединений фуллеренов с металлами, а также эндометаллофуллеренов, галогенидов и гидридов фуллеренов. Имеются отдельные обзоры по реакциям фторирования,^{1–3} бромирования и хлорирования фуллеренов.^{4–9} Литература по органической химии фуллеренов представлена обзорами по реакциям циклоприсоединения¹⁰ и синтезам соединений с раскрытым фуллереновым каркасом.¹¹ Опубликовано несколько новых монографий по химии фуллеренов,^{12,13} в том числе по перспективам их практического использования.¹⁴

II. Строение фуллеренов

В отличие от алмаза, графита и карбина фуллерены являются молекулярной формой углерода. Молекулы фуллеренов состоят из sp^2 -гибридизованных атомов углерода, связанных между собой в трехмерные каркасы. В них можно выделить 12 пятичленных циклов, изолированных друг от друга шестичленными циклами (рис. 1). Среди фуллеренов наиболее доступны C_{60} и C_{70} , которые существуют в виде лишь одного устойчивого структурного изомера. Фуллерены C_n с $n \geq 76$ называются высшими, они имеют ряд изомеров.¹⁵

Молекула [60]фуллерена обладает икосаэдрической симметрией (группа симметрии I_h), причем все атомы углерода эквивалентны. В то же время в ней присутствует всего два типа связей: между двумя шестичленными циклами (связи 6–6) и между шестичленным и пятичленным циклами (связи

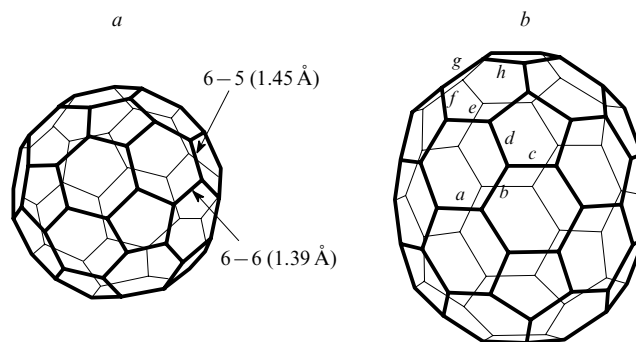


Рис. 1. Углеродные каркасы молекул C_{60} (a) и C_{70} (b).

6–5) (см. рис. 1, a). Согласно данным экспериментальных и расчетных методов,^{16–19} связи 6–6 (длина 1.39 Å) в каркасе C_{60} значительно короче связей 6–5 (1.45 Å), поэтому первые приняты рассматривать как двойные, а последние — как одинарные в сопряженной полиеновой системе углеродного остова.

Молекула C_{70} (группа симметрии D_{5h}) менее симметрична, чем C_{60} ; в ней присутствуют 5 симметрически неэквивалентных атомов углерода и 8 различных типов связей (см. рис. 1, b). Длины связей в каркасе C_{70} лежат в том же интервале, что и в [60]фуллерене. Так, методом РСА найдены²⁰ следующие длины связей молекулы C_{70} в кристаллической структуре $C_{70} \cdot 2 TiCl_4$:

Тип связи	Длина связи, Å	Тип связи	Длина связи, Å
a	1.476	e	1.372
b	1.418	f	1.461
c	1.437	g	1.377
d	1.450	h	1.456

Наличие в молекуле C_{70} большого числа неэквивалентных связей приводит к тому, что в реакциях функционализации фуллерена C_{70} обычно образуются смеси изомерных продуктов, разделение которых с использованием препаративной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) представляет собой трудоемкую процедуру. В связи с этим химия [70]фуллерена развивается довольно медленно.²¹

Поскольку фуллерен C_{60} имеет более высокую симметрию и более доступен, чем C_{70} , а также практически не уступает последнему по физическим характеристикам (сродству к электрону и др.), он стал привлекательным объектом для химических превращений. Из всех фуллеренов лишь C_{60} широко используется в качестве «строительного блока» для получения функциональных производных фуллеренов.²²

III. Анализ реакционной способности фуллеренов

1. Особенности кратных связей и основные типы реакций фуллеренов

Основные закономерности реакций молекулы C_{60} могут быть перенесены и на фуллерен C_{70} с учетом большего числа изомерных продуктов, образующихся при присоединении различных реагентов к менее симметричному каркасу последнего. Ниже представлены реакции фуллеренов в основном на примере молекулы C_{60} .

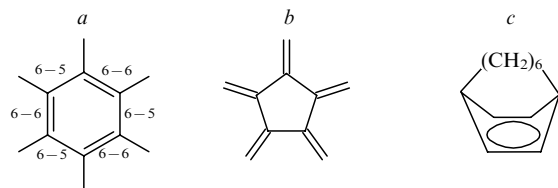
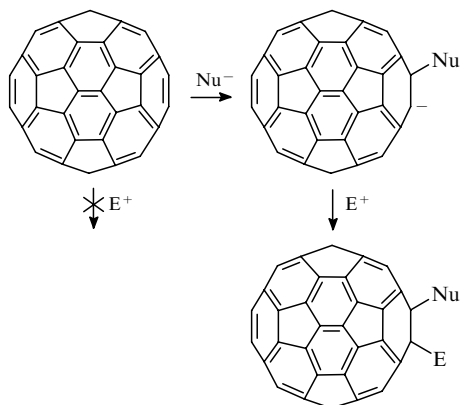


Рис. 2. Структурные фрагменты [60]фуллере́на — циклогексатриен (а) и [5]радиален (b) — и строение [6]парациклофана (с).

Как было отмечено выше, связи 6—6 в каркасе C_{60} заметно короче связей 6—5 и рассматриваются как двойные. Таким образом, шестичленные циклы по строению подобны редко встречающемуся циклогексатриену с локализованными кратными связями, а пятичленные — топологически родственны [5]радиалену (рис. 2,а,б).²³

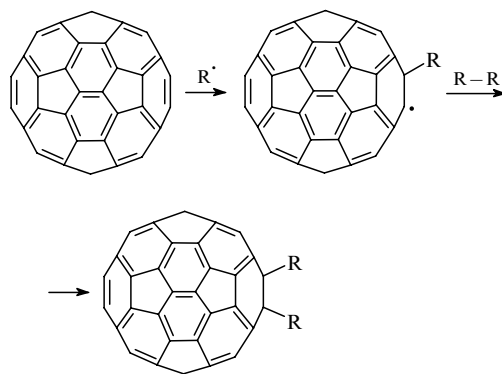
Отсутствие ароматичности в шестичленных фрагментах каркаса [60]фуллере́на является следствием весьма существенного отклонения геометрии двойных связей от нормальной планарной (т.е. следствием пирамидализации). Подобные отклонения хорошо изучены на примере [n]парациклофанов, в которых бензольное кольцо является неплоским (см. рис. 2,с), что приводит к появлению необычных для аренов свойств.²⁴ Благодаря жесткости фуллеренового каркаса циклогексатриеновые фрагменты в молекуле C_{60} остаются плоскими, несмотря на значительную пирамидализацию кратных связей. Напряжение, возникающее в результате пирамидализации, является причиной относительно высокой реакционной способности фуллеренов по сравнению с другими формами углерода.

Известно, что молекула C_{60} является достаточно сильным электронным акцептором и способна принять от одного до шести электронов с образованием соответствующих анионов.²⁵ Таким образом, кратные связи в каркасе фуллере́на являются сильно электронодефицитными. Имеется некоторая аналогия между реакционной способностью кратных связей фуллере́на и кратных связей перфтор- или перхлорэтилена, акрилонитрила, малеинового ангидрида и др. [60]Фуллерен легко реагирует с нуклеофилами, но практически не вступает в реакции электрофильного присоединения, характерные для простых алкенов.²³

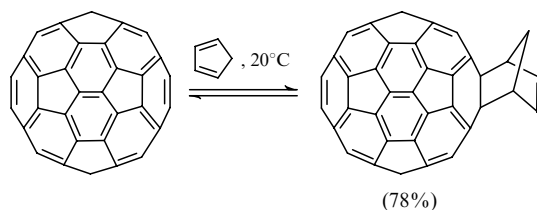


Nu — нуклеофил, E — электрофил.

Взаимодействие C_{60} с такими типичными электрофилами, как галогены, протекает по радикальному механизму. [60]Фуллерен с легкостью присоединяет и другие радикальные частицы.²¹ В упрощенном виде реакции радикального присоединения можно представить в следующем виде:



Помимо нуклеофильного и радикального присоединения молекула C_{60} вступает в разнообразные реакции циклоприсоединения.^{6,23} Одной из первых реакций этого типа было [2+4]-циклоприсоединение цикlopentadiена.²⁶



2. Региохимические закономерности образования дигидро[60]фуллеренов

Согласно номенклатуре ИЮПАК, дигидрофуллеренами принято называть производные фуллере́на, образовавшиеся в результате присоединения реакционных частиц лишь по одной из кратных связей углеродного каркаса независимо от природы аддендов и занимаемых ими положений.

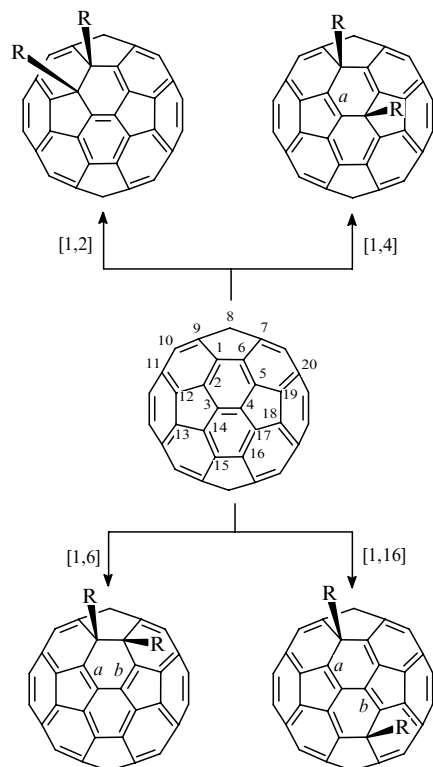
Важным аспектом реакций присоединения различных субстратов к фуллереновому каркасу является региохимия. Выше отмечалось, что двойные связи в каркасе C_{60} в значительной степени локализованы. Поэтому можно ожидать, что присоединение реакционных частиц к каркасу C_{60} будет происходить практически исключительно по связям 6—6 ([1,2]-присоединение). Тем не менее достаточно часто реализуется и сопряженное [1,4]-присоединение.

На схеме 1 представлены возможные варианты [1,2]-, [1,4]-, [1,6]- и [1,16]-присоединения. В первом случае в реакции затрагивается лишь одна из связей 6—6 каркаса, а в других в результате альтерации образуются новые двойные связи 6—5 (одна или две, обозначены буквами а и б).²³

Теоретические расчеты показали,²⁷ что возникновение каждой новой кратной связи 6—5 требует энергетических затрат примерно в 8.5 ккал·моль⁻¹. Таким образом, [1,2]-присоединение должно быть энергетически более выгодно, чем [1,4], а последнее — выгоднее, чем [1,6] и [1,16]. Эта закономерность обычно соблюдается, но бывают и исключения (например, фуллероид $C_{60}CF_2$ содержит три кратные связи 6—5).²⁸

Другим важным фактором является стерическое отталкивание аддендов. Из-за жесткости фуллеренового каркаса присоединенные группы неизбежно находятся в заслоненной конформации (т.е. друг против друга). Очевидно, что возникающее между ними напряжение тем больше, чем ближе они расположены и чем больше их ван-дер-ваальсовы радиусы. С этой точки зрения наиболее выгодным является продукт присоединения по положениям 1 и 16, менее выгод-

Схема 1



ным — 1,4-изомер, а наиболее напряженными являются 1,2- и 1,6-изомеры.²⁸

Таким образом, региохимический результат отдельной реакции определяется относительным вкладом двух факторов: появлением энергетически невыгодных двойных связей 6—5 и возникающим стерическим напряжением. Для небольших аддендов всегда реализуется 1,2-присоединение, тогда как в случае более объемных группировок наблюдается образование 1,4-изомеров или их смесей с 1,16-аддуктами.²⁹ Продукты 1,6-присоединения, как правило, не образуются, так как они являются стерически затрудненными и содержат две дестабилизирующие двойные связи 6—5.

Направление присоединения зависит также от механизма реакции. Например, циклоприсоединение почти всегда протекает с образованием 1,2-циклоаддуктов, а радикальные частицы обычно присоединяются по положениям 1 и 4 каркаса C_{60} .

3. Региохимические закономерности образования дигидро[70]фуллеренов

Обобщение литературных данных позволяет сделать выводы о региохимии реакций нуклеофильного присоединения и циклоприсоединения к каркасу C_{70} . Показано, что наиболее реакционноспособной в каркасе [70]фуллерена является связь между атомами углерода C(1) и C(2), за ней следуют связи C(5)—C(6) и C(19)—C(20) (рис. 3).

Как правило, в реакциях присоединения нуклеофилов к C_{70} образуется смесь всех трех изомеров, реже их число сокращается до двух,^{30,31} а в исключительных случаях реакции протекают с образованием лишь одного изомера.³² Образование трех изомеров наблюдается при гидрировании C_{70} до $C_{70}H_2$,³³ гидроксигировании до $C_{70}(OH)_2$ под действием RuO_4 (см.³⁴) и в некоторых других реакциях, не

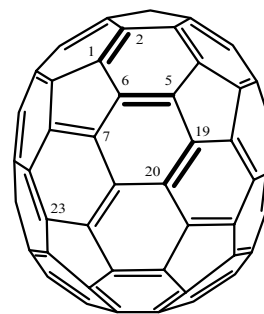


Рис. 3. Возможные положения нуклеофильного присоединения и циклоприсоединения к фуллерену C_{70} .

относящихся к нуклеофильному присоединению и циклоприсоединению.

Направление реакций радикального присоединения к [70]фуллерену несколько иное, поскольку с реакциями присоединения аддендов к соседним атомам углерода конкурируют реакции сопряженного 1,4-присоединения. Наиболее детально это превращение изучено на примере образования трет-бутилпероксидных производных $C_{70}(OOBu^t)_2$. Среди продуктов реакции наряду с 1,2- и 5,6-изомерами были обнаружены 2,5- и 7,23-аддукты (см. рис. 3).³⁵

4. Региохимия полиприсоединения к каркасам C_{60} и C_{70}

Реакции полиприсоединения (т.е. реакции, протекающие с участием более одной кратной связи каркаса) к фуллеренам C_{60} и C_{70} протекают с высокой селективностью только под термодинамическим контролем. Когда такое условие не соблюдается, образуются сложные смеси продуктов. Примерами могут служить неравновесное трифторметилирование,³⁶ хлорирование,³⁷ фторирование фуллеренов³⁸ и др. В условиях термодинамического контроля, как правило, образуется изомерно чистый продукт или смесь нескольких близких по энергии изомеров.

а. Циклопентадиенильный мотив присоединения к каркасу C_{60}

В том случае, когда в каркасе [60]фуллерена затрагиваются три кратные связи, присоединение аддендов происходит в соответствии с так называемым циклопентадиенильным мотивом (рис. 4). По такому пути протекают реакции бромирования,³⁹ хлорирования,⁴⁰ присоединения пероксидных⁴¹ и аминных радикалов,^{42,43} а также алкильных, перфторалкильных⁴⁴ и арильных групп.^{45,46} Все эти реакции, по-видимому, протекают по радикальному механизму. Хлорирование и бромирование фуллерена C_{60} приводит к продуктам состава $C_{60}X_6$, что соответствует структурному типу А (см. рис. 4). Если вводимые группы достаточно объемны, происходит либо присоединение лишь четырех аддендов (тип D), а вместо двух оставшихся аддендов присоединяется атом кислорода (тип C), либо присоединяются пять аддендов, а в качестве шестого адденда выступает небольшой атом H или Cl (тип B).

Возможна и двукратная реализация циклопентадиенильного мотива присоединения с образованием продуктов $C_{60}X_{12}$ (тип E) или $C_{60}X_{10}YZ$ (тип F).⁴⁷ В частности, было получено соединение $C_{60}(CF_3)_{12}$, относящееся к структурному типу E, что было доказано методом рентгеноструктурного анализа.⁴⁸

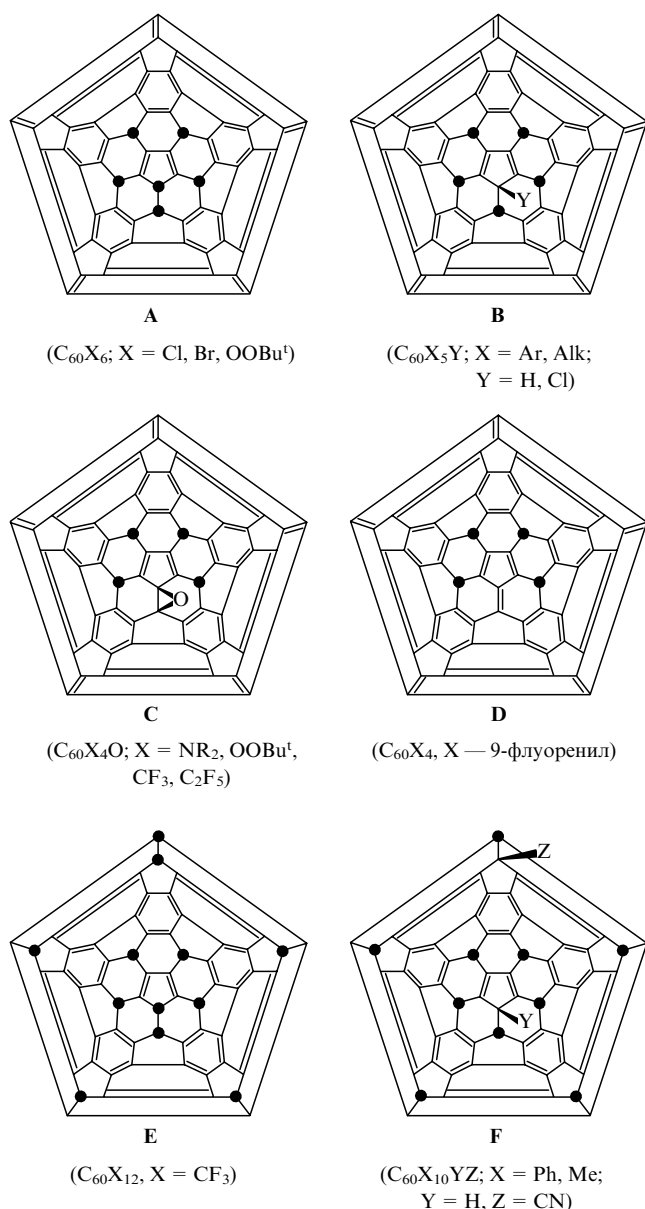


Рис. 4. Диаграммы Шлегеля производных C_{60} , в которых реализуется циклопентадиенильный мотив присоединения (здесь и далее темные кружки обозначают места присоединения группы X).

б. Экваториальный мотив присоединения к каркасу C_{70}

Реакции, которые в случае C_{60} приводят к продуктам присоединения по циклопентадиенильному мотиву, для фуллерена C_{70} сопровождаются образованием продуктов присоединения по «экватору» фуллеренового каркаса (экваториальный мотив). Полное разделение π -системы молекулы C_{70} на две половины происходит при присоединении десяти аддендов. К производным такого типа относятся $C_{70}H_{10}$,⁴⁹ $C_{70}Cl_{10}$,⁵⁰ $C_{70}Me_{10}$,⁵¹ $C_{70}Ph_{10}$,⁵² и $C_{70}Br_{10}$.⁵³ (тип А, рис. 5). В отдельных случаях в качестве основных или побочных продуктов в реакциях образуются соединения, содержащие восемь аддендов (тип В); к этому структурному типу относятся $C_{70}H_8$,⁵⁴ $C_{70}Br_8$,⁵⁵ $C_{70}Ph_8$,⁵² $C_{70}Me_8$,⁵¹ $C_{70}(CF_3)_8$ ⁵⁶ и $C_{70}(OOBu^t)_8$.³⁵ В производных $C_{70}X_{10}$ типа А присутствуют два адденда, присоединенные к соседним атомам углерода.

В случае объемных групп образование таких молекул становится затруднительным, поэтому реализуются структурные типы С и D.^{35, 57} Сочетание циклопентадиенильного и экваториального мотивов присоединения было обнаружено недавно в хлорфуллерене $C_{70}Cl_{16}$ (тип Е).⁵⁸

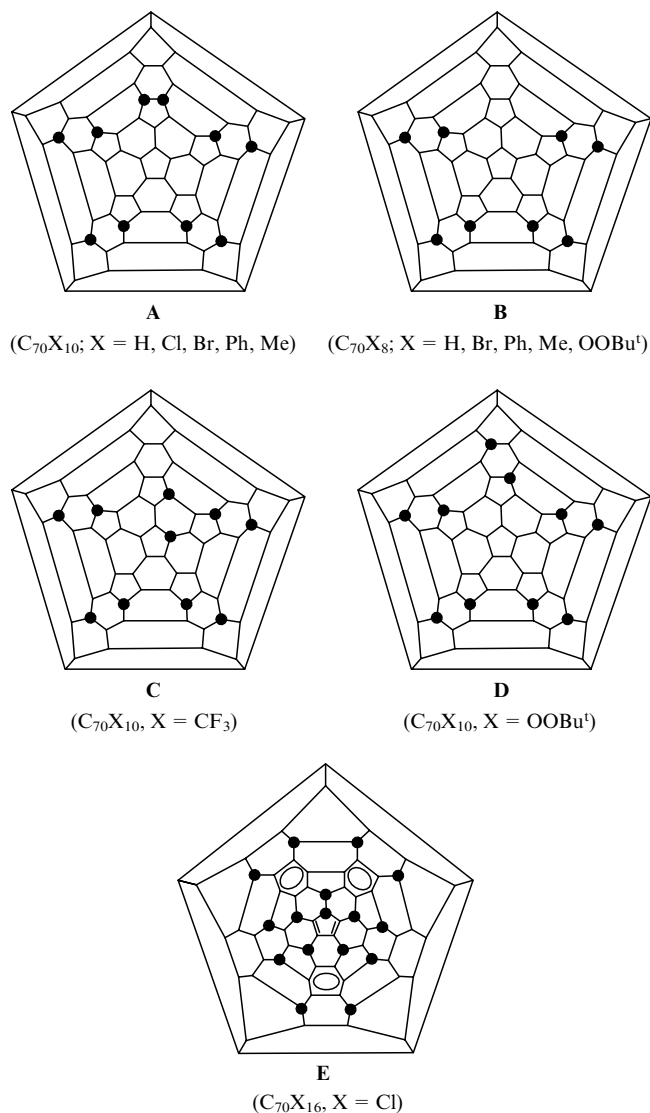


Рис. 5. Диаграммы Шлегеля производных C_{70} , в которых реализуется экваториальный мотив присоединения.

в. Стремление к увеличению степени ароматичности в производных C_{60} и C_{70}

Наличие трех ароматических шестичленных циклов в каркасе полихлорфуллерена $C_{70}Cl_{16}$ (напомним, что в исходных фуллеренах C_{60} и C_{70} нет ароматических фрагментов) указывает на другой важный фактор, определяющий региохимию полиприсоединения к фуллеренам, который мы будем называть «стремлением к увеличению ароматичности углеродного каркаса».

Под степенью ароматичности (α) углеродного каркаса в производных фуллерена понимают отношение числа атомов углерода, входящих в состав ароматических систем, к

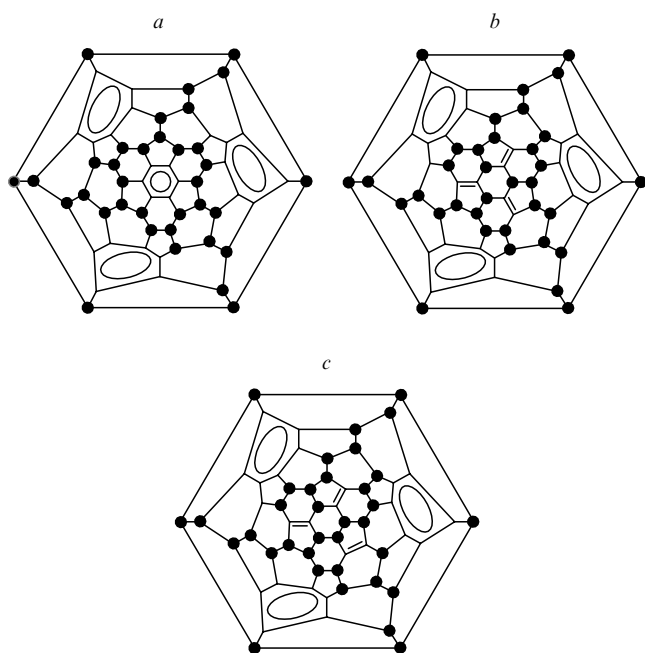


Рис. 6. Диаграммы Шлегеля изомеров $C_{60}X_{36}$ ($X = H, F$) с группами симметрии T (a), C_3 (b) и C_1 (c).

общему числу sp^2 -гибридизованных атомов углерода в конкретном соединении. Например, в гипотетической молекуле $C_{60}X_{20}$ имеется всего сорок sp^2 -гибридизованных атомов углерода. Если двадцать из них входят в состав ароматических систем, то степень ароматичности этого соединения будет составлять $\alpha = 20:40 = 0.5$.

Реакции галогенирования и гидрирования фуллеренов, протекающие в условиях термодинамического контроля, приводят к образованию продуктов, в структуре которых sp^2 -гибридизованные атомы углерода составляют частично или полностью изолированные ароматические фрагменты. Примерами могут служить T - и C_1 (или C_3)-изомеры соединений $C_{60}X_{36}$ ($X = H, F$),^{59–62} в каркасе которых присутствуют 4 ($\alpha = 1$) и 3 ($\alpha = 0.75$) ароматических шестичленных цикла соответственно (рис. 6).

Аналогичные закономерности наблюдаются и для производных C_{70} . В частности, выделены изомеры полифторфуллерена $C_{70}F_{38}$ с тремя ($\alpha = 0.56$) и четырьмя ($\alpha = 0.75$) ароматическими шестичленными циклами (рис. 7, a, b),^{63, 64} полихлорпроизводных $C_{70}Cl_{28}$ с четырьмя ароматическими циклами ($\alpha = 0.57$, см. рис. 7, c–e)⁶⁵ и $C_{70}Cl_{16}$ с тремя ароматическими циклами ($\alpha = 0.33$).⁵⁸

Стремление к увеличению степени ароматичности углеродного каркаса у производных фуллерена C_{60} в наибольшей степени проявилось в недавно синтезированном⁶⁶ полихлорфуллерене $C_{60}Cl_{30}$. В этой молекуле все sp^2 -гибридизованные атомы углерода входят в состав ароматических систем ($\alpha = 1$). Два планарных ароматических шестичленных цикла располагаются на полюсах молекулы, а на экваторе находится 18-членный аннуленовый фрагмент. Такое строение молекулы $C_{60}Cl_{30}$ обуславливает ее барабаноподобную форму (рис. 8). Ароматический 18-членный макроцикл в каркасе $C_{60}Cl_{30}$ отличается от известного плоского [18]аннулена с *цис*- и *транс*-конфигурациями сопряженных двойных связей. Все двойные связи на экваторе молекулы полихлорфуллерена находятся в *транс*-конфигурации, поэтому

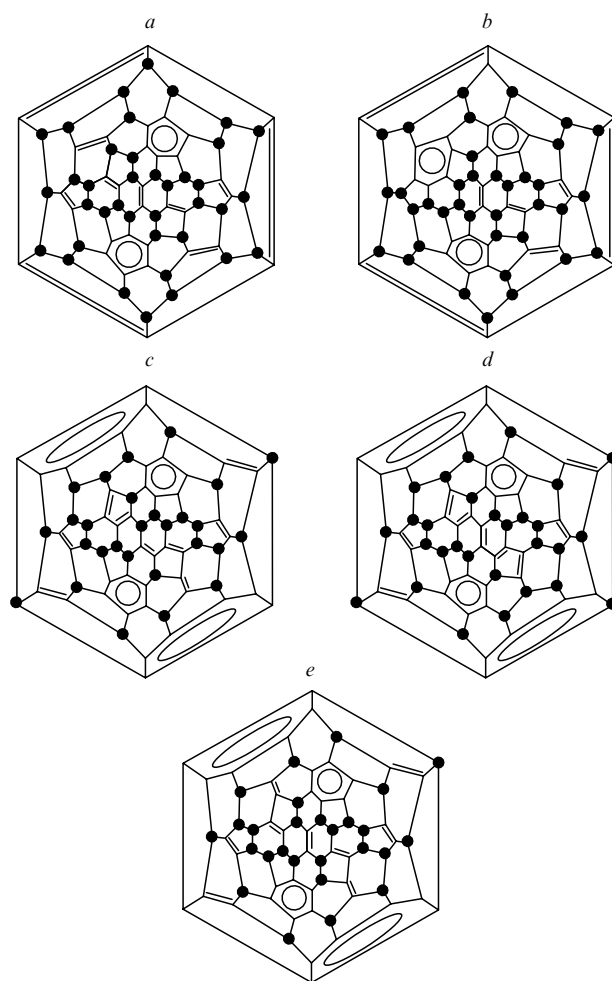


Рис. 7. Диаграммы Шлегеля изомеров $C_{70}F_{38}$ (a, b) (не показана ароматическая система «внешнего» гексагона) и $C_{70}Cl_{28}$ (c–e).

18-членное ароматическое кольцо в углеродном каркасе фуллерена принято называть траннуленовым, а его производные — траннуленами.^{67, 68}

Образование ароматических, в частности траннуленовых, фрагментов является движущей силой не только таких реакций, как высокотемпературное галогенирование, но и реакции полифторфуллерена $C_{60}F_{18}$ с карбанионными нуклеофилами, продуктом которой является траннулен $C_{60}F_{15}R_3$ ($\alpha = 0.57$), содержащий адденды $R = CX(EWG)_2$, где X — любой заместитель, а EWG — электроноакцептор.

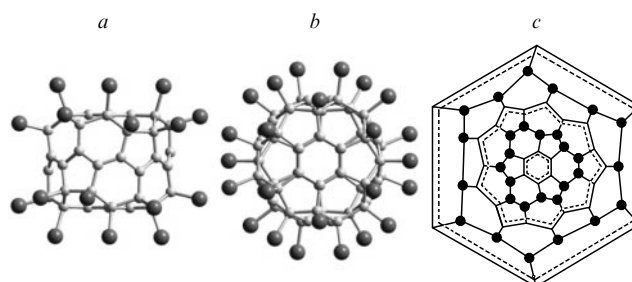


Рис. 8. Две проекции молекулы (a, b) и диаграмма Шлегеля (c) полихлорфуллерена $C_{60}Cl_{30}$.

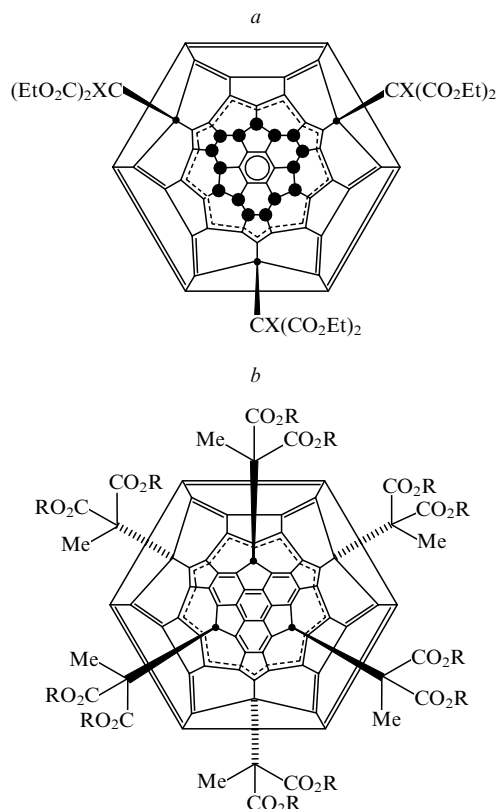


Рис. 9. Диаграммы Шлегеля траннуленов $C_{60}F_{15}[CH(CO_2Et)_2]_3$ ($X = Cl, Br, NO_2, CO_2Et$) (a) и $C_{60}[CH(CO_2R)_2]_6$ ($R = Et, Bu^t$) (b). Большими кружками отмечены места присоединения атома фтора.

ная группа (рис. 9, a). Нуклеофил атакует положение, находящееся через две сопряженные кратные связи от уходящей группы, поэтому такой механизм реакции получил название « S_N2'' -замещение».^{67, 69}

Траннулены $C_{60}[CH(CO_2R)_2]_6$ ($R = Et, Bu^t$) ($\alpha = 0.33$) получены реакцией $BrCH_2(CO_2R)_2$ с гексаанионом фуллере $[C_{60}]^{6-}$ (см.⁷⁰). Последний генерируется при восстановлении C_{60} под действием нафталида натрия $[C_{10}H_8]^-Na^+$. В полученном продукте на каждой полусфере фуллеренового каркаса располагается по 3 органических адденда, а на экваторе молекулы — траннуленовый фрагмент (см. рис. 9, b).

Для траннуленов $C_{60}Cl_{30}$, $C_{60}F_{15}[CH(CO_2Et)_2]_3$ и $C_{60}[CH(CO_2R)_2]_6$ характерно присутствие интенсивных полос поглощения в видимой области спектра (400–900 нм), что обуславливает их необычную для производных фуллере окраску. В частности, растворы соединений $C_{60}[CH(CO_2R)_2]_6$ имеют изумрудно-зеленый цвет.

г. Повышение симметрии как фактор, определяющий региохимический результат реакций фуллеренов

Термодинамически контролируемые реакции фуллеренов обычно приводят к довольно симметричным продуктам. Как правило, тенденция к повышению симметрии молекулы реализуется совместно с увеличением степени ароматичности в углеродном каркасе производных фуллере. Однако известно несколько соединений, которые, по данным РСА, имеют симметричное строение и не содержат ароматических фрагментов. Среди полигалогенфуллеренов таковыми являются $C_{60}Hal_{24}$ ($Hal = F$,⁷¹ Cl ,⁷² Br ⁷³) и $C_{60}F_{20}$ (рис. 10).⁷⁴

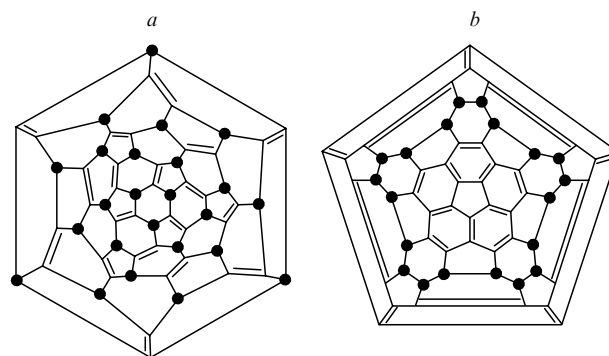


Рис. 10. Диаграммы Шлегеля полигалогенфуллеренов $C_{60}Hal_{24}$ ($Hal = F, Cl, Br$) (a) и $C_{60}F_{20}$ (b).

Молекулы $C_{60}Hal_{24}$ имеют T_h -симметрию, т.е. все 24 адденда являются эквивалентными по симметрии. По данным спектроскопии ЯМР, в соединении $C_{60}F_{20}$ все атомы фтора также эквивалентны и располагаются цепочкой по экватору фуллеренового каркаса (группа симметрии D_{5h}). Сходство формы молекулы $C_{60}F_{20}$ с планетой Сатурн послужило причиной для названия этого соединения «сатурненом».

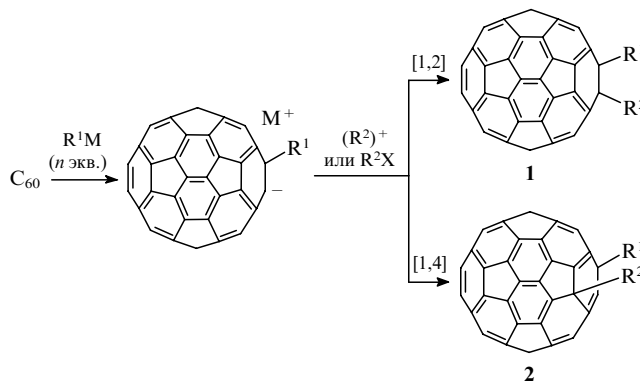
Реакции присоединения органических аддендов к каркасу C_{60} , протекающие в условиях термодинамического контроля, приводят к гексааддуктам октаэдрического строения (см. ниже). Такой результат был достигнут в реакциях $[2+3]$ - (см.⁷⁵) и $[2+4]$ -циклоприсоединения,⁷⁶ а также в реакции нуклеофильного циклопропанирования.⁷⁷

IV. Реакции нуклеофильного присоединения

Ниже представлены основные реакции фуллеренов C_{60} и C_{70} за исключением галогенирования, гидрирования и реакций с металлоорганическими реагентами, в которых образуются π -комплексы.

1. Сопряженное присоединение карбанионных нуклеофилов и электрофилов

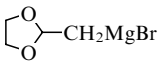
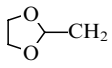
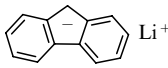
Фуллерен C_{60} легко реагирует с литий-, магний- и цинкорганическими реагентами с образованием ионных интермедиатов, нестабильных на воздухе. Как правило, эти соединения не выделяют, а вводят *in situ* в реакции с различными электрофилами.



$M = Li, Na, MgHal, ZnHal; R^1 = Alk;$
 $R^2 = H, Alk, AlkC(O), CN$ и др.

В зависимости от стерического объема нуклеофила и электрофила реакция завершается преимущественным или исключительным образованием 1,2- (1) или 1,4-аддукта (2).

Таблица 1. Примеры реакций сопряженного присоединения металлоорганических нуклеофилов и электрофилов к фуллерену C_{60} .

Нуклеофил	n^a	Электрофил	Продукт				Ссылки
			R^1	R^2	№	выход, %	
MeLi	1.2	H^+	Me	H	1a	47	80, 81
Bu ^t Li	1.2	H^+	Bu ^t	H	1b	51	80, 81
 CH ₂ MgBr	11.9	H^+		H	1c	52	80, 81
PhMgBr	9.2	H^+	Ph	H	1d	74	80, 81
HexC≡CLi	6	H^+	HexC≡C	H	1e	75	82
 Li ⁺	2.1	H^+	9-Флуоренил	H	1f	41	83
NCCH ₂ ZnBr	25	H^+	NCCH ₂	H	1g	34	84
EtO ₂ CCH ₂ ZnBr	25	H^+	EtO ₂ CCH ₂	H	1h	51	84
Bu ^t C(O)CH ₂ ZnBr	25	H^+	Bu ^t C(O)CH ₂	H	1i	27	84
MeO ₂ CCH=CHCH ₂ ZnBr	25	H^+	MeO ₂ CCH=CHCH ₂	H	1j	10	84
NaCN	1	H^+	N≡C	H	1k	29	78
Me ₃ SiC≡CLi	3	BnBr	Me ₃ SiC≡C	Bn	1l	31	85
HexC≡CLi	6	CH ₂ O ^b	Me ₃ SiC≡C	HOCH ₂	1m	57	85
		MeI	HexC≡C	Me	1n	98	85
NaCN	1	 BF ₄ ⁻	HexC≡C		1o	37	82
		PhC(O)Cl	HexC≡C	PhC(O)	2o	35	82
		MeOTf	N≡C	Me	2p	94	82
		TsCN	N≡C	Me	1q	10	78
		4-Bu ^t C ₆ H ₄ CH ₂ Br	N≡C	N≡C	1r	61	78
		4-Bu ^t C ₆ H ₄ CH ₂ Br	N≡C	4-Bu ^t C ₆ H ₄ CH ₂	1s	11	78

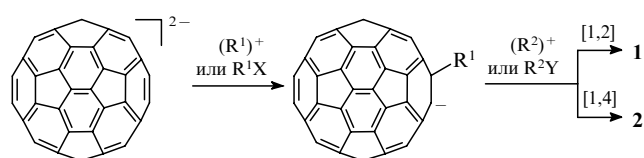
Примечание. Приняты сокращения: Hex = n-C₆H₁₃, Tf = CF₃SO₂; ^a число эквивалентов металлоорганического соединения; ^b использован газообразный формальдегид.

В частности, 1,2-изомеры **1** образуются, если в качестве электрофила выступает протон. Характерно, что в синтезах с магниевыми и цинковыми соединениями для достижения оптимального выхода продукта необходимо использовать большой избыток нуклеофила (5–27 эквивалентов).^{21, 23} Необычным примером реакции этого типа является присоединение к фуллереновому каркасу цианид-аниона с последующим «перехватом» образующегося интермедиата подходящими электрофилами.⁷⁸

Реакции сопряженного присоединения карбанионных нуклеофилов и разнообразных электрофилов по активированным связям углерод–углерод являются весьма мощным инструментом органического синтеза.⁷⁹ Однако в химии фуллеренов это направление развито недостаточно. По-видимому, причиной является наличие более удобных методов функционализации [60]фуллерена, основанных на различных реакциях циклоприсоединения. В табл. 1 представлены примеры реакций присоединения нуклеофилов и электрофилов к каркасу фуллерена C₆₀.

2. Образование дианиона [C₆₀]²⁻ и его реакции с электрофилами

В предыдущем разделе было рассмотрено присоединение карбанионных нуклеофилов к каркасу [60]фуллерена с образованием аниона [R¹C₆₀]⁻, который вступает в реакции с различными электрофилами (см. табл. 1). К аналогичному результату приводит последовательное взаимодействие дианиона [C₆₀]²⁻ с двумя электрофилами.



В зависимости от объема электрофилов преимущественно образуются 1,2- (**1**) или 1,4-аддукты (**2**). В настоящее время эта реакция мало изучена, однако описанные в литературе примеры однозначно указывают на перспективность ее синтетического использования.^{86–92} В некоторых случаях образуются димеры фуллеренов, связанные одинарной связью C–C. После присоединения электрофила к дианиону [C₆₀]²⁻ образуется анион [EC₆₀]⁻, взаимодействие которого, например, с молекулярным иодом приводит не к EC₆₀I (связь C–I является чрезвычайно слабой), а к димеру EC₆₀–C₆₀E. Так был получен димер **3**, содержащий две фосфонатные группы.⁹³

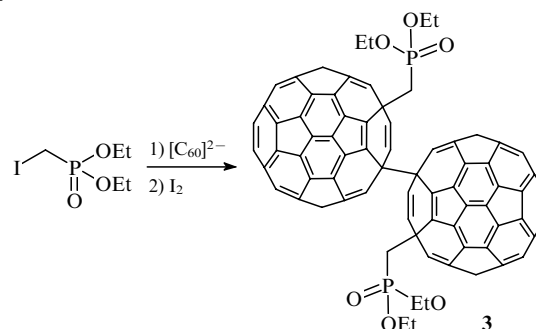


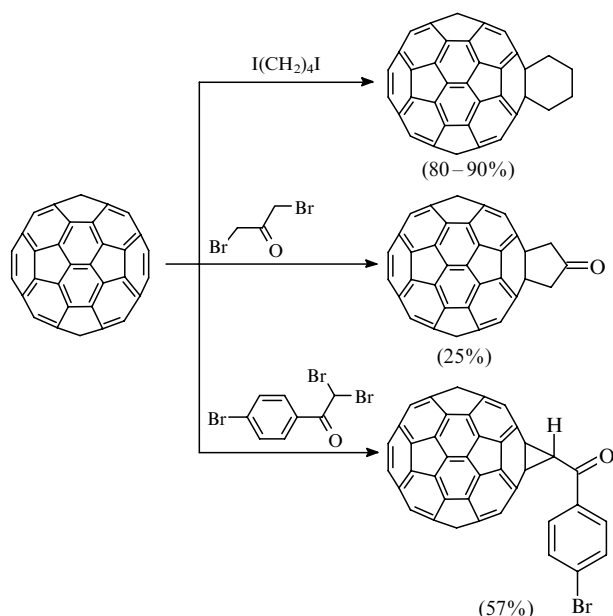
Таблица 2. Примеры реакций последовательного присоединения двух электрофилов к аниону $[C_{60}]^{2-}$.

Электрофилы		Продукт		№	выход, %	Ссылки
1 стадия	2 стадия	R ¹	R ²			
H ⁺	H ⁺	H	H	1t	—	94
Cp*Mo(CO) ₃ Cl ^a	Cp*Mo(CO) ₃ Cl	(CO) ₃ Cp*Mo	(CO) ₃ Cp*Mo	2u	—	95
MeI	MeI	Me	Me	1v	80	90
				2v	10	90
EtI	EtI	Et	Et	1w	10	90
				2w	80	90
Bu ⁿ I	Bu ⁿ I	Bu ⁿ	Bu ⁿ	2x	90	90
(EtO) ₂ P(O)CH ₂ I	H ⁺	(EtO) ₂ P(O)CH ₂	H	1y	24–33	91
	MeI	(EtO) ₂ P(O)CH ₂	Me	1z + 2z	10–20	91
	(EtO) ₂ P(O)CH ₂ I	(EtO) ₂ P(O)CH ₂	(EtO) ₂ P(O)CH ₂	2aa	10	93

^a Cp* = η⁵-C₅Me₅.

Исходный дианион может быть легко генерирован электрохимически или получен с использованием различных восстановителей (металлического K в ТГФ, системы PrⁿSH–K₂CO₃, AlkSNa в ацетонитриле). Наиболее доступным способом получения дианиона $[C_{60}]^{2-}$ является взаимодействие фуллерена с избытком алкантиолата натрия (например, EtSNa) в сухом ацетонитриле или диметилформамиде в инертной атмосфере.⁹⁰ Примеры продуктов, образующихся из дианиона $[C_{60}]^{2-}$ в результате двухстадийного присоединения электрофильных реагентов, приведены в табл. 2.

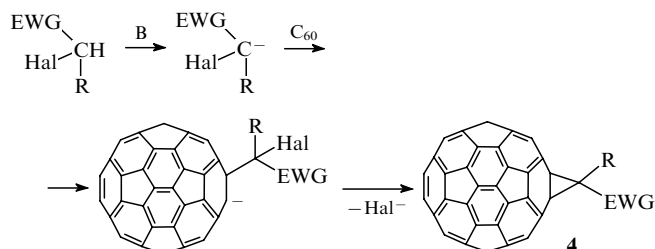
При использовании бисэлектрофилов образуются аннелированные карбоциклами фуллерены, например:^{90, 92, 96}



3. Присоединение α-галогенкарбанионных нуклеофилов. Реакция Бингеля – Хирша

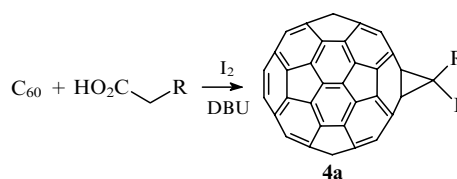
Одной из наиболее важных реакций в химии фуллеренов является взаимодействие C_{60} с соединениями типа RCH(Hal).EWG в присутствии сильных оснований.⁹⁷ На первой стадии процесса происходит депротонирование реагента с образованием реакционноспособного нуклеофила RC[−](Hal)EWG, который далее реагирует с фуллереном. Ионный интермедиат стабилизируется внутримолекулярно с отщеплением

аниона галогена, приводя к циклопропановому производному фуллерена **4** (схема 2).²¹

Схема 2

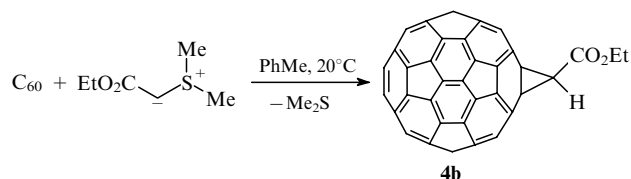
B — основание.

Удобная модификация этого метода состоит в генерировании RCH(Hal)EWG *in situ* в результате взаимодействия C_{60} с соединениями типа RCH₂EWG и галогенирующими реагентами (CBr₄ или I₂ в присутствии сильного основания).^{98–100} В случае субстратов, содержащих карбоксильную группу в α-положении, реакция сопровождается декарбоксилированием и образованием галогензамещенных циклопропанофуллеренов **4a**.¹⁰¹



DBU — 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ен.

В основе другого варианта нуклеофильного циклопропанирования фуллеренов лежит взаимодействие C_{60} с иламиды серы. В качестве уходящей группы в этом случае выступает нейтральная молекула диметилсульфида.¹⁰²



Использование этого метода для функционализации фуллерена C_{70} имеет большое значение, так как реакция протекает региоспецифично с образованием лишь 1,2-изомера.³²

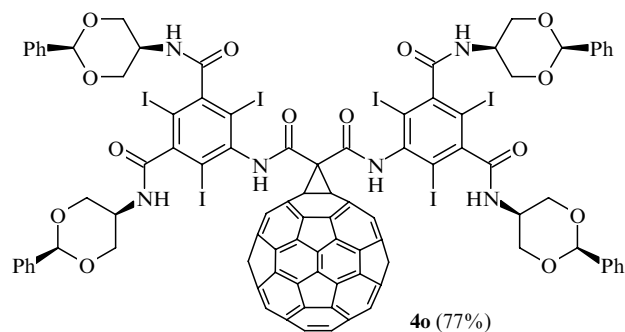
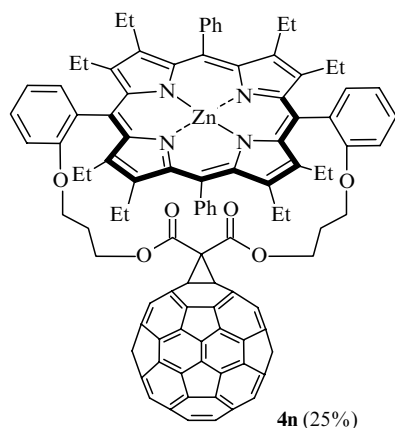
Таблица 3. Примеры нуклеофильного циклопропанирования фуллерена C₆₀.

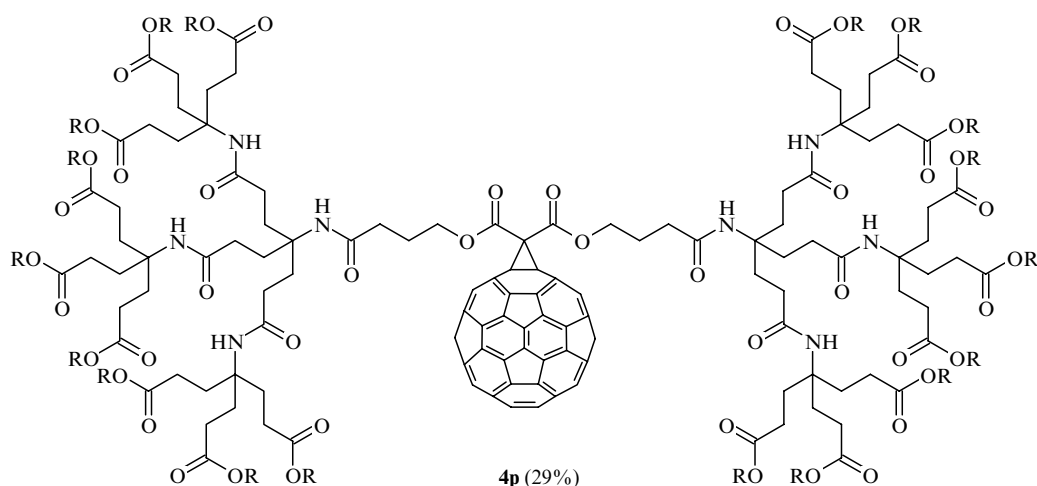
Реагент	Основание	Продукт		№		Ссылки
		R	EWG			
BrCH(CO ₂ Et) ₂	NaNH	CO ₂ Et	CO ₂ Et	4c	35	97
BrCH ₂ C(O)Ph	DBU	H	C(O)Ph	4d	29	97
	DBU или NaNH	Ph	C(O)C(O)R	4e	30–50	103
(R = OMe, Bu ¹)						
	То же	C(O)CH(OEt) ₂	P(O)(OEt) ₂	4f	30–50	103
CHBr ₃	LDA ^a	Br	Br	4g	40	104
BrCH ₂ CN	LDA ^a	H	CN	4h	15	104
BrCH ₂ NO ₂	Et ₃ N	H	NO ₂	4i	32	105
	DBU	2-Пиридил	2-Пиридил	4j	32	106
	DBU, I ₂	P(O)(OEt) ₂	P(O)(OEt) ₂	4k	38 47	107 108
	DBU, CBr ₄	CO ₂ Me		4l	16–23	109
	То же	CO ₂ Me		4m	16–23	109

^a LDA — диизопропиламид лития.

Реакция нуклеофильного циклопропанирования фуллеренов известна как реакция Бингеля–Хирша.¹⁰ Примеры ее синтетического использования столь многочисленны, что рассмотреть их в рамках данного обзора весьма затруднительно. Некоторые примеры таких реакций представлены в табл. 3.

Данным методом из C₆₀ и соответствующих 1,3-дикарбонильных соединений были получены циклопропанофуллерен **4n** с порфириновым фрагментом (условия реакции — DBU, I₂),¹¹⁰ а также производные фуллеренов с высокоразветвленными (**4o** (DBU, CBr₄)¹¹¹) и дендримерными аддендами (**4p** (DBU, CBr₄)).¹¹²





R = Bu^t, H.

4. Региохимия полициклопропанирования [60]фуллерена

Как было показано выше, взаимодействие C₆₀ с α-галогенкарбанионными нуклеофилами приводит к аннелированию циклопропанового фрагмента по одной из связей 6–6 каркаса. Образующийся циклоаддукт **4** имеет относительно низкую симметрию (C_{2v} или ниже), поэтому дальнейшее циклопропанирование протекает неоднозначно. В углеродном каркасе C_{2v}-симметричного моноаддукта **4** присутствуют 9 типов доступных для атаки связей 6–6 (рис. 11), обозначение и число которых представлены ниже.^{21, 23}

Тип связи	Количество	Тип связи	Количество
<i>цис</i> -1	4	<i>транс</i> -1	1
<i>цис</i> -2	4	<i>транс</i> -2	4
<i>цис</i> -3	4	<i>транс</i> -3	4
<i>e'</i>	2	<i>транс</i> -4	4
<i>e''</i>	2		

В общем случае возможно образование девяти изомерных бисаддуктов. Для соединений, в которых оба адденда одинаковы, это число снижается до 8, так как существует лишь один экваториальный изомер (в этом случае экваториальные позиции *e'* и *e''* вырождены).²³

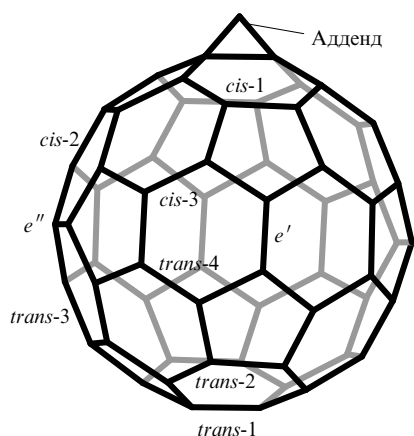


Рис. 11. Типы связей 6–6 в каркасе моноаддукта C₆₀A (**4**) и их обозначение.

Экспериментальное изучение региохимии двукратного циклопропанирования [60]фуллерена позволило вывести ряд закономерностей.¹¹³

1. В умеренно жестких условиях реакция циклопропанирования необратима, поэтому наблюдаемое соотношение между изомерами отражает кинетику образования продуктов.

2. Циклопропанирование не имеет статистического характера.

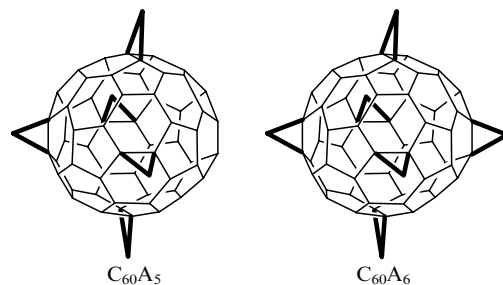
3. В качестве основных продуктов образуются экваториальные и *транс*-3-изомеры.

4. *цис*-1-Изомер образуется лишь в случае, когда стерические параметры аддендов позволяют им находиться на столь близком расстоянии.

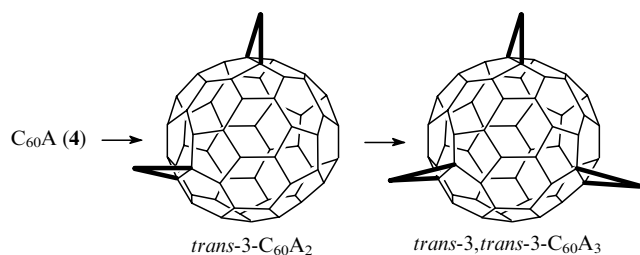
5. Атака по связям *e''* предпочтительнее, чем по связям *e'*.

6. Реакции, проводимые в жестких условиях, не отличаются высокой региоселективностью.

Присоединение трех и более циклопропановых аддендов к каркасу C₆₀ подчиняется тем же закономерностям. Например, циклопропанирование экваториального бисаддукта приводит преимущественно к экваториальным трис-, тетра-, пента- и гексааддуктам. Продукты C₆₀A_n (*n* = 2–4) состоят из нескольких изомеров с экваториальным расположением аддендов, а соединения C₆₀A₅ и C₆₀A₆ — единственно возможные изомеры с расположением аддендов по вершинам октаэдра.



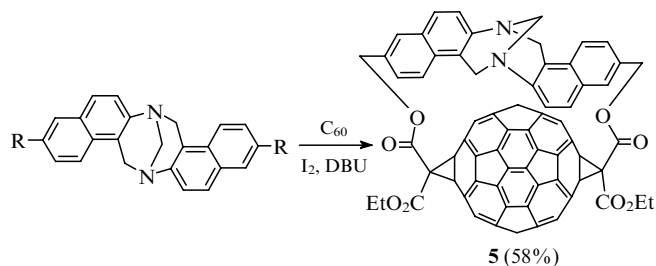
В то же время циклопропанирование *транс*-3-бисаддукта (*транс*-3-C₆₀A₂) завершается образованием в основном трисаддукта D₃-симметрии *транс*-3,*транс*-3-C₆₀A₃, в котором все три адденда находятся в *транс*-3-положениях. Характерно, что дальнейшее циклопропанирование высокосимметричных гекса- и трисаддуктов не протекает даже в относительно жестких условиях.¹¹⁴



Заметим, что приведенные выше мотивы полиприсоединения к каркасу C_{60} являются весьма общими и реализуются также при образовании π -комплексов с переходными металлами и в разных реакциях циклоприсоединения.^{10, 115}

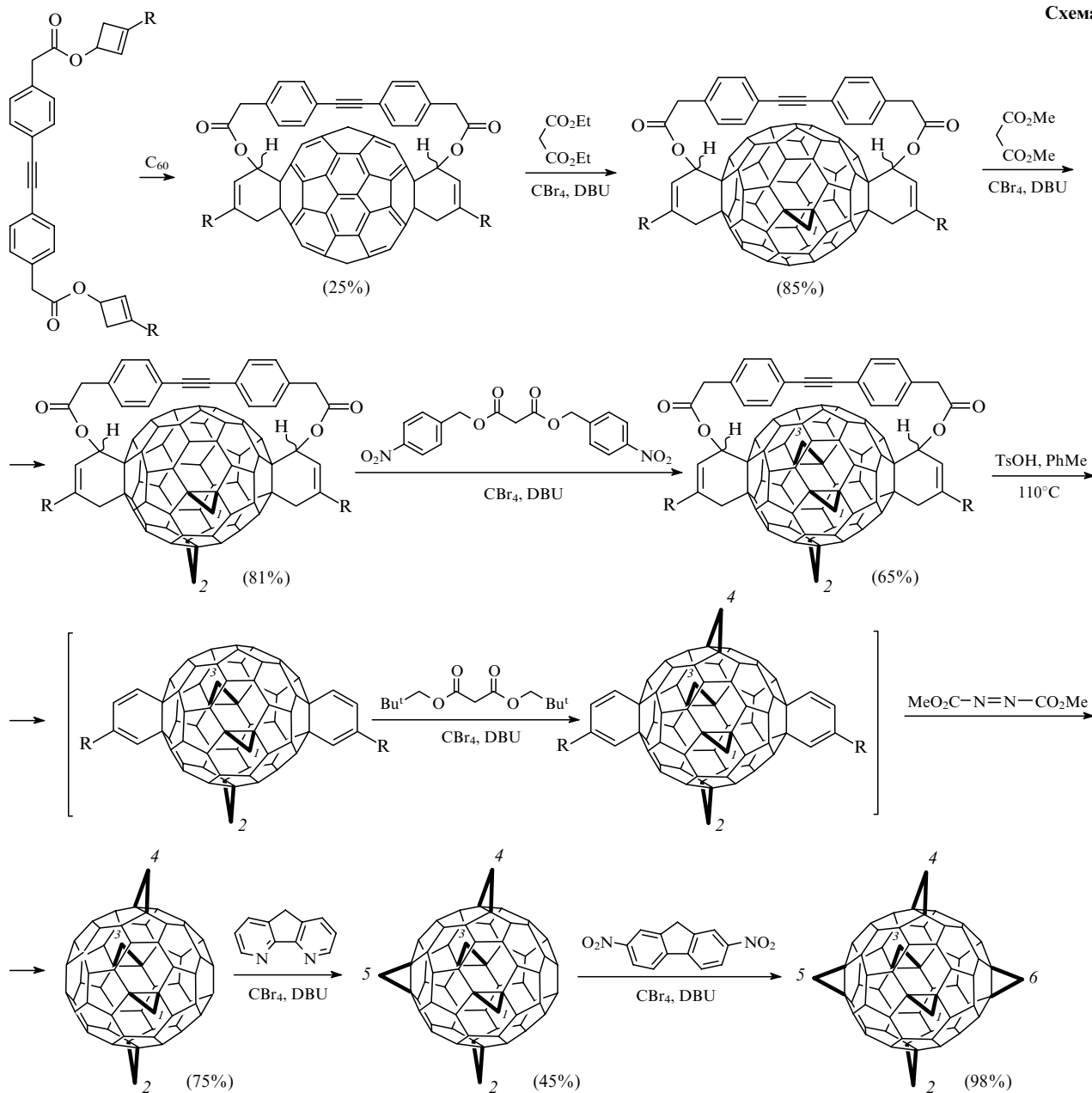
В последнее время интенсивно разрабатываются методы использования различных «направляющих» спейсеров, обеспечивающих региоселективное образование бис- и трис-аддуктов фуллеренов.¹¹⁶ Так, недавно был осуществлен

селективный синтез *транс*-1-изомерного аддукта **5** с использованием циклического диамина в качестве направляющей матрицы.¹¹⁷



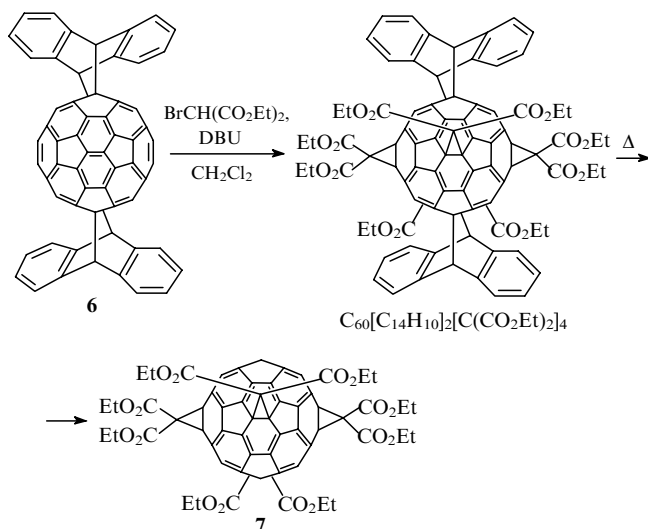
Часто молекула темплата удаляется из продукта либо гидролизом,¹¹⁸ либо с использованием ретро-реакции Дильса–Альдера.¹¹⁹ Пример последней реакции иллюстрирует

Схема 3



$R = Ph$.

превращение бисантраценового аддукта фуллера 6 в соединение e,e,e,e - $C_{60}[C(CO_2Et)_2]_4$ (7).

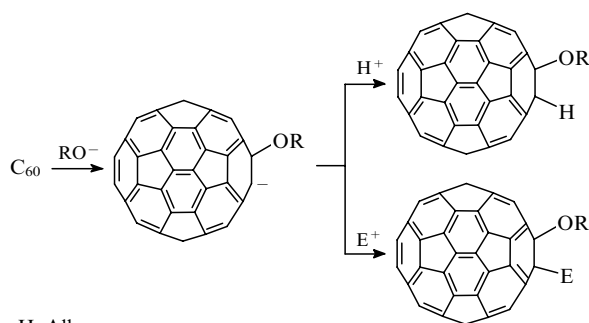


Использование темплатного подхода позволило осуществить контролируемое присоединение шести различных циклопропановых фрагментов (обозначены цифрами 1–6, заместители не показаны) к фуллереновому каркасу (схема 3). Реагентами служили не только малонатные производные, но и электронодефицитные флуорены.^{120, 121}

Ряд примеров использования темплатного синтеза в химии фуллеренов иллюстрирует табл. 4.

5. Присоединение некарбанионных нуклеофилов

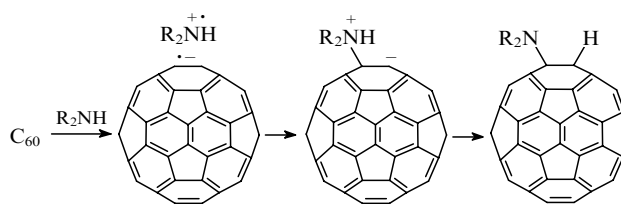
Помимо различных карбанионов фуллерен присоединяет такие нуклеофилы, как гидроксид- и алкоксид-анионы.¹²⁸ Несмотря на легкость протекания этих реакций, их продукты до настоящего времени не были выделены и охарактеризованы. Одной из причин является элиминирование молекулы спирта или воды из образующихся соединений. Возможным направлением развития этой реакции может быть сопряженное присоединение указанных нуклеофилов с различными электрофилами, в том числе H^+ (см.¹²⁸).



$R = H, Alk.$

В начале развития химии фуллеренов было показано,¹²⁹ что C_{60} легко реагирует с различными первичными и вторичными аминами. Для этой реакции был предложен SET-механизм (SET — single-electron transfer), в соответствии с которым конечным продуктом является соединение типа $R_2NC_{60}H$ (схема 4).¹³⁰

Схема 4



Однако дальнейшие исследования в этой области установили, что реакция протекает с участием синглетного кислорода и приводит к полиаминофуллеренам состава $(R_2N)_n C_{60}$ (взаимодействие фуллера C_{60} с аминами будет рассмотрено в разделе VI.2, посвященном радикальным реакциям фуллеренов).

V. Реакции циклоприсоединения

1. [2 + 1]- и [2 + 3]-Циклоприсоединение

а. Общая характеристика реакций

Фуллерен C_{60} легко вступает в реакции [2 + 3]-циклоприсоединения с различными 1,3-диполярными реагентами: азометинидами (путь *a* на схеме 5), азидами (*b*), нитрилидами (*c*), диазосоединениями (*d*), нитрилиминами (*e*), тиокарбонилилидами (*f*), нитрилоксидами (*g*) и карбонилилидами (*h*).¹⁰ Однако не все эти реакции могут рассматриваться как удобные методы химической функционализации фуллеренов. Например, взаимодействие фуллеренов с тиокарбонилилидами (*f*) пока исследовано только теоретически; генерирование таких 1,3-диполей является крайне затруднительным, поэтому эти реакции не применяются в химии фуллеренов. Напротив, очень удобным методом функционализации фуллеренов стало [2 + 3]-циклоприсоединение азометинилидов.¹³¹

Ограниченное синтетическое применение имеют реакции присоединения к фуллерену нитрилидов (*c*), нитрилоксидов (*g*) и нитрилиминов (*e*). Достаточно часто для функцио-

Схема 5

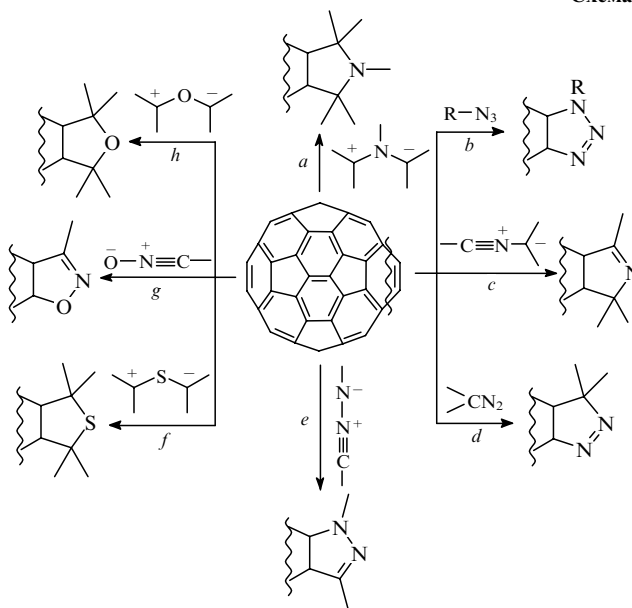


Таблица 4. Темплатная функционализация C₆₀.

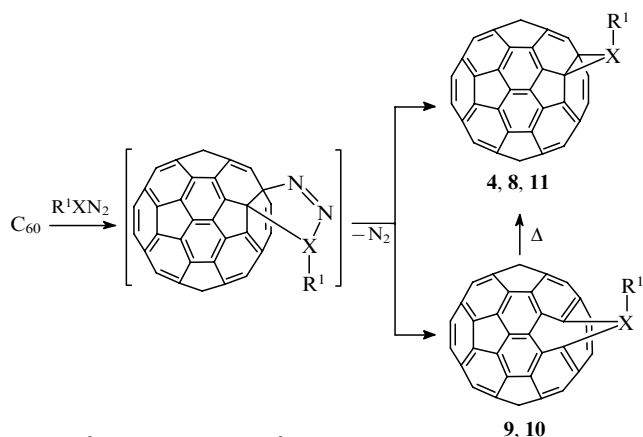
Реагент	Усло- вия	Продукт	Вы- ход, %	Ссыл- ки	Реагент	Усло- вия	Продукт	Вы- ход, %	Ссыл- ки
	DBU, 20°C, 12 ч		60	122		DBU, I ₂ , 20°C		15	125
	DBU, I ₂ , 20°C		44	123		DBU, I ₂		50	126
	То же		41	124		1) DBU, I ₂ 2) BBr ₃		25	127

Таблица 5. Примеры реакций [2 + 1]-циклоприсоединения к фуллерену C₆₀ (см. схему 6).

Реагент	Условия	Продукт			Ссылки
		XR ¹	№	выход, %	
PhHgCBr ₃	Δ	CBr ₂	4q	58	137
N ₂ CHCO ₂ Et	Rh ₂ (OAc) ₄ , 1-метилнафталин	CHCO ₂ Et	4b	42	138
(2,6-Pr ⁱ C ₆ H ₃) ₂ Si(SiMe ₃) ₂	hν	Si(C ₆ H ₃ Pr ⁱ -2,6) ₂	11	—	136

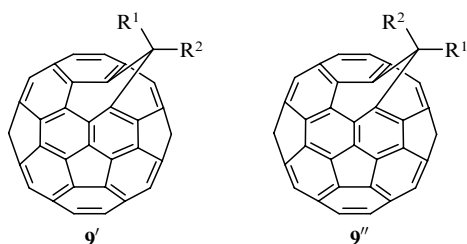
нализации фуллеренов используют их взаимодействие с азидами (*b*) и диазосоединениями (*d*), хотя продукты [2 + 3]-циклоприсоединения этих частиц к фуллеренам нестабильны — они отщепляют молекулу азота и превращаются в азиридино- (**8**) и метанофуллерены (**4**) соответственно (схема 6). Реакция протекает неоднозначно, и помимо ожидаемых «закрытых» 1,2-циклоаддуктов иногда образуются изомерные фуллероиды (**9**) или азафуллероиды (**10**) с разорванной связью 6—5 каркаса.^{132–134} При высоких температурах часто (хотя и не всегда) протекает перегруппировка (аза)фуллероидов **9** и **10** в более стабильные закрытые 1,2-циклоаддукты **4** и **8**.¹³⁵ При проведении синтезов в кипящем 1,2-дихлорбензоле (DCB) обычно образуются изомерно чистые метанофуллерены **4** и азиридинофуллерены **8**. Таким образом, результат этих реакций сводится к формальному [2 + 1]-циклоприсоединению карбенов и нитренов, хотя интермедиатами являются нестабильные продукты [2 + 3]-циклоприсоединения.

Схема 6



X = CR² (**4**, **9**), N (**8**, **10**), SiR² (**11**).

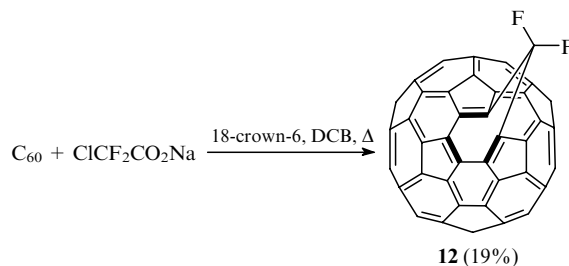
Фуллероиды **9** с разными заместителями существуют в виде двух геометрических изомеров: группа R¹ расположена над пятичленным циклом (**9'**) или над шестичленным (**9''**).



При использовании ряда специфических реагентов и(или) катализаторов частицы R¹X: (X = CR², N, SiR²) удается генерировать непосредственно в реакционной среде. Карбены, нитрены и силилены действительно присоединяются к

фуллерену по механизму [2 + 1]-циклоприсоединения с образованием метанофуллеренов (**4**), азиридинов (**8**) и силациклопропанов (**11**) соответственно.^{21, 136} Однако существует лишь несколько примеров, в которых было доказано протекание реакции по механизму [2 + 1]-циклоприсоединения. В табл. 5 представлены некоторые из них.

Необычный пример реакции с участием фуллерена, относящейся по механизму предположительно к [2 + 1]-циклоприсоединению, был опубликован совсем недавно.²⁸ Показано, что при взаимодействии C₆₀ с дифторхлорацетатом натрия в дихлорбензоле в присутствии 18-краун-6-эфира в качестве основного продукта образуется соединение C₆₀CF₂ (**12**) с раскрытой связью 6—6 каркаса.



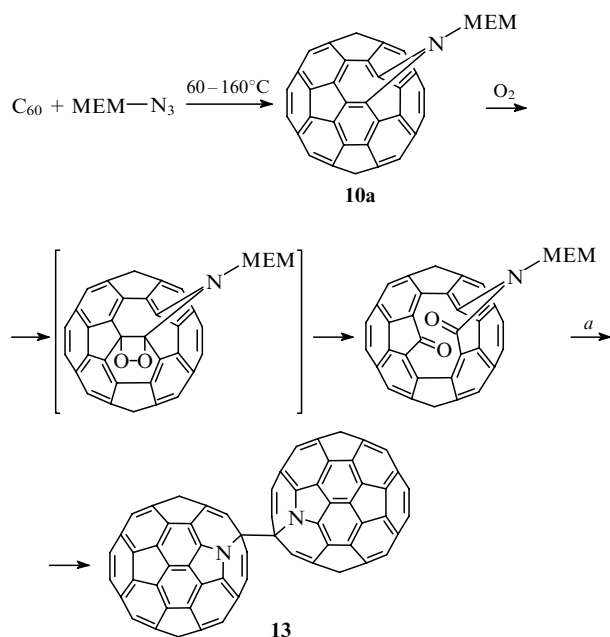
В соединении **12** три связи 6—5 становятся кратными (выделены жирной линией), что должно дестабилизировать структуру. Однако возможность существования такого типа аддуктов была доказана с использованием спектроскопии ЯМР, а затем подтверждена данными рентгеноструктурного анализа бисаддукта C₆₀(CF₂)₂.¹³⁹

Этот результат позволяет по-новому взглянуть на некоторые аспекты химии фуллеренов. Например, всем известным на сегодняшний день азагомофуллероидам (соединениям состава C₆₀NR) однозначно приписывается структура открытых 5,6-аннуленов (разорвана одинарная связь 5—6 в каркасе). Но этим соединениям может соответствовать и структура открытых 6,6-аннуленов (как для C₆₀CF₂ (**12**)), которая по спектральным характеристикам практически неотличима от 5,6-аннуленов. Более того, уже известны¹⁴⁰ примеры бисазафуллероидов, образовавшихся в результате присоединения двух аддендов по соседним кратным связям 6—6 каркаса. В этих молекулах также присутствуют три кратные связи 6—5. Для точного установления структуры различных моноазафуллероидов необходимо их детальное исследование с использованием РСА.

Наиболее важные реакции [2 + 3]-циклоприсоединения ниже рассмотрены более детально.

6. Взаимодействие фуллерена с азидами и диазосоединениями

Присоединение азидов является достаточно распространенной реакцией в химии фуллеренов, хотя и не всегда дает высокие выходы продуктов. В частности, этот подход был использован при синтезе уникального димерного азафуллерена [C₅₉N]₂ (**13**).¹⁴¹

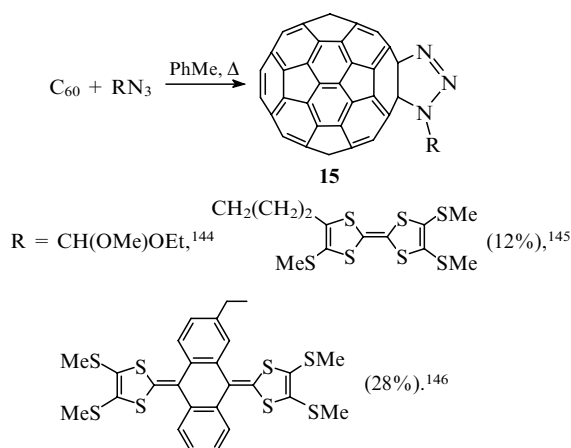


MEM — MeO(CH₂)₂OCH₂;

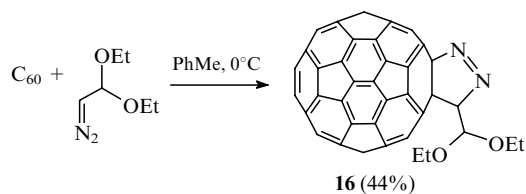
a — TsOH, H₂O, DCB, 180°C, 10 мин.

Взаимодействие с азидами — один из путей раскрытия фуллереновой сферы для последующего внедрения в нее малых молекул. Таким способом синтезировано соединение **14** (схема 7).^{142, 143}

В некоторых случаях в реакциях с азидами образуются производные фуллеренов **15**, аннелированные триазольным циклом.^{144–146}

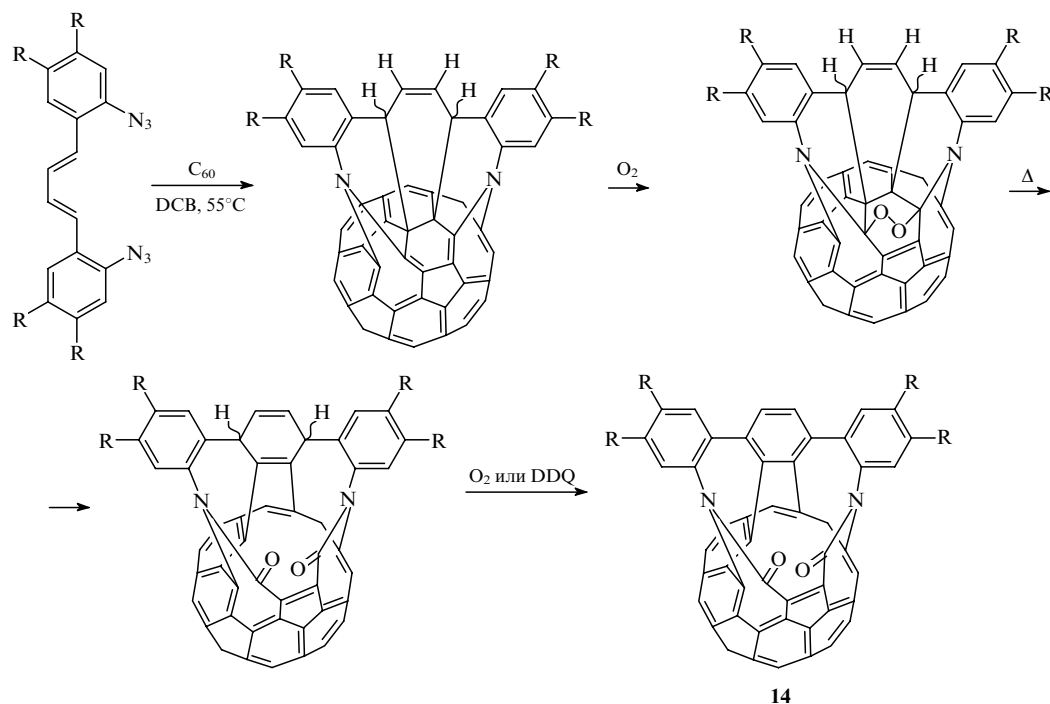


Реакция фуллерена непосредственно с диазосоединениями используется редко; возможно, это связано с тем, что исходные реагенты не всегда доступны.¹⁰ Известен один пример получения¹⁴⁷ стабильного пиразолинового производного фуллерена **16** из диазоацетала в мягких условиях.



Обычно диазосоединения генерируют из стабильных предшественников в присутствии фуллерена. Удобно получать диазосоединения *in situ* из тозилгидразонов ароматических альдегидов или кетонов под действием метилата натрия. Этот метод был разработан Хюммеленом и Вудлом

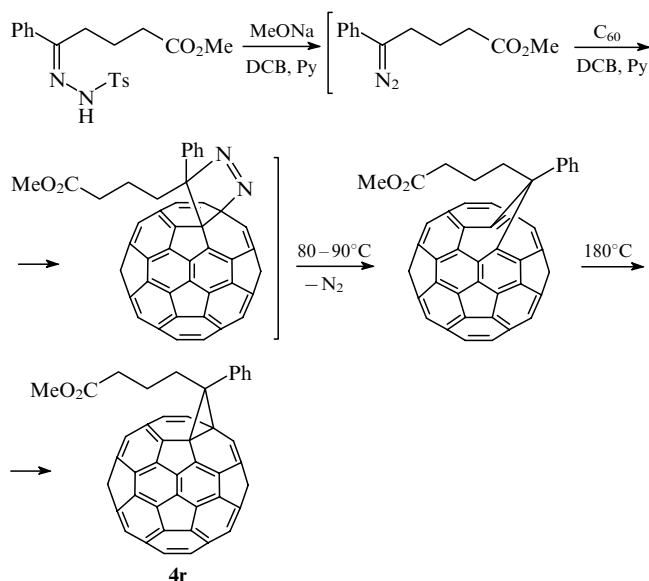
Схема 7



DDQ — дихлордифенилхинон.

и успешно использован для синтеза PCBM (Phenyl- C_{61} -Butyric acid Methyl ester, **4r**) — производного фуллера, широко применяемого в качестве материала в органических пластинчатых солнечных батареях (схема 8).¹⁴⁸

Схема 8



На первой стадии реакции образующееся диазосоединение присоединяется к фуллерену с образованием пиразолинофуллера. Раскрытие пиразолинового цикла с отщеплением молекулы азота протекает при 80–90°C и сопровождается разрывом одинарной связи 6–5 фуллеренового кар-

каса и образованием соответствующего фуллероида, который был выделен в чистом виде. Этот фуллероид претерпевает далее количественное превращение в закрытый 6–6-метанофуллерен **4r** при температуре 180°C. Метод Хюммелена–Вудла является наиболее удобным подходом к синтезу фуллероидов и метанофуллеренов, которые нельзя получить по реакции Бингеля–Хирша.

В табл. 6 представлены примеры использования реакций [2+3]-циклоприсоединения азидов и диазосоединений для функционализации фуллера C_{60} .

Из необычных продуктов реакций с диазосоединениями отметим соединения **17–19**, полученные в работах^{163–165} (схема 9).

в. Присоединение нитрилоксидов

Разнообразные нитрилоксиды генерируют из оксимов альдегидов путем галогенирования и последующего отщепления молекулы галогеноводорода от образовавшихся гидроксиимонилгалогенидов под действием триэтиламина или карбоната натрия. В качестве галогенирующих агентов наиболее часто используют *N*-бром- (NBS) и *N*-хлорсукцинимиды (NCS). При циклоприсоединении нитрилоксидов к фуллерену C_{60} образуются соединения **20**.^{166–168}

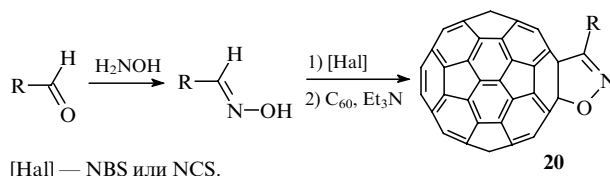


Схема 9

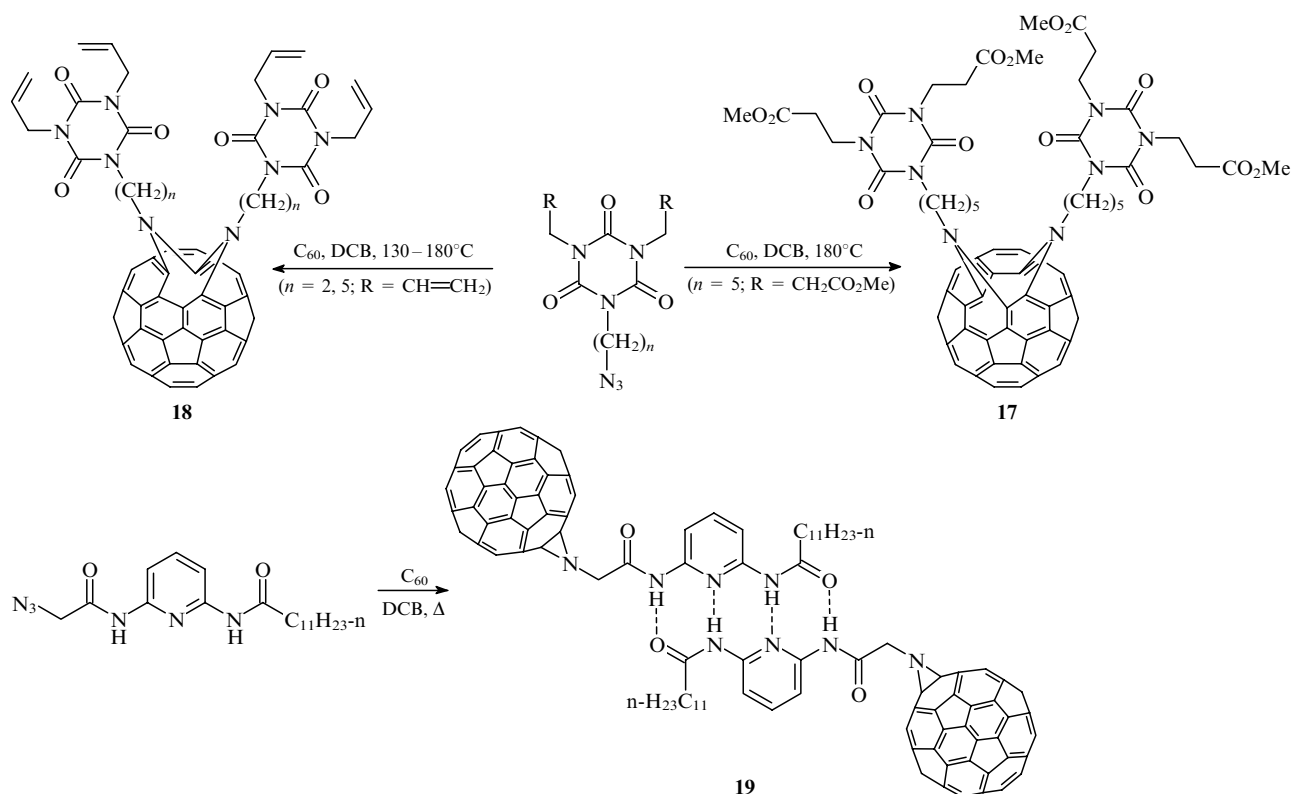
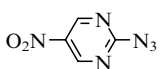
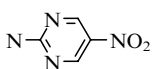
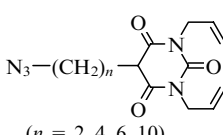
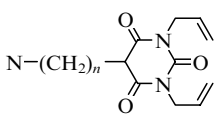
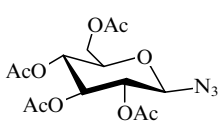
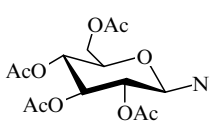
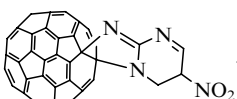


Таблица 6. Реакции C₆₀ с диазосоединениями, гидразонами и азидами (см. схему 6).

Реагент	Условия	Продукт			Ссылки
		XR ¹	№	выход, %	
	<i>hν</i> , 45°C, 10 ч	C(CN) ₂	4s	26	105
	<i>hν</i> , 10°C, 1 ч		4t	47	149
	PhMe, Δ	CHCO ₂ Et	4b 9'b 9''b	5 20 10	150 150 150
	То же	CHCONR ₂	4u 9'u 9''u	10 2 18	150 150 150
(NR ₂ = N(CH ₂ CH ₂) ₂ O, NHBz, NHCH(Bn)CO ₂ Bn, NH(CH ₂) ₄ CH(NH ₂)CO ₂ Et) (EtO) ₂ P(O)C(Ph)N ₂	»	C(Ph)P(O)(OEt) ₂	4v	72	151
	MnO ₂ , KOH, EtOH		4w + 9w	35	152
(R ¹ = H, Me; R ² = H, Br)					
	MeONa		4x	25	153
	MeONa		9a	7.2	154
	EtONa	C(Fc) ₂	4y	22	155
	DCB, Δ		10b	28	156
	DCB, 180°C		8c 10c	12 6	157 157

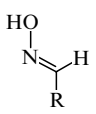
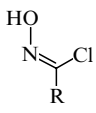
Таблица 6 (окончание).

Реагент	Условия	Продукт			Ссылки
		XR ¹	№	выход, %	
	То же		10d	—	158
	DCB, 160°C		8d	11	158
	DCB, 100°C	—	См. ^b	10	159
 (<i>n</i> = 2, 4, 6, 10)	DCB, 50–180°C		8e 10e	— —	160 160
(Bu ⁿ O) ₂ P(O)N ₃	DCB, 180°C	NP(O)(OBu ⁿ) ₂	10f	20	161
	PhCl, Δ		10g	70	162

^a Fc — ферроценил; ^b продукт — 

Вместо оксимов в эту реакцию можно вводить их хлорированные производные — гидроксимоилхлориды (табл. 7).

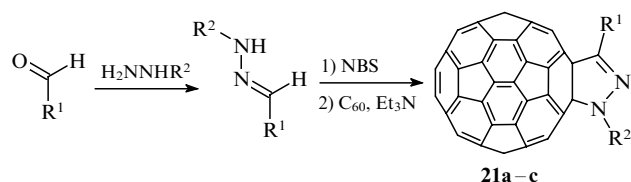
Таблица 7. Реакции циклоприсоединения нитрилоксидов к фуллерену C₆₀.

Реагент	R	Условия	Продукт №	Выход, %	Ссылки
	C ₆ F ₅	1) NCS, CHCl ₃ 2) C ₆₀ , PhMe, Na ₂ CO ₃	20a	23	166
	2-(C ₆ F ₅)C ₆ H ₄	То же	20b	18	166
	4-(C ₆ F ₅)C ₆ H ₄	»	20c	2	166
	9-Антрил	C ₆₀ , PhMe, Na ₂ CO ₃	20d	—	167
	MeO[(CH ₂) ₂ O] ₂ CH ₂	То же	20e	30	168

г. Присоединение нитрилиминов

Генерирование нитрилиминов осуществляется по аналогии с получением нитрилоксидов, а в качестве азотсодержащей компоненты в реакции с альдегидом выступает моно-*N*-

замещенный гидразин. Синтез большой группы дизамещенных пиразолинофуллеренов **21** описан в работе ¹⁶⁹. Данный подход позволяет варьировать два заместителя в гетероциклическом кольце производного фуллерена, например:



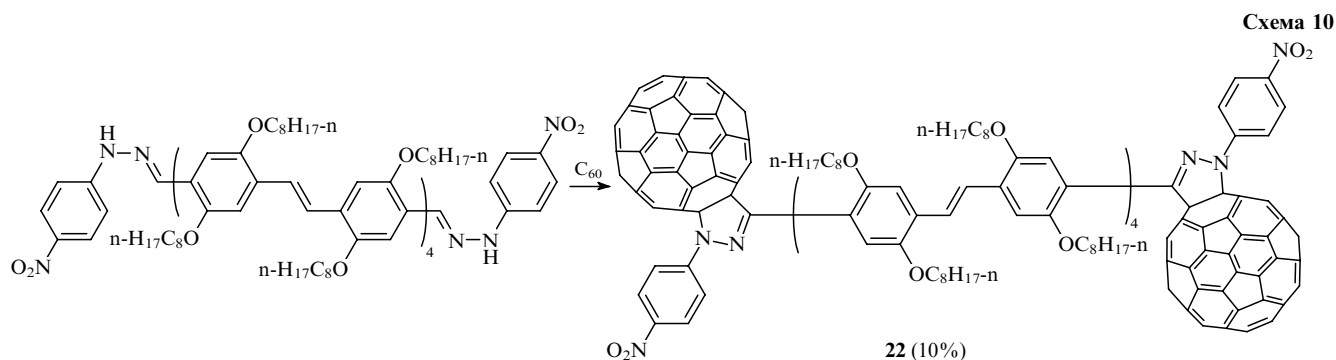
R¹ = 1-фенилпиразол-4-ил, R² = 4-R³C₆H₄ (R³ = H, OMe, NO₂)
(**a**, выходы 35–55%),¹⁷⁰

R² = Ph: R¹ = 2-пиридил (**b**), 3-(2-пиридил)пиридин-2-ил (**c**).¹⁷¹

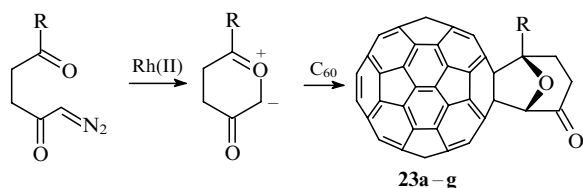
Известен ¹⁷² пример введения в подобную реакцию бисгидразона, в этом случае с небольшим выходом было выделено бисфуллереновое производное **22** (схема 10).

д. Присоединение карбонилилидов

Реакции фуллерена C₆₀ с карбонилилидами мало исследованы, что связано со сложностью получения последних. Сравнительно недавно изучено генерирование циклических карбонилилидов из диазо-1,4-дионов, катализируемое солями двухвалентного родия.¹⁷³ Полученные *in situ* карбонилилиды гладко реагируют с [60]фуллереном с образованием соответствующих тетрагидрофурановых соединений **23a–g**. Эта реакция пока не нашла широкого синтетического

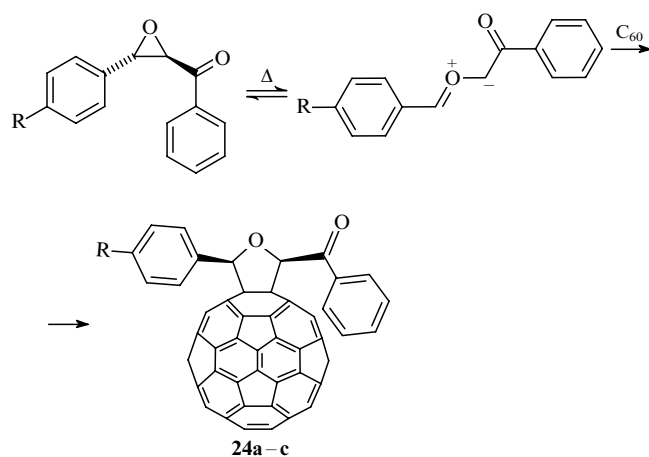


применения из-за малой доступности исходных диазо-1,4-дионов.



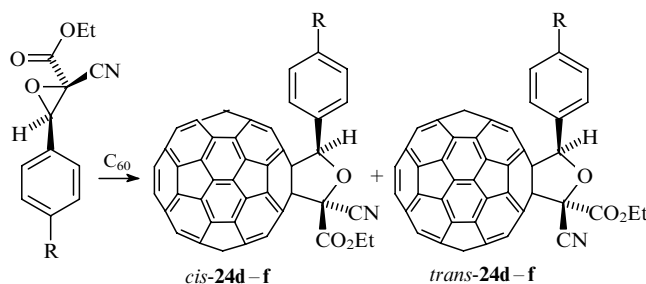
R = Me (**a**, 40%), Ph (**b**, 45%), 4-MeC₆H₄ (**c**, 48%), 4-MeOC₆H₄ (**d**, 31%), 4-ClC₆H₄ (**e**, 39%), 2-HSC₆H₄ (**f**, 53%), Fc (**g**, 40%).

В 2006 г. был описан новый перспективный метод генерирования карбонилилидов в реакциях [2 + 3]-циклоприсоединения к фуллерену, в основе которого лежит термическая таутомеризация оксиранов.¹⁷⁴ Оксираны — легкодоступные реагенты, поэтому они могут использоваться для функционализации фуллеренов.



R = H (**a**, 93%), NO₂ (**b**, 42%), OMe (**c**, 35%).

Важно, что такие реакции стереоселективны: из *транс*-2,3-дизамещенных оксиранов образуются лишь *цис*-2,5-дизамещенные тетрагидрофурановые производные фуллерена **24a–c**. Реакция C₆₀ с *цис*-2,3-дизамещенными оксиранами пока не осуществлена. Из 1,1,2-тризамещенных оксиранов образуются как *цис*-, так и *транс*-изомеры тризамещенных тетрагидрофуранофуллеренов **24d–f**. Основным продуктом является тот изомер, в котором наиболее объемные группы лежат по одну сторону от пятичленного цикла (квази-*цис*-конфигурация).



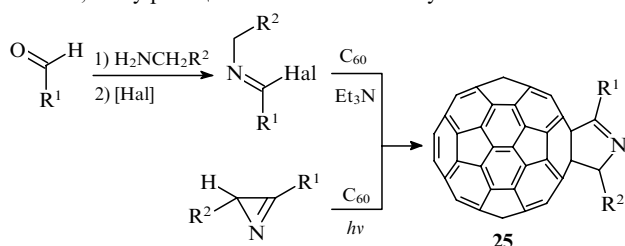
Соединение	R	Выход, %	
		<i>cis</i>	<i>trans</i>
24d	H	34	8
24e	NO ₂	38	—
24f	OMe	23	20

Подобная стереонаправленность соблюдается и в реакциях [2 + 3]-циклоприсоединения дизамещенных азометинилидов (см. ниже), где основным или даже единственным продуктом является *цис*-2,5-дизамещенный пирролидинофуллерен. *Цис*-изомеры дизамещенных пирролидинофуллеренов более стабильны, чем *транс*-изомеры, потому стереоселективность в этом случае объясняется реализацией в реакционной системе термодинамического контроля. Повидимому, *цис*-изомеры дизамещенных тетрагидрофуранофуллеренов **24** также более стабильны, чем их *транс*-формы, а их синтез из C₆₀ и оксиранов протекает в условиях термодинамического контроля.

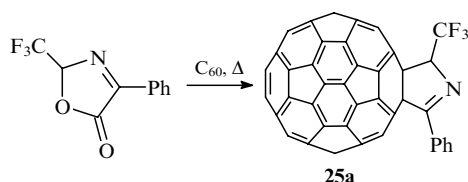
е. Генерирование нитрилилидов и их присоединение к фуллерену C₆₀

По аналогии с генерированием нитрилоксидов и нитриламинов нитрилилиды могут образовываться из замещенных имидоилгалогенидов.^{175–177} Однако получение исходных имидоилгалогенидов часто является нетривиальной задачей, поэтому этот подход не получил широкого распространения.

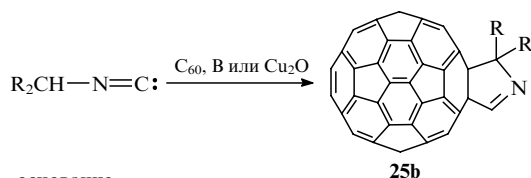
Альтернативным подходом к синтезу пирролинофуллеренов **25** является фотохимическое раскрытие цикла моноили дизамещенных азиринов в присутствии фуллерена C₆₀.^{178, 179} Однако доступность азиринов также весьма ограничена, и эту реакцию почти не используют.



Дизамещенные пирролинофуллерены, например соединение **25a**, могут быть получены в результате термического распада некоторых гетероциклических соединений, способных легко элиминировать молекулу CO_2 или SO_2 .¹⁸⁰ Основной проблемой для практического использования этой реакции также является малая доступность исходных гетероциклов, содержащих различные заместители.

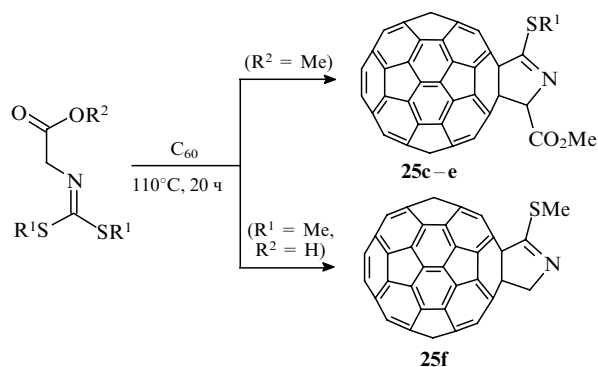


Пирролинофуллерены **25b**, *gem*-замещенные по положению 5 гетероцикла, были синтезированы присоединением к фуллереновому каркасу различных изоцианидов.¹⁸¹ Реакция катализируется основаниями или монооксидом меди(I), выходы продуктов зависят от природы реагента и варьируются от 10 до 90%. Однако этот метод также не получил распространения.



B — основание.

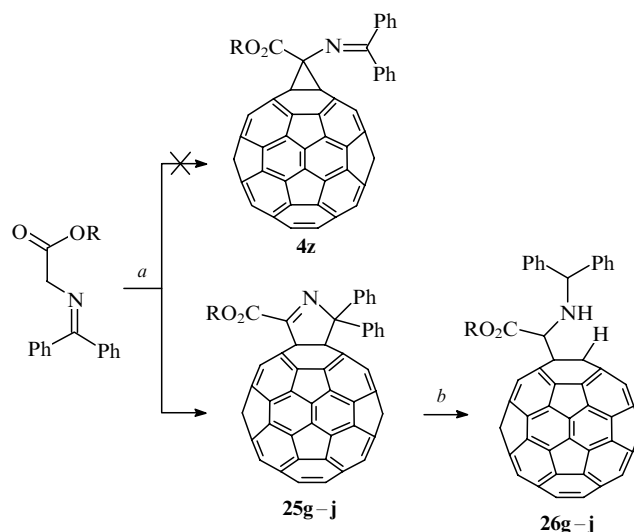
Недавно было показано,¹⁸² что термическое отщепление тиоалкильного остатка от активированных имидодитиоатов также может служить методом генерирования нитрилыдов, которые в реакциях с фуллереном C_{60} дают производные **25c–e**. Если в качестве реагентов используется соединение, содержащее α -карбоксильную группу, реакция сопровождается декарбоксилированием, и образуется моноалкилтио-замещенный пирролинофуллерен **25f**.



$\text{R}^1 = \text{Me}$ (**c**), Et (**d**), Pr^i (**e**); $\text{R}^2 = \text{H}$, Me .

Наиболее перспективный метод синтеза пирролинофуллеренов основан на использовании в качестве реагентов иминов сложных эфиров глицина. Первоначально считали,^{183–186} что действие на бензофенониимины эфиров глицина CBr_4 и DBU в присутствии C_{60} приводит к метанофуллеренам **4z** по аналогии с реакцией Бингеля–Хирша, однако спустя семь лет было установлено,¹⁸⁷ что продуктами этой реакции являются пирролинофуллерены **25g–j**. Учитывая доступность исходных кетонов и эфиров глицина,

реакция может быть широко использована для синтеза разнообразных пирролинофуллеренов.

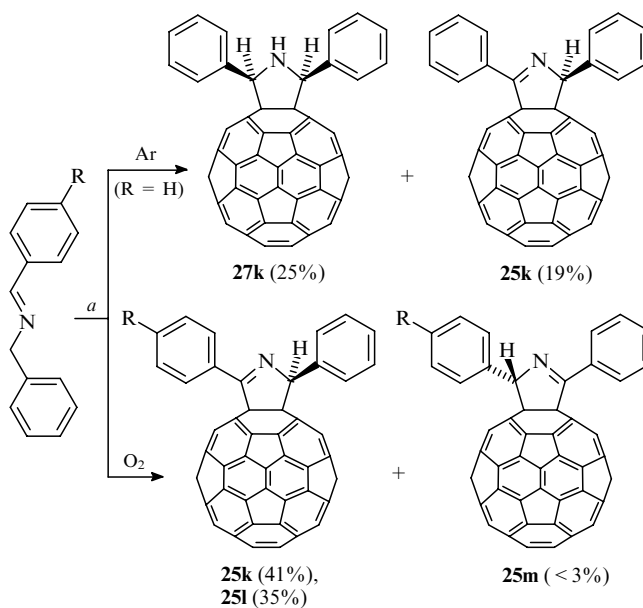


$a - \text{C}_{60}$, CBr_4 , DBU, PhCl ; $b - \text{NaBH}_3\text{CN}$, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$;

$\text{R} = \text{Et}$ (**g**, 76%), Bu^i (**h**, 46%), $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ (**i**, 46%), 1-ментил (**j**, 31%).

Пирролинофуллерены **25g–j** восстанавливаются цианоборгидридом натрия в присутствии эфира трифторида бора с раскрытием одинарной связи $\text{C}-\text{N}$ и присоединением атома водорода по двойной связи $\text{C}=\text{N}$ с образованием соединений **26g–j**.

Еще одним подходом к синтезу пирролинофуллеренов является окислительное присоединение иминов бензиламина к фуллерену C_{60} . Проведение реакции на воздухе дает пирролинофуллерены **25k–m** в качестве единственных продуктов, тогда как в атмосфере аргона образуется также пирролидинофуллерен **27k**.¹⁸⁸ Доступность исходных иминов делает разработанный метод очень привлекательным для синтеза пирролинофуллеренов.

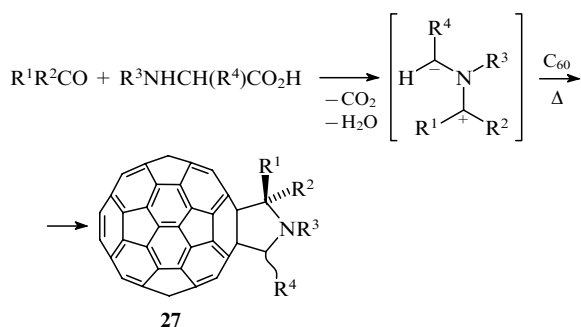


$a - \text{C}_{60}$, $\text{Pr}^n\text{CO}_2\text{H}$, DCB, 180°C ; $\text{R} = \text{H}$ (**k**), NMe_2 (**l**, **m**).

ж. Присоединение азометинилидов к фуллеренам с образованием пирролидинофуллеренов

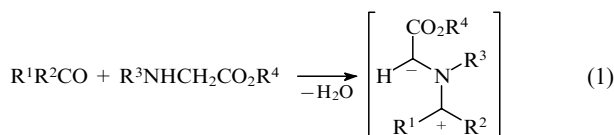
Присоединение азометинилидов к каркасу фуллерена является одной из наиболее важных реакций в химии фуллеренов. Еще в 1993 г. было установлено,¹⁸⁹ что взаимодействие *N*-замещенных α -аминокислот с карбонильными соединениями и C_{60} приводит к образованию соответствующих пирролидинофуллеренов (саркозиновый метод Прато, схема 11). Впоследствии были найдены другие варианты проведения реакции [2 + 3]-циклоприсоединения азометинилидов к каркасу фуллеренов, которые также часто называют реакцией Прато.

Схема 11

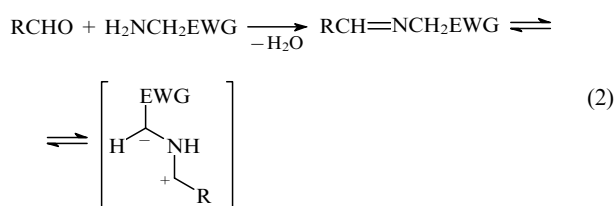


$R^1, R^2 = H, \text{Alk}, \text{Ar}; R^3 \neq H, R^4 = H; R^3 = H, R^4 \neq H.$

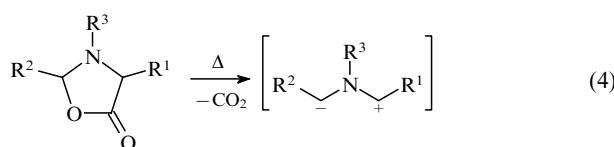
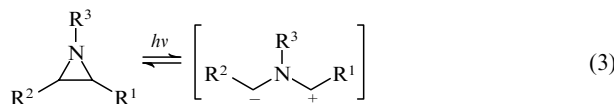
Например, азометинилиды могут быть получены из эфиров α -аминокислот и карбонильных соединений (реакция (1)),¹⁹⁰ таутомеризацией иминов, содержащих активированную метиленовую группу (2),¹⁹¹ фотохимическим расщеплением некоторых азиридинов (3),^{190, 192, 193} а также элиминированием малых молекул из соответствующих гетероциклических производных (4).¹⁹⁴



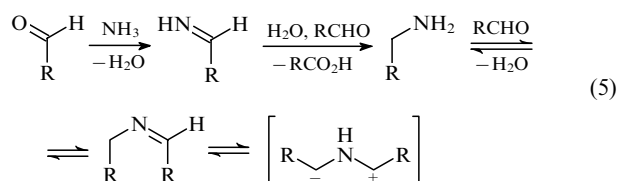
$R^1, R^2 = H, \text{Alk}, \text{Ar}; R^3, R^4 \neq H.$



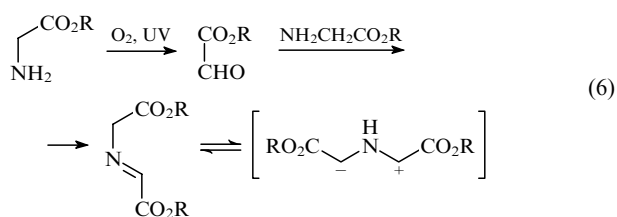
$R = H, \text{Ph}; EWG = CO_2Me, C(O)NHCH_2CO_2Me, P(O)(OMe)_2.$



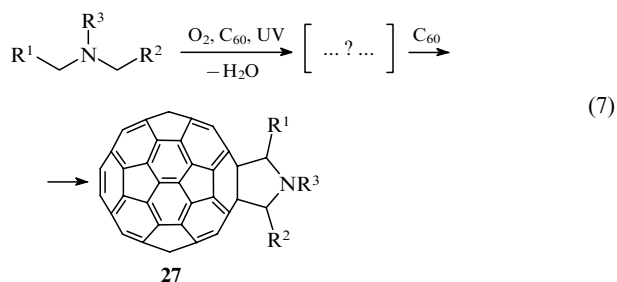
Реакция альдегидов с водным аммиаком также, по-видимому, идет через стадию образования азометинилидов (5).¹⁹⁵ В этом случае альдегид, взятый в избытке, выполняет роль восстановителя, под действием которого промежуточно образующийся альдимин превращается в амин; последующее взаимодействие амина с исходным альдегидом дает имин, который и таутомеризуется в азометинилид.



Окислительное фотохимическое присоединение к фуллерену эфиров α -аминокислот и третичных аминов приводит к пирролидинофуллеренам, однако механизмы этих двух реакций существенно отличаются. Имин, содержащий активированную метиленовую группу, образуется в качестве интермедиата при облучении эфиров α -аминокислот на воздухе (реакция (6)). Химизм реакции сводится к частичному окислению эфира аминокислоты до альдегида, затем происходит дальнейшая таутомеризация образующегося имида, описанная в работах^{196, 197}.



Механизм фотохимического окислительного присоединения алифатических третичных аминов (7) к [60]фуллерену неясен, предполагается, что он может включать промежуточное образование бирадикалов.^{198–200}

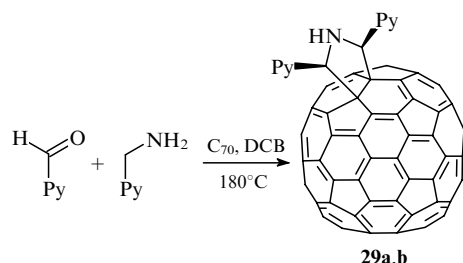


Из всех рассмотренных методов генерирования азометинилидов лишь путь, изображенный на схеме 11, широко используется для синтеза различных производных фуллеренов. Так, из саркозина и различных альдегидов при нагревании был получен большой ряд *N*-метилпирролидино[60]-фуллеренов **27** ($R^1 = R^2 = H, R^3 = Me$), замещенных по положению 2 гетероцикла. К этому же типу реакций можно отнести синтез соединений **27a–c** (схема 12).

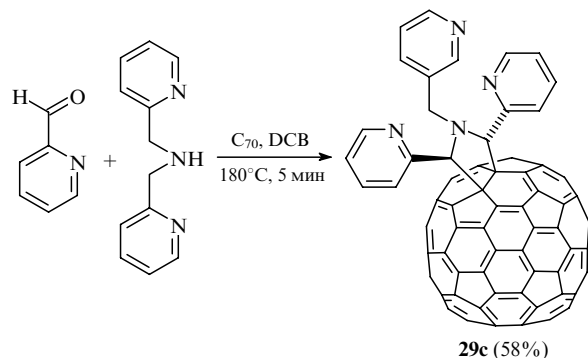
Известны отдельные примеры синтеза пирролидинофуллеренов **27d–g**, в которых азометинилиды были получены по реакциям (1)–(4) соответственно.^{190, 192, 216}

3. Пиколиламинный метод позволяет получать в чистом виде *цис*-2,5-дизамещенные и *транс*-1,2,5-тризамещенные пирролидинофуллерены. Полная стереоселективность присоединения аддендов объясняется, по-видимому, реализацией термодинамического контроля, который обуславливает исключительное образование наиболее стабильных стереоизомеров.

4. Применительно к фуллерену C_{70} пиколиламинный метод показал высокую региоселективность присоединения — образуются лишь 1,2-циклоаддукты,²¹⁹ в то время как стандартная реакция Прато приводит к смеси трех региоизомеров: 1,2-, 5,6- и 19,20-аддуктам (см. рис. 3). Кроме того, пиколиламинный подход позволяет контролировать стереоселективность реакции: 2,5-дизамещенные пирролидино[70]фуллерены **29a,b** образуются исключительно в виде *цис*-изомеров, а 1,2,5-тризамещенный продукт **29c** — в виде *транс*-изомера. Полная регио- и стереоселективность присоединения азометинилидов к C_{70} также объясняется термодинамическим контролем реакций.



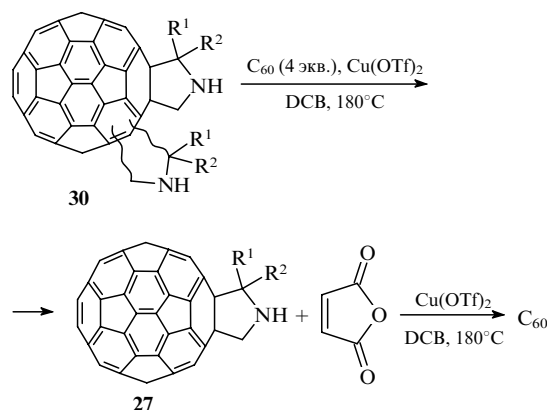
Py — 2-пиридил (**a**, 38%), 3-пиридил (**b**, 43%).



По-видимому, в настоящее время пиколиламинный метод является наиболее эффективным путем функционализации фуллеренов органическими соединениями. Помимо его достоинств, приведенных выше, необходимо подчеркнуть, что проведение синтезов на граммовых количествах исходного фуллерена дает те же выходы продуктов, что и на миллиграммовых количествах C_{60} . Обнаруженная масштабируемость синтезов не свойственна реакции Прато и многим другим реакциям фуллеренов, поэтому пиколиламинный метод очень перспективен для синтеза органических соединений фуллеренов в количествах, необходимых для их практического использования.

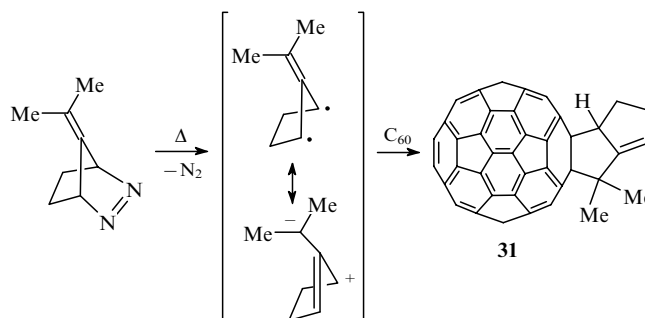
Недавно было обнаружено,²²⁰ что реакция [2 + 3]-циклоприсоединения азометинилидов к фуллерену в определенных условиях является обратимой. Так, взаимодействие пирролидинофуллеренов **27** ($R^3 = R^4 = H$) с другими активными диполярофилами (например, малеиновым ангидри-

дом) в присутствии трифлата меди в качестве катализатора приводит к фактически количественному образованию немодифицированного фуллерена. Реакция в одинаковой степени применима для пирролидиновых производных фуллеренов C_{60} и C_{70} . Взаимодействие избытка фуллерена со смесью изомеров бисаддукта **30**, содержащего два присоединенных к фуллереновому каркасу пирролидиновых цикла, приводит к продукту моноприсоединения **27** с почти количественным выходом. Последняя реакция может найти практическое использование.

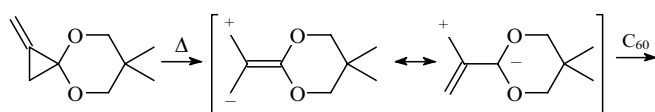


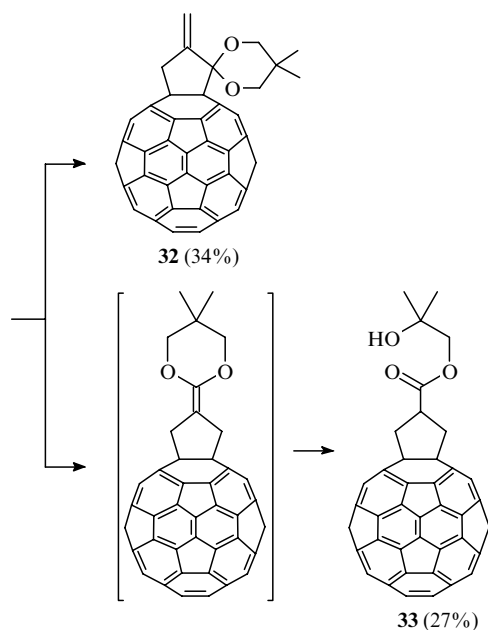
3. Аннелированные цикlopentanовые и цикlopентеновые производные фуллеренов

Описан ряд реакций присоединения к фуллерену карбоциклических фрагментов. В настоящее время эти превращения не имеют синтетического значения, но интересны с теоретической точки зрения, поскольку дают ценную информацию о механизмах реакций с участием фуллеренов. Например, известна реакция фуллерена с бициклическим азосоединением, приводящая к аддукту **31**.²²¹ Согласно предположению авторов, бицикл при разложении образует бирадикальный интермедиат, однако нельзя исключить возможность протекания реакции по пути [2 + 3]-циклоприсоединения.

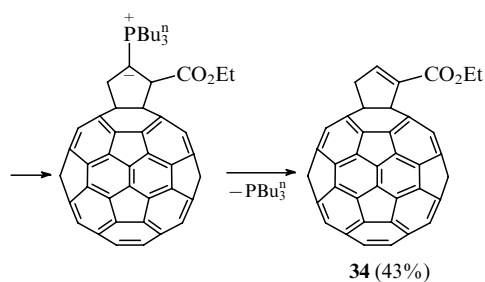


Цикlopентанофуллерены **32** и **33** были получены при взаимодействии C_{60} с ацеталем триметиленметана.²²¹ В этом случае считается, что механизм реакции соответствует диполярному [2 + 3]-циклоприсоединению.





Синтез цикlopентенофуллерена **34** основан на присоединении эфиров бут-2-иновой или бутадиеновой кислоты в присутствии каталитического количества трибутилфосфина.^{222, 223}



Недавно было установлено,²²⁴ что взаимодействие ацетилендикарбоксилатов с изонитрилами и C_{60} приводит к цикlopентеновым (**35**) и необычным бициклопентановым (хаузановым, от англ. «house») производным фуллерена (**36**). Авторы предложили возможные механизмы образования этих соединений (схема 14).

Соединения **35** и **36** подвергаются гидролизу в присутствии *n*-толуолсульфокислоты, причем в последнем случае происходит нуклеофильное раскрытие циклопропана, в результате которого образуется продукт **37**, представляющий собой цикlopентенофуллерен (см. схему 14).

Интересным подходом к синтезу сложных цикlopентеноновых производных фуллеренов является внутримолекулярная реакция Посона–Кханда, в которой в качестве субстрата выступает пирролидинофуллерен **27j**, содержащий пропаргильную группу.²²⁵

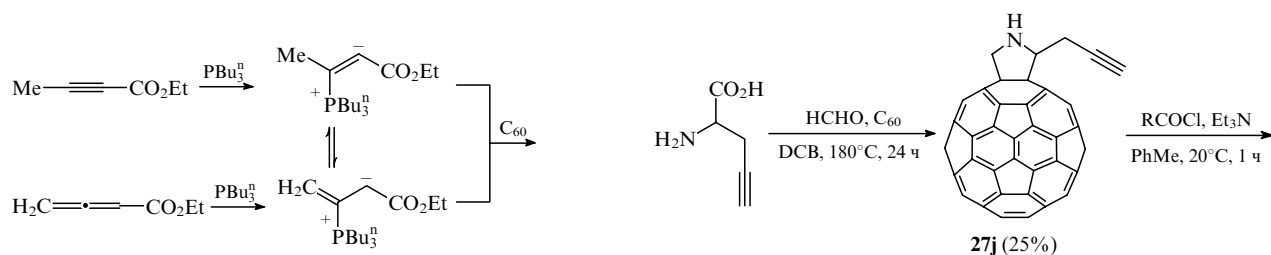
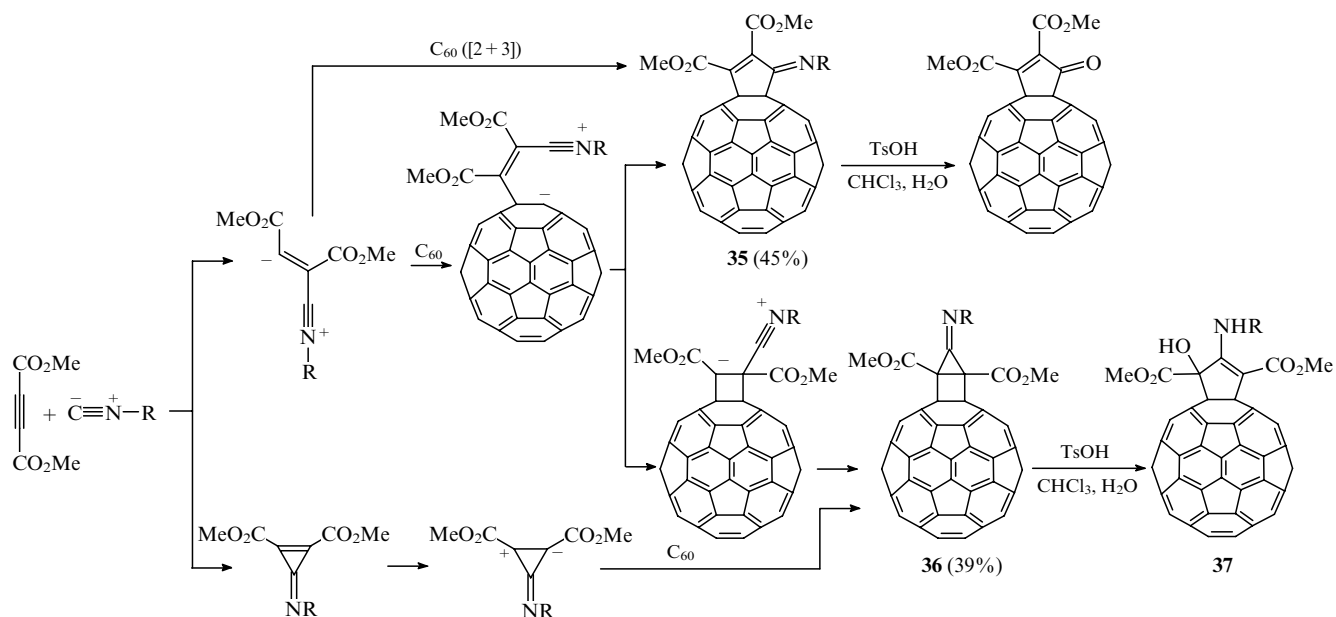
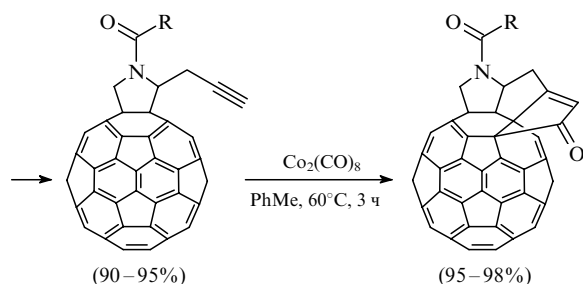


Схема 14



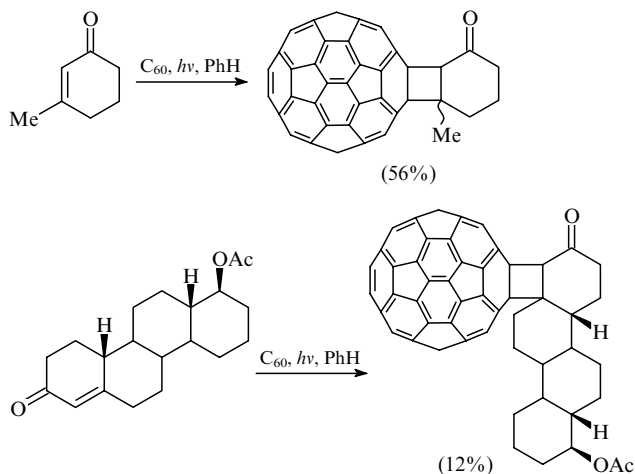
R = Bu^t, cyclo-C₆H₁₁, 4-MeOC₆H₄.



R = Ph, Bn.

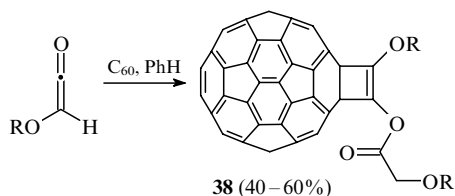
2. [2 + 2]-Циклоприсоединение

Реакция циклоприсоединения к фуллеренам по типу [2 + 2] представляет в основном теоретический интерес. Показано,^{226–228} что фуллерен C₆₀ при освещении присоединяет α,β-непредельные кетоны. Эта реакция обратима и легко протекает при использовании циклических субстратов, например 3-метилциклогекс-2-енона и стероидного кетона:



Константы взаимодействия C₆₀ с ациклическими кетонами очень малы, поэтому необходимо использовать большие избытки указанных реагентов.²²⁹ Помимо α,β-непредельных кетонов в такие реакции можно вводить различные алкены,^{230–233} при этом конфигурация заместителей при кратной связи алкена в образующемся аддукте не сохраняется.²³⁰ Определенный интерес также представляет присоединение к C₆₀ алкинов и дегидробензола.^{234, 235}

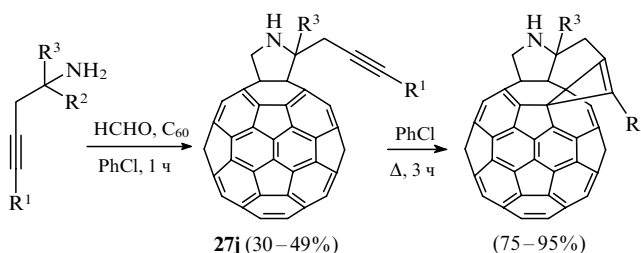
Взаимодействие [60]фуллерена с алкокси- и арилокси-кетонами приводит к кетонам, которые в условиях реакции енолизируются и ацилируются избытком кетона с образованием соответствующих сложных эфиров **38**.²³⁶



R = Me, Et, Bn, Ph, 4-ClC₆H₄.

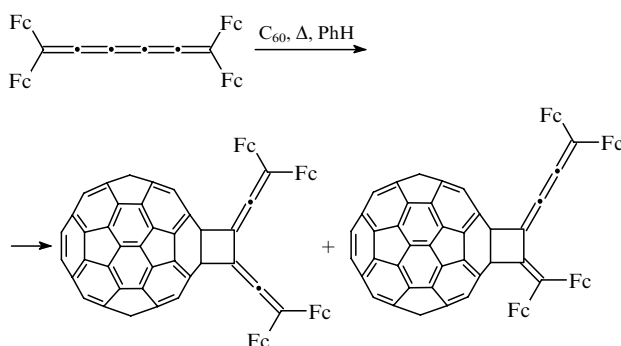
Известна и внутримолекулярная реакция [2 + 2]-циклоприсоединения к производным фуллеренов **27j**, содержащим пропаргильные заместители в пирролидиновом цикле.²³⁷

Необычен тот факт, что реакция инициируется не фотохимически, а термически.

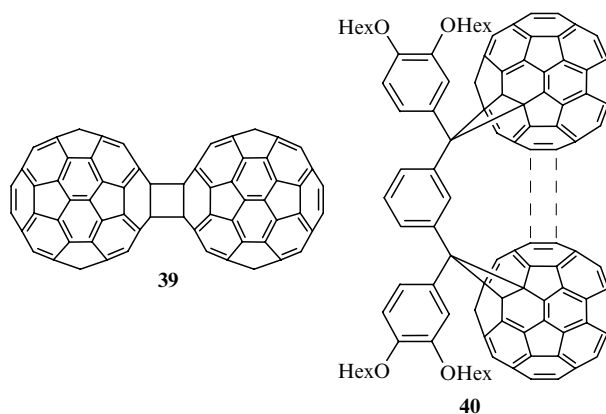


R¹ = R² = H: R³ = H, CO₂Et; R¹ = H, R² = CO₂H, R³ = Me;
R¹ = Me₃Si, R² = H, R³ = CO₂Et.

В условиях термического инициирования происходит присоединение к C₆₀ и 1,1,6,6-тетраферроценилгексапентаена.²³⁸ К сожалению, авторы не приводят ни выходов, ни соотношения изомерных продуктов.



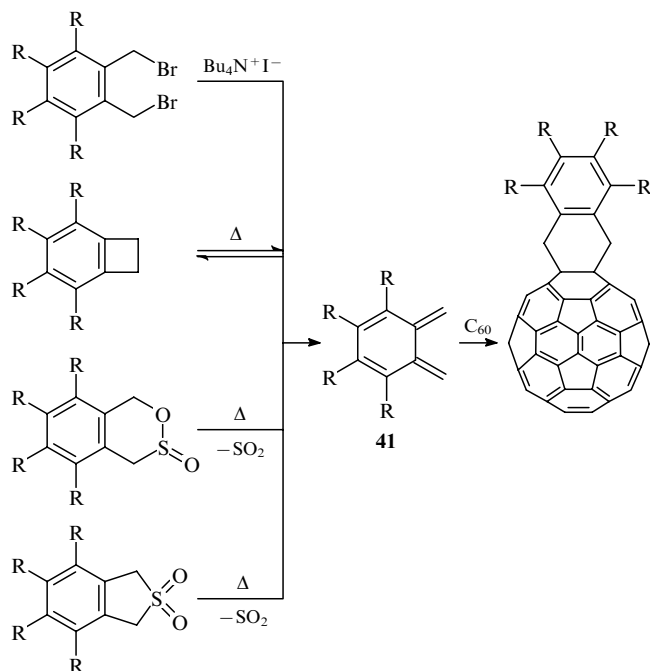
Авторы работы²³⁹ выделили димер **39**, образующийся с выходом 70% при размалывании [60]фуллерена в высокоскоростной вибрационной мельнице в присутствии KCN или K₂CO₃. Аналогичное циклобутановое производное было получено при облучении бисфуллерена **40** (17°C, выход 84%).²⁴⁰



3. [2 + 4]-Циклоприсоединение

Фуллерен в реакциях [2 + 4]-циклоприсоединения выступает как активный диенофил. К настоящему времени не известно ни одного примера участия кратных связей каркаса C₆₀ в качестве диеновой компоненты. Реакция Дильса–Альдера в традиционном варианте обратима, и [60]фуллерен не является исключением. С одной стороны, это обстоятельство сильно усложняет процедуру выделения аддуктов, а с другой — термодинамический контроль обеспечивает высокую региоселективность полиприсоединения.²³

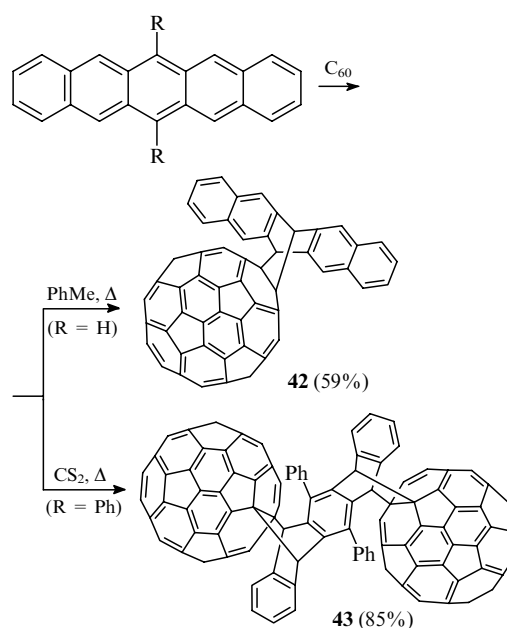
Схема 15



Наиболее часто в качестве диенов в синтезах с участием C_{60} используют *o*-хинодиметаны **41**. Эти соединения легко генерируются *in situ* из разнообразных предшественников, их

присоединение к [60]фуллерену протекает практически необратимо, выходы продуктов высокие (схема 15).

В качестве примеров более сложных продуктов реакций Дильса – Альдера с участием C_{60} можно привести соединения **42**²⁴¹ и **43**.²⁴²

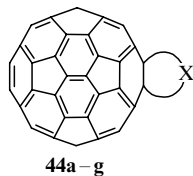


Помимо *o*-хинодиметанов в таких реакциях широко используют их гетероциклические аналоги, благодаря чему

Таблица 8. Реакции [2 + 4]-циклоприсоединения к [60]фуллерену.

Реагент	Условия	Продукт		Ссылки
		X	№ выход, %	
	PhH, 20°C		44a 30	243
	PhMe, NaI, 18-crown-6, Δ		44b 25	244, 245
	DCB, Δ		44c —	246
	1,2,4-Cl ₃ C ₆ H ₃ , Δ		44d 46–80	247
(R = Me, Ts, CO ₂ Et)				
	DCB, Δ		44e 25–30	248
(R = Ph, 4-MeOC ₆ H ₄)				
	hν, PhH		44f 85	249
	Δ		44g 70	249

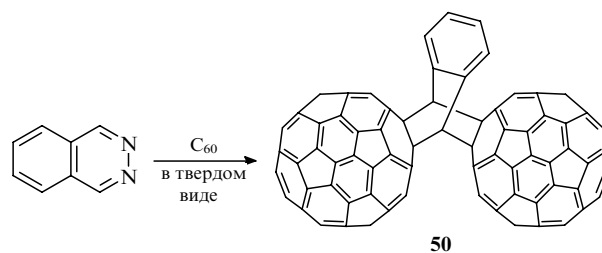
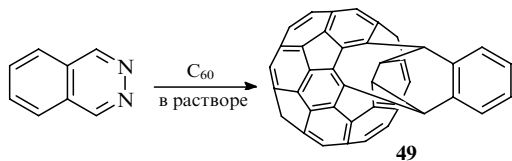
[2 + 4]-циклоприсоединение стало одним из первых наиболее важных синтетических методов в химии фуллеренов.¹⁰ В настоящее время, однако, такие синтезы полностью вытеснены более удобными реакциями Бингеля–Хирша и Прато. Примеры реакций [2 + 4]-циклоприсоединения, приводящие к производным фуллерена C₆₀ — соединениям **44a–g**, — представлены в табл. 8.



Механизм [2 + 4]-циклоприсоединения реализуется и при получении фталоцианина **45**, содержащего 4 фуллереновых фрагмента (схема 16).²⁵⁰

Изомеры **46** и **47** образуются при взаимодействии [60]фуллерена с комплексом железа **48** в присутствии *N*-метилморфолиноксида (NMMO)²⁵¹ (см. схему 16).

Неожиданные результаты были получены при использовании в реакции с фуллереном фталазинов и 1,2,4,5-тетразинов в качестве диеновых компонент. Так, реакция C₆₀ с фталазином в растворе приводит к бисфуллероиду **49** с двумя разорванными связями в фуллереновом каркасе; аналогичное взаимодействие исходных компонентов при проведении реакции в твердом виде (размол в высокоскоростной мельнице) дает бисфуллереновый аддукт **50**.²⁵²



Взаимодействие фуллерена C₆₀ с 3,6-диарил-1,2,4,5-тетразинами под действием мощного светового излучения (ртутная лампа мощностью 1 кВт) приводит с приемлемыми выходами к производным нового фуллерена C₆₂ (**51**), содержащим четырехчленный цикл в углеродном каркасе.²⁵³ Данное превращение представляет большой теоретический интерес для изучения механизмов реакций с участием фуллеренов.

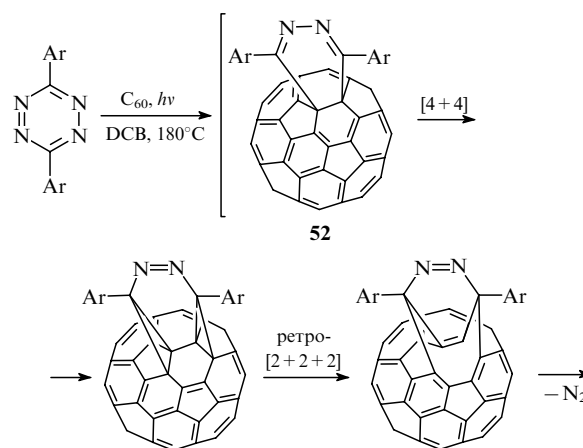
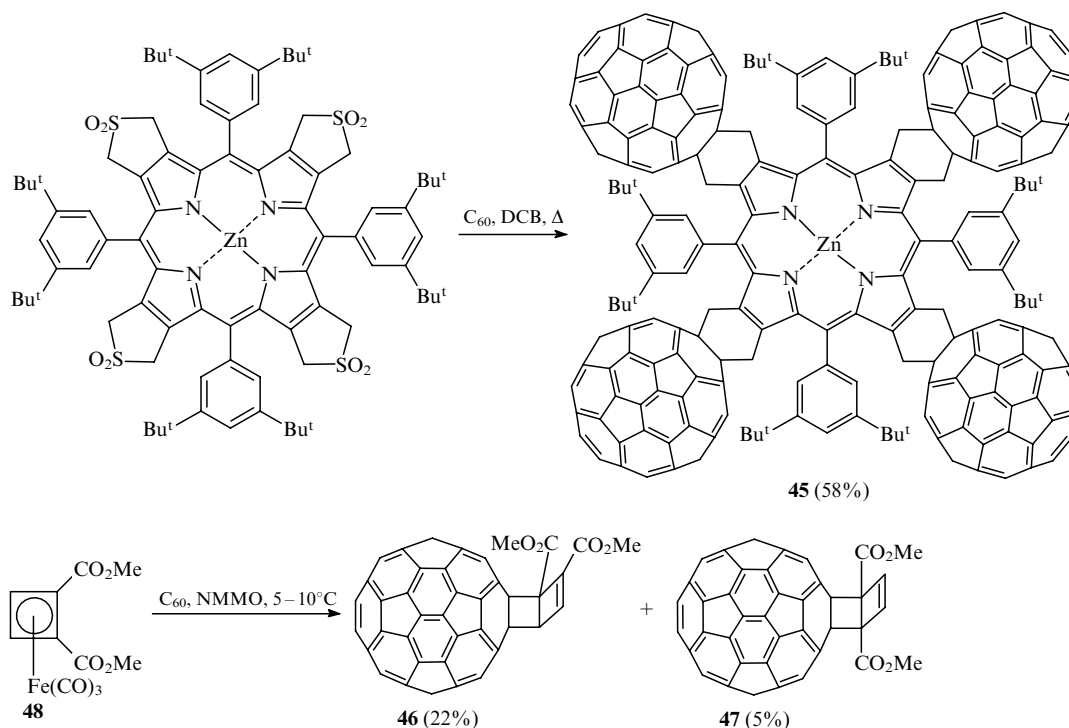
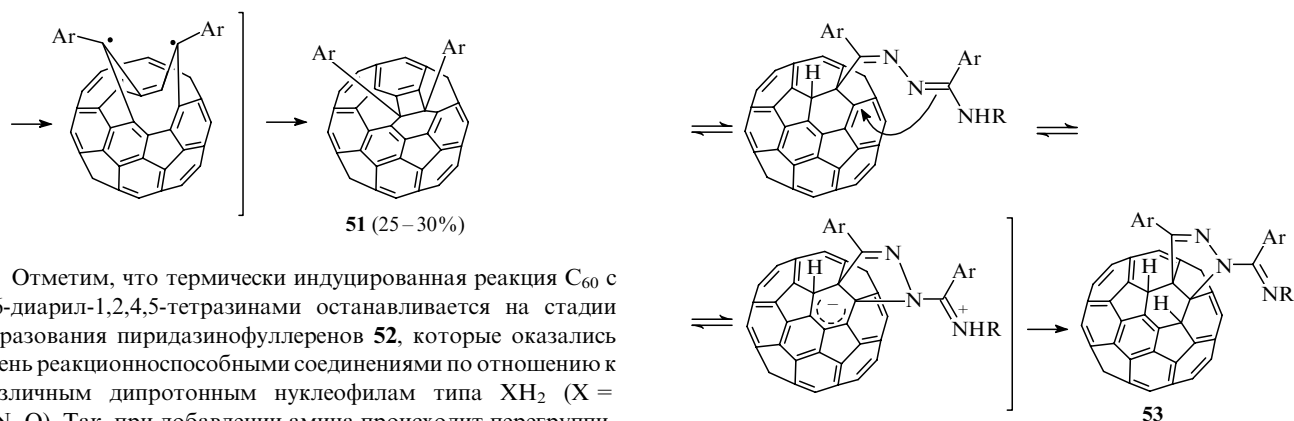
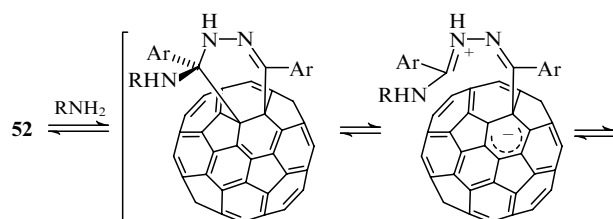


Схема 16





Отметим, что термически индуцированная реакция C_{60} с 3,6-диарил-1,2,4,5-тетразинами останавливается на стадии образования пиридазинофуллеренов **52**, которые оказались очень реакционноспособными соединениями по отношению к различным дипротонным нуклеофилам типа XH_2 ($X = RN, O$). Так, при добавлении амина происходит перегруппировка с переносом протонов на фуллереновый каркас и образованием пиразолинофуллерена **53**.^{254, 255}



Интересной особенностью соединения **53** является то, что оно формально является продуктом присоединения пиразолинового цикла по связи 6 – 5 углеродного каркаса. По-видимому, это единственный циклоаддукт фуллерена, для которого столь необычное расположение адденда доказано методом PCA.

В работе²⁵⁶ исследована реакция C_{60} с 1,3,4-триазинами. Фотохимически или термически индуцированное взаимодействие C_{60} с 1,3,4-триазинами приводит к бисфуллероиду **54** с высоким выходом (схема 17). Соединение **54** при облучении

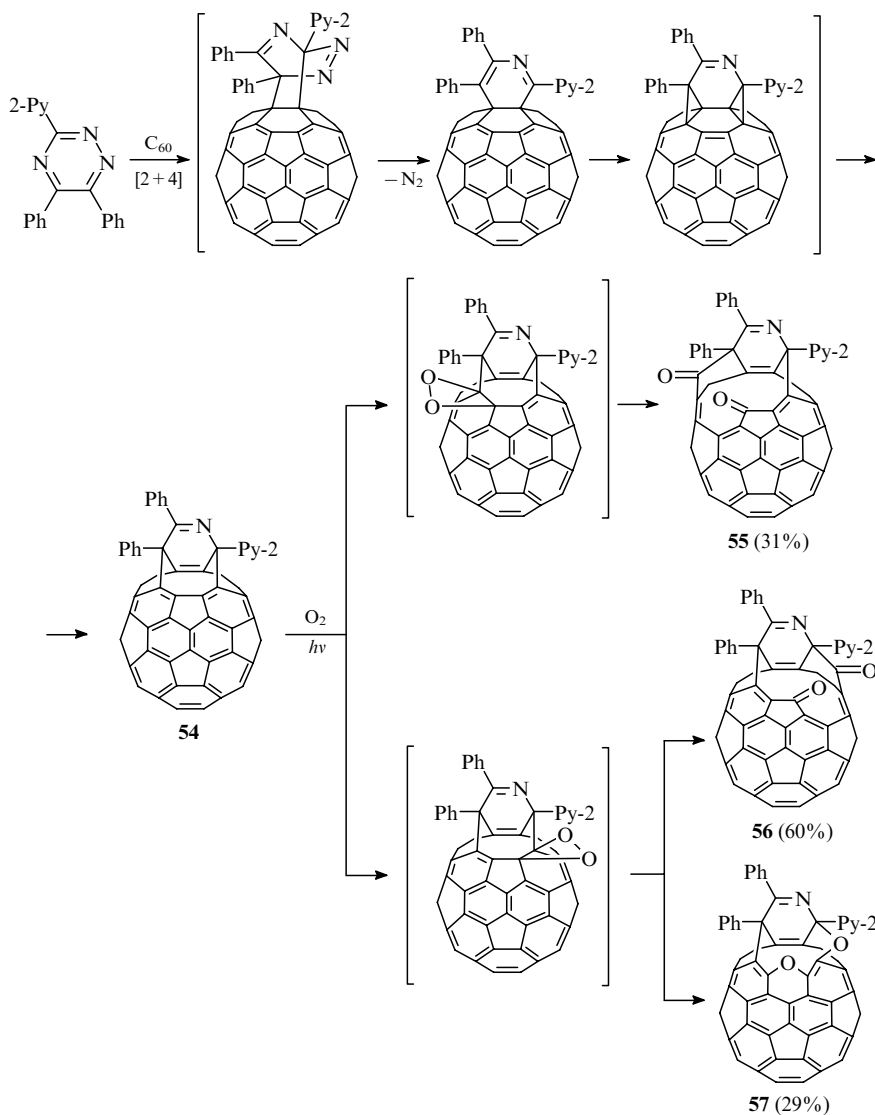
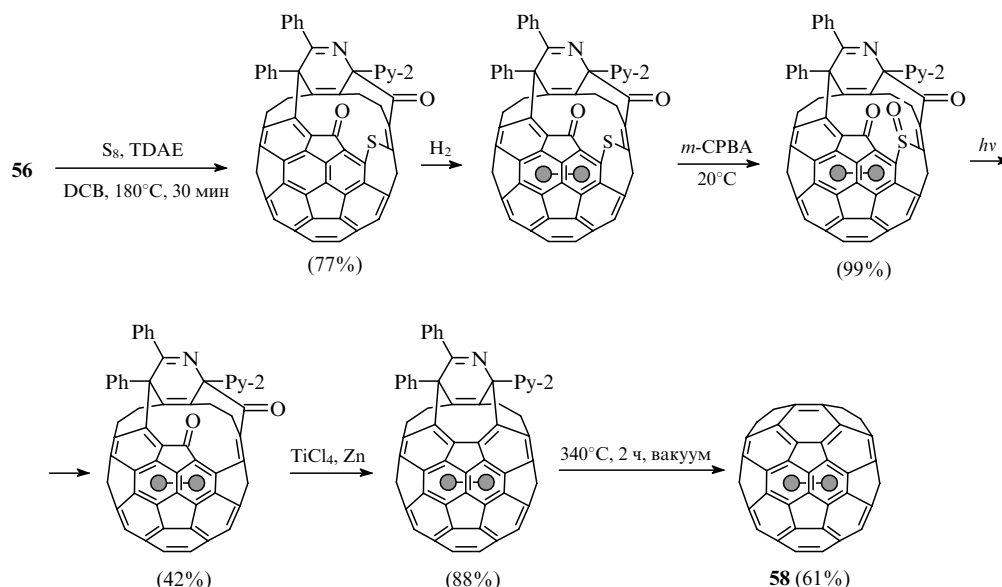


Схема 17

Схема 18



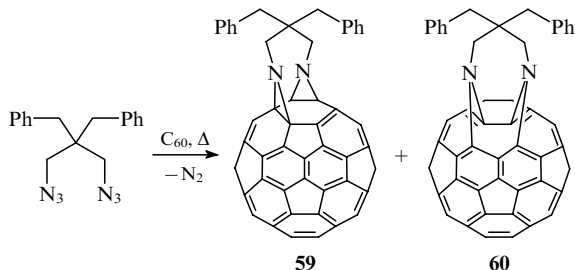
TDAE — тетраис(диметиламино)этилен, m -CPBA — m -хлорпероксibenзойная кислота, ● — атом H.

на воздухе окисляется с образованием трех кислородсодержащих производных **55–57**, в которых разорвана существенная часть связей фуллеренового каркаса.

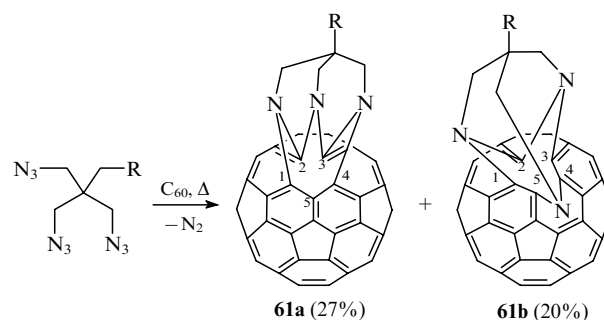
Внутри каркаса соединений **55–57** легко могут быть внедрены малые молекулы — водород или гелий. Более того, «дыру» в каркасе соединения **56** удалось «защитить» и получить с довольно высоким выходом эндоэдральный комплекс $C_{60}@H_2$ (**58**, схема 18).²⁵⁷

4. Реакции полициклоприсоединения

Для реакций полициклоприсоединения в целом характерны те же закономерности, которые были отмечены при рассмотрении нуклеофильного полициклопропанирования фуллерена C_{60} (см. раздел IV.4) за исключением присоединения азидов. Изучение региохимии взаимодействия C_{60} с диазидами показало,¹⁴⁰ что среди изомерных бисаддуктов *цис*-1-изомер часто является доминирующим. Наиболее легко *цис*-1-аддукты (например, соединение **59**) образуются в том случае, когда две или три азидные группы связаны коротким мостиком.^{258–260}



Присоединение органических полиазидов может служить мощным инструментом для раскрытия фуллереновой сферы. Так, в приведенной выше реакции наряду с продуктом присоединения **59** получен фуллероид **60**. Недавно описан пример аналогичной реакции с участием триазида, приводящей к двум изомерным триазафуллероидам **61a,b** с высокими выходами.²⁶¹



R = Me, NO₂.

Продукты **61a,b** образуются в результате внедрения атома азота по связям 6–5 одного и того же пятичленного цикла в фуллереновом каркасе, отличаются только мотивы присоединения — в первом случае разрываются связи C(1)–C(2), C(2)–C(3) и C(3)–C(4), а во втором — связи C(1)–C(2), C(2)–C(3) и C(4)–C(5).

Кристаллическая решетка производного фуллерена может выступать в качестве темплата, фиксирующего молекулы реагентов в нужном положении. Так, нагревание кристаллического аддукта [60]фуллерена с антраценом приводит к *транс*-1-бисаддукту **6** и фуллерену практически с количественным выходом.²⁶² Столь неожиданный ход реакции связан с упаковкой молекул в кристалле по типу «голова к хвосту».

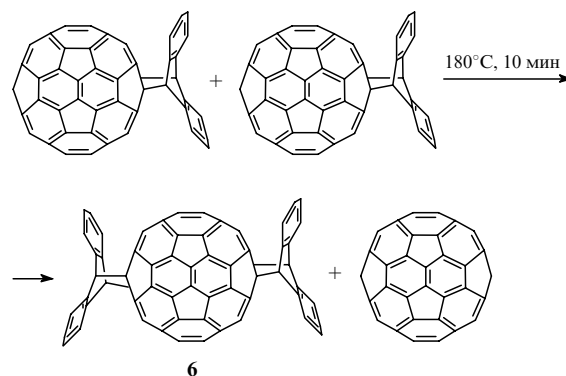
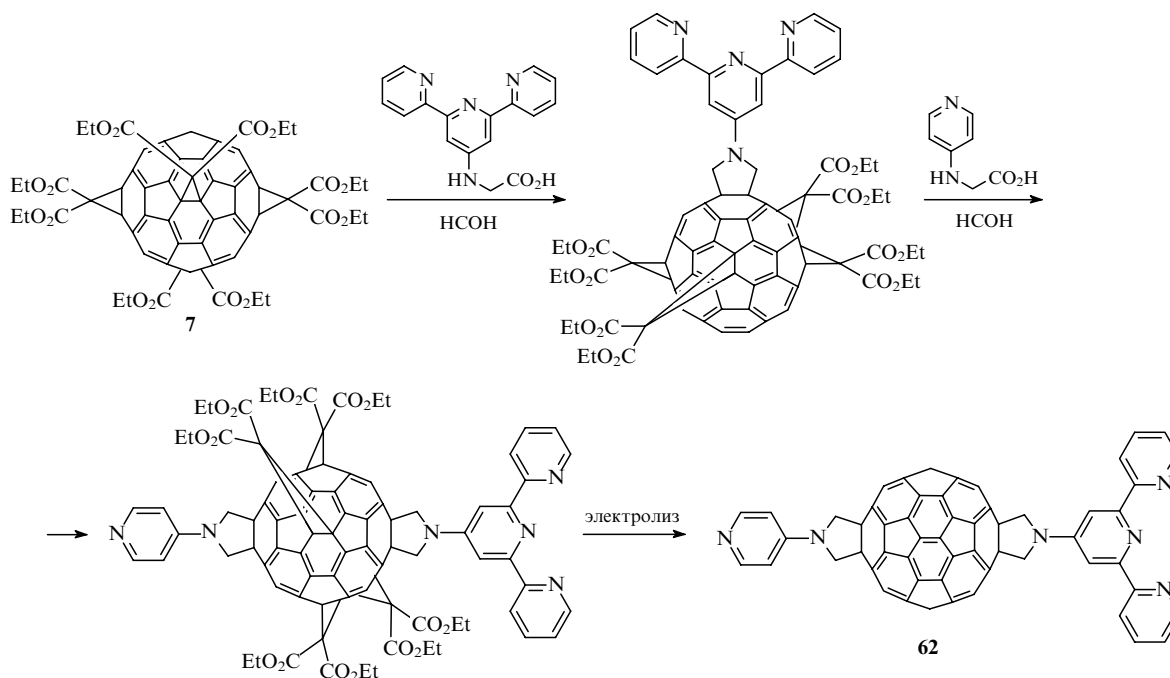
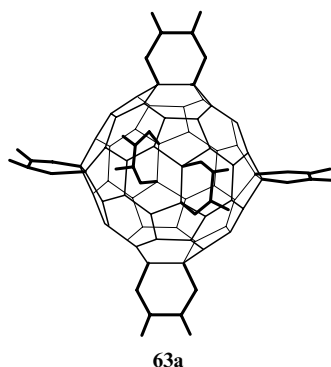


Схема 19

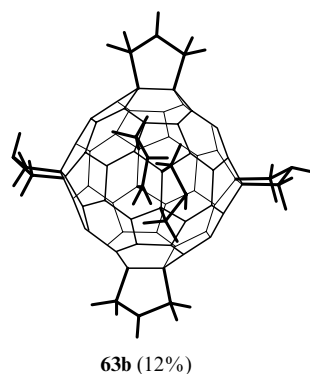


Полученный бисаддукт **6** находит широкое применение в синтезе некоторых необычных соединений фуллерена. Например, из него в две стадии по реакции Бингеля–Хирша было получено соединение **7** с четырьмя малонатными аддендами, расположенными в экваториальных положениях на каркасе фуллерена (см. раздел IV.4).¹¹⁹ Тетрааддукт **7** вводили в реакцию Прато, которая позволила последовательно присоединить два различных пирролидиновых цикла в оставшиеся два экваториальных положения фуллеренового каркаса.²⁶³ После этого четыре малонатных адденда удаляли электрохимической ретро-реакцией Бингеля. В результате был получен *trans*-1-бис(пирролидино)фуллерен **62** (схема 19), содержащий различные заместители. Таким образом, найденная последовательность превращений позволяет контролировать региохимию двукратного [2 + 3]-циклоприсоединения азометинилидов к фуллереновому каркасу.

Реакции фуллеренов с большим избытком азометинилидов или диенов приводят к образованию симметричных гексааддуктов с характерным «псевдооктаэдрическим» мотивом расположения аддендов. В случае обратимых реакций Дильса–Альдера процесс контролируется термодинамически, поэтому гексааддукт, как правило, является единственным продуктом. Так, авторам работы⁷⁶ удалось присоединить к фуллерену C₆₀ шесть молекул 2,3-диметилбута-1,3-диена и получить продукт **63a**.



Метод Прато отличается меньшей селективностью, выходы целевых соединений низкие из-за большого количества побочных продуктов. Например, при взаимодействии [60]фуллерена с 2-аминоизомасляной кислотой и ацетоном (нагревание в хлорбензоле в течение 4–5 сут) гексааддукт **63b** образуется с небольшим выходом, а основным продуктом реакции является D₃-симметричный трисаддукт с *trans*-3-расположением аддендов.⁷⁵



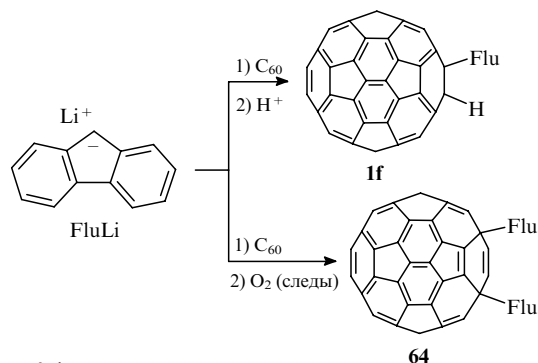
VI. Реакции радикального присоединения

В настоящее время механизмы реакций в химии фуллеренов изучены недостаточно. Радикальный характер многих процессов либо просто постулируют, либо предлагают на основании косвенных данных (влияния природы растворителя или мотива присоединения аддендов). Мы относили реакции фуллеренов C₆₀ и C₇₀ к радикальным в соответствии с общепринятыми представлениями.

1. Реакции C₆₀ с металлоорганическими соединениями

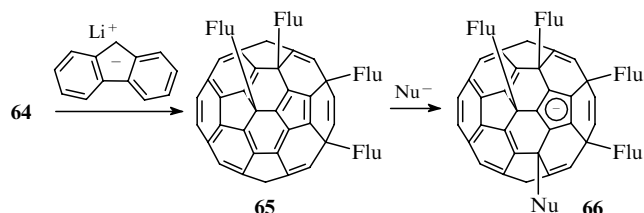
Выше было рассмотрено нуклеофильное присоединение металлоорганических реагентов к каркасу [60]фуллерена, приводящее к различным 1,2-аддуктам (см. табл. 1). Однако в присутствии небольшого количества кислорода реакция изменяет направление:²⁶⁴ происходит окисление анионных

частиц с генерированием соответствующих радикалов, которые присоединяются по положениям 1 и 4 молекулы C_{60} с образованием продукта **64**. Конкуренцию нуклеофильного и радикального присоединения хорошо иллюстрирует взаимодействие C_{60} с флуорениллитием в аэробных и анаэробных условиях.

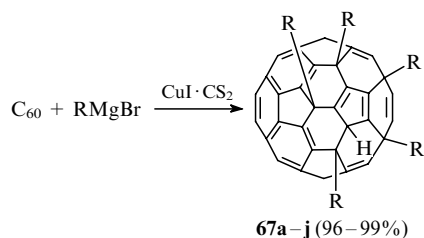


Flu — 9-флуоренил.

Примечательно, что дальнейшее присоединение радикалов к 1,4-дифлуоренил[60]фуллерену (**64**) протекает региоспецифично и приводит к тетрааддукту C_s -симметрии **65**, строение которого соответствует циклопентадиенильному мотиву присоединения. Из полученного тетрафлуоренил[60]-фуллерена (**65**) в реакции с анионными нуклеофилами может быть генерирован стабильный циклопентадиенильный анион **66** на основе фуллеренового каркаса.²⁶⁴



Аналогично протекает реакция фуллерена C_{60} с медьорганическими реагентами, открытая Накамурай и соавт.^{265,266} В результате образуются гексааддукты **67a–j**, изоструктурные полигалогенфуллеренам $C_{60}Cl_6$ и $C_{60}Br_6$ (см. выше). Авторы утверждают, что выходы продуктов в этих реакциях близки к количественным.



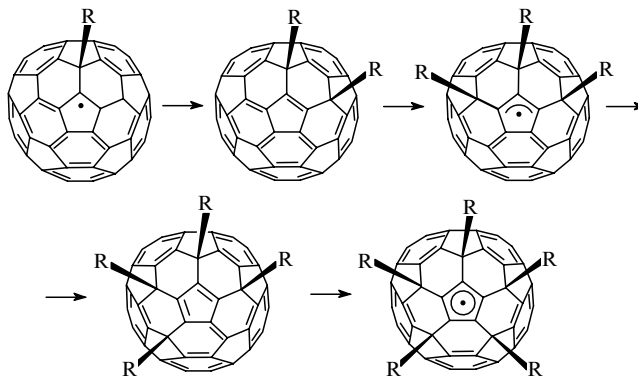
R = Me (**a**), *cis*-CH=CHMe (**b**), *trans*-CH=CHMe (**c**), *trans*-CH=CHPh (**d**), C_6H_4X-4 (X = H (**e**), Cl (**f**), Bu^i (**g**), CF_3 (**h**), Ph (**i**)), 1-нафтил (**j**).

Указанная реакция недавно была использована для синтеза димеров $[C_{60}Ar_5]_2$ и производных [60]фуллерена, содержащих 7 и 8 арильных аддендов.⁴⁵

Несмотря на то что эта реакция известна уже более 10 лет, она не нашла широкого применения в химии фулле-

ренов, так как успешно воспроизводилась лишь группой Накамуры.

Образование продуктов циклопентадиенильного типа является общей чертой радикальных реакций фуллерена. Использование спектроскопии ЭПР позволило установить последовательность стадий присоединения пяти меченых бензильных радикалов к каркасу C_{60} .²⁶⁷

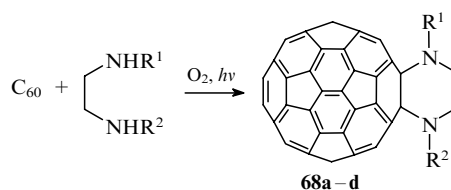


R = $^{13}CH_2Ph$.

2. Взаимодействие C_{60} с аминами

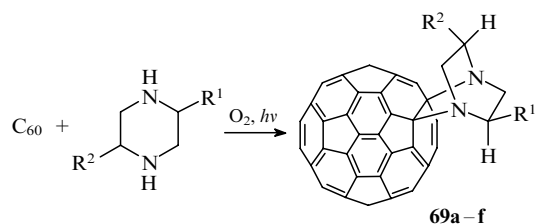
В самом начале развития химии фуллеренов было обнаружено,¹²⁹ что фуллерен легко присоединяет вторичные амины R_2NH . Авторы предположили, что продуктами реакции являются соединения типа $R_2N-C_{60}-H$, в которых гидридный атом водорода мигрирует по поверхности фуллеренового каркаса (см. схему 4). Несколько позже была доказана ошибочность этого предположения и установлено, что реакция протекает по радикальному механизму с участием фотохимически генерированного синглетного кислорода.²⁶⁸ Продуктами таких превращений являются аминфуллерены $(R_2N)_n C_{60}$ и вода. Наиболее изучено взаимодействие C_{60} с замещенными этилендиаминами.^{269,270}

Наличие короткого диметиленового мостика в этилендиаминах обуславливает исключительное образование в реакциях с [60]фуллереном 1,2-аддуктов — пиперазинофуллеренов **68a–d**.



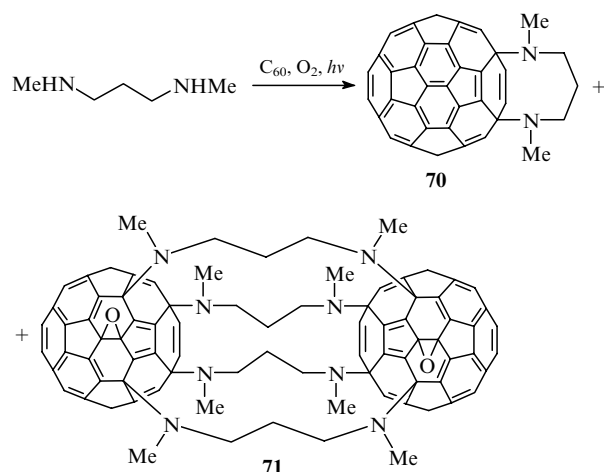
Соединение 68	R ¹	R ²	Условия реакции	Выход, %	Ссылки
a	H	H	PhMe, 20°C, 20 сут или 80°C, 8 сут	6–13	269
b	H	Me	PhMe, 65°C, 48 ч	20–60	269
c	Me	Me	PhMe, 70°C, 3 сут	15–46	269, 270
			Хе-лампа, 1 ч	32	271
d	Et	Et	PhMe, 70°C, 3 сут	1.2–3.5	269

Продукты 1,2-присоединения **69a–f** были получены в реакции C_{60} с пиперазинами, не замещенными по атомам азота.

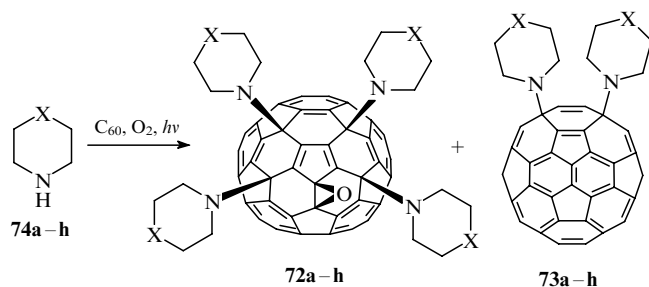


Соединение 69	R ¹	R ²	Условия реакции	Выход, %	Ссылки
a	H	H	PhMe, 85°C, 6 сут Xe-лампа, 1 ч	43–67	269
b	Me	H	<i>hν</i> , PhMe, 64 ч	55	271
c	CH ₂ OH _{hex}	H	То же	41	272
d	CONH ₂	H	»	10	272
e	CONHPr ⁿ	H	»	6	272
f	CH ₂ OH	H	»	27	272
g	Me	Me	»	43	272
				20	272

Реакции со вторичными диаминами, в которых аминогруппы разделены тремя метиленовыми звеньями, протекают с образованием как циклических 1,4-диаминофуллеренов **70**, так и кислородсодержащих бисфуллеренов **71**.^{273, 274}

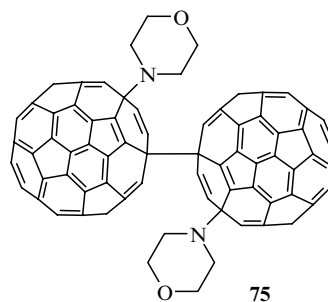


Ранее утверждалось,²⁷⁵ что реакция фуллерена C₆₀ с различными вторичными аминами протекает с высокой селективностью и приводит к образованию эпоксипроизводных тетрааминофуллеренов **72** с выходами до 98%.



Однако авторы этого сообщения не приводили каких-либо спектральных данных, подтверждающих состав и строение продуктов. Более детальное исследование фотохимического присоединения *N*-замещенных пиперазинов к фуллерену убедительно показало,²⁷⁶ что в большинстве реакций тетра-

аминофуллерены являются лишь одним из многих образующихся соединений. Так, при взаимодействии морфолина с C₆₀ соединение **72a** образуется с выходом лишь 9.1%, а основным продуктом взаимодействия является замещенный бифуллерен **75** (выход 50%).⁴¹



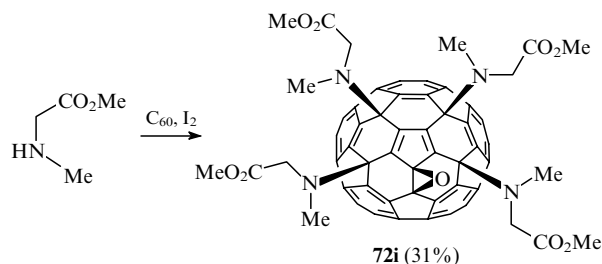
Наиболее селективные реакции приводят к образованию смеси 1,4-диаминофуллеренов **73** и эпоксипроизводных тетрааминофуллеренов **72**. Данные о составе и выходах аминопроизводных фуллерена C₆₀, полученных из циклических вторичных аминов **74a–h**, представлены в табл. 9.

Таблица 9. Реакции фуллерена C₆₀ с вторичными аминами.

Амин		Условия реакции	Выход, %		Ссылки
№	X		72	73	
74a	O	Δ	9.1	8.5	41
74b	NMe	<i>hν</i> , PhCl, 20–30 ч	98	0	275
		То же	См. ^a		276
74c	N-	<i>hν</i> , DCB, 20–30 ч	72	5	276
74d	N-	То же	80	—	276
74e	N-	»	23	6	276
74f	CHNHCO ₂ Bu ^t	DCB, DMSO, O ₂	88	—	277
74g	CHCH ₂ OH	То же	84	—	277
74h	CHCH ₂ CH ₂ OH	»	78	—	277

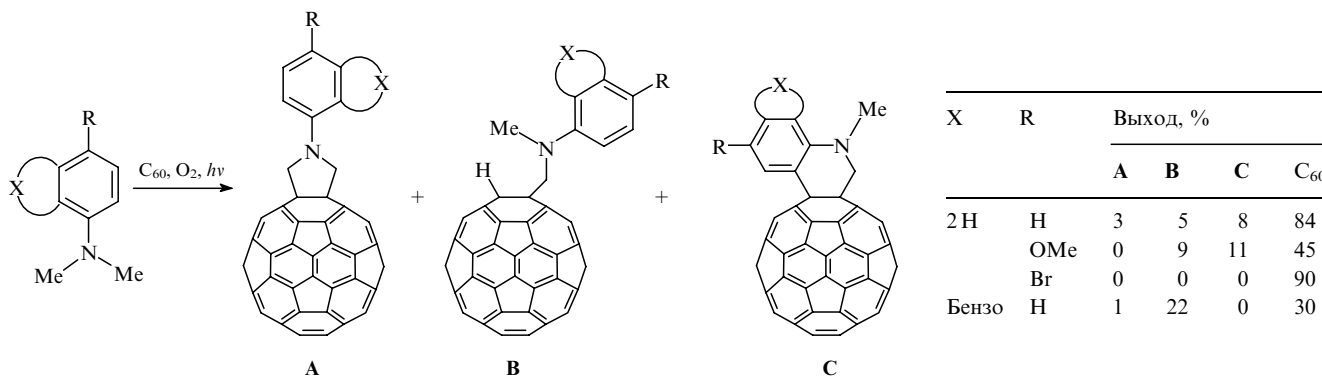
^a Образуется смесь продуктов, выходы не приведены.

Обнаружено,⁴³ что молекулярный иод может выступать в качестве окислителя в реакциях C₆₀ с эфирами аминокислот, приводящих к тетрааминофуллеренам, например к соединению **72i**.

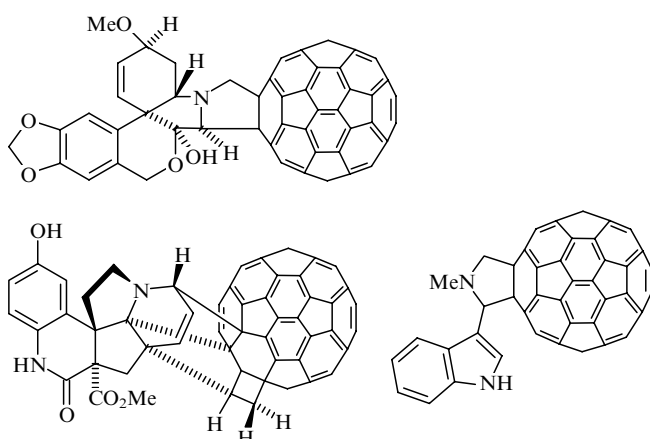


В литературе описаны также реакции окислительного присоединения третичных аминов к C₆₀. В простейшем слу-

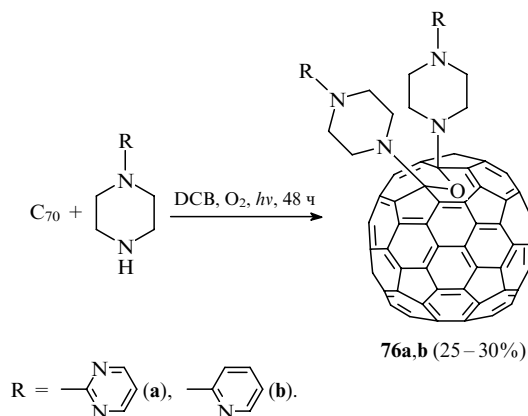
Схема 20



чае образуются замещенные пирролидинофуллерены.¹⁹⁸ На примере диметиламиноаренов показана возможность образования продуктов различного строения (схема 20).²⁷⁸ Выходы продуктов почти всегда низкие, остается большое количество непрореагировавшего [60]фуллерена, поэтому эта реакция не нашла широкого синтетического применения. Но в ряде случаев ее проведение оправдано. Например, таким способом в одну стадию были получены аддукты фуллеренов с алкалоидами:²⁰⁰

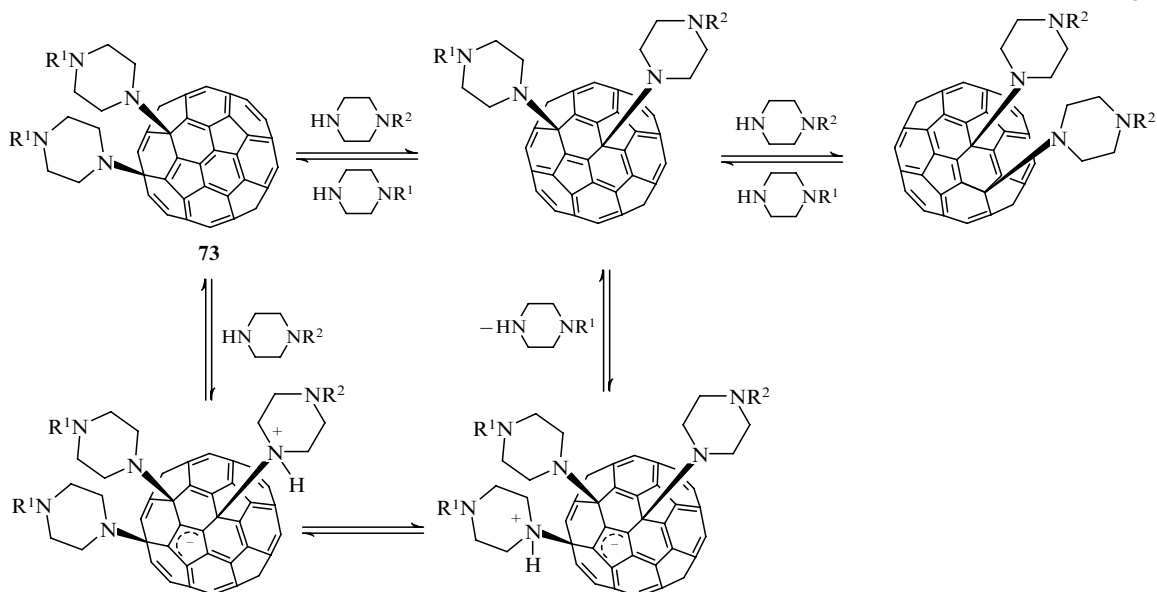


Необычные продукты образуются в реакции фуллерена C_{70} с аминами. В диаминопроизводных **76a,b** атом кислорода входит в структуру фуллеренового каркаса в виде мостика $C-O-C$.²⁷⁹



Обнаружено,²⁸⁰ что 1,4-диаминопроизводные **73** ($X = \text{NAlk}$) могут вступать в реакцию обратимого замещения аминогрупп на фуллереновой сфере (схема 21). Реакция 1,4-диаминофуллерена с избытком другого амина легко протекает уже при комнатной температуре и не требует каких-либо инициаторов (присутствия кислорода или освещения).

Схема 21

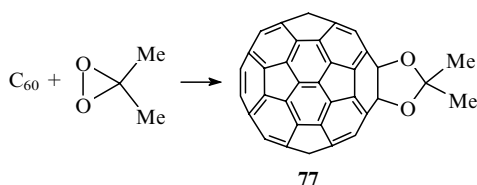


Важно, что никакие другие аминопроизводные в эту реакцию не вступают, поэтому реакционная способность соединений **73** ($X = \text{NAlk}$) должна быть связана с особенностями их строения. На основании полученных данных был предложен механизм этой необычной реакции (см. схему 21).²⁸¹

Он предполагает присоединение к 1,4-диаминофуллерену **73** еще одной молекулы амина в *para*-положение соседнего шестичленного цикла в каркасе фуллерена, что соответствует циклопентадиенильному мотиву присоединения. В образующемся цвиттер-ионе отрицательный заряд резонансно стабилизирован в виде аллильного аниона. Доказано,²⁶⁷ что из 1,4- C_{60}Bn_2 образуется радикал $[\text{C}_{60}\text{Bn}_3]^\cdot$ (см. раздел VI.1), имеющий такое же строение, как и предполагаемый цвиттер-ионный интермедиат в реакции взаимопревращения 1,4-диаминофуллеренов. Все стадии реакции обратимы, и равновесие может сдвигаться в нужную сторону путем введения избытка того или иного амина.

3. Присоединение пероксидов и гидропероксидов

Одной из первых реакций этого типа была реакция C_{60} с циклическим пероксидом — диметилдиоксираном, приводящая к соответствующему 1,3-диоксоланофуллерену **77**.



Детально изучено взаимодействие фуллеренов с *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии диацетоксиодозобензола в качестве окислителя, которое хорошо иллюстрирует региохимию присоединения радикалов к каркасам C_{60} и C_{70} .

В случае фуллерена C_{60} основным продуктом реакции является соединение $\text{C}_{60}(\text{OObu}^t)_4\text{O}$, в котором реализуется циклопентадиенильный тип присоединения (рис. 12,а).⁴¹ В качестве побочных продуктов выделен ряд производных фуллерена. Два изомера $\text{C}_{60}(\text{OObu}^t)_2$ и эпексид $\text{C}_{60}(\text{OObu}^t)_2\text{O}$ образуются в результате 1,2- и 1,4-присоединения реагента (рис. 12,б–д). В соединении $\text{C}_{60}(\text{OObu}^t)_4$ (см. рис. 12,е) *трет*-бутоксипероксидные группы расположены вокруг одного из пятичленных циклов таким образом, что присоединение еще двух аддендов дает единственный изомер $\text{C}_{60}(\text{OObu}^t)_6$, содержащий изолированный циклопентадиенильный фрагмент (см. рис. 12,ф). Подобное строение имеют и эпексипроизводные $\text{C}_{60}(\text{OObu}^t)_6\text{O}$, $\text{C}_{60}(\text{OObu}^t)_4\text{O}_2$ и $\text{C}_{60}(\text{OObu}^t)_2\text{O}_3$, в структурах которых можно выделить изолированный циклопентадиенильный фрагмент, образовавшийся из циклопентадиенильного в результате присоединения атома кислорода по одной кратной связи (см. рис. 12,г–и).

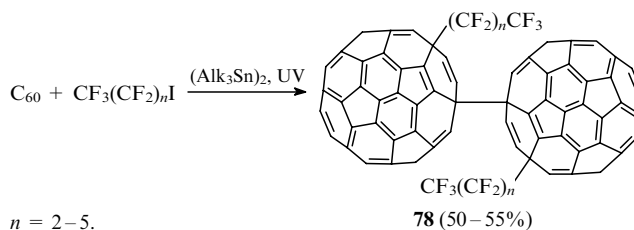
В реакции фуллерена C_{70} с *трет*-бутилгидропероксидом в качестве основного продукта образуется декааддукт $\text{C}_{70}(\text{OObu}^t)_{10}$ с экваториальным мотивом присоединения аддендов.³⁵ Детальный анализ продуктов реакции позволил впервые получить всю серию производных $\text{C}_{70}(\text{OObu}^t)_n$, где $n = 2, 4, 6, 8, 10$, иллюстрирующую последовательность радикального присоединения аддендов к фуллерену C_{70} в соответствии с экваториальным мотивом (рис. 13,а–е). Оказалось, что для фуллерена C_{70} может реализоваться и циклопентадиенильный мотив присоединения, что было доказано выделением соответствующих аддуктов $\text{C}_{70}(\text{OObu}^t)_n$, где

$n = 2, 4, 6$ (см. рис. 13,ф–h). Помимо указанных соединений в реакционной смеси обнаружено также два изомера $\text{C}_{70}(\text{OObu}^t)_2$, расположение пероксидных групп в которых не предполагает реализацию ни циклопентадиенильного, ни экваториального мотивов присоединения (см. рис. 13,и, j).

Были исследованы химические свойства полученных пероксидных производных фуллерена C_{60} .²⁸² Они оказались чрезвычайно реакционноспособными по отношению к нуклеофильным частицам, таким как метилат-анион, что позволило получить большой ряд необычных соединений (рис. 14,а–е). Взаимодействие *трет*-бутилпероксидных производных [60]фуллерена с органическими, неорганическими и льюисовскими кислотами привело к продуктам, содержащим атомы галогена и нитрогруппу (см. рис. 14,ф–i). 1,3-Диоксолановый фрагмент был введен в молекулу C_{60} путем присоединения молекулы трифторуксусной кислоты к эпексифуллерену (см. рис. 14, j).

4. Перфторалкилирование фуллеренов

Фотохимическое присоединение перфторалкильных радикалов к фуллерену приводит к образованию димеров **78**, в которых фуллереновые каркасы связаны одинарной связью C–C. Такие соединения подвергаются диссоциации при высоких температурах.^{93, 283}



$n = 2-5$.

В последние годы были достигнуты существенные успехи в синтезе и выделении трифторметильных производных фуллеренов.^{57, 284} Для генерирования трифторметильных радикалов использовали два способа — термическое разложение трифторацетатов тяжелых металлов (серебра, ртути)^{36, 285–287} и пиролиз трифторметилюдида.²⁸⁴ Последний метод является существенно более селективным, чем первый; но во всех случаях авторы сталкивались с образованием смесей продуктов, что может свидетельствовать о неполной реализации термодинамического контроля в системе.

К настоящему времени выделены десятки трифторметильных производных фуллеренов, среди которых один изомер $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_2$, один изомер $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_4$,²⁸⁸ три изомера $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_6$,^{288, 289} два изомера $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8$,^{56, 288} один изомер $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{10}$,⁵⁷ два изомера $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{12}$,²⁹⁰ пять изомеров $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{14}$,²⁹¹ два изомера $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_6$,^{44, 285} три изомера $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_8$,^{292, 293} три изомера $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{10}$,²⁸⁴ два изомера $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ и один изомер $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{14}$,^{48, 294} один изомер $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_4\text{O}$ (см.⁴⁴) и некоторые другие. Высокотемпературная реакция фуллерена C_{60} с $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ позволила получить и охарактеризовать аддукты $\text{C}_{60}(\text{C}_2\text{F}_5)_4\text{O}$,⁴⁴ $\text{C}_{60}(\text{C}_2\text{F}_5)_6$ и $\text{C}_{60}(\text{C}_2\text{F}_5)_8$.²⁹⁵ Описаны также семь изомеров $\text{C}_{70}(\text{C}_2\text{F}_5)_{10}$.²⁹⁶ Этот список перфторалкилированных фуллеренов продолжает пополняться.^{297, 298} Так, совсем недавно были получены трифторметильные производные высших фуллеренов — C_{74} , C_{76} и C_{78} .^{299, 300}

На наш взгляд, особый интерес представляет структура трифторметильного производного $S_6\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ (**79**), в котором присутствуют два трифениленовых фрагмента (выде-

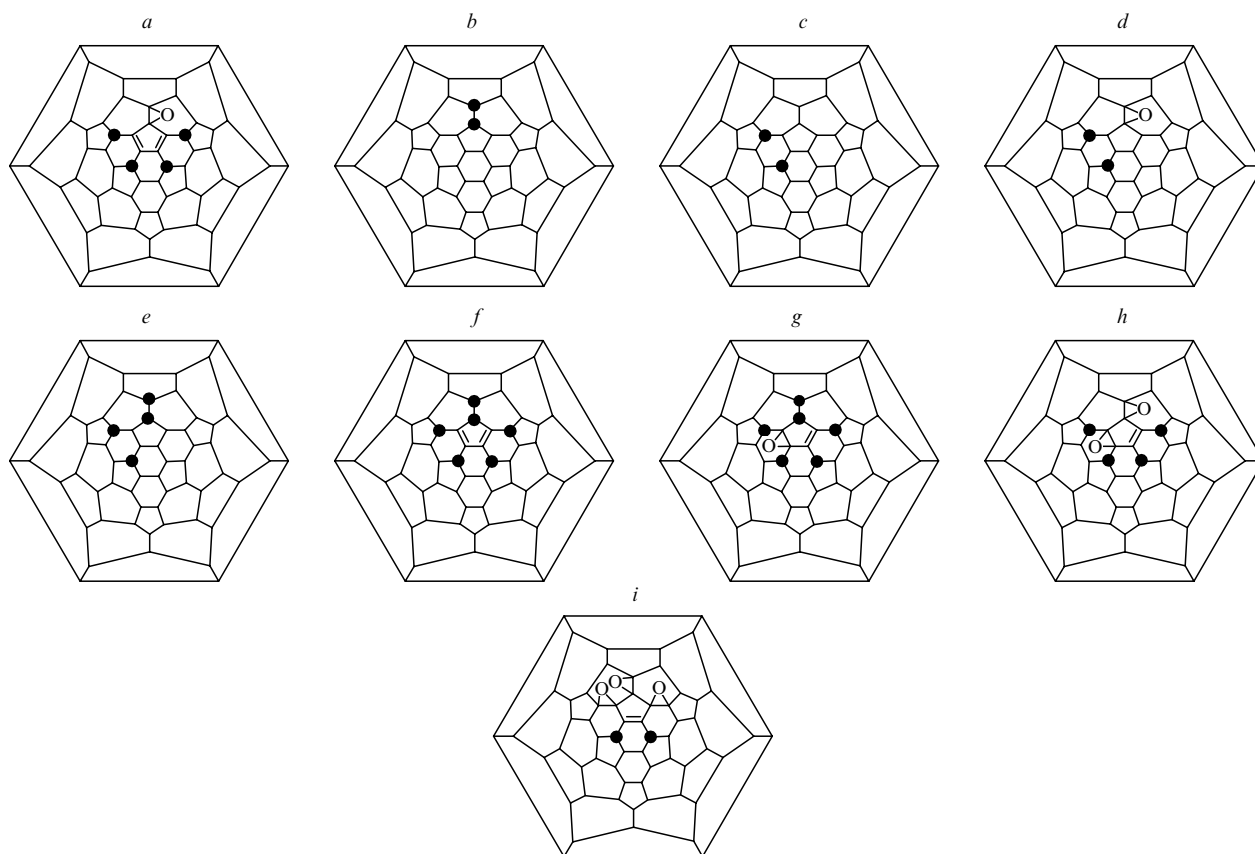


Рис. 12. Диаграммы Шлегеля *tert*-бутилпероксидных производных фуллерена C_{60} (здесь и на рис. 13, 14 выделены атомы углерода, к которым присоединены *tert*-бутилпероксидные группы; двойные связи для простоты опущены, см. текст).

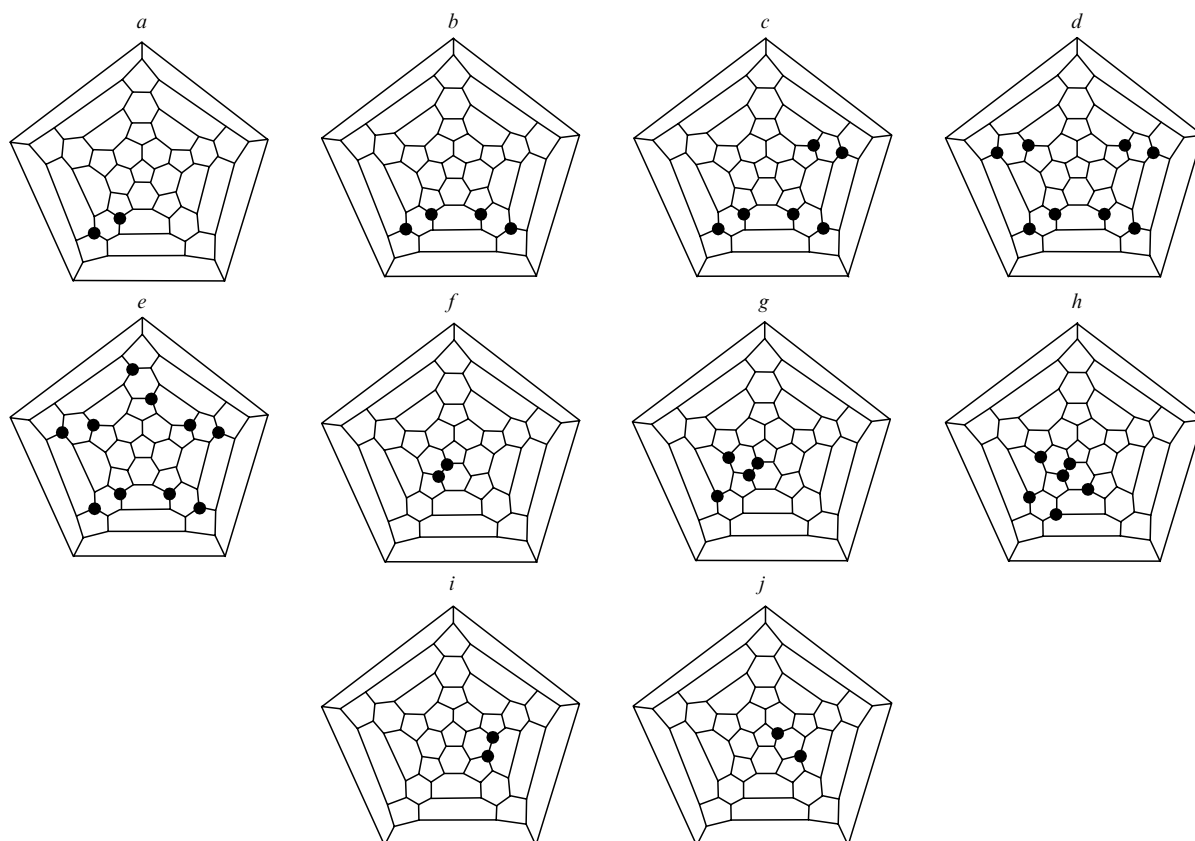


Рис. 13. Диаграммы Шлегеля *tert*-бутилпероксидных производных фуллерена C_{70} (см. текст).

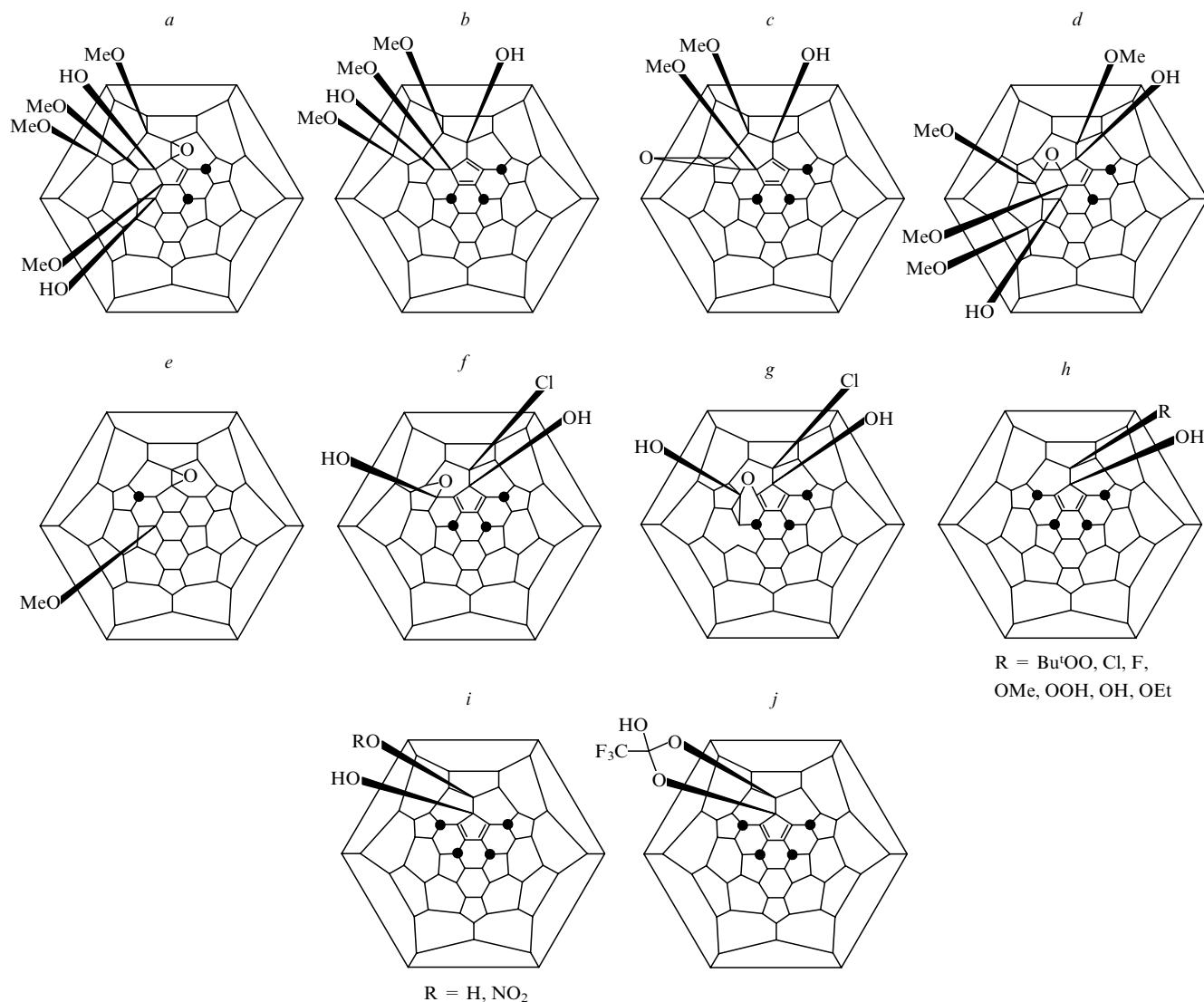


Рис. 14. Диаграммы Шлегеля соединений, полученных из *трет*-бутилпероксидных производных фуллерена C_{60} (см. текст).

лены серым цветом на рис. 15,а). В кристалле соединения **79** наблюдаются короткие контакты ($3.3 \text{ \AA}$) между сопряжен-

ными трифениленовыми системами соседних молекул (см. рис. 15,б).³⁰¹

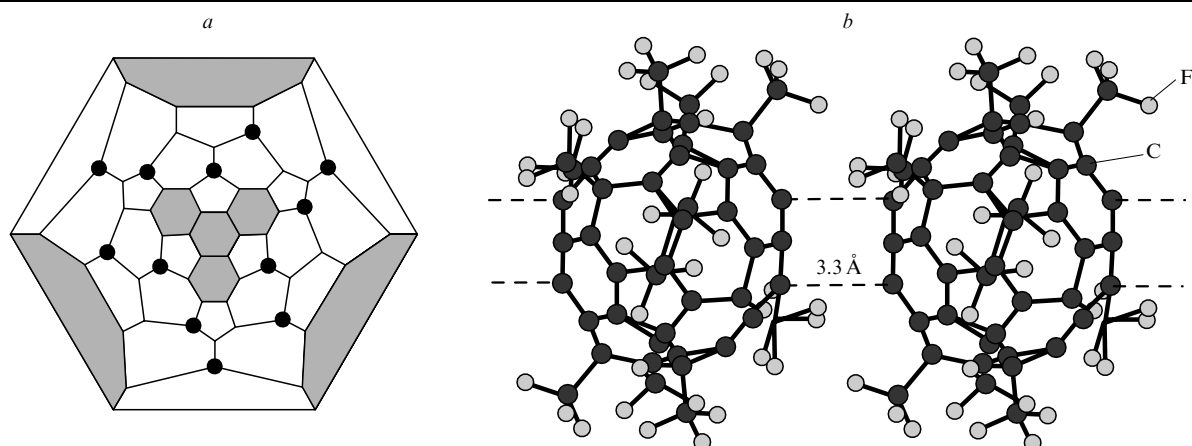


Рис. 15. Диаграмма Шлегеля (а) и кристаллическая структура (б) $\text{S}_6\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ (**79**). Показаны короткие контакты между сопряженными трифениленовыми фрагментами соседних молекул **79**.³⁰⁶

Заметим также, что соединения $C_{60}(CF_3)_4O$ и $C_{60}(C_2F_5)_4O$ имеют циклопентадиенильный мотив присоединения и структурны соответствующим тетраамино- и тетра(*трет*-бутилперокси)производным C_{60} (см. рис. 5, тип **D**).⁴⁴ В одном из изомеров $C_{60}(CF_3)_{12}$ наблюдается двукратная реализация циклопентадиенильного мотива присоединения (см. рис. 5, тип **E**).⁴⁸ В то же время производные $C_{70}(CF_3)_8$ и $C_{70}(CF_3)_{10}$ являются примерами соединений с экваториальным мотивом присоединения аддендов к фуллерену C_{70} (см. рис. 5, структуры **B** и **C**).

Взаимодействие фуллеренов C_{60} и C_{70} с терминальными диодперфторалканами $I(CF_2)_nI$ приводит к серии производных с аннелированными тетрафторэтиленовыми ($n = 2$) и октафторбутиленовыми ($n = 4$) фрагментами. В частности, выделены два изомера соединения $C_{60}[(CF_2)_4]_2$ и по одному изомеру $C_{60}[(CF_2)_4]_6$ и $C_{70}[(CF_2)_2]_2$, строение которых установлено методом РСА. В соединении $C_{60}[(CF_2)_4]_6$ четыре адденда присоединяются по кратным связям 6–6 фуллеренового каркаса, а еще два бирадикала $^{\bullet}CF_2CF_2CF_2CF_2^{\bullet}$ присоединяются по 1,4-положениям соседних шестичленных циклов, давая два аннелированных октафторциклопептановых фрагмента (рис. 16).³⁰²

В последнее время в литературе обсуждается возможность использования перфторалкилированных фуллеренов в качестве стабильных на воздухе электроноакцепторных материалов для изготовления солнечных батарей, органических транзисторов и др. Подвижность электронов в таком материале должна быть не менее $10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Такая величина достигается, например, в пленках метанофуллерена РСВМ (см. схему 8), а также в некоторых других простых производных фуллеренов.³⁰³ Присоединение к фуллереновому каркасу одной объемной или нескольких малых органических молекул приводит к уменьшению подвижности носителей заряда на 1–3 порядка и к критическому падению характеристик электронных устройств.^{304, 305} По нашему мнению, перфторалкилированные производные фуллеренов обладают, скорее всего, подвижностями менее $10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что препятствует их использованию в качестве стабильных органических полупроводников *p*-типа. Возможно, некоторые соединения, содержащие боль-

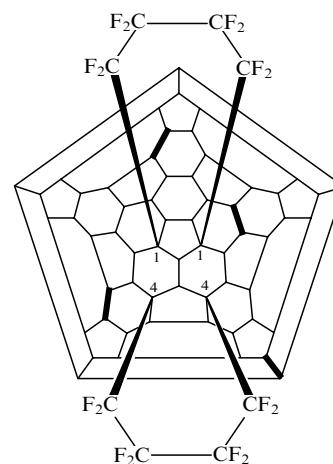


Рис. 16. Диаграмма Шлегеля соединения $C_{60}[(CF_2)_4]_6$ (показаны только два перфторбутиленовых фрагмента, которые присоединяются по положениям 1,4; места присоединения остальных четырех аддендов отмечены жирными линиями).

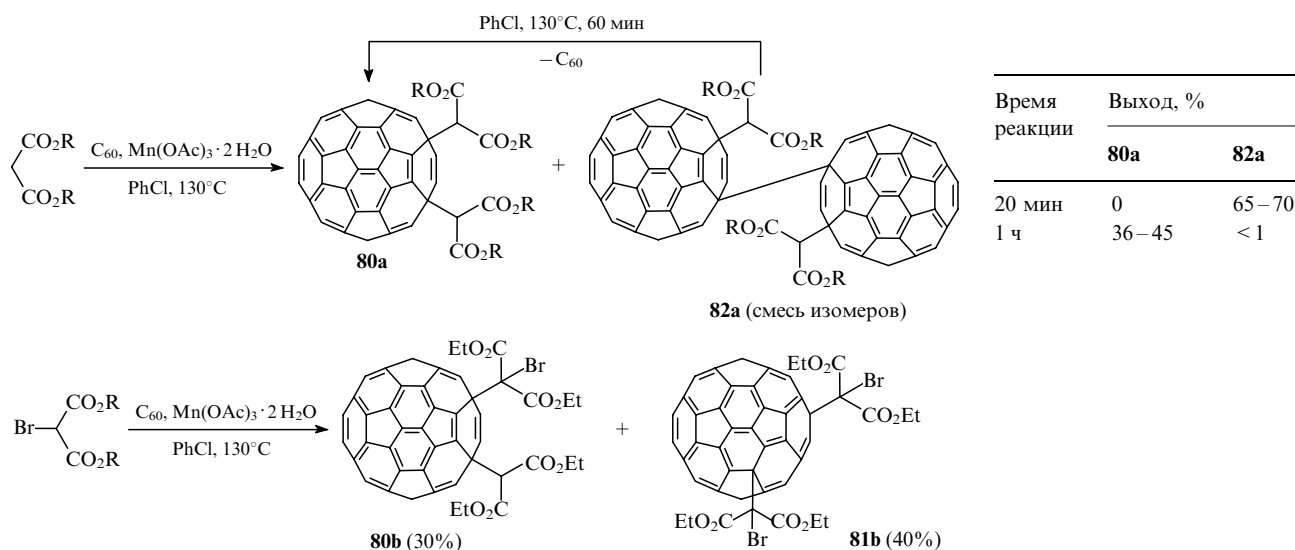
шое число присоединенных групп, могут найти применение в качестве диэлектриков для органических транзисторов.

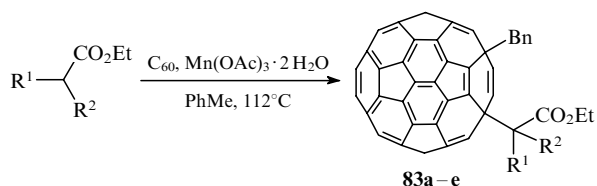
5. Реакции фуллеренов, инициируемые ацетатом марганца(III)

Ацетат трехвалентного марганца способен отщеплять атом водорода от активированной метиленовой группы ($X-CH_2-EWG$). В результате образуются радикалы $EWG(X)CH^{\bullet}$, которые в реакциях с фуллереном C_{60} дают мономерные (**80**, **81**) и димерные (**82**) продукты 1,4-присоединения (схема 22).³⁰⁶ Последние представляют собой смеси стереоизомеров.

При проведении реакции в толуоле происходит конкурирующее генерирование из растворителя бензильных радикалов, которые также вступают в реакцию с C_{60} . В результате получаются несимметричные продукты **83a–e**.³⁰⁶

Схема 22

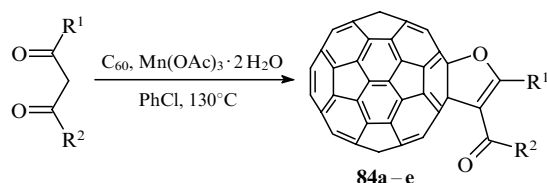




$R^2 = \text{CO}_2\text{Et}$: $R^1 = \text{Me}$ (**a**, 62%), Et (**b**, 62%), Br (**c**, 56%), CO_2Et (**d**, 31%); $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{CN}$ (**e**, 19%).

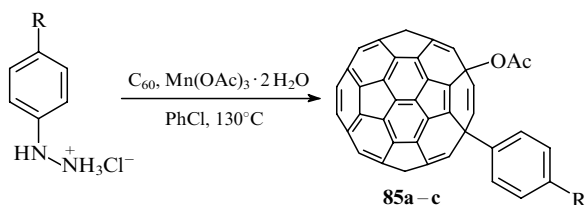
Следует отметить, что при взаимодействии C_{60} с малонитрилом в присутствии $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ образуются не продукты 1,4-присоединения дицианометильных радикалов, а метанофуллерен **4s** (выход 36%). Аналогично реагирует с C_{60} циануксусный эфир (выход 51%).³⁰⁶

Введение β -кетозэфиров и β -дикетонов в реакцию с [60]фуллереном приводит к циклическим дигидрофурановым производным **84a-e**.³⁰⁷



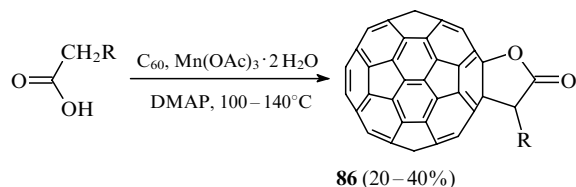
$R^1 - R^2 = \text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2$ (**a**, 52%), CH_2CH_2 (**b**, следы);
 $R^1 = \text{Me}$: $R^2 = \text{Me}$ (**c**, 34%), OMe (**d**, 48%);
 $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{OEt}$ (**e**, 44%).

Гидрохлориды арилгидразинов реагируют с [60]фуллереном с образованием 1,4-(арил)ацетоксифуллеренов **85a-c**.³⁰⁸



$R = \text{H}$ (**a**, 72%), Me (**b**, 61%), Cl (**c**, 73%).

Взаимодействие карбоновых кислот и их ангидридов с фуллереном в присутствии триацетата марганца дает лактоны **86**.³⁰⁹

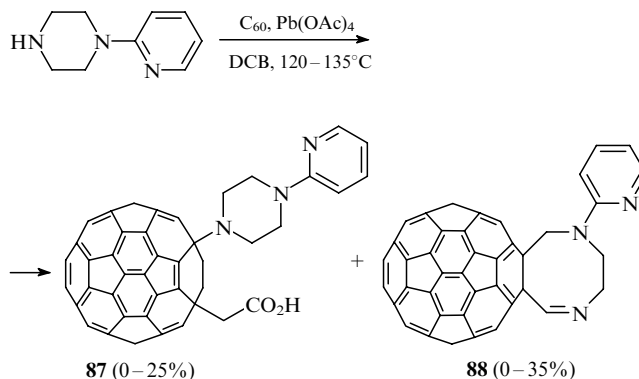


$R = \text{Me}$ (27%), Ph (34%); DMAP — 4-диметиламинопиридин.

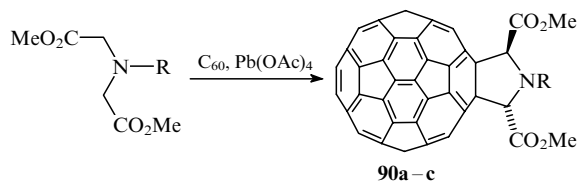
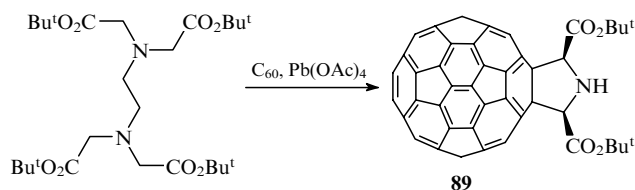
6. Реакции фуллеренов, инициируемые тетраацетатом свинца

Тетраацетат свинца может выступать в качестве реагента, обеспечивающего окислительное взаимодействие органических соединений с фуллеренами. Например, в присутствии $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ реакция фуллерена с *N*-(2-пиридил)пиперазином в зависимости от температуры и времени нагревания приводит либо к смеси продуктов **87** и **88**, либо к одному из них.³¹⁰

Соединение **87** образуется в результате 1,4-присоединения *N*-центрированного пиперазинильного радикала и $\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ к фуллереновому каркасу. Последний радикал является продуктом окисления уксусной кислоты, образующейся в процессе восстановления $\text{Pb}(\text{OAc})_4$. Соединение **88** содержит диазациклооктеновый фрагмент и является первым представителем соединений этого класса. По-видимому, ключевой стадией образования производного **88** является разрыв одинарной связи $\text{C}-\text{C}$ в пиперазиновом цикле и последующее присоединение бирадикала к фуллереновому каркасу.

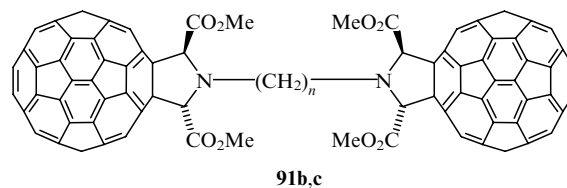


Другими соединениями, взаимодействующими с фуллереном в присутствии тетраацетата свинца, являются эфиры аминокислот. В зависимости от структуры исходного эфира в таких реакциях образуются изомерно чистые *цис*-2',5'-дизамещенные (**89**) и *транс*-1',2',5'-тризамещенные (**90a-c**) пирролидинофуллерены.



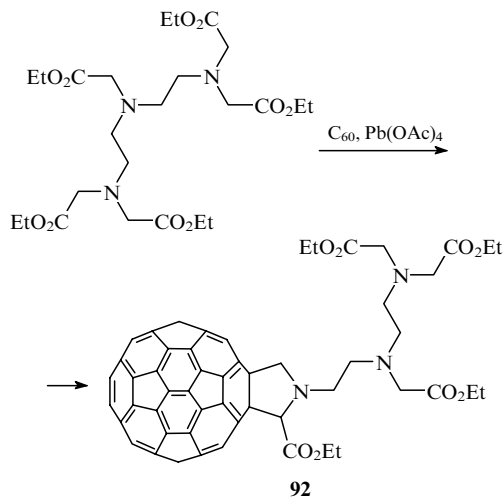
$R = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ (**a**), $(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me})_2$ ($n = 2$ (**b**), 6 (**c**)).

В реакциях C_{60} с $(\text{MeO}_2\text{CCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me})_2$ наряду с производными **90b,c** образуются соединения **91b,c**, содержащие два фуллереновых фрагмента.



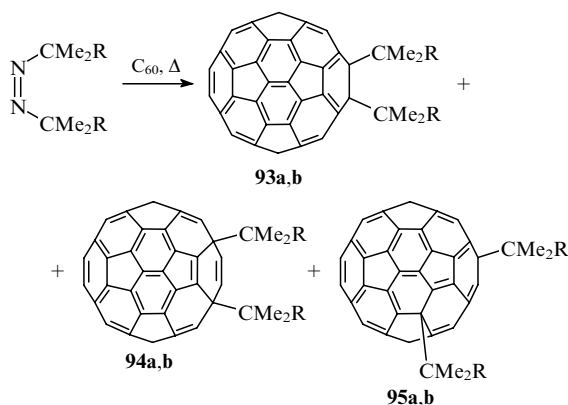
Результат реакций не является полностью предсказуемым, хотя выходы продуктов всегда высоки и составляют 40–60%. Механизм окислительного присоединения пока детально не изучен. В большинстве приведенных примеров происходит отщепление от эфира аминокислоты двух про-

тонов с образованием пирролидинового цикла. Но в отдельных случаях, например в случае стерически затрудненных субстратов, наблюдается также фрагментация исходного эфира аминокислоты с разрывом связей С—С или С—N. Это подтверждается образованием пирролидинофуллеренов **89** и **92**.



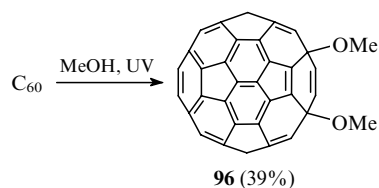
7. Другие радикальные реакции фуллеренов

Взаимодействие [60]фуллерена с азобис(изобутиронитрилом) или азобис(метилизобутиратом) является одной из немногих реакций, приводящих к образованию продуктов 1,2- (**93a,b**), 1,4- (**94a,b**) и 1,16-присоединения (**95a,b**).^{311,312} Причина реализации подобной региохимии заключается в большом объеме образующихся радикалов.

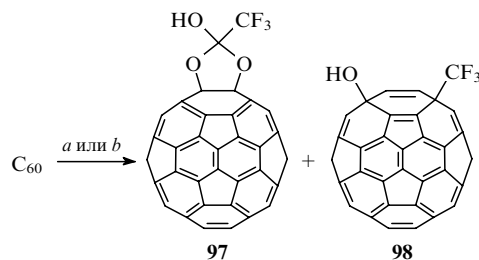


Соединение	R	Выход, %		
		93	94	95
a	CN	2	12	4
b	CO ₂ Me	0	21	27

Некоторые реакции радикального присоединения к фуллеренам проводят при освещении. В этом случае фуллерен служит эффективным сенсибилизатором, промотирующим генерирование синглетного кислорода, который и «запускает» каскад радикальных процессов. По-видимому, именно по такому механизму протекает образование 1,4-диметокси[60]фуллерена **96**.³¹³



Недавно было установлено,³¹⁴ что фуллерен C₆₀ легко вступает в реакцию с трифторацетилгипоалогенидами, в результате образуется 1,3-диоксоланофуллерен **97** и небольшое количество 1,4-C₆₀CF₃(OH) (**98**). Эти же продукты были получены ранее при разложении бис(трифторацетил)пероксидов в присутствии фуллерена.³¹⁵



a — CF₃CO₂Ag, I₂ или Br₂; *b* — (CF₃C(O)O)₂, Δ.

VII. Практическое использование производных фуллеренов

Многие производные фуллеренов обладают ценными свойствами и могут найти практическое применение в различных областях науки и техники. Например, для фуллеридов щелочных металлов обнаружена высокотемпературная сверхпроводимость,³¹⁶ фуллеренсодержащие донорно-акцепторные комплексы обладают ферромагнитными свойствами,³¹⁷ среди производных фуллеренов найдены материалы с нелинейными оптическими свойствами,^{318,319} неподвижные фазы для хроматографии,³²⁰ протонные проводники³²¹ и др.³²² Большой интерес вызывают водорастворимые производные фуллеренов,³²³ а также разнообразные системы, в которых фуллереновый фрагмент связан с одним или несколькими органическими донорами электронов.^{324–327}

Внимание исследователей к растворимым в воде соединениям фуллеренов непосредственно связано с биологической активностью. Показано,³²⁸ что некоторые растворимые производные являются ингибиторами ВИЧ. Среди них наиболее эффективным на сегодняшний день является дендример **4p**, содержащий 18 карбоксильных групп. Синтез и использование этого соединения в медицине защищено американскими патентами (корпорации C-sixty); в настоящее время оно проходит клинические испытания как перспективный препарат для лечения СПИДа.³²⁹ Производные фуллеренов могут быть использованы для фотодинамической терапии рака,³³⁰ как антибактериальные средства,^{331,332} препараты нейропротекторного действия.^{333–335}

Необычные фотофизические свойства были обнаружены при изучении ковалентно-связанных и координационных диад фуллеренов с различными донорами электронов (металлоценами, порфиринами, фталоцианинами, тетраата-фульваленами и др.). При облучении подобных соединений видимым светом с высоким квантовым выходом генерируются состояния с разделенными зарядами, времена жизни которых примерно на 3 порядка превосходят характеристики известных аналогов. Подобный эффект связан с низкой энергией реорганизации молекул фуллеренов при их переходе из

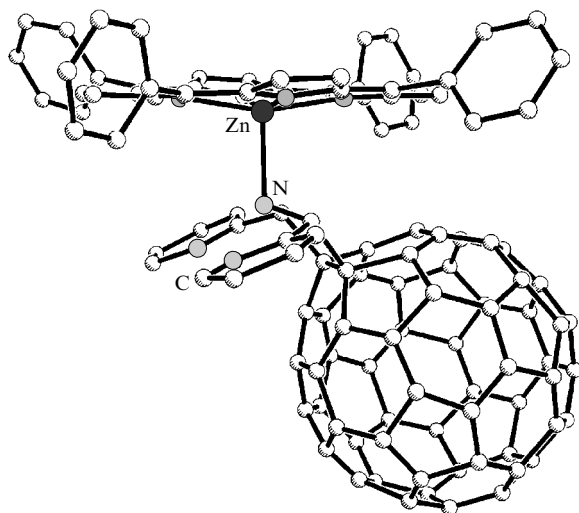


Рис. 17. Структура координационно-связанной диады, образованной пиридинилзамещенным пирролидинофуллереном **27h** ($R^1 = 2\text{-Py}$; Py — 2-изомер) и ZnTPP.

нейтрального состояния в анион-радикальное.³²⁶ Исследование ковалентно- и нековалентно-связанных систем типа фуллерен–органический донор носит пока теоретический характер; однако не исключено, что такие соединения могут быть использованы для преобразования энергии солнечного света в электрическую или химическую.³²⁴

Диады фуллеренов с металлопорфиринами являются интересными объектами, имитирующими свойства природных фотосинтетических антенн. Изучение этих моделей весьма важно для понимания процессов, происходящих на начальных этапах фотосинтеза. В перспективе подобные соединения позволят искусственно реализовать процесс фотосинтеза. Наиболее близки к природным ансамблям координационно-связанные системы, состоящие из пиридил- или имидазолилпроизводных фуллеренов в качестве акцепторной компоненты и металлопорфиринов в качестве донорной (рис. 17). Соединения этого типа в последние годы вызывают большой интерес.^{327, 336}

Очень важной областью, успешное развитие которой целиком обязано материалам на основе фуллеренов, является органическая фотовольтаика.³³⁷ Уже созданы различные действующие модели органических солнечных батарей, в которых в качестве акцептора выступает фуллерен C_{60} или его органические производные. Эффективность преобразования солнечного света в устройствах на основе фуллеренов составляет $> 5\%$, что на порядок выше, чем в других органических солнечных батареях.

Хотя эффективность традиционных кремниевых солнечных батарей превышает 20%, что в 4–5 раз больше, чем эффективность лучших органических батарей на основе фуллеренов, есть несколько причин для разработки и усовершенствования последних. Во-первых, стоимость производства органических светопреобразующих устройств более чем на два порядка ниже, чем стоимость неорганических аналогов. Связано это в основном с возможностью осуществлять нанесение активных слоев органических батарей из растворов. Аналог обычного струйного принтера заправляется картриджами с соответствующими «чернилами», которые представляют собой раствор смеси донорного компонента (полисопряженного полимера) с акцептором (хорошо рас-

творимым производным фуллерена). Далее на обычной полимерной пленке печатают как электроды, так и фотоактивные компоненты батареи. Методом печати за час можно изготавливать сотни квадратных метров светопреобразующего пластика на одной установке.

Во-вторых, важное отличие органических солнечных батарей — гибкость. Их можно скатывать в рулоны, разрезать, покрывать ими любые поверхности. В частности, таким пластиком можно облицовывать стены зданий как снаружи, так и изнутри; батареям можно придавать различные цвета и текстуру (компания Konarka Technologies, <http://www.konarkatech.com/>). Уже изготовлены коммерчески доступные варианты костюмов с интегрированными солнечными батареями. Например, человек может прогуливаться в теплую солнечную погоду и заряжать аккумуляторы мобильного телефона. Американские военные ведомства активно финансируют проекты, связанные с органическими солнечными батареями, так как эти материалы имеют большой потенциал для использования в новых типах вооружения и сопутствующих системах (электропитание для приборов ночного видения, термокостюмы и т.п.).

Большие надежды возлагаются также на использование органических батарей в рекламной и упаковочной индустрии. Это подразумевает автономные светящиеся рекламные щиты, широкоформатные жидкокристаллические дисплеи, продовольственные и другие товары в упаковках с вживленными микрочипами, сообщающими о пригодности товара к употреблению, сроке годности, условиях хранения, и с другой, в частности рекламной, информацией.

Органические солнечные батареи не призваны заменить традиционные неорганические, но удачно дополняют их. Благодаря своим свойствам светопреобразующий пластик будет использоваться в тех областях, в которых невозможно или нецелесообразно применение кремниевых батарей. Наоборот, из-за низкой стабильности органических материалов батареи на их основе никогда не сравнятся по долговечности с неорганическими аналогами.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-03-01078-а) и Федерального агентства по науке и инновациям (контракты № 02.513.11.3358, 02.513.11.3209 и 02.513.11.3206).

Литература

1. О.В.Болтали, Н.А.Галева. *Успехи химии*, **69**, 661 (2000)
2. Л.Н.Сидоров, О.В.Болтали. *Успехи химии*, **71**, 611 (2002)
3. R.Taylor. *J. Fluorine Chem.*, **125**, 359 (2004)
4. С.И.Троянов, Н.Б.Шустова, А.А.Попов, Л.Н.Сидоров. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1608 (2005)
5. S.I.Troyanov, E.Kemnitz. *Eur. J. Org. Chem.*, 4951 (2005)
6. П.А.Трошин, Э.Кемниц, С.И.Троянов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2675 (2004)
7. А.А.Горюнков, Н.С.Овчинникова, И.В.Трушков, М.А.Юровская. *Успехи химии*, **76**, 323 (2007)
8. J.Nossal, R.K.Saini, L.B.Aleman, M.Meier, W.E.Billups. *Eur. J. Org. Chem.*, 4167 (2001)
9. A.L.Balch, M.M.Olmstead. *Chem. Rev.*, **98**, 2123 (1998)
10. М.А.Юровская, И.В.Трушков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 343 (2002)
11. М.В.Рейнов, М.А.Юровская. *Успехи химии*, **76**, 768 (2007)
12. A.Hirsch, M.Brettreich. *Fullerenes Chemistry and Reactions*. Wiley-VCH, London, 2004
13. Л.Н.Сидоров, М.А.Юровская, А.Я.Борщевский, И.В.Трушков, И.Н.Иоффе. *Фуллерены*. Экзамен, Москва, 2005

14. В.Ф.Разумов, О.Н.Ефимов, М.Г.Каплунов, М.В.Клюев, М.Е.Клюева, Т.Н.Ломова, Б.П.Тарасов, П.А.Трошин, О.В.Ярмоленко. В кн. *Наноструктурированные материалы для систем запасаения и преобразования энергии*. (Под ред. В.Ф.Разумова, М.В.Клюева). Ивановский гос. ун-т, Иваново, 2007. С. 73
15. D.E.Manolopoulos, J.C.May, S.E.Down. *Chem. Phys. Lett.*, **181**, 105 (1991)
16. C.S.Yannoni, P.P.Bernier, D.S.Bethune, G.Meijer, J.R.Salem. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3190 (1991)
17. W.I.F.David, R.M.Ibberson, J.C.Mathewman, K.Prassides, T.J.S.Dennis, J.P.Hare, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *Nature (London)*, **353**, 147 (1991)
18. K.Hedberg, L.Hedberg, D.S.Bethune, C.A.Brown, H.C.Dorn, R.D.Jonson, M.De Vries. *Science*, **254**, 410 (1991)
19. S.Liu, Y.-J.Lu, M.M.Kappes, J.A.Ibers. *Science*, **254**, 408 (1991)
20. С.И.Троянов. *Журн. неорг. химии*, **46**, 1778 (2001)
21. A.Hirsch. *The Chemistry of Fullerenes*. Thieme-Verlag, Stuttgart; New York, 1994
22. *The Chemistry of Fullerenes*. (Ed. R.Taylor). World Sci. Publ., London, 1995
23. A.Hirsch. In *Fullerenes and Related Structure. (Topics in Current Chemistry. Vol. 199)*. (Ed. A.Hirsch). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1999. P. 1
24. F.Bickelhaupt. *Pure Appl. Chem.*, **62**, 373 (1990)
25. Q.Xie, E.Perez-Cordero, L.Echegoyen. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3978 (1992)
26. F.Wudl, A.Hirsch, K.C.Khemani, T.Suzuki, P.M.Allemand, A.Koch, H.Eckert, G.Srdanov, H.M.Webb. In *Survey of Chemical Reactivity of C₆₀, Electrophile and Dieno Polarophile Par Excellence Fullerenes: Synthesis, Properties, and Chemistry of Large Carbon Clusters. (ACS Symp. Ser. Vol. 468)*. (Eds G.S.Hammond, V.J.Kuck). American Chemical Society, Washington, DC, 1992. P. 161
27. N.Matsuzawa, D.A.Dixon, T.Fukunaga. *J. Phys. Chem.*, **96**, 7594 (1992)
28. A.S.Pimenova, A.A.Kozlov, A.A.Goryunkov, V.Y.Markov, P.A.Khavrel, S.M.Avdoshenko, I.N.Ioffe, S.G.Sakharov, S.I.Troyanov, L.N.Sidorov. *Chem. Commun.*, 374 (2007)
29. T.Kusukawa, W.Ando. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1315 (1996)
30. F.Langa, P.de la Cruz, A.de la Hoz, E.Espildora, F.P.Cossio, B.Lecce. *J. Org. Chem.*, **65**, 2499 (2000)
31. S.R.Wilson, Q.Lu. *J. Org. Chem.*, **60**, 6496 (1995)
32. Y.Wang, D.I.Schuster, S.R.Wilson, S.J.Welch. *J. Org. Chem.*, **61**, 5198 (1996)
33. C.C.Henderson, C.M.Rohifing, K.T.Gillen, P.A.Cahill. *Science*, **264**, 397 (1994)
34. M.S.Meier, J.Kiegiel. *Org. Lett.*, **3**, 1717 (2001)
35. Z.Xiao, F.Wang, S.Huang, L.Gan, J.Zhou, G.Yuan, M.Lu, J.Pan. *J. Org. Chem.*, **70**, 2060 (2005)
36. A.D.Darwish, A.G.Avent, A.K.Abdul-Sada, R.Taylor. *Chem. Commun.*, 1374 (2003)
37. P.A.Troshin, O.Popkov, R.N.Lubovskaya. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **11**, 165 (2003)
38. R.Taylor, A.K.Abdul-Sada, O.V.Boltalina, J.M.Street. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1013 (2000)
39. P.R.Birkett, P.B.Hitchcock, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *Nature (London)*, **357**, 479 (1992)
40. P.R.Birkett, A.G.Avent, A.D.Darwish, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1230 (1993)
41. S.Huang, Z.Xiao, F.Wang, L.Gan, X.Zhang, X.Hu, S.Zhang, M.Lu, Q.Pan, L.Xu. *J. Org. Chem.*, **69**, 2442 (2004)
42. G.Schick, K.-D.Kampe, A.Hirsch. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2023 (1995)
43. X.Zhang, L.Gan, S.Huang, Y.Shi. *J. Org. Chem.*, **69**, 5800 (2004)
44. 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)
45. Y.Matsuo, E.Nakamura. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8457 (2005)
46. P.R.Birkett, A.G.Avent, A.D.Darwish, I.Habn, H.W.Kroto, G.J.Langley, J.O'Loughlin, R.Taylor, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1121 (1997)
47. E.Nakamura, K.Tahara, Y.Matsuo, M.Sawamura. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2834 (2003)
48. 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)
49. H.P.Spielmann, B.R.Weedon, M.S.Meier. *J. Org. Chem.*, **65**, 2755 (2000)
50. P.R.Birkett, A.G.Avent, A.D.Darwish, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 683 (1995)
51. H.Al-Matar, A.K.Abdul-Sada, A.G.Avent, R.Taylor, X.-W.Wei. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1251 (2002)
52. A.G.Avent, P.R.Birkett, A.D.Darwish, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *Tetrahedron*, **52**, 5235 (1996)
53. S.I.Troyanov, A.A.Popov, N.I.Denisenko, O.V.Boltalina, L.N.Sidorov, E.Kemnitz. *Angew. Chem.*, **115**, 2497 (2003)
54. H.P.Spielman, G.-W.Wang, M.S.Meier, B.R.Weedon. *J. Org. Chem.*, **63**, 9865 (1998)
55. P.A.Troshin, A.S.Astakhova, R.N.Lyubovskaya. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **13**, 331 (2005)
56. A.A.Goryunkov, E.I.Dorozhkin, D.V.Ignat'eva, L.N.Sidorov, E.Kemnitz, G.Sheldrick, S.I.Troyanov. *Mendeleev Commun.*, 225 (2005)
57. 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)
58. S.I.Troyanov, A.A.Popov. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 4215 (2005)
59. A.A.Gakh, A.A.Tuinman. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 7133 (2001)
60. O.V.Boltalina, J.M.Street, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 649 (1998)
61. P.B.Hitchcock, R.Taylor. *Chem. Commun.*, 2078 (2002)
62. A.A.Gakh, A.Y.Romanovich, A.Bax. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7902 (2003)
63. P.B.Hitchcock, A.G.Avent, N.Martsinovich, P.A.Troshin, R.Taylor. *Chem. Commun.*, 75 (2005)
64. P.B.Hitchcock, A.G.Avent, N.Martsinovich, P.A.Troshin, R.Taylor. *Org. Lett.*, **7**, 1975 (2005)
65. S.I.Troyanov, N.B.Shustova, I.N.Ioffe, A.P.Turnbull, E.Kemnitz. *Chem. Commun.*, 72 (2005)
66. P.A.Troshin, R.N.Lyubovskaya, I.N.Ioffe, N.B.Shustova, E.Kemnitz, S.I.Troyanov. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 234 (2005)
67. X.-W.Wei, A.D.Darwish, O.V.Boltalina, P.B.Hitchcock, J.M.Street, R.Taylor. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2989 (2001)
68. G.A.Burley. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 3176 (2005)
69. G.A.Burley, A.G.Avent, O.V.Boltalina, T.Drewello, I.V.Goldt, M.Marcaccio, F.Paolucci, D.Paolucci, J.M.Street, R.Taylor. *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 2015 (2003)
70. T.Canteenwala, P.A.Padmawar, L.Y.Chiang. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 26 (2005)
71. N.I.Denisenko, S.I.Troyanov, A.A.Popov, I.V.Kuvychko, B.Zemva, E.Kemnitz, S.H.Strauss, O.V.Boltalina. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1618 (2004)
72. N.B.Shustova, A.A.Popov, L.N.Sidorov, A.P.Turnbull, E.Kemnitz, S.I.Troyanov. *Chem. Commun.*, 1411 (2005)
73. 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)
74. O.V.Boltalina, V.Y.Markov, P.A.Troshin, A.D.Darwish, J.M.Street, R.Taylor. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 787 (2001)
75. G.Schick, M.Levitus, L.Kvetko, B.A.Johnson, I.Lamparth, R.Lunkwitz, B.Ma, S.I.Khan, M.A.Garsia-Garibay, Y.Rubin. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3246 (1999)
76. B.Kräutler, J.Maynollo. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 87 (1995)
77. A.Hirsch, O.Vostrowsky. *Eur. J. Org. Chem.*, 829 (2001)

78. M.Keshavarz, B.Knight, G.Srdanov, F.Wudl. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11371 (1995)
79. В.А.Смит, А.Ф.Бочков, Р.Кейпл. *Органический синтез: наука и искусство*. Мир, Москва, 2001. С. 112
80. A.Hirsch, A.Soi, H.Karfunhel. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 766 (1992)
81. A.Hirsch, T.Grösser, A.Skiebe, A.Soi. *Chem. Ber.*, **126**, 1061 (1993)
82. Y.Murata, K.Motoyama, K.Komatsu, T.S.M.Wan. *Tetrahedron*, **52**, 5077 (1996)
83. Y.Murata, K.Komatsu, T.S.M.Wan. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 7061 (1996)
84. Z.Wang, M.S.Meier. *J. Org. Chem.*, **68**, 3043 (2003)
85. P.Timmerman, H.L.Anderson, R.Faust, J.-F.Nierengarten, T.Habicher, P.Seiler, F.Diederich. *Tetrahedron*, **52**, 4925 (1996)
86. K.M.Kadish, X.Gao, E.V.Caemelbecke, T.Hirasaka, T.Suenobu, S.Fukuzumi. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3898 (1998)
87. S.Fukuzumi, T.Suenobu, T.Hirasaka, R.Arakawa, M.Kadish. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9220 (1998)
88. R.Subramanian, K.M.Kadish, M.Vijayashree, X.Gao, M.T.Jones, M.D.Miller, K.L.Krause, T.Suenobu, S.Fukuzumi. *J. Phys. Chem.*, **100**, 16327 (1996)
89. C.Caron, R.Subramanian, F.D'Souza, J.Kim, W.Kutner, M.T.Jones, K.M.Kadish. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8505 (1993)
90. E.Allard, L.Riviere, J.Delaunay, D.Dubois, J.Cousseau. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 7223 (1999)
91. E.Allard, F.Cheng, S.Chopin, J.Delaunay, D.Rondeau, J.Cousseau. *New J. Chem.*, **27**, 188 (2003)
92. E.Allard, J.Delaunay, F.Cheng, J.Cousseau, J.Orduna, J.Carín. *Org. Lett.*, **3**, 3503 (2001)
93. F.Cheng, Y.Murata, K.Komatsu. *Org. Lett.*, **4**, 2541 (2002)
94. D.E.Cliffel, A.J.Bard. *J. Phys. Chem.*, **98**, 8140 (1994)
95. Y.-H.Zhu, L.-C.Song, Q.-M.Hu, C.-M.Li. *Org. Lett.*, **1**, 1693 (1999)
96. В.В.Янилкин, В.П.Губская, Н.В.Настапова, Л.Ш.Бережная, И.Э.Исмаев, Ю.Я.Ефремов, И.А.Нуретдинов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2681 (2004)
97. C.Bingel. *Chem. Ber.*, **126**, 1957 (1993)
98. J.-F.Nierengarten, A.Herrmann, R.R.Tykwinski, M.Rüttimann, F.Diederich, C.Boudon, J.-P.Gisselbrecht, M.Gross. *Helv. Chim. Acta*, **80**, 293 (1997)
99. R.Kessinger, J.Crassous, A.Herrmann, M.Rüttimann, L.Echegoyen, F.Diederich. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 1919 (1998)
100. X.Camps, A.Hirsch. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1595 (1997)
101. J.-F.Nierengarten, J.-F.Nicoud. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 7737 (1997)
102. Y.Wang, J.Cao, D.I.Schuster, S.R.Wilson. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 6843 (1995)
103. 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)
104. A.M.Benito, A.D.Darwish, H.W.Kroto, M.F.Meidine, R.Taylor, D.R.M.Walton. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 1085 (1996)
105. M.Keshavarz, B.Knight, R.C.Haddon, F.Wudl. *Tetrahedron*, **52**, 5149 (1996)
106. T.Habicher, J.-F.Nierengarten, V.Gramlich, F.Diederich. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 1916 (1998)
107. И.А.Нуретдинов, В.П.Губская, Л.Ш.Бережная, А.В.Ильясов, Н.М.Азанчеев. *Изв. АН. Сер. хим.*, **49**, 2083 (2000)
108. F.Cheng, X.Yang, C.Fan, H.Zhu. *Tetrahedron*, **57**, 7331 (2001)
109. В.П.Губская, Л.Ш.Бережная, В.В.Янилкин, В.И.Морозов, Н.В.Настапова, Ю.Я.Ефремов, И.А.Нуретдинов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1594 (2005)
110. P.Cheng, S.R.Wilson, D.I.Schuster. *Chem. Commun.*, 89 (1999)
111. T.Wharton, L.J.Wilson. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 561 (2002)
112. M.Brettreich, A.Hirsch. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 2731 (1998)
113. F.Djojo, A.Herzog, I.Lamparth, F.Hampel, A.Hirsch. *Chem. – Eur. J.*, **2**, 1537 (1996)
114. A.Hirsch, I.Lamparth, G.Schick. *Liebigs Ann.*, 1725 (1996)
115. K.Lee, H.Song, J.T.Park. *Acc. Chem. Res.*, **36**, 78 (2003)
116. F.Diederich, R.Kessinger. *Acc. Chem. Res.*, **32**, 537 (1999)
117. S.Sergeyev, F.Diederich. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 1738 (2004)
118. T.Ishi-i, S.Shinkai. *Chem. Commun.*, 1047 (1998)
119. R.Schwenninger, T.Muller, B.Krautler. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9317 (1997)
120. W.Qian, Y.Rubin. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 2356 (1999)
121. W.Qian, Y.Rubin. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9564 (2000)
122. L.Isaacs, F.Diederich, R.F.Haldimann. *Helv. Chim. Acta*, **80**, 317 (1997)
123. J.-F.Nierengarten, T.Habicher, R.Kessinger, F.Cardullo, F.Diederich, V.Gramlich, J.-P.Gisselbrecht, C.Boudon, M.Gross. *Helv. Chim. Acta*, **80**, 2238 (1997)
124. E.Dietel, A.Hirsch, E.Eichhorn, A.Rieker, S.Hackbarth, B.Röder. *Chem. Commun.*, 1981 (1998)
125. J.-P.Bourgeois, P.Seiler, M.Fibbioli, E.Pretsch, F.Diederich, L.Echegoyen. *Helv. Chim. Acta*, **82**, 1572 (1999)
126. N.Chronakis, A.Hirsch. *Chem. Commun.*, 3709 (2005)
127. F.Beuerle, N.Chronakis, A.Hirsch. *Chem. Commun.*, 3676 (2005)
128. A.Naim, P.B.Shelvin. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 7097 (1992)
129. A.Hirsch, Q.Li, F.Wudl. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 1309 (1991)
130. A.Skiebe, A.Hirsch, H.Klos, B.Gotschy. *Chem. Phys. Lett.*, **220**, 138 (1994)
131. M.Prato, M.Maggini. *Acc. Chem. Res.*, **31**, 519 (1998)
132. J.Osterodt, P.-M.Windscheif, F.Vögtle, M.Nieger. *Chem. Ber.*, **126**, 2331 (1993)
133. F.Diederich, L.Isaacs, D.Philp. *Chem. Soc. Rev.*, **23**, 243 (1994)
134. A.B.Smith III, H.Tokuyama. *Tetrahedron*, **52**, 5257 (1996)
135. M.H.Hall, H.Lu, P.Shelvin. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1349 (2001)
136. T.Akasaka, W.Ando, K.Kobayashi, S.Nagase. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1605 (1993)
137. J.Osterodt, F.Vögtle. *Chem. Commun.*, 547 (1996)
138. R.Pellicciari, D.Annibali, G.Costantino, M.Marinozzi, B.Natalini. *Synlett*, 1196 (1997)
139. A.S.Pimenova, A.A.Kozlov, A.A.Goryunkov, V.Y.Markov, P.A.Khavel, S.M.Avdoshenko, V.A.Vorobiev, I.N.Ioffe, S.G.Sakharov, S.I.Trosyanov, L.N.Sidorov. *Dalton Trans.*, 5322 (2007)
140. G.Schick, A.Hirsch, H.Mauser, T.Clark. *Chem. – Eur. J.*, **2**, 935 (1996)
141. J.C.Hummelen, B.Knight, J.Pavlovich, R.González, F.Wudl. *Science*, **269**, 1554 (1995)
142. G.Schick, T.Jarrosson, Y.Rubin. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 2360 (1999)
143. Y.Rubin. In *Fullerenes and Related Structure. (Topics in Current Chemistry. Vol. 199)*. (Ed. A.Hirsch). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1999. P. 67
144. B.Nuber, F.Hampel, A.Hirsch. *Chem. Commun.*, 1799 (1996)
145. D.M.Guldi, S.Gonzales, N.Martin, A.Anton, J.Garin, J.Orduna. *J. Org. Chem.*, **65**, 1978 (2000)
146. S.Gonzalez, N.Martin, A.Swartz, D.M.Guldi. *Org. Lett.*, **5**, 557 (2003)
147. G.Schick, A.Hirsch. *Tetrahedron*, **54**, 4283 (1998)
148. J.C.Hummelen, B.W.Knight, F.Le Peq, F.Wudl, J.Yao, C.L.Wilkins. *J. Org. Chem.*, **60**, 532 (1995)
149. T.Ohno, N.Martin, B.Knight, F.Wudl, T.Suzuki, H.Yu. *J. Org. Chem.*, **61**, 1306 (1996)
150. A.Skiebe, A.Hirsch. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 335 (1994)
151. И.П.Романова, Э.И.Мусина, А.А.Нафикова, В.В.Зверев, Д.Г.Яхваров, О.Г.Синяшин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1660 (2003)
152. M.D.Meijer, M.Rump, R.A.Gossage, J.H.T.B.Jastrzebski, G.van Koten. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 6773 (1998)
153. T.Ohno, K.Moriwaki, T.Miyata. *J. Org. Chem.*, **66**, 3397 (2001)

154. T.Ishida, K.Shinozuka, T.Nogami, M.Kubota, M.Ohashi. *Tetrahedron*, **52**, 5103 (1996)
155. K.-Y.Kay, L.H.Kim, I.C.Oh. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 1397 (2000)
156. Y.N.Yamakoshi, T.Yagami, S.Sueyoshi, N.Miyata. *J. Org. Chem.*, **61**, 7236 (1996)
157. И.П.Романова, Г.Г.Юсупова, Д.Г.Яхваров, О.А.Ларионова, Н.Н.Мочульская, Л.П.Сидорова, В.Н.Чарушин, В.В.Зверев, О.Г.Синяшин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2056 (2003)
158. И.П.Романова, Г.Г.Юсупова, О.А.Ларионова, А.А.Баландина, Ш.К.Латыпов, В.В.Зверев, Д.Г.Яхваров, Г.Л.Русинов, О.Г.Синяшин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 484 (2006)
159. И.П.Романова, В.В.Калинин, А.А.Нафикова, Д.Г.Яхваров, В.В.Зверев, В.И.Коваленко, Г.Л.Русинов, П.В.Плеханов, В.Н.Чарушин, О.Г.Синяшин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 163 (2003)
160. О.Г.Синяшин, И.П.Романова, Г.Г.Юсупова, А.А.Нафикова, В.И.Коваленко, Н.М.Азанчеев, С.Г.Фаттахов, В.С.Резник. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2064 (2001)
161. И.П.Романова, Г.Г.Юсупова, А.А.Нафикова, Д.Г.Яхваров, О.А.Ларионова, О.Г.Синяшин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 140 (2004)
162. A.Yashiro, Y.Nishida, M.Ohno, S.Eguchi, K.Kobayashi. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 9031 (1998)
163. И.П.Романова, Г.Г.Юсупова, А.А.Нафикова, В.И.Коваленко, О.Г.Синяшин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1376 (2002)
164. И.П.Романова, Г.Г.Юсупова, О.А.Ларионова, А.А.Баландина, Ш.К.Латыпов, Д.Г.Яхваров, В.В.Зверев, О.Г.Синяшин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 672 (2006)
165. S.Xiao, Y.Li, H.Fang, H.Li, H.Liu, Z.Shi, L.Jiang, D.Zhu. *Org. Lett.*, **4**, 3063 (2002)
166. H.Irngartinger, T.Escher. *Tetrahedron*, **55**, 10753 (1999)
167. H.Irngartinger, C.-M.Köhler, U.Huber-Patz, W.Krätschmer. *Chem. Ber.*, **127**, 581 (1994)
168. T.Da Ros, M.Prato, V.Lucchini. *J. Org. Chem.*, **65**, 4289 (2000)
169. М.В.Рейнов, М.А.Юровская, Д.В.Давыдов, А.В.Стрелецкий. *Химия гетероцикл. соединений*, 223 (2004)
170. Y.Matsubara, H.Tada, S.Nagase, Z.-i.Yoshida. *J. Org. Chem.*, **60**, 5372 (1995)
171. J.Modin, H.Johansson, H.Grennberg. *Org. Lett.*, **7**, 3977 (2005)
172. M.J.Gómez-Escalonilla, F.Langa, J.-M.Rueff, L.Oswald, J.-F.Nierengarten. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 7507 (2002)
173. V.Nair, D.Sethumadhavan, K.C.Sheela, S.M.Nair, C.K.Eingendorf. *Tetrahedron*, **58**, 3009 (2002)
174. G.-W.Wang, H.-T.Yang, P.Wu, C.-B.Miao, Y.Xu. *J. Org. Chem.*, **71**, 4346 (2006)
175. A.A.Ovcharenko, V.A.Chertkov, A.V.Karchava, M.A.Yurovskaya. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 6933 (1997)
176. М.В.Рейнов, М.А.Юровская, А.В.Стрелецкий, О.В.Болталинина. *Химия гетероцикл. соединений*, 1331 (2004)
177. G.-W.Wang, H.-T.Yang. *Tetrahedron Lett.*, **48**, 4635 (2007)
178. J.Avenburg, E.Albrecht, J.Lauterwein, H.Luftmann, J.Matthey, H.Mohn, W.H.Müller, H.-U.Ter Meer. *Chem. Ber.*, **127**, 787 (1994)
179. J.Avenburg, J.Mattay. *Tetrahedron*, **52**, 5407 (1996)
180. F.-H.Wu, X.-D.Yu, S.-H.Wu, H.-M.Wu, J.-F.Xu, X.-F.Lao. *J. Fluorine Chem.*, **90**, 57 (1998)
181. Y.Tsunenishi, H.Ishida, K.Itoh, M.Ohno. *Synlett*, 1318 (2000)
182. G.Naxakis, P.Sofou, Y.Elemes. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **12**, 781 (2004)
183. G.A.Burley, P.A.Keller, S.G.Pyne, G.E.Ball. *Chem. Commun.*, 2539 (1998)
184. G.A.Burley, P.A.Keller, S.G.Pyne, G.E.Ball. *Chem. Commun.*, 1717 (2000)
185. G.A.Burley, P.A.Keller, S.G.Pyne, G.E.Ball. *Chem. Commun.*, 563 (2001)
186. G.A.Burley, P.A.Keller, S.G.Pyne, G.E.Ball. *J. Org. Chem.*, **67**, 8316 (2002)
187. G.E.Ball, G.A.Burley, L.Chaker, B.C.Hawkins, J.R.Williams, P.A.Keller, S.G.Pyne. *J. Org. Chem.*, **70**, 8572 (2005)
188. P.A.Troshin, A.B.Kornev, A.S.Peregudov, S.M.Peregudova, R.N.Lyubovskaya. *Mendeleev Commun.*, **17**, 116 (2007)
189. M.Maggini, G.Scorrano, M.Prato. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9798 (1993)
190. M.Prato, M.Maggini, C.Giacometti, G.Scorrano, G.Sandona, G.Farnia. *Tetrahedron*, **52**, 5221 (1996)
191. S.-H.Wu, W.-Q.Sun, D.-W.Zhang, L.-H.Shu, H.-M.Wu, J.-F.Xu, X.-F.Lao. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1733 (1998)
192. A.Bianco, M.Maggini, G.Scorrano, C.Toniolo, G.Marconi, C.Villani, M.Prato. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4072 (1996)
193. A.Bianco, F.Gasparrini, M.Maggini, D.Misiti, A.Polese, M.Prato, G.Scorrano, C.Toniolo, C.Villani. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7550 (1997)
194. A.Kurz, C.M.Halliwell, J.J.Davis, H.A.O.Hill, G.W.Canter. *Chem. Commun.*, 433 (1998)
195. A.Komori, M.Kubota, T.Ishida, H.Niwa, T.Nogami. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 4031 (1996)
196. L.Gan, J.Jiang, W.Zhang, Y.Su, Y.Shi, C.Huang, J.Pan, M.Lu, Y.Wu. *J. Org. Chem.*, **63**, 4240 (1998)
197. L.Gan, D.Zhou, C.Luo, H.Tan, C.Huang, M.Lu, J.Pan, Y.Wu. *J. Org. Chem.*, **61**, 1954 (1996)
198. G.E.Lawson, A.Kitaygorodskiy, B.Ma, C.E.Bunker, Y.-P.Sun. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2225 (1995)
199. S.-H.Wu, G.-W.Wang, L.-H.Shu, H.-M.Wu, S.-K.Jiang, J.-F.Xu. *Synth. Commun.*, **27**, 1415 (1997)
200. L.-W.Guo, X.Gao, D.-W.Zhang, S.-H.Wu, H.-M.Wu, Y.-J.Li, S.R.Wilson, C.F.Richardson, D.I.Schuster. *J. Org. Chem.*, **65**, 3804 (2000)
201. G.Vasapollo, G.Mele, L.Longo, R.Ianne, B.Gowenlock, K.Orrell. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 4969 (2002)
202. В.П.Губская, Н.П.Коновалова, И.А.Нуретдинов, Г.М.Фазлеева, Л.Ш.Бережная, Ф.Г.Сибгатуллина, И.П.Карасева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1582 (2002)
203. И.А.Нуретдинов, В.П.Губская, В.В.Янилкин, В.И.Морозов, В.В.Зверев, А.В.Ильясов, Г.М.Фазлеева, Н.В.Настапова, Д.В.Ильматова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 582 (2001)
204. A.Dondoni, A.Marra. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 1649 (2002)
205. B.Illescas, M.A.Martinez-Grau, M.L.Torres, J.Fernández-Gadea, N.Martin. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 4133 (2002)
206. Г.М.Фазлеева, В.П.Губская, Ф.Г.Сибгатуллина, В.В.Янилкин, Н.В.Настапова, Ш.К.Латыпов, А.А.Баландина, И.Е.Исмаев, В.В.Зверев, Ю.Я.Ефремов, И.А.Нуретдинов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 489 (2006)
207. В.П.Губская, Е.В.Овечкина, В.В.Янилкин, В.И.Морозов, Н.В.Настапова, В.В.Зверев, Н.М.Азанчеев, И.А.Нуретдинов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 329 (2005)
208. F.D'Souza, S.Gadde, M.E.Zandler, A.Klykov, M.E.El-Khouly, M.Fujitsuka, O.Ito. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 12393 (2002)
209. T.Drovetskaya, C.A.Reed, P.Boyd. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 7971 (1995)
210. M.Narutaki, K.Takimiya, T.Otsubo, Y.Harima, H.Zhang, Y.Araki, O.Ito. *J. Org. Chem.*, **71**, 1761 (2006)
211. N.Wang, Y.Li, X.He, H.Gan, Y.Li, C.Huang, X.Xu, J.Xiao, S.Wang, H.Liu, D.Zhu. *Tetrahedron*, **62**, 1216 (2006)
212. G.Kodis, Y.Terazono, P.A.Liddell, J.Andreasson, V.Garg, M.Hambourger, T.A.Moore, A.L.Moore, D.Gust. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1818 (2006)
213. M.E.El-Khouly, S.Gadde, G.R.Deviprasad, M.Fudjutsuka, O.Ito, F.D'Souza. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **7**, 1 (2003)
214. В.И.Соколов, Н.В.Абрамова, Н.С.Хрущева, С.М.Пепергудова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2616 (2003)
215. F.Conti, C.Corrava, M.Maggini, G.Scorrano, P.Ceroni, F.Paolucci, S.Roffia. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3518 (2001)
216. P.A.Troshin, R.N.Lyubovskaya. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **13**, 345 (2005)
217. G.-W.Wang, J.-X.Li, Y.-J.Li, Y.-C.Liu. *J. Org. Chem.*, **71**, 680 (2006)

218. P.A.Troshin, A.S.Peregudov, D.Mühlbacher, R.N.Lyubovskaya. *Eur. J. Org. Chem.*, 3064 (2005)
219. P.A.Troshin, A.S.Peregudov, S.M.Peregudova, R.N.Lyubovskaya. *Eur. J. Org. Chem.*, 5861 (2007)
220. N.Martin, M.Altable, S.Filippone, A.Martin-Domenech, L.Echegoyen, C.M.Cardona. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 110 (2006)
221. M.Prato, T.Suzuki, H.Foroudian, Q.Li, K.Khemani, F.Wudl, J.Leonetti, R.D.Little, T.White, B.Rickborn, S.Yamago, E.Nakamura. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1594 (1993)
222. L.-H.Shu, W.-Q.Sun, D.-W.Zhang, S.-H.Wu, X.-M.Wu, J.-F.Xu, X.-F.Lao. *Chem. Commun.*, 79 (1997)
223. B.F.O'Donovan, P.B.Hitchcock, M.F.Meidine, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *Chem. Commun.*, 81 (1997)
224. Z.Zhou, P.A.Magriotis. *Org. Lett.*, **7**, 5849 (2005)
225. N.Martin, M.Altable, S.Filippone, A.Martin-Domenech, A.Poater, M.Solà. *Chem. – Eur. J.*, **11**, 2716 (2005)
226. A.W.Jensen, A.Khong, M.Saunders, S.R.Wilson, D.I.Schuster. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7303 (1997)
227. S.R.Wilson, Q.Li, J.Cao, Y.Wu, C.J.Welch, D.I.Schuster. *Tetrahedron*, **52**, 5131 (1996)
228. D.I.Schuster, J.Cao, N.Kaprinids, Y.Wu, A.W.Jensen, Q.Lu, H.Wang, S.R.Wilson. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5639 (1996)
229. G.Vassilikogiannakis, M.Orfanopoulos. *J. Org. Chem.*, **64**, 3392 (1999)
230. G.Vassilikogiannakis, N.Chronakis, M.Orfanopoulos. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9911 (1998)
231. G.Vassilikogiannakis, M.Orfanopoulos. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7394 (1997)
232. G.Vassilikogiannakis, M.Hatzimarinaki, M.Orfanopoulos. *J. Org. Chem.*, **65**, 8180 (2000)
233. M.Hatzimarinaki, G.Vassilikogiannakis, M.Orfanopoulos. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 4667 (2000)
234. X.Zhang, A.Fan, C.S.Foote. *J. Org. Chem.*, **61**, 5456 (1996)
235. Y.Nakamura, T.Takano, T.Nishimura, E.Yashima, M.Sato, T.Kudo, J.Nishimura. *Org. Lett.*, **3**, 1193 (2001)
236. S.Matsui, K.Kinbara, K.Saigo. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 899 (1999)
237. N.Martin, M.Altable, S.Filippone, A.Martin-Domenech, M.Güell, M.Solà. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 1439 (2006)
238. R.Bildstein, M.Schweiger, H.Angleitner, H.Kopacka, K.Wurst, K.-H.Ongania, M.Fontani, P.Zanello. *Organometallics*, **18**, 4286 (1999)
239. K.Komatsu, G.-W.Wang, Y.Murata, T.Tanaka, K.Fujiwara, K.Yamamoto, M.Saunders. *J. Org. Chem.*, **63**, 9358 (1998)
240. J.Knol, J.C.Hummelen. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3226 (2000)
241. J.Mack, G.P.Miller. *Fullerene Sci. Technol.*, **5**, 607 (1997)
242. G.P.Miller, J.Mack, J.Briggs. *Org. Lett.*, **2**, 3983 (2000)
243. B.Kräutler, J.Maynollo. *Tetrahedron*, **52**, 5033 (1996)
244. M.A.Herranz, N.Martin. *Org. Lett.*, **1**, 2005 (1999)
245. C.Boulle, J.M.Rabreau, P.Hudhomme, M.Cariou, M.Jubault, A.Gorgues, J.Orduna, J.Garin. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 3909 (1997)
246. M.Ohno, S.Kojima, Y.Shirakawa, S.Eguchi. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 9211 (1996)
247. M.Ohno, H.Sato, S.Eguchi. *Synlett*, 207 (1999)
248. N.Martin, A.Martinez-Grau, L.Sanchez, C.Seoane, M.Torres. *J. Org. Chem.*, **63**, 8074 (1998)
249. M.Ohno, T.Azuma, S.Eguchi. *Chem. Lett.*, **22**, 1833 (1993)
250. A.Rieder, B.Krautler. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9050 (2000)
251. G.Mehta, M.B.Viswanath. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 5631 (1995)
252. Y.Murata, N.Kato, K.Komatsu. *J. Org. Chem.*, **66**, 7235 (2001)
253. W.Qian, S.-C.Chuang, R.B.Amador, T.Jarrosson, M.Sander, S.Pieniazek, S.I.Khan, Y.Rubin. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2066 (2003)
254. G.P.Miller, M.C.Tetreau, M.M.Olmstead, P.A.Lord, A.L.Balch. *Chem. Commun.*, 1758 (2001)
255. G.P.Miller, M.C.Tetreau. *Org. Lett.*, **2**, 3091 (2000)
256. Y.Murata, M.Murata, K.Komatsu. *Chem. – Eur. J.*, **9**, 1600 (2003)
257. K.Komatsu, M.Murata, Y.Murata. *Science*, **307**, 238 (2005)
258. C.K.F.Chen, H.Yu, C.G.Yuo, K.-M.Chien, G.-R.Her, T.Y.Luh. *Chem. – Eur. J.*, **3**, 744 (1997)
259. L.-L.Shui, K.-M.Chien, T.-Y.Liu, T.-I.Lin, G.-R.Her, T.Y.Luh. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1159 (1995)
260. G.-X.Dong, J.-S.Li, T.-H.Chan. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1725 (1995)
261. G.-S.Tang, X.-L.Chen, S.-Y.Zhang, J.Wang. *Org. Lett.*, **6**, 3925 (2004)
262. B.Kräutler, T.Müller, J.Maynollo, K.Gruber, C.Kratky, P.Ochsenbein, D.Schwarzenbach, H.-B.Bürgi. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1204 (1996)
263. S.Zhang, O.Lukyanova, L.Echegoyen. *Chem. – Eur. J.*, **12**, 2846 (2006)
264. Y.Murata, M.Shiro, K.Komatsu. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8117 (1997)
265. M.Sawamura, M.Toganoh, Y.Kuninobu, S.Kato, E.Nakamura. *Chem. Lett.*, **29**, 270 (2000)
266. M.Sawamura, H.Ikura, T.Ohama, U.E.Hackler, E.Nakamura. *J. Organomet. Chem.*, **599**, 32 (2000)
267. K.M.Rogers, P.W.Fowler. *Chem. Commun.*, 2357 (1999)
268. G.P.Miller, J.M.Millar, B.Liang, S.Uidrich, J.E.Johnson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 897 (1993)
269. K.-D.Kampe, N.Egger. *Liebigs Ann.*, 115 (1995)
270. K.-D.Kampe, N.Egger, M.Vogel. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 1174 (1993)
271. N.-X.Wang. *Tetrahedron*, **58**, 2377 (2002)
272. C.P.Butts, M.D.S.Jazdzzyk. *Org. Biomol. Chem.*, **3**, 1209 (2005)
273. H.Isobe, A.Ohbayashi, M.Sawamura, E.Nakamura. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2669 (2000)
274. A.L.Balch, A.S.Ginwalla, M.M.Olmstead, R.Herbst-Irmer. *Tetrahedron*, **52**, 5021 (1996)
275. H.Isobe, N.Tomita, E.Nakamura. *Org. Lett.*, **2**, 3663 (2000)
276. O.A.Troshina, P.A.Troshin, A.S.Peregudov, V.I.Kozlovski, R.N.Lyubovskaya. *Chem. – Eur. J.*, **12**, 5569 (2006)
277. H.Isobe, T.Tanaka, W.Nakanishi, L.Lemiegre, E.Nakamura. *J. Org. Chem.*, **70**, 4826 (2005)
278. Y.Nakamura, M.Suzuki, K.Okawa, T.Konno, J.Nishimura. *J. Org. Chem.*, **70**, 8472 (2005)
279. O.A.Troshina, P.A.Troshin, A.S.Peregudov, V.I.Kozlovski, R.N.Lyubovskaya. *Eur. J. Org. Chem.*, 5243 (2006)
280. O.A.Troshina, P.A.Troshin, A.S.Peregudov, R.N.Lyubovskaya. *Org. Biomol. Chem.*, **4**, 1647 (2006)
281. Y.Elemes, S.K.Silverman, C.M.Sheu, M.Kao, C.S.Foote, M.M.Alvarez, R.L.Whetten. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 351 (1992)
282. S.Huang, Z.Xiao, F.Wang, J.Zhou, G.Yuan, S.Zhang, Z.Chen, W.Thiel, P.von R.Schleyer, X.Zhang, X.Hu, B.Chen, L.Gan. *Chem. – Eur. J.*, **11**, 5449 (2005)
283. M.Yoshida, F.Sultana, N.Uchiyama, T.Yamada, M.Iyoda. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 735 (1999)
284. 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)
285. 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)
286. A.D.Darwish, A.K.Abdul-Sada, A.G.Avent, Y.I.Lyakhovetsky, E.A.Shilova, R.Taylor. *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 3102 (2003)
287. A.D.Darwish, A.K.Abdul-Sada, A.G.Avent, N.Martsinovich, J.M.Street, R.Taylor. *J. Fluorine Chem.*, **125**, 1383 (2004)
288. 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.Streletskiy, V.Y.Markov, J.Spandl, S.H.Strauss, O.V.Boltalina. *Chem. – Eur. J.*, **12**, 3876 (2006)
289. 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)

290. 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)
291. 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)
292. 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)
293. I.E.Kareev, N.B.Shustova, B.S.Newell, S.M.Miller, O.P.Anderson, S.H.Strauss, O.V.Boltalina. *J. Acta Crystallogr., Sect. E*, **62**, o3154 (2006)
294. S.I.Troyanov, A.Dimitrov, E.Kemnitz. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 1971 (2006)
295. 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)
296. N.B.Tamm, S.I.Troyanov. *Mendeleev Commun.*, **17**, 172 (2007)
297. 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)
298. 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)
299. 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)
300. N.B.Shustova, B.S.Newell, S.M.Miller, O.P.Anderson, R.D.Bolskar, K.Seppelt, A.A.Popov, O.V.Boltalina, S.H.Strauss. *Angew. Chem.*, **119**, 4189 (2007)
301. L.Checinska, S.I.Troyanov, S.Mebs, C.B.Hübschle, P.Luger. *Chem. Commun.*, 4003 (2007)
302. A.S.Pimenova, L.N.Sidorov, E.Kemnitz, S.I.Troyanov. *Eur. J. Org. Chem.*, 4999 (2007)
303. T.D.Anthopoulos, C.Tanase, S.Setayesh, E.J.Meijer, J.C.Hummelen, P.W.M.Blom, D.M.de Leeuw. *Adv. Mater.*, **16**, 2174 (2004)
304. D.Gebeyehu, C.J.Brabec, F.Padlinger, T.Fromherz, J.C.Hummelen, D.Badt, H.Schindler, N.S.Sariciftci. *Synth. Met.*, **118**, 1 (2001)
305. I.Riedel, E.von Hauff, J.Parisi, N.Martin, F.Giacalone, V.Dyakonov. *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1979 (2005)
306. T.-H.Zhang, P.Lu, F.Wang, G.-W.Wang. *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 4403 (2003)
307. C.Li, D.Zhang, X.Zhang, S.Wu, X.Gao. *Org. Biomol. Chem.*, **2**, 3464 (2004)
308. Z.-X.Chen, G.-W.Wang. *J. Org. Chem.*, **70**, 2380 (2005)
309. G.-W.Wang, F.-B.Li, T.-H.Zhang. *Org. Lett.*, **8**, 1355 (2006)
310. O.A.Troshina, P.A.Troshin, A.S.Peregudov, V.I.Kozlovski, R.N.Lyubovskaya. *Tetrahedron*, (2008) (в печати)
311. W.T.Ford, T.Nishioka, F.Qiu, F.D'Souza, J.-P.Choi, W.Kutner, K.Noworyta. *J. Org. Chem.*, **64**, 6257 (1999)
312. W.T.Ford, T.Nishioka, F.Qiu, F.D'Souza, J.-P.Choi. *J. Org. Chem.*, **65**, 5780 (2000)
313. W.Zhang, L.-B.Gan, C.-H.Huang. *Chin. J. Chem.*, **16**, 478 (1998)
314. P.A.Troshin, A.S.Peregudov, R.N.Lyubovskaya. *Tetrahedron Lett.*, **47**, 2969 (2006)
315. M.Yoshida, Y.Morinaga, M.Iyoda, K.Kikuchi, I.Ikemodo, Y.Aida. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 7629 (1993)
316. M.J.Rosseinsky. *Chem. Mater.*, **10**, 2665 (1998)
317. P.-M.Allemand, K.C.Khemani, A.Koch, F.Wudl, K.Holczer, S.Donovan, G.Grüner, J.D.Thompson. *Science*, **253**, 301 (1991)
318. L.W.Tutt, A.Kost. *Nature (London)*, **356**, 225 (1992)
319. F.Kajzar, C.Taliani, R.Daniel, S.Rossini, R.Zamboni. *Chem. Phys. Lett.*, **217**, 418 (1994)
320. J.Yu, L.Dong, C.Wu, L.Wu, J.Xing. *J. Chromatogr., A*, **978**, 37 (2002)
321. R.Maruyama. *Electrochim. Acta*, **48**, 85 (2002)
322. M.Prato. *J. Mater. Chem.*, **7**, 1097 (1997)
323. T.Da Ros, M.Prato. *Chem. Commun.*, 663 (1999)
324. N.Martin, L.Sanchez, B.Illescas, I.Perez. *Chem. Rev.*, **98**, 2527 (1998)
325. H.Imahori, Y.Sakata. *Eur. J. Org. Chem.*, 2445 (1999)
326. D.M.Guldi. *Chem. Commun.*, 321 (2000)
327. D.M.Guldi. *Chem. Soc. Rev.*, **31**, 22 (2002)
328. A.W.Jensen, S.R.Wilson, D.I.Schuster. *Bioorg. Med. Chem.*, **4**, 767 (1996)
329. S.R.Wilson. In *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*. (Ed. E.Osawa). Kluwer Academic Publ., Dordrecht; Boston; London, 2001. P. 155
330. Y.Tabata, T.Ishii, T.Aoyama, R.Oki, Y.Hirano, O.Ogawa, Y.Ikada. In *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*. (Ed. E.Osawa). Kluwer Academic Publ., Dordrecht; Boston; London, 2001. P. 185
331. T.Mashino, K.Okuda, T.Hirota, M.Hirobe, T.Nagano, M.Mochizuki. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **9**, 2959 (1999)
332. S.Bosi, T.Da Ros, S.Castellano, E.Banfi, M.Prato. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **10**, 1043 (2000)
333. A.M.-Y.Lin, S.-F.Fang, S.-Z.Lin, C.-K.Chou, T.-Y.Luh, L.-T.Ho. *Neurosci. Res.*, **43**, 317 (2002)
334. H.Jin, W.Q.Chen, X.W.Tang, L.Y.Chang, C.Y.Yang, J.V.Schloss, J.Y.Wu. *J. Neurosci. Res.*, **62**, 600 (2000)
335. L.L.Dugan, D.M.Turetsky, C.Du, D.Lobner, M.Wheeler, C.R.Almli, C.K.-F.Shen, T.-Y.Luh, D.W.Choi, T.-S.Lin. *Proc. Acad. Sci. USA*, **94**, 9434 (1997)
336. M.D.Meijer, G.P.M.van Klink, G.van Koten. *Coord. Chem. Rev.*, **230**, 140 (2002)
337. C.J.Brabec, N.S.Sariciftci, J.C.Hummelen. *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 15 (2001)

ORGANIC CHEMISTRY OF FULLERENES: THE MAJOR REACTIONS, TYPES OF FULLERENE DERIVATIVES AND PROSPECTS FOR PRACTICAL USE

P.A.Troshin, R.N.Lyubovskaya

Institute of Problem of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

1, Prosp. Acad. Semenova, 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation,

Fax +7(496)522–3507

Data on the methods of functionalisation of C₆₀ and C₇₀ fullerenes published over the last 15 years are summarised. The general analysis of fullerene reactivity is performed. Nucleophilic and radical addition and cycloaddition reactions are considered in detail. The prospects of using fullerene derivatives as medical drug and photoactive materials for light converting devices are demonstrated.

Bibliography — 337 references.

Received 11th December 2007