

# Методы синтеза, строение и реакционная способность полигалоген[60]фуллеренов †

А.А.Горюнков, Н.С.Овчинникова, И.В.Трушков, М.А.Юрковская

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет  
119992, Москва, Ленинские горы, факс (495)939–1240

Рассмотрены методы синтеза и строение полифтор(хлор, бром)производных фуллерена  $C_{60}$ . На примере окислительно-восстановительных реакций, реакций нуклеофильного замещения, радикального присоединения, циклоприсоединения и электрофильного арилирования продемонстрирована реакционная способность этих соединений. Библиография — 185 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	323
II. Получение, строение и физические свойства полигалоген[60]фуллеренов	323
III. Реакции $C_{60}F_{18}$ и других полифтор[60]фуллеренов	329
IV. Реакции полихлор[60]фуллеренов	341
V. Реакции полибром[60]фуллеренов	343

## I. Введение

Полигалогенпроизводные фуллеренов являются наиболее изученным классом полиаддуктов фуллеренов, а процессы галогенирования — одними из первых реакций, проведенных с фуллеренами в начале 1990-х гг.<sup>1–8</sup> Интерес к подобным соединениям был вызван, прежде всего, перспективами создания на их основе новых материалов, для которых ожидалась уникальные свойства. В частности, одно время была популярной идея синтеза химически инертного перфторированного фуллерена  $C_{60}F_{60}$ , близкого по свойствам к тефлону (так называемого «Teflon Buckyballs»).<sup>1,9</sup> Однако позже установили,<sup>10,11</sup> что полифторфуллерены не обладают такой химической устойчивостью, как полифторалканы, а получить экзодраальный  $C_{60}F_{60}$  невозможно. Тем не менее

**А.А.Горюнков.** Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории термохимии кафедры физической химии химического факультета МГУ. Телефон: (495)939–5373, e-mail: aag@thermo.chem.msu.ru  
Область научных интересов: химия фуллеренов и полигалогенфуллеренов.

**Н.С.Овчинникова.** Техник той же лаборатории. Телефон: (495)939-5373, e-mail: natasha@thermo.chem.msu.ru  
Область научных интересов: химия фуллеренов.

**И.В.Трушков.** Кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии того же факультета. Телефон: (495)939-4895, e-mail: trush@org.chem.msu.ru

Область научных интересов: механизмы органических реакций, химия фуллеренов, квантово-химические расчеты.

**М.А.Юрковская.** Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории биологически активных органических соединений той же кафедры. Телефон: (495)939-5376, e-mail: yumar@org.chem.msu.ru  
Область научных интересов: химия гетероциклических соединений, органическая химия фуллеренов.

Дата поступления 3 октября 2006 г.

интерес к полигалогенфуллеренам не был утрачен, и более чем десятилетнее изучение галогенирования фуллеренов привело к разработке эффективных методов синтеза полифтор-, полихлор- и полибромфуллеренов. Установлено строение выделенных индивидуальных полигалогенпроизводных фуллеренов.

На основе полифторфуллеренов были впервые синтезированы соединения с ароматическим аннулевым фрагментом, содержащие сопряженные связи  $C=C$  только в *trans*-конфигурации (*all-trans*-annulene, или траннулены).<sup>12</sup> Неоднократно высказываемые предположения<sup>12–15</sup> о перспективности использования полигалогенфуллеренов для получения донорно-акцепторных диад с улучшенными электроноакцепторными свойствами и для создания на их основе молекулярных устройств стимулировали изучение окислительно-восстановительного,<sup>16,17</sup> электрохимического<sup>18–21</sup> и фотофизического<sup>22–24</sup> поведения полигалогенфуллеренов и их производных. Для проектирования новых материалов на основе полигалогенфуллеренов необходимо знание как физических, так и химических свойств этих соединений. Данная работа посвящена систематизации и анализу методов синтеза, особенностей строения, химических свойств и закономерностей химических превращений полигалогенпроизводных молекулы  $C_{60}$  ([60]фуллерена).

## II. Получение, строение и физические свойства полигалоген[60]фуллеренов

Фуллерены как полиненасыщенные соединения склонны вступать в реакции радикального и нуклеофильного присоединения, циклоприсоединения, но они крайне редко взаимодействуют с сильными электрофильными реагентами.<sup>25,26</sup> Для получения полигалогенфуллеренов обычно используют реакции фуллерена с широким набором галогенирующих агентов. К настоящему времени разработаны препаративные

† Посвящается памяти Роджера Тейлора.

методы синтеза различных полифтор-, полихлор- и полибромфуллеренов. Полиодфуллерены на сегодняшний день не известны, хотя доказано существование молекулярных кристаллов состава  $C_{60} \cdot 2I_2$ .<sup>27,28</sup> Несмотря на то что число возможных геометрических изомеров полигалогенфуллеренов чрезвычайно велико, на практике при галогенировании фуллерена получают лишь немногие из них. Образование определенных изомеров обычно контролируется термодинамическими и лишь в некоторых случаях кинетическими факторами.

В настоящем обзоре рассмотрены только полигалогенпроизводные фуллерена  $C_{60}$ . Полигалогенированные фуллерены  $C_{70}$  и полигалогенированные высшие фуллерены изучены в заметно меньшей степени, однако имеющиеся данные позволяют утверждать, что в целом их химические свойства аналогичны свойствам полигалоген[60]фуллеренов.

### 1. Синтез и строение полифторпроизводных [60]фуллерена

Полифторпроизводные фуллерена являются наиболее многочисленными среди выделенных и охарактеризованных полигалогенфуллеренов (рис. 1).<sup>29–36</sup> Так, исследована структура соединения  $C_{60}F_{18}$  с группой симметрии  $C_{3v}$ ,<sup>37–39</sup> трех изомеров  $C_{60}F_{36}$  ( $T$ -,  $C_3$ - и  $C_1$ -симметрии),<sup>40–42</sup>  $D_3$ - и  $S_6$ -изомеров  $C_{60}F_{48}$ .<sup>43,44</sup> Выделены и частично охарактеризованы полифторфуллерены  $C_{60}F_{2n}$  ( $n = 1–4$ ),<sup>45,46</sup>  $C_3$ - $C_{60}F_{16}$  (см.†),<sup>47</sup>  $D_{5d}$ - $C_{60}F_{20}$ ,<sup>48,49</sup>  $T_h$ - $C_{60}F_{24}$ ,<sup>50</sup>  $C_{60}F_{38}$ .<sup>51</sup>

Методы получения полифторпроизводных фуллеренов можно разделить на три группы: 1) фторирование фуллерена молекулярным фтором непосредственно или в матрице фторидов металлов, 2) фторирование фуллерена фторидами переходных металлов в высоких степенях окисления, 3) фторирование полихлор- и полибромфуллеренов.

Реакция фуллерена с молекулярным фтором позволяет легко получать высшие полифторфуллерены, в частности  $C_{60}F_{48}$  (см. далее раздел II.1.a).<sup>43</sup> Однако попытки получить этим способом фторфуллерены с меньшей степенью фторирования приводят к образованию сложной смеси продуктов. Это обусловлено тем, что прямое фторирование протекает по радикальному механизму. Диапазон синтетически доступных полифторфуллеренов удалось значительно расширить за счет применения в качестве фторирующих агентов фторидов металлов, находящихся в высоких степенях окисления. В этом случае реакция, по-видимому, протекает по механизму одноэлектронного окисления фуллерена (и продуктов его частичного фторирования) катионом металла с последующим присоединением фторид-иона к промежуточному катион-радикалу. С таким предположением согласуется наблюдаемая зависимость степени фторирования фуллерена от потенциала окисления металла.<sup>35,52</sup> Селективное образование полифторфуллеренов  $C_{60}F_{18}$ ,  $C_{60}F_{36}$  и  $C_{60}F_{48}$  наблюдается также при проведении реакции фуллерена с молекулярным фтором в матрицах  $MnF_2$ ,  $CoF_2$  или  $NiF_2$ .<sup>53–55</sup> Преимуществом данного подхода является возможность получения полифторфуллеренов в поточном режиме реактора, что важно при разработке промышленных установок. При фторировании полигалогенфуллеренов в мягких условиях образуется термодинамически нестабильный, но кинетически устойчивый  $T_h$ - $C_{60}F_{24}$  (см. разделы II.1.g и V).<sup>50</sup>

#### а. Полифторфуллерен $C_{60}F_{48}$

Фторирование [60]фуллерена молекулярным фтором исторически было одной из первых изученных реакций функциона-

† Курсивным шрифтом перед формулой обозначена точечная группа симметрии данного соединения.

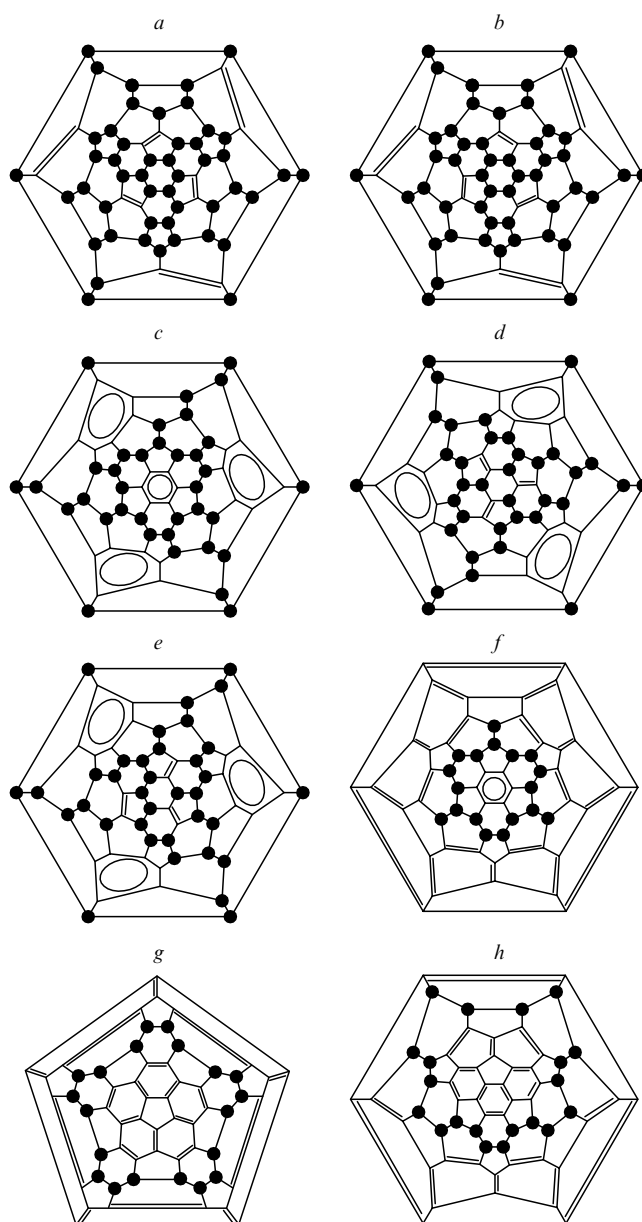
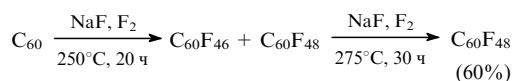


Рис. 1. Диаграммы Шлегеля полифторфуллеренов  $C_{60}F_{48}$  ( $D_3$ - (a) и  $S_6$ -изомеры (b)),  $C_{60}F_{36}$  ( $T$ - (c),  $C_3$ - (d) и  $C_1$ -изомеры (e)),  $C_{3v}$ - $C_{60}F_{18}$  (f) и двух проекций  $D_{5d}$ - $C_{60}F_{20}$  (g, h). Здесь и далее темные кружки обозначают место присоединения атома галогена.

лизации  $C_{60}$ . Ранние опыты по фторированию этого фуллерена часто приводили к образованию сложных смесей фторпроизводных [60]фуллерена, причем состав продуктов варьировался в зависимости от температуры и продолжительности реакции.<sup>1,11,56,57</sup> В 1994 г. Тюманом и Гахом<sup>43</sup> предложен препаративный метод селективного синтеза  $C_{60}F_{48}$ , включающий две стадии фторирования.



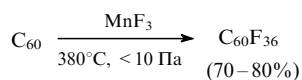
Для снижения экзотермичности процесса фторирования реакцию проводили в присутствии NaF, что позволяло уменьшить степень «сгорания» фуллерена в атмосфере фтора и увеличить выход целевого продукта. Вначале  $C_{60}$  и NaF нагревают в течение 20 ч в токе фтора при  $250^\circ C$ . Полученную смесь изомеров высших полифторфуллеренов  $C_{60}F_{46}$

и  $C_{60}F_{48}$  экстрагируют  $CFCl_3$  и вновь подвергают фторированию, но уже при более высокой температуре ( $275^\circ C$ , 30 ч). Полифторфуллерен  $C_{60}F_{48}$  образуется с выходом до 60%. Все попытки осуществить дальнейшее фторирование  $C_{60}F_{48}$  при повышенных температурах закончились неудачей: вместо присоединения атома фтора происходило разрушение углеродного скелета молекулы с образованием сложной смеси полифторуглеродов  $C_nF_m$  ( $n = 16-30$ ,  $m = 30-50$ ).<sup>58</sup> На этом основании был сделан вывод, что в полифторфуллерене  $C_{60}F_{48}$  достигается предельная степень фторирования фуллерена. Усовершенствованные методики синтеза  $C_{60}F_{48}$  описаны в работах<sup>55, 59</sup>.

Методами одномерной и двумерной корреляционной спектроскопии ЯМР  $^{19}F$  установлено, что полученный таким способом полифторфуллерен  $C_{60}F_{48}$  представляет собой смесь изомеров с группами симметрии  $D_3$  и  $S_6$  (см. рис. 1, *a, b*).<sup>43</sup> Окончательно строение  $D_3$ - и  $S_6$ -изомеров было доказано с помощью РСА.<sup>44</sup> Особенностью строения этих молекул является наличие шести укороченных двойных связей (1.301 Å), локализованных в шести пятичленных циклах фуллеренового каркаса и полностью экранированных окружающими их атомами фтора. При этом расстояние  $F \cdots F$  между противоположными атомами фтора, расположенными при двойной связи, составляет 4.2 Å. Поскольку ван-дер-ваальсов диаметр атома фтора равен 2.7 Å, открытое пространство вокруг связи  $C=C$  не превышает 1.5 Å. Столь значительное стерическое экранирование двойной связи является одной из причин того, что дальнейшее фторирование  $C_{60}F_{48}$  без разрушения фуллеренового ядра невозможно.<sup>11</sup>

#### б. Полифторфуллерен $C_{60}F_{36}$

Нагревание  $C_{60}$  с  $MnF_3$ ,<sup>60</sup>  $CeF_4$ <sup>35</sup> или  $MgPbF_6$  ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ )<sup>61</sup> при  $380^\circ C$  в условиях динамического вакуума приводит к смеси  $T$ -,  $C_3$ - и  $C_1$ -изомеров  $C_{60}F_{36}$  с выходом  $> 70\%$  (см. рис. 1, *c-e*).

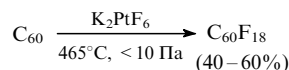


Строение изомеров было первоначально предложено на основании данных спектроскопии ЯМР  $^{19}F$ ,<sup>40, 62</sup> структуры  $T$ - и  $C_3$ - $C_{60}F_{36}$  позже были доказаны методом РСА.<sup>41, 42</sup> Каждый из полученных изомеров содержит изолированные фрагменты циклогексатриена. Анализ длин связей  $C-C$  в этих циклах показывает, что все они усреднены и близки по своей величине к типичным длинам связей в ароматических соединениях (например, 1.373 Å для  $T$ - $C_{60}F_{36}$  и 1.368 Å для  $C_3$ - $C_{60}F_{36}$ ). Эффективная  $\pi$ -делокализация электронной плотности и малые отклонения от планарности (около 0.01 Å) циклогексатриеновых фрагментов позволяют считать их бензолподобными. В наиболее симметричном изомере  $T$ - $C_{60}F_{36}$  атомы фтора расположены таким образом, что сохраняются четыре изолированных бензолподобных фрагмента. В молекулах менее симметричных изомеров ( $C_3$ - $C_{60}F_{36}$  и  $C_1$ - $C_{60}F_{36}$ ) присутствуют три таких фрагмента, а оставшиеся три двойные связи локализованы в пятичленных циклах. Заметим, что все три изомера  $C_{60}F_{36}$  структурно взаимосвязаны и могут быть легко получены один из другого в результате 1,3-сдвига одного (взаимопревращения  $C_3$ - и  $C_1$ -изомеров)<sup>63</sup> или трех (взаимопревращения  $T$ - и  $C_3$ -изомеров) атомов фтора в пределах одного или трех пятичленных циклов соответственно. Данные перегруппировки также подтверждаются образованием высших полифторфуллеренов  $D_3$ - и  $S_6$ - $C_{60}F_{48}$  при фторировании молекулярным фтором изомеров  $C_{60}F_{36}$ , что невозможно без миграции атома фтора по поверхности фуллереновой сферы.<sup>64</sup> Следует отметить, что аналогичные механизмы предложены для объяснения

взаимопревращений полигидрофуллеренов  $C_{60}H_{36}$ , структурных изомерам  $C_{60}F_{36}$ .<sup>65</sup>

#### в. Полифторфуллерены $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{20}$

Полифторфуллерен  $C_{60}F_{18}$  получают с выходом до 60% нагреванием ( $465^\circ C$ ) смеси  $C_{60}$  и  $K_2PtF_6$  в условиях динамического вакуума.<sup>37, 39</sup> В качестве альтернативных фторировующих агентов для синтеза  $C_{60}F_{18}$  можно рекомендовать  $Cs_3PbF_7$ ,<sup>61</sup>  $Rb_2PtF_6$  и  $Cs_2PtF_6$ .<sup>66</sup> При использовании  $KMnF_4$ ,<sup>46</sup>  $K_3CoF_6$ ,<sup>67</sup>  $Li_4CeF_8$  и системы  $KF-MnF_3$ <sup>49, 67</sup> увеличивается доля побочных низкофторированных продуктов или снижается степень конверсии  $C_{60}$ , что делает данные реакции менее привлекательными для получения  $C_{60}F_{18}$ .



Выделен единственный изомер полифторфуллерена  $C_{60}F_{18}$ , имеющий симметрию  $C_{3v}$  (см. рис. 1, *f* и 2). Важным отличием этого соединения от рассмотренных ранее полифторфуллеренов является то, что в нем все атомы фтора расположены на одной половине фуллереновой сферы, а второе «полушарие» остается нефункционализированным. В результате молекула приобретает значительный дипольный момент, величина которого оценивается в 8–15 Д.<sup>38, 68</sup> Согласно данным РСА,<sup>38, 39</sup> та часть фуллереновой сферы, которая содержит атомы фтора, значительно уплощена (см. рис. 2, *b*). Она включает циклогексатриеновый «полюс», длины связей в котором выравнены и имеют типичную для ароматических систем величину 1.372 Å. Таким образом, как и в изомерах  $C_{60}F_{36}$ , в полифторфуллерене  $C_{60}F_{18}$  имеется бензолподобный фрагмент. Длины связей и форма полюса фуллеренового «полушария», свободного от атомов фтора, весьма близки к этим параметрам для немодифицированного фуллерена. Молекула  $C_{60}F_{18}$  содержит четыре различных типа атомов фтора, один из которых пространственно наиболее доступен, расстояние от атома фтора этого типа до связанного с ним атома углерода (1.396 Å) увеличено по сравнению с длинами остальных связей фтор–углерод (1.361–1.385 Å). Очевидно, самая длинная связь является и самой слабой, т.е. наиболее реакционноспособными в молекуле  $C_{60}F_{18}$  являются атомы фтора данного типа. Более высокая реакционная способность атомов этого типа по сравнению с остальными атомами фтора обусловлена также и тем, что участие последних в химических превращениях приводит к нарушению планарности и дестабилизации ароматической  $\pi$ -системы бензолподобного фрагмента.

Полифторфуллерен  $C_{60}F_{20}$  был выделен из продуктов фторирования  $C_{60}$  комплексными фторидами марганца и

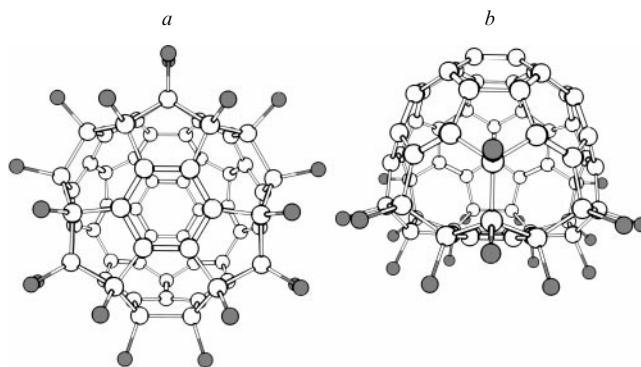


Рис. 2. Пространственное строение  $C_{3v}$ - $C_{60}F_{18}$ : вид сверху (*a*) и сбоку (*b*).

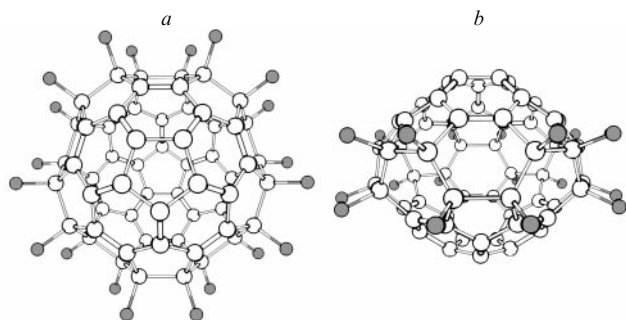


Рис. 3. Пространственное строение  $D_{5d}$ - $C_{60}F_{20}$ : вид сверху (а) и сбоку (б).

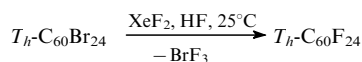
черия с выходами 5–8%.<sup>48, 49, 66, 69</sup> (Отметим, что среди продуктов реакции фуллерена с  $K_2PtF_6$  и  $Cs_2PtF_6$  данное соединение не зафиксировано или содержится в следовых количествах, но обнаружено в аналогичной реакции с  $Rb_2PtF_6$ ). Методом спектроскопии ЯМР  $^{19}F$  установлено, что в молекуле  $C_{60}F_{20}$  все 20 атомов фтора эквивалентны. Такому условию отвечает структура, представленная на рис. 1, g, h и 3.<sup>48</sup> Фуллерен  $D_{5d}$ - $C_{60}F_{20}$  содержит экваториальный пояс из  $sp^3$ -гибридизованных атомов углерода (CF)<sub>20</sub>, разделяющий фуллереновый каркас на два эквивалентных дегидрокорануленовых фрагмента. Хотя условно эквивалентности 20 атомов фтора формально удовлетворяет альтернативная структура  $C_{60}F_{20}$  из работы<sup>48</sup>, в более позднем исследовании<sup>49</sup> были приведены решающие доказательства в пользу первоначально предложенной структуры, содержащей экваториальный пояс (CF)<sub>20</sub>. Очевидно, что имеющий такое строение полифторфуллерен  $D_{5d}$ - $C_{60}F_{20}$  не может образовываться из  $C_{3v}$ - $C_{60}F_{18}$  без значительных перегруппировок атомов фтора. Это позволяет предположить, что пути, ведущие к этим двум соединениям, включают разные промежуточные продукты фторирования.<sup>48</sup>

Благодаря наличию в молекуле  $C_{60}F_{20}$  двух дегидрокорануленовых фрагментов, расположенных на полюсах молекулы и способных независимо присоединять донорные или акцепторные группы, такие производные являются перспективными исходными соединениями для образования донорно-акцепторных комплексов и полимеров.<sup>70</sup>

#### г. Полифторфуллерен $T_h$ - $C_{60}F_{24}$

Одним из возможных путей синтеза полигалогенфуллеренов является реакция замещения одного атома галогена другим. В ранних работах<sup>71, 72</sup> было показано, что атомы хлора (брома) в полихлор(бром)фуллеренах могут быть замещены на атомы фтора под действием молекулярного фтора или  $XeF_2$ , однако авторам не удалось выделить индивидуальных соединений. В то же время бромирование жидким бромом низших полихлорпроизводных  $C_{60}Cl_n$  ( $n = 6, 8, 12, 14$ ) приводит к  $T_h$ - $C_{60}Br_{24}$ ,<sup>73</sup> который при хлорировании пентахлоридом сурьмы при нагревании превращается в  $T_h$ - $C_{60}Cl_{24}$ .<sup>74</sup>

Единственным на сегодняшний день удачным примером селективного образования полифторфуллерена реакцией замещения является фторирование  $T_h$ - $C_{60}Br_{24}$  дифторидом ксенона в безводной HF при комнатной температуре.<sup>50</sup>



В указанных условиях атомы брома в полигалогенфуллерене замещаются на атомы фтора. Согласно данным спектроскопии ЯМР  $^{19}F$ , при этом получается высокосимметричное соединение  $T_h$ - $C_{60}F_{24}$ , изоструктурное исходному

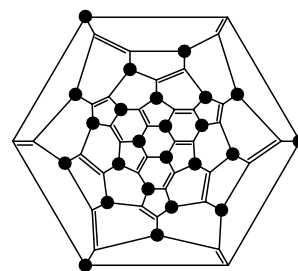


Рис. 4. Диаграмма Шлегеля  $T_h$ - $C_{60}F_{24}$ .

$C_{60}Br_{24}$  (рис. 4). Данный полифторфуллерен, согласно квантово-химическим расчетам,<sup>50</sup> метастабилен и, следовательно, может изомеризоваться или диспропорционировать с образованием более стабильных форм. Однако протекание этого процесса кинетически затруднено; по крайней мере, при комнатной температуре его зафиксировать не удалось.

#### д. Другие полифторпроизводные [60]фуллерена

Помимо соединений  $C_{60}F_{18}$  и  $C_{60}F_{20}$  при фторировании фуллерена  $C_{60}$  комплексными фторидами металлов ( $K_2PtF_6$ ,  $KMnF_4$ ,  $Cs_2PbF_6$ ,  $Li_4CeF_8$  и др.) образуются и другие низшие полифторфуллерены ( $C_{60}F_{2n}$  ( $n = 1-3$ ),<sup>45, 46</sup> два изомера  $C_{60}F_8$ ,<sup>45, 46, 75</sup>  $C_{60}F_{12}$ ,  $C_{60}F_{14}$ ,<sup>49</sup>  $C_{60}F_{16}$ <sup>47</sup>), а также оксополифторфуллерены ( $C_{60}F_2O$ ,<sup>45</sup>  $C_{60}F_{2n}O$  ( $n = 2-4$ ),<sup>76</sup>  $C_{60}F_{16}O$ ,<sup>77</sup>  $C_{60}F_{18}O$ ,<sup>78-80</sup>  $C_{60}F_{18}O_2$ <sup>81</sup>) и смешанные перфторалкилфторпроизводные ( $C_{60}F_7CF_3$ ,<sup>45, 46</sup>  $C_{60}F_{17}CF_3$ ,  $C_{60}F_{17}C_2F_5$ <sup>82</sup>). Примеси оксополифторфуллеренов и перфторалкилполифторфуллеренов всегда присутствуют в том или ином количестве среди продуктов фторирования фуллеренов. Они образуются по причине несовершенства вакуумной аппаратуры, используемой для их получения, за счет присутствия следов кислорода в кристаллическом фуллерене, реагентах или на поверхностях реактора, а также в результате термодеструкции самих полифторфуллеренов (подробнее см. раздел III.4.6). Хотя их содержание невелико (выходы редко превышают 5%), эти соединения были выделены хроматографически и частично охарактеризованы. Строение большинства из них предложено на основании данных спектроскопии ЯМР  $^{19}F$ , а для некоторых производных подтверждено результатами других спектральных методов (например, ИК- и КР-спектроскопии), интерпретированных с использованием квантово-химических расчетов. Строение нескольких соединений установлено методом РСА. Так, было показано, что  $C_s$ - и  $C_1$ -изомеры фуллерена  $C_{60}F_{17}CF_3$  изоструктурны  $C_{60}F_{18}$ , а группа  $CF_3$  замещает один из трех стерически наиболее доступных атомов фтора.<sup>82</sup> Методом РСА установлено, что доминирующим среди кислородсодержащих продуктов является оксогемофуллерен  $C_s$ - $C_{60}F_{18}O$ , в котором атом кислорода встраивается в наиболее удлиненную [5,6]-связь § C(F)–C(F) молекулы  $C_{60}F_{18}$  с разрывом этой связи.<sup>80</sup>

## 2. Растворимость полифтор[60]фуллеренов

На сегодняшний день опубликовано лишь несколько работ, посвященных определению растворимости полифторфуллеренов и исследованию их стабильности в растворах.<sup>83-85</sup> Отметим, что отсутствие информации о стабильности полифторфуллеренов в различных растворителях послужило причиной ошибочной интерпретации экспериментальных

§ Квадратными скобками [5,6] обозначается связь углерод–углерод, находящаяся между пятичленными и шестичленными циклами.

данных в ряде ранних работ в пользу образования  $C_{60}F_{60}$ .<sup>1, 86, 87</sup>

Стабильность полифторфуллеренов в растворе определяется химическими свойствами этих соединений. Как будет продемонстрировано далее, полифторфуллерены склонны к реакциям нуклеофильного замещения, в частности к гидролизу, и способны выступать в роли окислителя. Поэтому для неструктурного растворения полифторфуллеренов следует избегать нуклеофильных или протонных растворителей (например, спиртов, аминов, пиридина и др.); растворителей, трудно очищаемых от следов воды или спиртов (например, ацетона и хлороформа), а также легко вступающих в окислительно-восстановительные реакции (простых эфиров, в особенности для высших полифторфуллеренов).

Среди рекомендуемых растворителей для работы с полифторфуллеренами можно выделить углеводороды (алканы, арены) и их галогенпроизводные. Растворимость  $C_{60}$  и полифторфуллеренов  $C_{60}F_{18}$ ,  $C_{60}F_{36}$  и  $C_{60}F_{48}$  в некоторых органических растворителях представлена в табл. 1.

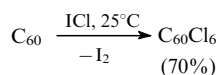
**Таблица 1.** Растворимость  $C_{60}$  и полифтор[60]фуллеренов в различных органических растворителях при 25°C (в мг·мл<sup>-1</sup>).

Растворитель	$C_{60}$	$C_{60}F_{18}$	$C_{60}F_{36}$	$C_{60}F_{48}$
<i>Ароматические углеводороды</i>				
Бензол	1.5 <sup>a</sup>	0.48 <sup>b</sup>	—	1.5
Толуол	2.9 <sup>a</sup>	0.52 <sup>b</sup>	—	1.4
<i>o</i> -Ксилол	8.7 <sup>a</sup>	0.75 <sup>b</sup>	—	4.8
<i>m</i> -Ксилол	1.4 <sup>a</sup>	1.23 <sup>b</sup>	—	11.1
<i>p</i> -Ксилол	5.9 <sup>a</sup>	0.96 <sup>b</sup>	—	9.1
Мезитилен	2.4 <sup>a</sup>	—	—	0.31
<i>Алканы нормального строения</i>				
<i>n</i> -Пентан	—	—	0.36	19.4 <sup>c</sup>
<i>n</i> -Гексан	—	—	0.50	11.6 <sup>c</sup>
<i>n</i> -Гептан	—	—	0.60	10.8 <sup>c</sup>
<i>n</i> -Октан	—	—	0.44	11.6 <sup>c</sup>
<i>n</i> -Нонан	—	—	0.89	9.9 <sup>c</sup>
<i>n</i> -Декан	—	—	0.61	9.0 <sup>c</sup>
<i>n</i> -Ундекан	—	—	—	6.5 <sup>c</sup>
<i>Толлигалогениды</i>				
<i>o</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	—	5.6	2.1	14.8
<i>m</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	—	6.4	3.3	18.2
<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	—	8.2	2.1	8.2
<i>o</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	—	5.6	1.6	8.2
<i>m</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	—	6.4	2.2	6.4
<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	—	4.2	1.8	6.4
<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F	—	4.2	3.4	11.4

<sup>a</sup> Данные работы<sup>88</sup>; <sup>b</sup> данные работы<sup>83</sup>; <sup>c</sup> данные работы<sup>85</sup>. Остальные значения взяты из работы<sup>84</sup>.

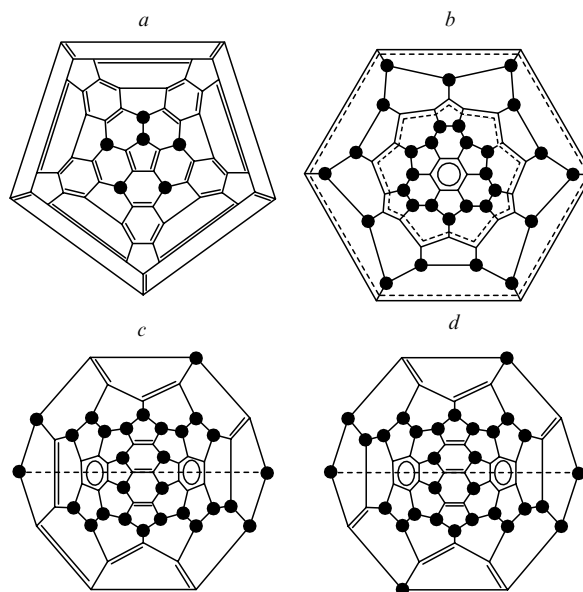
### 3. Синтез и строение полихлорпроизводных [60]фуллерена

В отличие от полифтор[60]фуллеренов, полихлорпроизводные фуллерена  $C_{60}$  изучены меньше. Так, до недавнего времени был синтезирован и надежно охарактеризован лишь  $C_{60}Cl_6$ , который получали реакцией фуллерена с монохлоридом иода.<sup>89–91</sup>



Известно, что фуллерен  $C_{60}$  реагирует лишь с высокоактивными электрофилами, однако легко вступает в реакции радикального присоединения. Поэтому логично предположить, что хлорирование  $C_{60}$  протекает по радикальному механизму.<sup>89</sup> Такое предположение согласуется с влиянием растворителей на скорость реакции. Было найдено, что в бензоле или хлорбензоле реакция протекает быстрее, чем в толуоле. Очевидно, толуол «перехватывает» часть образующихся радикалов, в результате процесс хлорирования фуллерена замедляется. Так как ICl является слабой кислотой Льюиса, то при хлорировании  $C_{60}$  в бензоле или толуоле в качестве побочных продуктов образуются арилсодержащие фуллерены.<sup>91, 92</sup> По-видимому, в данном случае процесс протекает аналогично реакциям арилирования фуллеренов и полихлорфуллеренов в присутствии хлорида алюминия<sup>93</sup> (см. раздел IV.2). Использование в качестве растворителя менее активных в реакции Фриделя–Крафтса монохлор- и дихлорбензолов, а также по возможности быстрое удаление непрореагировавшего ICl из реакционной смеси позволяют в значительной мере снизить выходы побочных арилсодержащих фуллеренов.<sup>91, 94</sup>

Строение полихлорфуллерена  $C_{60}Cl_6$  (рис. 5, *a*) установлено на основании данных спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C (см.<sup>89</sup>) и позже подтверждено методом РСА.<sup>95</sup> В молекуле пять атомов хлора окружают одну из пятиугольных граней фуллерена, а шестой атом хлора присоединен непосредственно к этому пятичленному кольцу, образуя 1,2-контакт с соседним атомом хлора (при описании этой структуры обычно говорят о мотиве скошенной пентагональной пирамиды). Как показано в работе<sup>96</sup>, данный тип присоединения аддендов к фуллереновому каркасу является наиболее энергетически выгодным в случае достаточно объемных заместителей, в том числе атомов хлора. Напротив, для небольших заместителей, таких как атомы H и F, предпочтительнее образование *транс*-цепей 1,2-контактов (так называемый *S*-мотив присоединения). Очевидная причина этого различия лежит в стерическом напряжении, вызываемом взаимодействием расположенных по соседству объемных групп. Наличие в молекуле  $C_{60}Cl_6$  одного 1,2-контакта между атомами хлора приводит к некоторому удлинению соответствующей связи C–Cl и, как следствие, к ее ослаблению. В то же время в



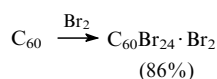
**Рис. 5.** Диаграммы Шлегеля  $C_5$ - $C_{60}Cl_6$  (*a*),  $D_{3d}$ - $C_{60}Cl_{30}$  (*b*),  $C_1$ - $C_{60}Cl_{28}$  (*c*) и  $C_2$ - $C_{60}Cl_{30}$  (*d*).

большинстве реакций с участием  $C_{60}Cl_6$  происходит замещение всех пяти атомов хлора, расположенных вокруг пятичленного цикла, с сохранением атома хлора в самом цикле. Это обусловлено тем, что при отщеплении этого атома в виде хлорид-аниона должен образоваться фрагмент циклопентаденильного катиона с выраженными антиароматическими свойствами. Напротив, отщепление других атомов хлора приводит к стабильным катионам аллильного типа.

В литературе есть сведения о получении ряда полихлорпроизводных фуллерена  $C_{60}$  с большим содержанием атомов хлора (например,  $C_{60}Cl_8$ ,  $C_{60}Cl_{10}$ ,<sup>94</sup>  $C_{60}Cl_{12}$ ,<sup>4, 94, 97</sup>  $C_{60}Cl_{14}$ ,<sup>94, 97</sup>  $C_{60}Cl_{24}$ ,<sup>2</sup>  $C_{60}Cl_{26}$ <sup>94</sup>). Однако в каждом случае представлены лишь косвенные доказательства образования этих молекул, которые могут быть интерпретированы неоднозначно. Лишь совсем недавно синтезирован и структурно охарактеризован ряд высших полихлорфуллеренов:  $T_h-C_{60}Cl_{24}$ ,  $C_{1v}-C_{60}Cl_{28}$ ,  $C_{2v}$  и  $D_{3d}-C_{60}Cl_{30}$  (см. рис. 5).<sup>74</sup> Эти соединения получают нагреванием фуллерена с такими хлорирующими агентами, как  $ICl$ ,  $PCl_5$ ,  $SbCl_5$ ,  $VCl_4$ ,  $KICl_4$ ,  $MoCl_5$  или  $VOCl_3$ .<sup>74, 98</sup> Полихлорфуллерен  $T_h-C_{60}Cl_{24}$  изоструктурен галогенпроизводным  $T_h-C_{60}Br_{24}$  и  $T_h-C_{60}F_{24}$ . Структура соединения  $D_{3d}-C_{60}Cl_{30}$  (см. рис. 5, b) содержит два бензолподобных «полюса», а также [18]траннуленовый (см. раздел III.2.в) «экватор» с высокой степенью делокализации. Ароматический характер этих фрагментов подтверждают длины связей  $C-C$ : в шестичленных циклах они равны 1.368 и 1.375 Å, а в траннуленовом фрагменте составляют 1.386 и 1.392 Å.<sup>99</sup> В молекуле  $D_{3d}-C_{60}Cl_{30}$  двойные связи  $C=C$  входят только в состав ароматических циклов, что делает этот полихлорфуллерен термически более стабильным ( $T_{разл} = 450-500^\circ C$ ) по сравнению с другими полихлорфуллеренами ( $T_{разл} = 280-350^\circ C$ ).<sup>74, 99, 100</sup> Хотя реакционная способность данных соединений еще не изучена, их необычное строение, несомненно, в скором времени привлечет внимание исследователей.

#### 4. Синтез и строение полибромпроизводных [60]фуллерена

Полибромпроизводные [60]фуллерена получают реакцией  $C_{60}$  с жидким бромом или с его раствором в подходящем растворителе. Так, при растворении  $C_{60}$  в жидком  $Br_2$  выпадают оранжевые кристаллы  $C_{60}Br_{24} \cdot n Br_2$ .<sup>7</sup>



Строение  $C_{60}Br_{24}$  установлено методом РСА.<sup>7, 101</sup> Все присоединенные атомы брома расположены на фуллереновой сфере таким образом, что между ними отсутствуют 1,2-контакты (рис. 6, a). Такое расположение, единственно возможное в случае 24 присоединенных атомов брома, соответствует структуре с высокой симметрией  $T_h$ . Средние значения длин связей  $C-Br$ ,  $C-C$  и  $C=C$  являются обычными для данных типов связей — 1.994, 1.510 и 1.344 Å соответственно. Дальнейшее присоединение атомов брома невозможно без образования 1,2-контактов между ними. Это должно приводить к дестабилизации молекулы в результате сильных стерических напряжений, вызываемых отталкиванием объемных заместителей. Таким образом, в полибромфуллерене  $C_{60}Br_{24}$ , по-видимому, достигается наивысшая степень бромирования  $C_{60}$ .

При бромировании [60]фуллерена молекулярным бромом в ряде органических растворителей образуются полибромфуллерены  $C_{60}Br_6$  и (или)  $C_{60}Br_8$ , причем селективность зависит от растворителя.<sup>5</sup> При использовании в качестве растворителя  $CS_2$  или  $CHCl_3$  из реакционной смеси выпадают темно-коричневые кристаллы  $C_{60}Br_8$ , содержащие

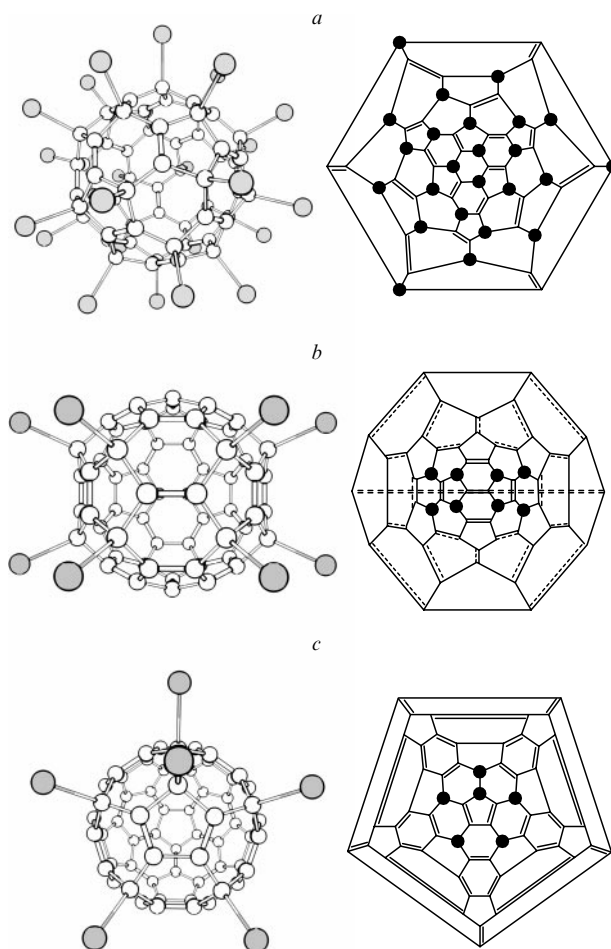
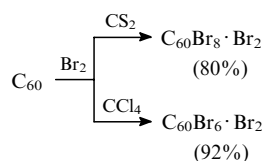


Рис. 6. Пространственное строение и диаграммы Шлегеля полибромфуллеренов  $T_h-C_{60}Br_{24}$  (a),  $C_{2v}-C_{60}Br_8$  (b) и  $C_s-C_{60}Br_6$  (c).

молекулы сольватированного брома (выходы 80 и 50% соответственно).<sup>5</sup>



Бромирование  $C_{60}$  в бензоле или  $CCl_4$  приводит к образованию  $C_{60}Br_6$  (с выходами  $\sim 50$  и 92% соответственно) в виде темно-бордовых пластинок.<sup>5</sup>

Наблюдаемую селективность образования полибромфуллеренов в различных растворителях авторы работы<sup>5</sup> связывали с избирательным осаждением нерастворимого полибромфуллерена, в результате чего он не подвергается дальнейшим превращениям. Однако более поздние исследования показали,<sup>102</sup> что принципиальное влияние на селективность образования полибромфуллерена оказывает также соотношение реагентов. В частности, при использовании в качестве растворителя 1,2-дихлорбензола удалось получить как  $C_{60}Br_6$ , так и  $C_{60}Br_8$  с выходами, близкими к количественным, при действии 40- и 400-кратного избытка  $Br_2$  соответственно.<sup>102</sup>

Строение полибромфуллеренов  $C_{60}Br_6$  и  $C_{60}Br_8$  (см. рис. 6, b, c) однозначно доказано методом РСА.<sup>5, 101, 103</sup> Молекулы обладают симметрией  $C_s$  и  $C_{2v}$  соответственно. Длины связей  $C-Br$  лежат в достаточно узком интервале значений 1.986–1.998 Å. Изменение длин связей  $C-C$  в молекуле

$C_5-C_{60}Br_6$  по сравнению с таковыми в фуллерене  $C_{60}$  существенно лишь для бромированной полусферы, причем наибольшее удлинение наблюдается для связей с участием  $sp^3$ -гибридизованных атомов углерода. Пять атомов брома окружают пятичленный цикл, который содержит бутадиеновый фрагмент с двумя двойными связями  $C(sp^2)=C(sp^2)$  (1.350 Å) и одной удлиненной одинарной связью  $C(sp^2)-C(sp^2)$  (1.462 Å). Особенности мотива присоединения атомов брома в молекуле  $C_{2v}-C_{60}Br_8$  предопределяют наличие изолированных двойных связей  $C=C$  с типичными длинами 1.333 и 1.339 Å в бромированном фрагменте фуллереновой сферы. Связи  $C(sp^2)-C(sp^3)$  с преимущественно одинарным характером имеют усредненную длину 1.510 Å. Удаленная область фуллереновой сферы характеризуется типичными для [60]фуллерена значениями длин связей  $C-C$ .

Среди полигалогенпроизводных фуллеренов полибромфуллерены являются наименее термически стабильными и разлагаются на  $C_{60}$  и молекулярный бром при нагревании до 100–200°C, причем термическая стабильность возрастает в ряду  $C_{60}Br_6 < C_{60}Br_8 < C_{60}Br_{24}$ .<sup>7, 102</sup> Полибромфуллерены характеризуются малой растворимостью и низкой стабильностью в растворах, что ограничивает их применение в органическом синтезе.<sup>89</sup>

### III. Реакции $C_{60}F_{18}$ и других полифтор[60]фуллеренов

В предыдущих разделах отмечалось, что  $C_{60}F_{18}$  является доступным, относительно стабильным и достаточно реакционноспособным полифторфуллереном. Особенности его структуры — наличие уплощенного фторзамещенного фрагмента и нефторированной «фуллереновой полусферы» — предопределяют многообразие химических превращений с его участием. Это могут быть окислительно-восстановительные процессы, реакции нуклеофильного замещения, арилирования и циклоприсоединения. Поэтому не удивительно, что химические свойства данного соединения изучены наиболее детально. Параллельно с реакционной способностью  $C_{60}F_{18}$  ниже будут рассмотрены и имеющиеся немногочисленные литературные данные по химическим свойствам других полифтор[60]фуллеренов.

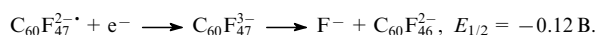
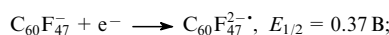
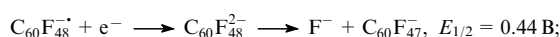
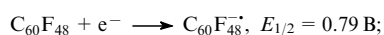
#### 1. Окислительно-восстановительные реакции

Известно, что фуллерен  $C_{60}$  проявляет окислительные свойства и при относительно положительном потенциале (первый потенциал полуволны  $E_{1/2}^I = -0.59$  В в  $CH_2Cl_2$  по отношению к насыщенному каломельному электроду (н.к.э.))<sup>18, 19, 21</sup> образует анион-радикал  $C_{60}^{\cdot-}$ . Присоединение электроотрицательных групп к фуллереновому каркасу в целом должно приводить к увеличению электроноакцепторных свойств соединения. В результате восстановительные потенциалы полифторфуллеренов смещены в область больших величин; например, восстановительный потенциал  $C_{60}F_{48}$  на 1.38 В более положителен, чем потенциал  $C_{60}$  (см.<sup>21</sup>). Высокое сродство к электрону полифторфуллеренов иллюстрирует также факт масс-спектрометрического обнаружения в газовой фазе долгоживущих дианионов полифторфуллеренов<sup>20, 21, 104–106</sup> и даже трианиона  $C_{60}F_{48}^{3-}$  (см.<sup>17</sup>).

Авторы работы<sup>21</sup> провели детальное изучение процессов, протекающих при электрохимическом восстановлении полифторфуллерена  $C_{60}F_{48}$ . Одноэлектронное обратимое восстановление  $C_{60}F_{48}$  до анион-радикала  $C_{60}F_{48}^{\cdot-}$  происходит при потенциале  $E_{1/2}^I = 0.79$  В ( $CH_2Cl_2$ , н.к.э.). Так как восстановительный потенциал  $C_{60}F_{48}$  имеет более положительное значение, чем окислительные потенциалы пар  $I/I_3^-$  (0.26 В, н.к.э.) и  $I_3^-/I_2$  (0.65 В, н.к.э.), в реакции  $C_{60}F_{48}$  с иодид-анином происходит выделение молекулярного иода.<sup>21, 107</sup> Данный

процесс сопровождается образованием долгоживущего ( $> 20$  с) анион-радикала  $C_{60}F_{48}^{\cdot-}$ .

В результате дальнейшего восстановления  $C_{60}F_{48}$  при потенциалах  $E_{1/2}^{II} = 0.44$ ,  $E_{1/2}^{III} = 0.37$  и  $E_{1/2}^{IV} = -0.12$  В ( $CH_2Cl_2$ , н.к.э.) наблюдаются необратимые процессы, сопровождающиеся дефторированием полифторфуллеренов.<sup>21</sup> Для установления их механизма методом масс-спектрометрии (ионизация электрораспылением, «electrospray») исследовали продукты реакции  $C_{60}F_{48}$  с различными восстановителями. Выбор восстановителя осуществляли таким образом, чтобы его окислительный потенциал был максимально близок к потенциалу соответствующего процесса. Так, восстановление  $C_{60}F_{48}$  ферроценом (Fc) с окислительным потенциалом ( $E(Fc/Fc^+) = 0.31$  В, н.к.э.), близким ко второму потенциалу восстановления полифторфуллерена, приводит к образованию аниона  $C_{60}F_{47}^{\cdot-}$ . Авторы предполагают, что сначала образуется неустойчивый дианион  $C_{60}F_{48}^{2-}$ , который распадается на анионы  $F^-$  и  $C_{60}F_{47}^{\cdot-}$ ; последний далее дает  $C_{60}F_{47}^{2-}$ . При взаимодействии  $C_{60}F_{48}$  с более сильным восстановителем — декаметилферроценом ( $E(DmFc/DmFc^+) = -0.11$  В, н.к.э.) — образуется  $C_{60}F_{46}^{2-}$ . По мнению авторов, он получается в результате отщепления  $F^-$  от первоначально образовавшегося трианиона  $C_{60}F_{47}^{3-}$ . Схемы реакций, протекающих при последовательном восстановлении  $C_{60}F_{48}$ , и их потенциалы восстановления в  $CH_2Cl_2$  относительно н.к.э. приведены ниже.



Следует отметить, что процесс на этом не останавливается и со временем доля полифторфуллеренов с меньшим числом атомов фтора возрастает.

Электрохимические превращения полифторфуллеренов с меньшим содержанием галогена были исследованы в работах<sup>16, 18, 19, 108</sup>. Показано, что восстановление таких соединений сопровождается потерей атомов фтора. Например, в реакции  $C_{60}F_{18}$  с хлоранилом наблюдали образование иона  $C_{60}F_{17}^-$  (см.<sup>108</sup>), а при восстановлении  $C_{60}F_2$  и  $C_{60}F_4$  получали анион  $C_{60}^{\cdot-}$  (см.<sup>18</sup>).

Потенциалы восстановления полифторфуллеренов монотонно возрастают по мере увеличения числа присоединенных атомов фтора или при введении в молекулу других электроноакцепторных фрагментов (табл. 2). Расположение атомов фтора на фуллереновом каркасе также влияет на величину потенциала. Например, из трех изученных изомеров  $C_{60}F_{36}$  восстановление наиболее трудно протекает в случае *T*-изомера, *C*<sub>1</sub>- и *C*<sub>3</sub>-изомеры восстанавливаются при значениях на 30 и 80 мВ больше.<sup>108</sup> Этот факт коррелирует с повышенной химической стабильностью изомера *T*- $C_{60}F_{36}$  относительно *C*<sub>1</sub>- и *C*<sub>3</sub>-изомеров (см. раздел III.2.a).<sup>109, 110</sup>

Интересные результаты были получены при изучении траннуленовых диад  $C_{60}F_{15}[C(CO_2Et)_2CO_2R]_3$  (*R* = Et, пирен-, перилен-, ферроцен- или тетрагидрофульваленсодержащие фрагменты).<sup>14, 22, 111</sup> Первый восстановительный потенциал этих соединений, соответствующий одноэлектронному обратимому переносу, лежит в интервале значений от  $-0.005$  до  $-0.10$  В ( $CH_2Cl_2$ , н.к.э.), что заметно превышает потенциал восстановления  $C_{60}F_{18}$  ( $-0.33$  В,  $CH_2Cl_2$ , н.к.э.).<sup>108</sup> Наблюдаемый процесс связывают с восстановлением в исследуемых соединениях [18]траннуленового фрагмента.

Полифторфуллерены являются более сильными окислителями по сравнению с фуллереном, что было продемонстрировано еще в ранних исследованиях. Обнаружено,<sup>107</sup> что

**Таблица 2.** Восстановительные потенциалы полифторфуллеренов и некоторых их производных в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Соединение	$E_{1/2}^1$ , В		Ссылки
	относительно н.к.э.	относительно $\text{C}_{60}/\text{C}_{60}$	
$\text{C}_{60}$	-0.59	0.00	18, 19, 21
$\text{C}_{60}\text{F}_2$	-0.55	0.04	18
$\text{C}_{60}\text{F}_4$	-0.51	0.08	18
$\text{C}_{60}\text{F}_{18}$	-0.33	0.26	108
$\text{C}_{60}\text{F}_{18}\text{O}$	-0.28	0.31	108
$\text{C}_{60}\text{F}_{15}[\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2\text{CO}_2\text{R}]_3^a$	-0.10 ÷ -0.005	0.49-0.51	14, 22, 111
$T\text{-C}_{60}\text{F}_{36}$	0.04	0.63	108
$\text{C}_1\text{-C}_{60}\text{F}_{36}$	0.07	0.66	108
$\text{C}_3\text{-C}_{60}\text{F}_{36}$	0.12	0.71	108
$\text{C}_{60}\text{F}_{36}^b$	0.24	0.82	19
$\text{C}_{60}\text{F}_{48}$	0.78	1.38	21, 108

<sup>a</sup> R = Et, пирен-, перилен-, ферроцен- или тетрагидрофульваленсодержащие фрагменты; <sup>b</sup> смесь изомеров  $T\text{-C}_{60}\text{F}_{36}$  и  $\text{C}_3\text{-C}_{60}\text{F}_{36}$  (1 : 10).

смесь высших полифторфуллеренов  $\text{C}_{60}\text{F}_{44}$  и  $\text{C}_{60}\text{F}_{46}$  окисляет иодид-анион до  $\text{I}_2$ . Восстановление полифторфуллеренов сопровождается потерей атомов фтора с образованием сложной смеси соединений — от  $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$  до  $\text{C}_{60}\text{F}_{40}$ . Значительно труднее протекает реакция высших полифторфуллеренов с  $\text{Br}_2^-$ , при этом выделяется лишь небольшое количество  $\text{Br}_2^-$ .

Органические соединения также могут быть окислены и даже профторированы высшими полифторфуллеренами. Например, при нагревании смеси  $\text{C}_{60}\text{F}_{44}$  и  $\text{C}_{60}\text{F}_{46}$  в  $\text{PrOH}$  образуется ацетон,<sup>107</sup> а при нагревании растворов полифторфуллеренов в ароматических растворителях с добавлением кислот Льюиса происходит дефторирование фуллеренов,<sup>112–114</sup> сопровождающееся частичным фторированием молекул растворителя. Даже пиридин, проявляющий низкую реакционную способность в реакциях электрофильного замещения, в этих условиях дает 2-фторпиридин с выходом до 10%.<sup>107</sup> В присутствии высших полифторфуллеренов происходит полимеризация ТГФ,<sup>87, 110, 115</sup> аналогичный процесс наблюдается также при их растворении в ацетоне (в последнем случае полимер образуется в результате альдольно-кратоновой конденсации, вызванной действием HF).<sup>1</sup>

Таким образом, полифторфуллерены являются весьма сильными окислителями, причем окислительно-восстановительные реакции с их участием сопровождаются дефторированием исходных полифторфуллеренов. Степень дефторирования обычно определяется силой восстановительного агента и возможностью протекания параллельных процессов замещения и присоединения. Некоторые другие примеры восстановления полифторфуллеренов, наблюдающиеся в ходе реакций нуклеофильного замещения и циклоприсоединения, приведены в разделах III.2 и III.4.а.

## 2. Реакции нуклеофильного замещения

Механизмы реакций нуклеофильного замещения в полигалогенфуллеренах практически не изучены. Представления о протекающих при этом процессах закономерно менялись с течением времени, но до сих пор осталось множество несогласований и разночтений. Сложность проблемы заключается в том, что для разных нуклеофилов и полигалогенфуллеренов, по-видимому, реализуются различные маршруты замещения. Поэтому в настоящем обзоре мы сочли необходимым обсудить наиболее вероятные механизмы этих процессов. Мы надеемся, что дальнейшие экспериментальные исследования позволят установить их окончательно.

### а. Реакции с O-нуклеофилами

Еще на ранних этапах исследований было обнаружено, что считавшиеся химически инертными полифторфуллерены активно вступают в реакции нуклеофильного замещения.<sup>56, 86, 115, 116</sup> Вначале такие процессы были обнаружены случайно. Масс-спектрометрический анализ продуктов фторирования фуллерена  $\text{C}_{60}$  показал, что среди них присутствуют оксополифторпроизводные, содержащие от 1 до 18 атомов кислорода.<sup>8, 57, 117</sup>

Маловероятно, что атом кислорода включается в молекулы полифторфуллеренов за счет окисления кислородом воздуха, поскольку установлено,<sup>29, 59, 86</sup> что твердые образцы полифторфуллеренов на воздухе сохраняются сколь угодно долго. Однако растворение высокофторированных фуллеренов в полярных растворителях, содержащих следы воды (например, ТГФ), сопровождается экзотермической реакцией, которая приводит к потере атомов фтора.<sup>110, 115</sup> Поэтому возникло предположение, что оксопроизводные полифторфуллеренов образуются при нуклеофильном замещении атома F на OH с последующим элиминированием HF от соседних заместителей F и OH.<sup>57, 115, 116</sup> Такое превращение происходит настолько легко, что ранее даже считалось, что оксополифторфуллерены являются первичными продуктами реакции.<sup>57, 117</sup> Однако недавно на примере индивидуальных изомеров  $\text{C}_3\text{-}$  и  $\text{C}_1\text{-C}_{60}\text{F}_{36}$  достоверно показано,<sup>109</sup> что их предшественниками являются гидроксиполифторфуллерены.

Обнаружение «случайного»<sup>34</sup> эпоксидирования полифторфуллеренов стимулировало исследования направленного нуклеофильного замещения атома фтора кислородсодержащими нуклеофилами. Было найдено, что  $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ <sup>40</sup> и высшие полифторфуллерены<sup>115, 116</sup> легко гидролизуются в присутствии органических соразтворителей (последние необходимы, так как полифторфуллерены нерастворимы в воде). Так, растворение  $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$  во влажном толуоле или хлороформе приводит к соединениям  $\text{C}_{60}\text{F}_{35}\text{OH}$ ,  $\text{C}_{60}\text{F}_{33}(\text{O})\text{OH}$  и  $\text{C}_{60}\text{F}_{32}(\text{O})_2$ .<sup>118</sup> При обработке полифторфуллеренов раствором NaOMe в метаноле наблюдается метоксидефторирование. Описано также нуклеофильное замещение атома фтора под действием ацетата натрия в уксусной кислоте.<sup>115</sup> Таким образом, в отличие от полифторалканов и большинства их производных полифторфуллерены достаточно активно вступают в процессы нуклеофильного замещения. Механизм данной реакции заслуживает самого подробного обсуждения.

Нуклеофильное замещение включает разрыв связи углерод–уходящая группа и образование связи углерод–нуклеофил. Эти процессы могут протекать как согласованно (так называемый  $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизм), так и постадийно. Согласованный путь в случае полигалогенфуллеренов невозможен, поскольку такой механизм предполагает атаку нуклеофила с тыла по отношению к уходящей группе, т.е. изнутри фуллереновой сферы. В первых работах, посвященных нуклеофильному замещению в полигалогенфуллеренах, выдвигалось предположение о прямом нуклеофильном замещении галогена в результате фронтальной атаки нуклеофила, однако впоследствии этот механизм был отвергнут. Действительно, фронтальная атака нуклеофила является запрещенным процессом исходя из принципа орбитальной симметрии. Неэмпирические квантово-химические исследования в расширенном базисе с учетом диффузных и поляризационных функций показывают, что энергетический барьер для фронтальной атаки даже в простейших метилгалогенидах на  $165\text{--}190\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  выше, чем для атаки с тыла.<sup>119</sup>

Реакции нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода или у атома кремния протекают по механизму присоединения–отщепления (уходящая группа отщепляется только после образования связи с нуклеофи-



лом), однако очевидно, что этот механизм невозможен для полифторфуллеренов. В данном случае также может быть отвергнут и  $S_N1$ -механизм. Во-первых, образование карбокатиона из электронодефицитного полифторфуллерена в отсутствие кислот Льюиса представляется маловероятным. Во-вторых, было найдено, что скорость реакции замещения зависит от силы нуклеофила. Так, при действии метоксида натрия в метаноле за 12 ч замещается до 65% атомов фтора, в то время как в случае более слабого нуклеофильного агента ацетата натрия в уксусной кислоте (часто используемой как растворитель для проведения  $S_N1$ -реакций) даже через 550 ч замещается лишь 15% атомов фтора.<sup>115</sup>

Реакцию нуклеофильного замещения можно рассматривать как процесс сдвига одного электрона от нуклеофила к уходящей группе: до реакции нуклеофил имеет неподеленную пару электронов, а уходящая группа — один электрон связи  $R-X$ , после завершения реакции нуклеофил имеет один электрон связи  $R-Y$ , а уходящая группа — свободную пару электронов. Такое смещение электронной плотности может протекать как согласованно с процессами разрыва — образования связи, так и независимо от них (или одного из них).

Все возможные механизмы нуклеофильного замещения можно представить с помощью трехмерной диаграммы реакции (рис. 7).<sup>120–122</sup> По оси  $x$  отложена степень образования связи  $R-Y$ , по оси  $y$  — степень разрыва связи  $R-X$ , по оси  $z$  — степень переноса электронной плотности от одного фрагмента к другому. Механизм  $S_N1$  описывается движением системы из точки  $A$  в точку  $C$  через точку  $B$ . Движение по пути  $ADC$  соответствует механизму присоединения — отщепления. Переход системы из состояния  $A$  в состояние  $C$  без пересечения иных узловых точек диаграммы представляет собой согласованный  $S_N2$ -процесс.

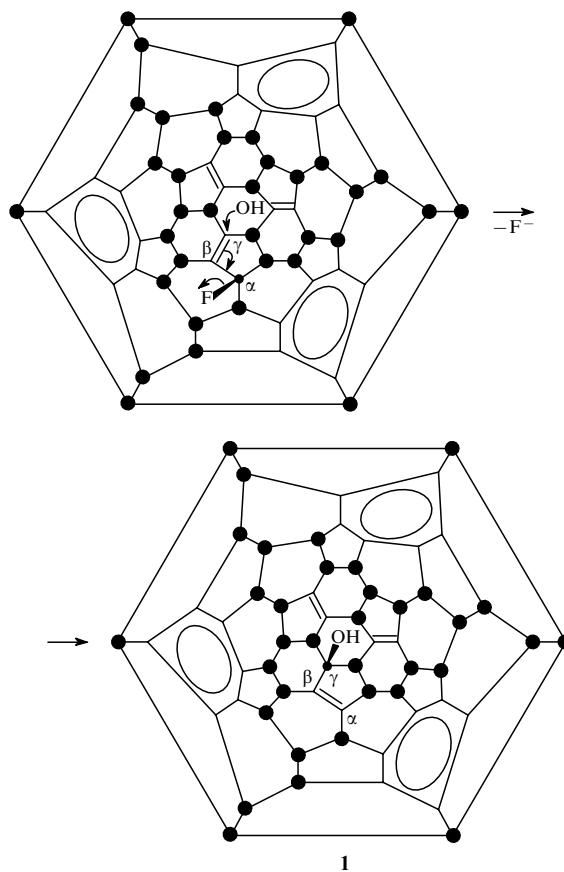
Если сдвиг электрона от нуклеофила ( $Y:$ ) к субстрату ( $RX$ ) происходит без образования связи  $Y-R$  и разрыва связи  $R-X$ , мы имеем дело с процессом одноэлектронного переноса (путь  $A-F$ ). Если такой сдвиг протекает без образования связи  $Y-R$ , но с разрывом связи  $R-X$ , реализуется диссоциативный перенос электрона (путь  $A-G$ ). Высокие электроноакцепторные свойства фуллерена и особенно полифторфуллеренов позволяют предположить возможность реализации механизма одноэлектронного переноса.

Процессы одноэлектронного переноса от различных доноров к полифторфуллеренам достаточно хорошо известны (см. раздел III.1).<sup>16, 18, 19, 21</sup> Обычно они сопровождаются полным или частичным дефторированием. Действительно, было найдено, что при гидролизе  $S_6$ - и  $D_3$ - $C_{60}F_{48}$  в водном ацетоне образуется сложная смесь продуктов, вклю-

чающая  $C_{60}F_{42}O$ ,  $C_{60}F_{40}O$ ,  $C_{60}F_{38}O$  и т.д.<sup>110</sup> Эти данные можно рассматривать как доказательство реализации механизма одноэлектронного переноса при гидролизе наиболее электроноакцепторного из полифторфуллеренов —  $C_{60}F_{48}$ .

В то же время соединения  $C_{3v}$ - $C_{60}F_{18}$  и  $T$ - $C_{60}F_{36}$  устойчивы к гидролизу, а гидролиз  $C_3$ - и  $C_1$ -изомеров  $C_{60}F_{36}$  не сопровождается потерей дополнительных атомов фтора.<sup>109, 110</sup> Это было бы невозможно в случае механизма одноэлектронного переноса. Следовательно, реакции нуклеофильного замещения для этих субстратов протекают иным путем. Сравнение структур устойчивого к гидролизу изомера  $T$ - $C_{60}F_{36}$  и гидролизующихся изомеров  $C_3$ - $C_{60}F_{36}$  и  $C_1$ - $C_{60}F_{36}$  (см. рис. 1,  $c-e$ ) позволяет ответить на этот вопрос. В молекуле  $T$ - $C_{60}F_{36}$  все двойные связи, расположенные рядом с атомами фтора, включены в ароматические бензолподобные шестичленные циклы. Этот изомер содержит только фрагменты типа  $Ph-C(F)RR'$ . В двух других изомерах имеются по три изолированные двойные связи, содержащие в аллильном положении фрагмент  $C(F)RR'$ . Известно, что нуклеофилы могут атаковать аллилгалогениды как по  $\alpha$ -, так и по  $\gamma$ -атому углерода. В последнем случае происходит сдвиг двойной связи  $C=C$  (так называемый механизм  $S_N2'$ ). Именно по этому механизму и должны протекать реакции нуклеофильного замещения в полигалогенфуллеренах.

Действительно, найдено, что растворение  $C_3$ - $C_{60}F_{36}$  во влажном толуоле приводит к  $C_1$ - $C_{60}F_{35}OH$  (**1**), что согласуется с  $S_N2'$ -механизмом.<sup>109</sup>



Были выделены и охарактеризованы образующиеся при гидролизе  $C_3$ - и  $C_1$ - $C_{60}F_{36}$  изомеры гидроксиполифторфуллерена  $C_1$ - $C_{60}F_{35}OH$  — соединения **1** и **2** (рис. 8) соответственно.<sup>109</sup> Обнаружено, что в результате замещаются только атомы фтора, находящиеся в аллильном положении. Напротив, атомы фтора, которые окружены лишь другими атомами фтора или бензолподобными циклами, инертны.

Соединения **1** и **2** далее легко подвергаются дегидрофторированию до  $C_{60}F_{34}O$ . Вероятно, атом кислорода в этом случае входит в состав эпоксидного цикла. (Однако

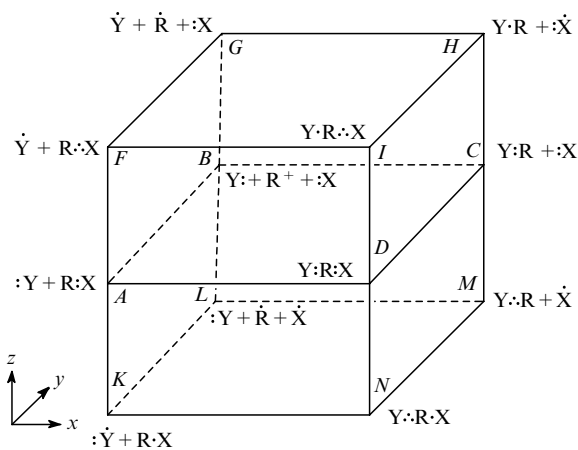


Рис. 7. Трехмерная диаграмма реакций для процессов нуклеофильного замещения. Пояснения см. в тексте.

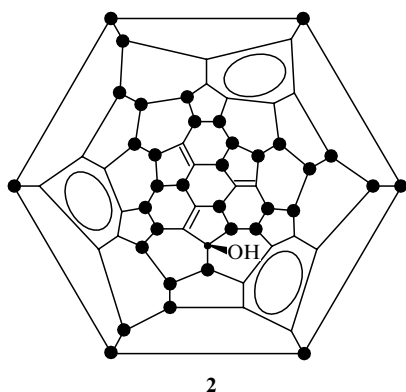
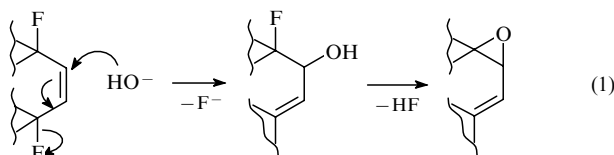


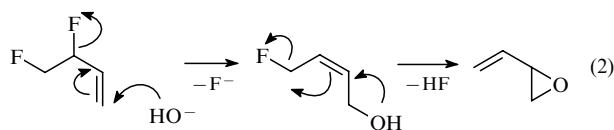
Рис. 8. Диаграмма Шлегеля  $C_1-C_{60}F_{35}OH$  (2).

следует иметь в виду, что ряд оксополифторфуллеренов, образующихся в качестве побочных продуктов при фторировании [60]фуллерена —  $C_{60}F_{2n}O$  ( $n = 1-4$ ),<sup>45</sup>  $C_{60}F_{18}O^{80}$  и  $C_{60}F_{36}O$ ,<sup>109</sup> — содержат атом кислорода в виде внутримолекулярной эфирной группы).

Авторы работ<sup>36, 57</sup> предполагают, что эпоксид образуется в процессе элиминирования HF от соседних групп OH и F. Таким образом, суммарный процесс образования эпоксида описывается реакцией (1).



Однако данный механизм вызывает у нас большие сомнения, так как формирование эпоксидного цикла из галогенгидринов протекает обычно как  $S_N2$ -процесс, который, как показано выше, не может реализоваться в данном случае. Поэтому более вероятным представляется  $S_N2'$ -механизм, описываемый реакцией (2). К сожалению, в настоящее время нельзя сделать однозначного вывода о механизме этой стадии, поскольку необходимо точно определить структуру образующихся эпоксидов.



Возможно также дальнейшее замещение атомов фтора: среди продуктов гидролиза полифторфуллерена  $C_{60}F_{36}$  обнаружены  $C_{60}F_{33}(O)OH$  и  $C_{60}F_{32}O_2$ .<sup>118</sup> Образование этих соединений сопровождается миграцией двойных связей, что в целом дестабилизирует молекулу, поэтому их доля невелика.

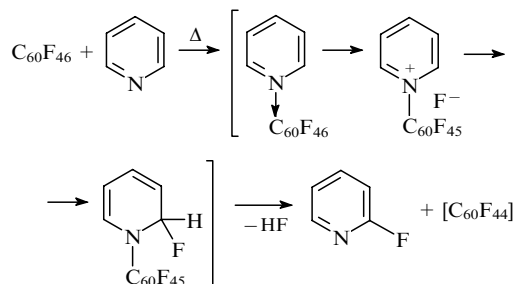
Аналогичный  $S_N2'$ -процесс замещения атомов фтора протекает при растворении  $D_3$ - и  $S_6$ - $C_{60}F_{48}$  в ТГФ или ацетоне в присутствии воды.<sup>110</sup> При этом происходит замещение до 12 атомов галогена, что согласуется с наличием в молекуле шести двойных связей, для которых возможна реализация  $S_N2'$ -механизма. Последующее элиминирование HF дает фрагменты, содержащие до шести эпоксидных циклов. Расчет энергий образования возможных интермедиатов с гидроксигруппой показывает, что энергетическое различие между ними невелико. Следовательно, при гидролизе  $C_{60}F_{48}$  могут образовываться сложные смеси изомеров.<sup>110</sup>

Таким образом, реакции нуклеофильного замещения в полифторфуллеренах протекают по механизму  $S_N2'$  или через перенос электрона и осуществляются лишь при наличии активированной двойной связи углерод-углерод, не

входящей в состав ароматического цикла и находящейся в  $\beta$ -положении к уходящему атому. Поэтому в реакциях нуклеофильного замещения изомеры  $C_3$ - и  $C_1$ - $C_{60}F_{36}$ , содержащие 3 аллильных фрагмента, заметно более активны, чем  $T$ - $C_{60}F_{36}$ , в котором вся  $\pi$ -электронная плотность делокализована в ароматических циклах. Заметим также, что более активными оказываются двойные связи, имеющие в своем ближайшем окружении несколько атомов фтора. В результате  $O$ -нуклеофилы легче вступают в реакцию с высшими полифторфуллеренами, чем с низшими полифторфуллеренами, в частности  $C_{60}F_{18}$ , которые более инертны в этих процессах.<sup>109, 110</sup>

## б. Реакции с $N$ -нуклеофилами

Реакции полифторфуллеренов с  $N$ -нуклеофилами изучены в меньшей степени, чем с  $O$ -производными. Известно, что высшие полифторфуллерены активно вступают в реакцию с первичными и вторичными аминами. Например, при взаимодействии высших полифторфуллеренов с  $Et_2NH$ , согласно данным спектроскопии ЯМР  $^{19}F$ , в течение 1 ч замещается до 55% атомов фтора, при увеличении времени реакции до 12 ч доля замещенных атомов фтора достигает 65%.<sup>115</sup> Пиридин также медленно реагирует с высшими полифторфуллеренами  $C_{60}F_{44}$ – $C_{60}F_{46}$  с селективным образованием 2-фторпиридина.<sup>107</sup> Для объяснения полученного результата авторы предложили механизм, включающий стадию  $N$ -присоединения с последующей миграцией атома фтора.



Этот неожиданный результат может иметь значение для препаративной химии пиридина, поскольку получить 2-фторпиридин другими путями практически невозможно. Кроме того, это первый пример использования высших полифторфуллеренов в качестве фторирующих агентов для гетероциклических соединений.

## в. Реакции с $C$ -нуклеофилами

**Реакции с металлоорганическими соединениями.** Важнейшим процессом в синтетической химии фуллеренов является образование новой связи углерод-углерод. Поэтому наибольший интерес среди реакций нуклеофильного замещения атомов фтора в полифторфуллеренах вызывают процессы с участием  $C$ -нуклеофилов. Известно, что чрезвычайно активными нуклеофильными реагентами являются алкил- и ариллитиевые соединения. В ранней работе<sup>115</sup>, посвященной изучению химических свойств полифторфуллеренов, было показано, что они активно вступают в реакции с типичными  $S$ -нуклеофилами — реактивами Гриньяра и литийорганическими соединениями, — однако продукты не были выделены и проанализированы. При дальнейших детальных исследованиях взаимодействия полифторфуллеренов  $C_{60}F_{44}$ – $C_{60}F_{46}$  с алкиллитиевыми реагентами выяснилось, что этот метод можно считать одним из самых эффективных способов синтеза полиметилированных и полифенилированных [60]фуллеренов с высокой степенью присоединения.<sup>123</sup>

Продукты составов  $C_{60}Me_n$  ( $n = 2-28$ ) и  $C_{60}Ph_n$  ( $n = 2-20$ ) получены в реакциях смеси полифторфуллеренов

$C_{60}F_{44}$ – $C_{60}F_{46}$  с избытками MeLi и PhLi соответственно.<sup>123</sup> Образование соединений, содержащих меньшее число метильных (фенильных) групп по сравнению с количеством атомов фтора в исходном полифторфуллерене, свидетельствует о протекании частичного дефторирования субстрата в ходе реакции. Это позволяет предположить, что реакция полифторфуллерена с литийорганическим соединением протекает по механизму одноэлектронного переноса. В пользу этого маршрута говорит также тот факт, что в реакции с фениллитием было зафиксировано образование значительного количества бифенила.<sup>107</sup> Продукты метилирования (или фенилирования) фуллерена имеют оранжевую (или коричневую) окраску, очень хорошо растворимы в неполярных органических растворителях, термически стабильны по крайней мере до 300°C и устойчивы при хранении на воздухе в течение длительного времени. Заметим, что для полного замещения всех атомов фтора на метильные группы требуется кипячение полифторфуллерена в эфире в течение 3 ч, а при комнатной температуре образуются смешанные производные  $C_{60}F_xMe_y$ . Необходимость длительного нагревания реакционной смеси для полного замещения атомов фтора объясняется уменьшением электроноакцепторных свойств фуллерена по мере замещения атомов фтора метильными группами и, как следствие, неполным протеканием реакции в более мягких условиях, что подтверждается также данными работы<sup>115</sup>.

**Арилирование  $C_{60}F_{18}$ .** Альтернативным методом введения арильных заместителей в фуллереновую сферу является реакция Фриделя–Крафтса. В этом процессе полифторфуллерены выступают в роли электрофильного реагента, а ароматические соединения — как нуклеофилы. Иначе говоря, реакции арилирования полифторфуллеренов являются разновидностью нуклеофильного замещения. Многие арилированные фуллерены, которые представляют практический интерес, были получены взаимодействием фуллеренов или полигалогенфуллеренов с ароматическими соединениями в присутствии кислот Льюиса. Арилфуллерены растворимы в органических растворителях и стабильны при хранении.

Первое описание реакции Фриделя–Крафтса с участием полигалогенфуллеренов относится к полихлорфуллеренам<sup>2</sup> (детальное рассмотрение процессов арилирования полихлорфуллеренов см. в разделе IV.1). Поскольку алкилфториды более активны в реакции Фриделя–Крафтса, чем аналогичные хлориды,<sup>124</sup> можно ожидать, что полифторфуллерены также будут вступать в эту реакцию. И действительно, было найдено, что электрофильность полигалогензамещенных фуллеренов увеличивается в ряду  $Brg < Cl < F$ .<sup>125</sup>

Можно ожидать также, что наиболее активными в реакции Фриделя–Крафтса среди полифторфуллеренов будут низшие полифторфуллерены благодаря большой стерической доступности атомов фтора. Так,  $C_{60}F_{18}$  реагирует с бензолом в присутствии  $FeCl_3$  при комнатной температуре. Напротив, заместить атом фтора на фенильную группу в случае высших полифторфуллеренов  $C_{60}F_{36}$  и  $C_{60}F_{48}$  с использованием реакции Фриделя–Крафтса не удается.<sup>112</sup>

Среди продуктов арилирования полифторфуллерена  $C_{3v}$ - $C_{60}F_{18}$  было выделено и полностью охарактеризовано трифенилпроизводное  $C_{60}F_{15}Ph_3$  (3), имеющее форму трилистника и названное авторами «триумфеном» (рис. 9).<sup>112</sup>

На основании данных спектроскопии ЯМР  $^{19}F$ , свидетельствующих о  $C_{3v}$ -симметрии этой молекулы, в работе<sup>112</sup> представлены доказательства прямого нуклеофильного замещения атомов фтора по механизму  $S_N1$ . Реализация этого механизма облегчается действием катализатора Фриделя–Крафтса. Повышение температуры процесса приводит к  $C_{60}Ph_{18}$  — продукту замещения всех атомов фтора фенильными группами. Авторы работ<sup>36, 112</sup> полагают, что, несмотря на предполагаемые пространственные трудности, фенильные группы занимают положения атомов фтора в предшественнике. Однако это кажется маловероятным.

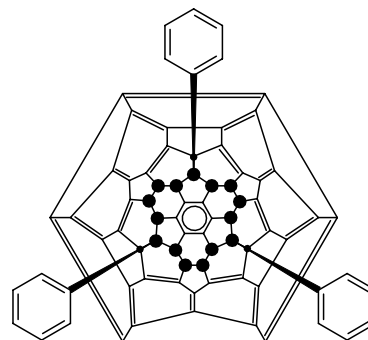


Рис. 9. Диаграмма Шлегеля  $C_{3v}$ - $C_{60}F_{15}Ph_3$  (3).

В масс-спектрах продуктов обнаружен малоинтенсивный пик иона  $C_{60}Ph_{19}^+$ . По-видимому, это соединение образуется в результате дальнейшего фенилирования фуллереновой сферы. Данный процесс аналогичен хорошо известной реакции самого фуллерена с бензолом в присутствии  $AlCl_3$ .<sup>93</sup> Кроме того, в реакционной смеси зафиксированы  $C_{60}F_{15}Ph_7$  и другие производные, являющиеся продуктами фенилирования полифторфуллерена.<sup>112</sup>

При изучении взаимодействия полифторфуллерена  $C_{60}F_{18}$  с широким кругом ароматических соединений в условиях катализа  $FeCl_3$  было найдено, что образуются моно-, бис- и трис(арил)производные 4–6 (рис. 10).<sup>112, 113</sup> Результаты этих экспериментов представлены в табл. 3.

Степень замещения атомов F зависит от природы ароматического реагента. Так, в реакциях  $C_{60}F_{18}$  с объемными аренами — нафталином, бифениленом, пиреном и флуорантеном — основными продуктами являются монозамещенные соединения 4. Напротив, бис- (5) и(или) трисзамещенные (6) продукты доминируют в реакциях  $C_{60}F_{18}$  с аренами меньших размеров: бензолом, хлор- и 1,2-дихлорбензолами, толуолом, бифенилом, флуореном и др. Некоторые ароматические соединения не дают продуктов арилирования вследствие стерических препятствий (например, мезитилена), протекания

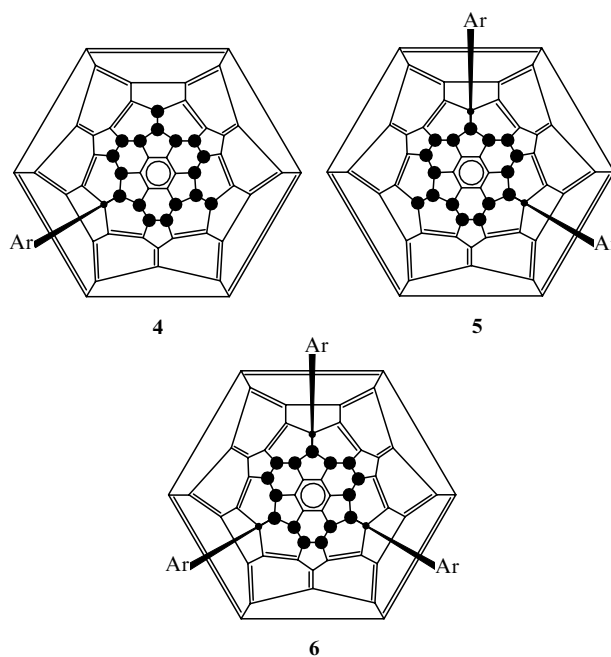


Рис. 10. Диаграммы Шлегеля продуктов электрофильного моно- (4), бис- (5) и трисзамещения (6)  $C_{60}F_{18}$  различными аренами (см. табл. 3).

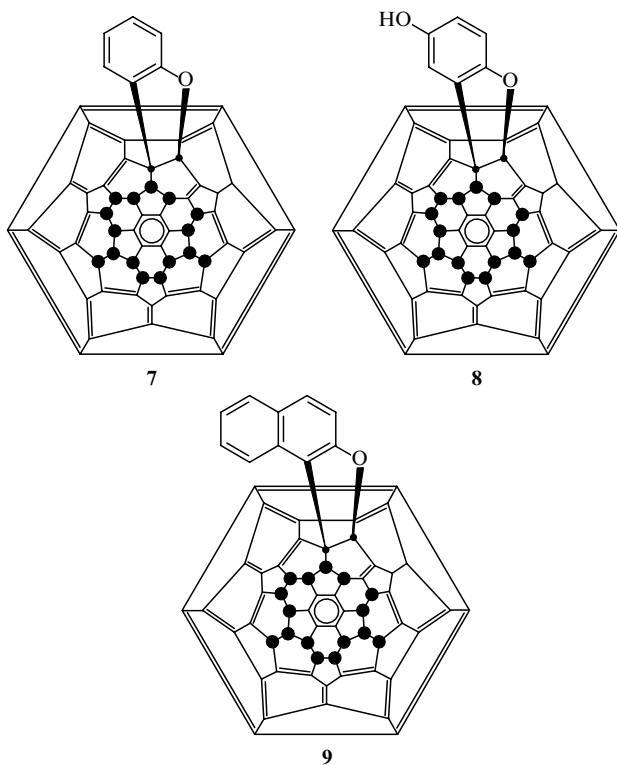
**Таблица 3.** Результаты реакций замещения атома фтора в  $C_{60}F_{18}$  под действием различных аренов.

Арен	Продукт		
	4	5	6
Бензол	—	—	+
Хлорбензол	—	—	+
1,2-Дихлорбензол	—	—	+
Толуол <sup>a</sup>	+	+	+
Анизол	+	+	+
Дифениловый эфир	+	+	+
Бифенилен	+	+	+
Нафталин	+	+	+
Бифенил	+	—	+
Флуорен <sup>b</sup>	+	—	+
Пирен	+	—	—
Флуорантен	+	+	—
Мезитилен	—	—	—
Перилен <sup>b</sup>	—	—	—
Коронен	—	—	—
Тиофен <sup>c</sup>	—	—	—
Азулен <sup>b</sup>	—	—	—
Трифторметилбензол <sup>c</sup>	—	—	—

<sup>a</sup> В основном образуется *para*-изомер, хотя выделены фракции, содержащие продукты *орто*- и *мета*-замещения; <sup>b</sup> идут побочные процессы хлорирования и(или) самоконденсации арена; <sup>c</sup> реакция не идет.

побочных реакций самоконденсации<sup>113</sup> или низкой реакционной способности субстрата (например, трифторметилбензол). Серьезные стерические препятствия или побочные процессы хлорирования и самоконденсации аренов в присутствии  $FeCl_3$  не позволили получить продукты замещения  $C_{60}F_{18}$  тиофеном, периленом и азуленом.

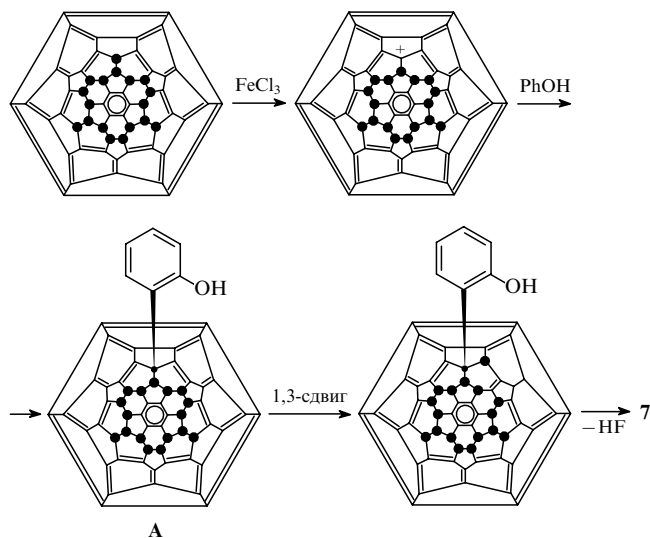
Реакции  $C_{60}F_{18}$  с гидроксилсодержащими ароматическими соединениями (фенолом, гидрохиноном, 2-нафтолом)



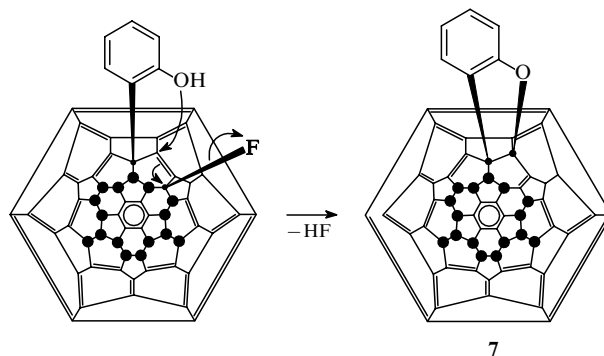
**Рис. 11.** Диаграммы Шлегеля соединений 7–9 — продуктов реакции  $C_{60}F_{18}$  с фенолом, гидрохиноном и 2-нафтолом соответственно.

не останавливаются на стадии электрофильного дефторирования, а после элиминирования  $HF$  приводят к бензофурановым производным фуллера 7, 8 и 9 соответственно (рис. 11).<sup>113, 125</sup> Авторы описывают отщепление  $HF$  как результат прямой атаки группы  $OH$  по атому  $F$ , ставшему соседним с 2-гидроксифенильным заместителем после 1,3-сдвига (схема 1). Возможность 1,3-миграции атома фтора доказана<sup>63</sup> на примере превращений изомеров  $C_{60}F_{36}$ .

**Схема 1**

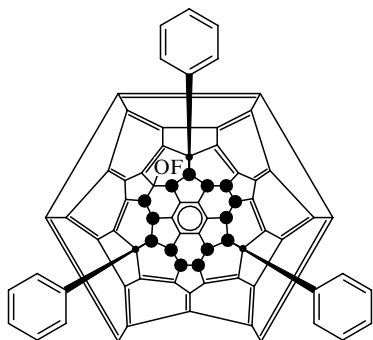


Альтернативный механизм стадии дегидрофторирования интермедиата А заключается в атаке группы  $OH$  на соседнюю двойную связь, сопровождающейся миграцией пары электронов и отщеплением атома фтора ( $S_N2'$ -реакция). С учетом проведенного в разделе III.2.а обсуждения второй вариант представляется нам более вероятным.



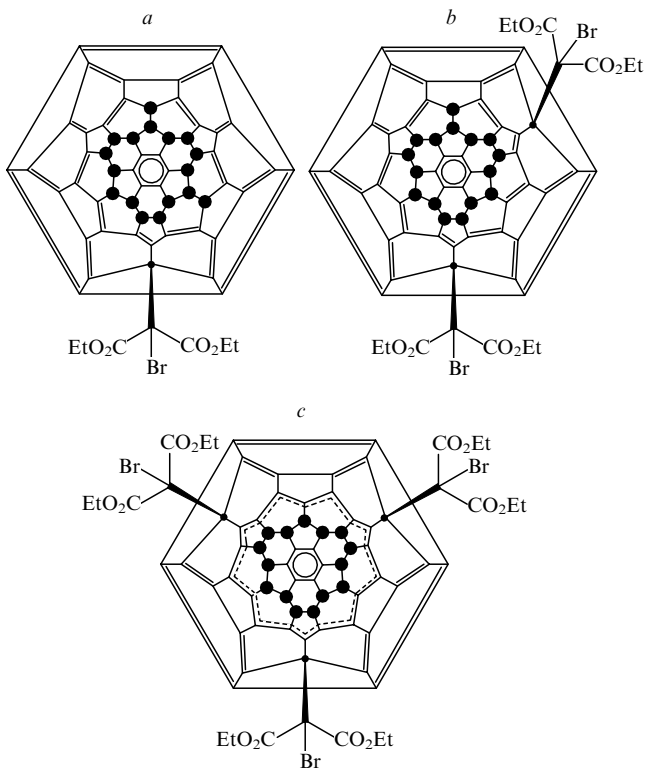
Побочным продуктом реакции  $C_{60}F_{18}$  с 2-нафтолом является нафто[2,1-*b*]фурано[*d*-1,2][60]фуллерен, получающийся в результате полного дефторирования полифторфуллера.<sup>125</sup> Образование данного соединения можно рассматривать как доказательство конкурентного протекания процесса одноэлектронного переноса от нафтола к полифторфуллерену. Такой процесс не наблюдается при взаимодействии  $C_{60}F_{18}$  с водой, поскольку молекулы воды являются «жесткими кислотами», неполяризуемыми нуклеофилами и вступают в реакцию переноса электрона лишь в редких случаях. Напротив, легко окисляемый 2-нафтол гораздо более склонен отдавать электрон подходящему акцептору.

При проведении реакции  $C_{60}F_{18}$  с бензолом в присутствии  $SbCl_5$  обнаружено, что наряду с ожидаемым продуктом  $C_{60}F_{15}Ph_3$  (3) образуется еще два кислородсодержащих производных.<sup>114</sup> Одно из них представляет собой фтороксифуллерен  $C_{60}F_{14}OFPh_3$  (10) (рис. 12), второе — смесь оксагомопроизводных (внутримолекулярных эфиров)  $C_{60}F_{14}O_2Ph_3$ .

Рис. 12. Диаграмма Шлегеля  $C_{60}F_{14}OFPh_3$  (10).

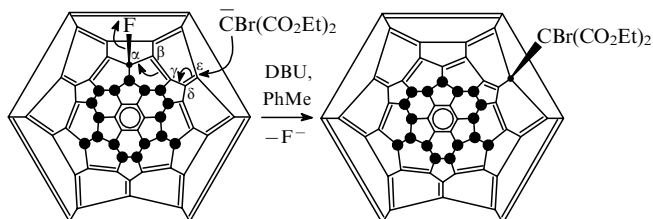
**Аномальная реакция Бингеля.** Поскольку  $C_{60}F_{18}$  может служить предшественником для формирования донорно-акцепторных диад с улучшенными электроакцепторными свойствами, были предприняты попытки ввести его в реакции, обычно применяемые для получения аналогичных структур из самого  $C_{60}$ . Наиболее часто для этой цели используется реакция Бингеля. Она заключается в нуклеофильном присоединении стабилизированного  $\alpha$ -галогенкарбаниона к фуллереновой сфере с последующим внутримолекулярным замещением атома галогена, которое приводит к образованию метанофуллеренов.<sup>126, 127</sup>

Однако оказалось, что диэтилброммалонат в присутствии 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU) реагирует с  $C_{60}F_{18}$  не по схеме [2 + 1]-циклоприсоединения.<sup>12</sup> Установлено, что в ходе реакции образуются продукты моно-, ди- и трисамещения атомов фтора на диэтилброммалонатные группы — соединения  $C_{60}F_{18-n}[CBr(CO_2Et)_2]_n$  ( $n = 1-3$ ) (рис. 13), причем степень замещения можно контролировать скоростью добавления основания.<sup>12, 128</sup> Появление в фулле-

Рис. 13. Диаграммы Шлегеля  $C_{60}F_{17}[CBr(CO_2Et)_2]$  (a),  $C_{60}F_{16}[CBr(CO_2Et)_2]_2$  (b) и  $C_{60}F_{15}[CBr(CO_2Et)_2]_3$  (11) (c).

рене уходящей группы (даже такой «плохой», как фторид-ион) после присоединения диэтилброммалонатного карбаниона к каркасу полифторфуллерена способствует тому, что реакция идет уже не по пути циклопропанирования. В этом случае реализуется маршрут, аналогичный  $S_N2'$ -процессу, рассмотренному ранее при обсуждении образования эпоксидов при действии влаги на полифторфуллерены (см. раздел III.2.a).<sup>109, 110</sup> Отличие состоит лишь в том, что фторид-ион отщепляется в результате нуклеофильной атаки не на  $\gamma$ -, а на более удаленный  $\epsilon$ -атом углерода (чтобы отметить этот факт, в ряде работ авторы использовали обозначение  $S_N2''$ -механизм, схема 2).<sup>12, 14, 129</sup>

Схема 2



Вероятно, атака объемных нуклеофилов типа  $-CBr(CO_2Et)_2$  по  $\gamma$ -атому углерода (механизм  $S_N2'$ ) затруднена из-за стерических препятствий со стороны расположенных по соседству атомов фтора. Напротив, атака по  $\epsilon$ -атому углерода (механизм  $S_N2''$ ), удаленному от атомов фтора, протекает без заметного пространственного отталкивания. В результате нуклеофильному замещению в молекуле  $C_{60}F_{18}$  подвергаются от одного до трех атомов фтора, которые наиболее стерически доступны, имеют по соседству двойную связь и связаны с атомами углерода, несущими наибольший положительный заряд. Квантово-химический расчет полуэмпирическими методами AM1 и PM3 показывает,<sup>128</sup> что среди атомов углерода, составляющих каркас  $C_{60}F_{18}$ , наибольший положительный заряд несут как раз те атомы углерода, которые теряют атомы фтора. В то же время среди атомов фтора в молекуле  $C_{60}F_{18}$  наибольший отрицательный заряд сосредоточен на уходящих атомах.<sup>128</sup> Таким образом, реакция идет по пути последовательного замещения трех атомов фтора и завершается образованием продукта трисамещения, который не склонен реагировать далее.

Отдельного внимания заслуживает строение  $C_{3v}$ -симметричного трисамещенного производного  $C_{60}F_{15}$ .  $[CBr(CO_2Et)_2]_3$  (11), установленное методом PCA.<sup>12</sup> Отличительной чертой данного соединения является наличие экваториального [18]аннуленового пояса (см. рис. 13,c). Поскольку все составляющие его двойные связи находятся в *транс*-конфигурации, согласно предложенному в ранней теоретической работе<sup>130</sup> термину, данный фрагмент называется [18]траннуленом. Анализ длин связей C—C, образующих [18]траннуленовый фрагмент в  $C_{60}F_{15}[CBr(CO_2Et)_2]_3$ , показывает, что они в значительной мере выравнены (максимальная разница между ними составляет 0.018 Å) и изменяются от 1.392 до 1.410 Å. В то же время в исходном  $C_{60}F_{18}$  длины этих связей варьируются в гораздо большей степени (от 1.368 до 1.528 Å, т.е. разница достигает 0.160 Å).<sup>39</sup>

Заметим, что делокализация  $\pi$ -электронов в [18]траннуленовом фрагменте, приводящая к выравниванию длин связей, может быть интерпретирована в терминах образования единой ароматической  $\pi$ -системы. Однако общеизвестные ароматические системы представляют собой аннулены, в которых связи C=C имеют либо *цис*- (например, бензол), либо *цис,транс*-конфигурации (например, [18]аннулен). Предпочтительная реализация таких конформаций объясняется тем, что в этом случае  $\pi$ -орбитали, участвующие в ароматическом сопряжении, располагаются перпендику-

лярно плоскости аннуленового кольца, что дает наибольший выигрыш энергии. Тем не менее ранее была теоретически предсказана<sup>131,132</sup> возможность существования ароматических систем, в которых дополнительная стабилизация происходит в результате перекрывания  $\pi$ -орбиталей, лежащих в плоскости  $[n]$ аннулена. В частности, теоретически показано,<sup>130</sup> что ароматическая стабилизация может достигаться в результате фиксирования *транс*-конфигурации  $[n]$ аннуленового цикла (т.е. образования  $[n]$ траннулена) при включении его в молекулярный каркас. При этом рассчитанные геометрия, энергии и магнитные свойства показывают, что  $[n]$ траннулены подчиняются правилу ароматичности Хюккеля:  $(4n+2)$ -электронные системы ароматичны, а  $4n$ -электронные — антиароматичны. Таким образом, благодаря жесткому фуллереновому каркасу и расположению аддендов в молекуле  $C_{60}F_{15}[CBr(CO_2Et)_2]_3$  происходит фиксация *транс*-конфигурации  $[18]$ аннулена, удовлетворяющего правилу ароматичности Хюккеля, что ведет к возникновению ароматического сопряжения. Ароматичность  $[18]$ траннуленового фрагмента в молекуле  $C_{60}F_{15}[CBr(CO_2Et)_2]_3$  приводит к малому альтернированию длин связей, образуя этот цикл;<sup>12,23</sup> к возникновению диамагнитного кольцевого тока, индуцируемого внешним магнитным полем,<sup>133</sup> а также к повышению химической стабильности молекулы  $C_{60}F_{15}[CBr(CO_2Et)_2]_3$  по сравнению с исходным полифторфуллереном  $C_{60}F_{18}$  (см.<sup>23,110</sup>). Аналогичные  $[18]$ траннуленовые структурные фрагменты были обнаружены в синтезированных позднее производных фуллерена —  $D_{3d}C_{60}Cl_{30}$ ,<sup>99</sup>  $S_6-C_{60}[CMe(CO_2Et)_2]_6$  и  $S_6-C_{60}[CMe(CO_2Bu^t)_2]_6$ .<sup>134</sup> В то же время в продуктах моно- и дизамещения  $C_{60}F_{18-n}[CBr(CO_2Et)_2]_n$  ( $n = 1, 2$ ), в отличие от трисзамещенного соединения **11**,  $[18]$ траннуленовый пояс не формируется, что вызвано присутствием атомов  $C(sp^3)$ , разрывающих экваториальную систему  $\pi$ -сопряжения (см. рис. 13, *a, b*).

Возвращаясь к обсуждению механизма реакции Бингеля, можно отметить, что образование  $[18]$ траннуленового фрагмента является одним из факторов, предопределяющих региохимию нуклеофильного замещения в  $C_{60}F_{18}$ . Действительно, нуклеофильное замещение одного из трех наиболее активированных атомов фтора может протекать в результате атаки нуклеофильной частицы как по  $\varepsilon$ -, так и по  $\gamma$ -атомам углерода (см. схему 2). Однако лишь в случае присоединения нуклеофила по  $\varepsilon$ -атому углерода возможно формирование ароматического  $[18]$ траннуленового фрагмента, вносящего дополнительный вклад в термодинамическую и кинетическую стабилизацию фуллерена. После образования  $C_{60}F_{15}[CBr(CO_2Et)_2]_3$  оставшиеся в молекуле атомы фтора становятся изолированными от двойных связей ароматическими  $\pi$ -системами бензолподобного и  $[18]$ траннуленового циклов, и их дальнейшее нуклеофильное замещение затрудняется.

Реакцией нуклеофильного замещения трех атомов фтора в изомерах  $C_{1-}$  и  $C_3-C_{60}F_{18}O$  анионом  $^-CBr(CO_2Et)_2$  удалось получить и охарактеризовать соответствующие  $[18]$ траннулены —  $C_{1-}$  и  $C_3-C_{60}F_{15}O[CBr(CO_2Et)_2]_3$ .<sup>129</sup> Эти результаты показывают, что наличие в молекуле атома кислорода не препятствует образованию траннуленов ни за счет стерических, ни за счет электронных факторов.

С целью определения влияния природы заместителей и размера карбаниона  $^-CX(CO_2R)_2$  на возможность получения траннуленов изучены реакции  $C_{60}F_{18}$  с большим рядом малонатов  $HCX(CO_2R)_2$ , в котором варьировали как эфирные ( $R = Me, Et, PhCH_2$  и  $3,5-(MeO)_2C_6H_3CH_2$ ), так и акцепторные группы ( $X = F, Cl, Br, CN, CO_2Et, NO_2, P(O)(OMe)_2, SO_2CH_2Ph, C(O)CH_2CH_2Ph$ ).<sup>14,23,129</sup>

Найдено, что почти все изученные малонаты (за исключением кетомалоната  $HC(C(O)CH_2CH_2Ph)(CO_2Et)_2$ ) вступают в реакции нуклеофильного замещения с  $C_{60}F_{18}$ . Инертность кетомалоната в этих условиях авторы связы-

вают с кето-енольной таутомерией реагента.<sup>14</sup> Анионы, полученные из фтор- и цианомалонатов, не образуют траннуленов, а с низким выходом дают продукты моно- или дизамещения:  $C_{60}F_{17}[CF(CO_2Et)_2]$ ,  $C_{60}F_{17}[C(CN)(CO_2Et)_2]$  и  $C_{60}F_{16}[C(CN)(CO_2Et)_2]_2$ . На основании отличий спектров ЯМР  $^{19}F$  производных фуллерена  $C_{60}F_{17}[C(CN)(CO_2Et)_2]$  и  $C_{60}F_{17}[CBr(CO_2Et)_2]$  авторы делают вывод,<sup>128</sup> что в случае цианомалоната реакция идет по  $\gamma$ -положению, т.е. реализуется  $S_N2'$ -механизм.<sup>14</sup> Заметим, однако, что определение строения  $C_{60}F_{17}[C(CN)(CO_2Et)_2]$  только на основании данных спектроскопии ЯМР  $^{19}F$  является недостаточно надежным.

Реакции  $C_{60}F_{18}$  с  $HC(SO_2CH_2Ph)(CO_2Et)_2$  и  $HC[PO(OMe)_2](CO_2Et)_2$  приводят к траннуленосодержащим продуктам с небольшими выходами.<sup>14</sup> В случае фосфорсодержащего малоната происходит дефосфонилирование с образованием  $C_{60}F_{15}[CH(CO_2Et)_2]_3$ , что подтверждается отсутствием сигналов в спектре ЯМР  $^{31}P$  и резонансов метоксигрупп в спектрах ЯМР  $^1H$  выделенного продукта. Поскольку известно, что фторид калия приводит к дефосфонилированию третичных фосфонатов,<sup>135</sup> дефосфонилирование траннуленового пояса, вероятно, инициируется образующимся в ходе реакции фторид-анионом.<sup>14</sup>

Хорошие выходы соответствующих траннуленов ( $\sim 30\%$ ) достигнуты в реакциях  $C_{60}F_{18}$  с  $HCBrc(CO_2R)_2$ , где  $R = CH_2Ph$ ,<sup>129</sup>  $CH_2C_6H_3(OMe)_2-3,5,23$  или с  $HCX(CO_2Et)_2$ , где  $X = Cl$ ,<sup>129</sup>  $Br$ ,<sup>12,128</sup>  $CO_2Et$  и  $NO_2$ .<sup>14</sup> Следует отметить, что увеличение объема эфирной группы приводит к снижению степени замещения в  $C_{60}F_{18}$ . Это преодолевается повышением содержания малоната в реакционной смеси или включением в малонат мостика, удаляющего объемный радикал от карбанионного центра.<sup>23</sup>

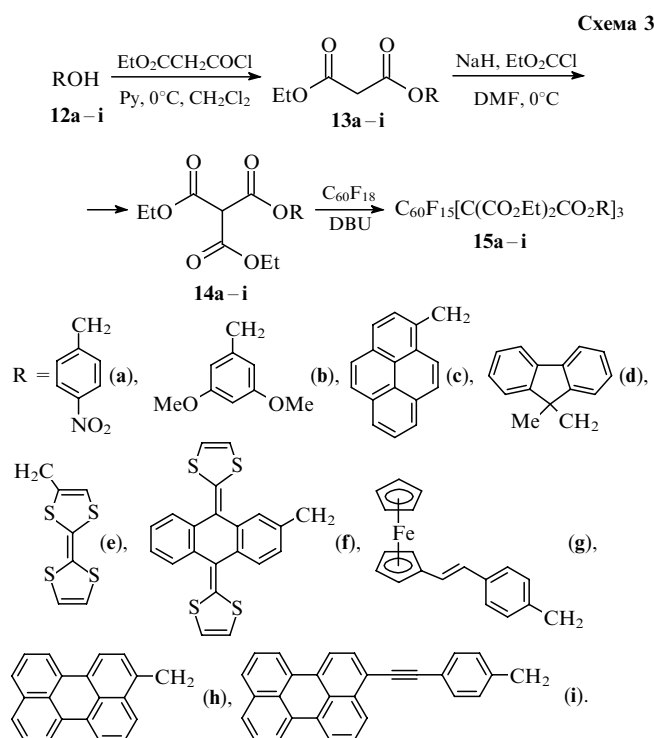
Ряд траннуленов был получен при взаимодействии  $C_{60}F_{18}$  с эфирами метантрикарбонных кислот, содержащими различные фотоактивные функции.<sup>22,23</sup> Метантрикарбоксилаты — привлекательная альтернатива использованию галоген- и нитромалонатов эфиров. Их достоинства — низкая величина  $pK_a$ , высокая нуклеофильность анионов, отсутствие кето-енольной таутомерии, достаточный стерический объем и стабильность. Именно этим требованиям должны удовлетворять  $SH$ -кислоты для эффективного образования траннуленов из  $C_{60}F_{18}$ .

Исходные эфиры метантрикарбонных кислот легко получить из соответствующих спиртов (схема 3), в качестве которых были использованы коммерчески доступные спирты **12a–i**, содержащие фотоактивные фрагменты. Обработкой этих спиртов этилмалонилхлоридом получали соответствующие малоновые эфиры **13a–i**, которые депротонировали и конденсировали с этилхлорформиатом с образованием метантрикарбоксилатов **14a–i**. Траннулены **15a–i** синтезировали из метантрикарбоксилатов **14a–i** и  $C_{60}F_{18}$ .

Полученные результаты показывают, что количество метантрикарбоксилата **14**, требуемое для получения траннулена, тем больше, чем больше объем заместителя, экранирующего нуклеофильный карбанионный центр. При использовании периленового эфира **14h** получить траннулен **15h** не удалось, несмотря на широкое варьирование условий проведения эксперимента; основным продуктом являлся бисаддукт **16**, что обусловлено размером периленового фрагмента (схема 4).

Стерический барьер был преодолен удалением объемного фрагмента от реакционного центра в результате введения фенилацетиленового мостика между периленовым ядром и метантрикарбоксилатной функцией. Так, реакция эфира **14i** с  $C_{60}F_{18}$  в присутствии основания дает траннулен **15i** с выходом 31%.

Все соединения **15** имеют изумрудно-зеленую окраску, характерную для фуллереновых траннуленов,<sup>12,23,129,134</sup> что связано с интенсивным поглощением  $[18]$ траннуленового фрагмента в области 610–670 нм. Кроме того, наличие



Соединение	Соотношение 14 : C <sub>60</sub> F <sub>18</sub> : DBU	Выход 15, %
a	1.0 : 1.0 : 1.0	41
b	1.6 : 1.0 : 1.3	34
c	1.6 : 1.0 : 1.3	28
d	1.6 : 1.0 : 1.3	33
e	1.5 : 1.0 : 1.0	28
f	1.8 : 1.0 : 1.7	26
g	1.6 : 1.0 : 1.3	28
h	2.0 : 1.0 : 1.7	Следы
i	1.6 : 1.0 : 1.3	31

данного фрагмента приводит к усилению электроакцепторных свойств молекулы, что проявляется в заметном увеличении значения первого потенциала одноэлектронного обратимого восстановления (от  $-0.005$  до  $-0.10$  В, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, н.к.э.)<sup>14, 22, 111</sup> по сравнению с таковым для C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> ( $-0.33$  В, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, н.к.э.).<sup>108</sup> Таким образом, фуллереновые траннелены обладают улучшенными хромоформными свойствами, стабилизируют отрицательный заряд более эффективно, чем традиционные фуллереновые производные, получаемые по реакции Бингеля, и при этом в силу жесткости фуллеренового каркаса сохраняют низкую энергию реорганизации при переходе в состояние с разделенными зарядами. Поэтому в ряде работ предполагается,<sup>14, 22, 23, 136</sup> что траннеленовые производные C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> являются перспективными молекулярными

«строительными блоками» для дизайна компонентов оптоэлектронных приборов, молекулярных переключателей и сенсоров. В частности, исследования электронного переноса в тетраифульвален-траннеленовой диаде продемонстрировали способность этих молекул накапливать энергию фотовозбуждения в долгоживущем (870 нс) состоянии с разделенным зарядом.<sup>22</sup> Однако необходимо иметь в виду, что использование фуллереновых траннеленов в качестве электроакцепторных «строительных блоков» в ряде случаев осложнено значительным активационным барьером при переходе в состояние с разделенными зарядами.<sup>111</sup>

В заключение этого раздела следует отметить, что наряду с аномальным течением реакции Бингеля (получение траннеленов) возможно образование классических продуктов циклопропанирования. Так, в результате реакции C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> с генерируемым *in situ* (из диэтилмалоната и CBr<sub>4</sub>) диэтилброммалонатом в присутствии DBU с низким выходом образуется обычный продукт циклопропанирования C<sub>1</sub>-C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>C(CO<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>.<sup>128</sup> Авторы предполагают, что классическая реакция Бингеля протекает в результате атаки карбаниона по не замещенной атомами фтора фуллереновой полусфере. Кроме того, обнаружен аддукт C<sub>60</sub>F<sub>16</sub>C(CO<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>, получающийся в результате потери двух атомов фтора при циклопропанировании. Образование данного соединения объясняется протеканием процесса дефторирования C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> под действием основания.

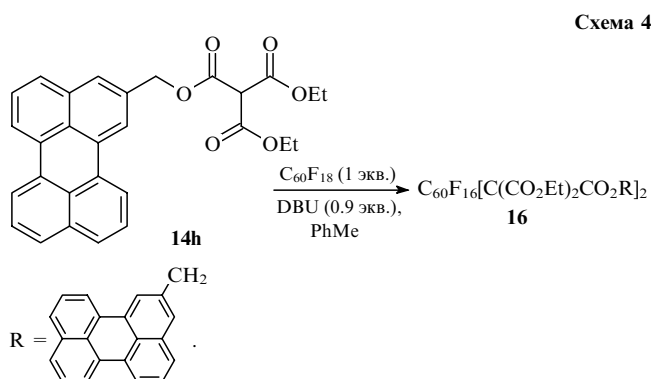
### 3. Реакции циклоприсоединения к низшим полифтор[60]фуллеренам

Разработка эффективных методов синтеза и выделение в индивидуальном виде низших полифторфуллеренов позволили изучить ряд реакций циклоприсоединения, широко применяемых для функционализации C<sub>60</sub>.<sup>137</sup> С одной стороны, присутствие в молекулах полифторфуллеренов значительного числа присоединенных атомов фтора приводит к сильному увеличению сродства к электрону этих соединений по сравнению с C<sub>60</sub> и, следовательно, к усилению их электроакцепторных свойств. С другой стороны, наличие в молекулах низших полифторфуллеренов обширных фрагментов фуллеренового каркаса, свободных от атомов фтора, позволяет реакциям циклоприсоединения протекать без возникновения значительных стерических напряжений, что затруднительно в случае высших полифторфуллеренов. Таким образом, можно ожидать, что низшие полифторфуллерены будут вступать в реакции циклоприсоединения аналогично C<sub>60</sub>. При этом из-за меньшей симметрии полифторфуллеренов возможно образование большего числа изомерных продуктов. Кроме того, в реакциях с электронодонорными реагентами могут параллельно протекать процессы полного или частичного дефторирования субстратов.

#### а. [2 + 3]-Циклоприсоединение (реакция Прато)

Один из наиболее распространенных методов функционализации фуллереновой сферы — реакция Прато (аннелирование пирролидинового цикла при взаимодействии фуллерена с азометинидами, образующимися из эфиров α-аминокислот и карбонильных соединений).<sup>138</sup>

Взаимодействие C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> с *N*-метиламиноуксусной кислотой (саркозином) и формальдегидом или бензальдегидом позволило выделить соответствующие фуллеропирролидины, которые были частично охарактеризованы методами ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>19</sup>F.<sup>139</sup> Существенно, что в отличие от аномального протекания реакции Бингеля<sup>128</sup> реакция Прато в случае C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> идет традиционным путем, причем не зафиксировано продуктов замещения или отщепления атома фтора. В результате циклоприсоединения к молекуле C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> по свобод-



ной от атомов фтора фуллереновой полусфере образуются моно- и бисаддукты.

Для интерпретации строения полученных циклоаддуктов необходимо рассмотреть возможные способы циклоприсоединения азометинилида к двойной связи  $C=C$  с формированием пирролидинового фрагмента. Естественно исключить из рассмотрения двойные связи, входящие в бензолподобный цикл, и [5,6]-связи, поскольку циклоприсоединение к этим типам связей нивелирует стабилизацию в результате ароматического сопряжения и приводит к возрастанию напряжений в фуллереновом каркасе. Следовательно, образование моноаддукта может происходить по одной из четырех неэквивалентных связей —  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  (рис. 14).

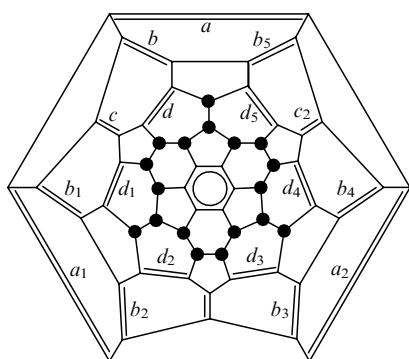


Рис. 14. Возможные положения циклоприсоединения к молекуле  $C_{60}F_{18}$ .

Два продукта аннелирования пирролидинового цикла к молекуле  $C_{60}F_{18}$  (по связям  $a$  и  $c$ ) должны обладать  $C_s$ -симметрией, а два других (присоединение по связям  $b$  и  $d$ ) будут асимметричными. Логично предположить, что стерические затруднения препятствуют протеканию реакции по связи  $d$ . Поэтому можно ожидать образования трех изомерных моноаддуктов, а при бисприсоединении — 5 симметричных и 8 асимметричных бисаддуктов.

Экспериментально были обнаружены два моноаддукта из трех возможных (рис. 15).<sup>139</sup> Основным продуктом является  $C_s$ -симметричный моноаддукт **17** — результат циклоприсоединения по связи  $a$ , наиболее удаленной от атомов фтора. Минорный продукт — асимметричный циклоаддукт **18**, образованный с участием связи  $b$ . В реакционной смеси не зафиксировано  $C_s$ -симметричного продукта циклоприсоединения по связи  $c$ . Вероятно, присоединение по этой связи, близко расположенной к уплотненной части  $C_{60}F_{18}$ , приводит к возрастанию стерического напряжения в фуллереновом каркасе.

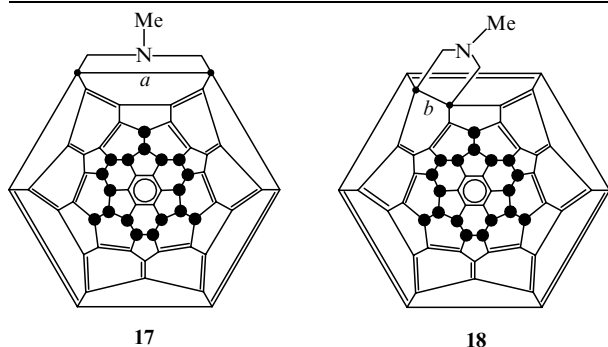


Рис. 15. Диаграммы Шлегеля моноаддуктов  $C_{60}F_{18}(C_3H_7N)$ .

Обнаружены также продукты полициклоприсоединения, причем было выделено три  $C_s$ -симметричных и четыре асимметричных бисаддукта. Как и в случае моноаддуктов, предпочтительное присоединение азометинилида идет по связи  $a$ , а продукты присоединения по связям  $c$  и  $d$  отсутствуют. Иначе говоря, все бисаддукты являются результатом различных комбинаций циклоприсоединения по связям  $a$  и  $b$ . Так, для одного из  $C_s$ -симметричных изомеров — соединения **19** — авторы работы<sup>139</sup> предполагают аннелирование пирролидинового фрагмента по двум связям типа  $a$ , как показано на рис. 16,а. Однако следует отметить, что в этом случае пирролидиновые циклы оказываются связанными с одним шестичленным циклом, что приводит к дестабилизации данного изомера в результате их отталкивания. Поэтому возможно, что на самом деле  $C_s$ -симметричный бисаддукт **19** является результатом циклоприсоединения по связям  $b_1$ ,  $b_4$  или  $b$ ,  $b_1$  (см. рис. 16,б). К сожалению, данные ЯМР  $^{13}C$  в работе<sup>139</sup> не приводятся.

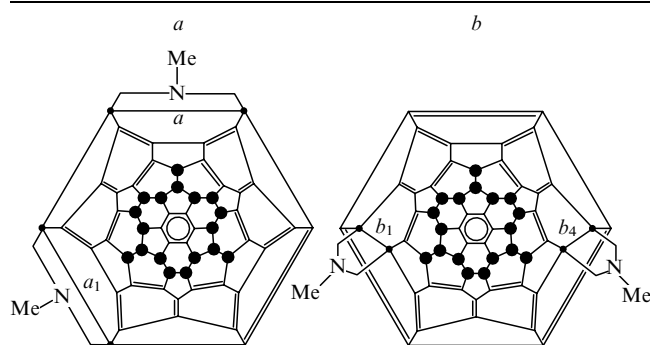


Рис. 16. Диаграммы Шлегеля двух возможных  $C_s$ -бисаддуктов  $C_{60}F_{18}(C_3H_7N)_2$  (**19**) (см. обсуждение в тексте).

Аналогично протекает реакция Прато при взаимодействии  $C_{60}F_{18}$  с саркозином и бензальдегидом. При этом образуется сложная смесь изомерных аддуктов.<sup>139</sup> Было идентифицировано 6 основных и 4 минорных соединений, которые выделили в недостаточных количествах для определения их строения.

Моноаддукт **17**, полученный в реакции  $C_{60}F_{18}$  с саркозином и формальдегидом, был неожиданно обнаружен и при использовании других альдегидов.<sup>139</sup> Это можно объяснить либо наличием примеси формальдегида в саркозине, либо образованием формальдегида *in situ* в результате окисления саркозина, катализируемого фторфуллереном. В пользу последнего свидетельствует тот факт, что основной продукт (моноаддукт) реакции  $C_{60}F_{18}$  с саркозином и бензальдегидом образуется при кипячении толуольного раствора  $C_{60}F_{18}$  с саркозином в отсутствие бензальдегида в реакционной смеси! Такой результат обусловлен наличием в толуоле следов бензальдегида (0.05%, по данным ВЭЖХ), количество которого увеличивается за счет окисления толуола в условиях реакции.

Таким образом, для низших полифторфуллеренов реакция Прато проходит без дефторирования субстратов и приводит к образованию сложных изомерных смесей моно- и бисаддуктов. Циклоприсоединение протекает преимущественно по той части фуллереновой сферы, которая свободна от присоединенных атомов фтора и наиболее пространственно доступна.

## б. Реакции [2 + 4]-циклоприсоединения

Для электронодефицитного фуллерена и его производных характерны реакции Дильса–Альдера.<sup>140–142</sup> Не являются



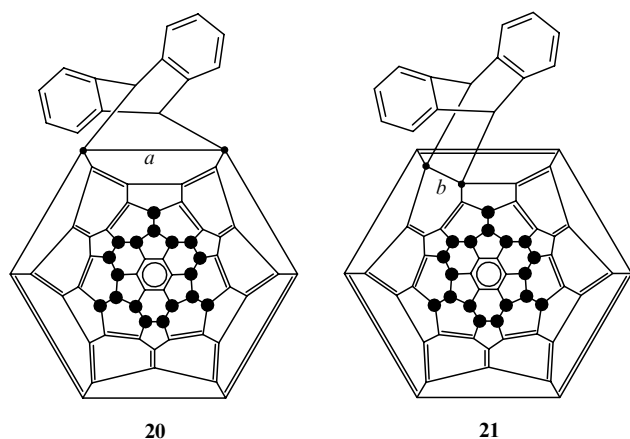


Рис. 17. Диаграммы Шлегеля моноциклоаддуктов, образующихся в реакции Дильса – Альдера между  $C_{60}F_{18}$  и антраценом.

исключением и полифторфуллерены.<sup>13,70</sup> Так, при кипячении толуольного раствора  $C_{60}F_{18}$  с антраценом в атмосфере аргона были выделены и частично охарактеризованы моноциклоаддукты **20** и **21** (соотношение 3 : 2, общий выход 40%, рис. 17).<sup>13</sup> Среди побочных продуктов синтеза был обнаружен антрахинон, образование которого зафиксировали также при взаимодействии антрацена с  $C_{60}$  и  $C_{60}Cl_6$ . Вероятно, в этих реакциях фуллерен или его галогенпроизводные либо сами выступают в качестве окислителя, либо катализируют процесс окисления антрацена.

В масс-спектрах электронной ионизации (ЭИ) соединений **20**, **21** отсутствует пик молекулярного иона, но наблюдаются ионы, соответствующие  $C_{60}F_{18}$  и антрацену, что свидетельствует о протекании ретро-реакции при термодесорбции. Этот процесс характерен и для циклоаддуктов негалогенированного  $C_{60}$ .<sup>142</sup>

Строение моноциклоаддуктов **20** и **21** было предложено на основании анализа данных ЯМР  $^1H$  и  $^{19}F$ . В этом случае, как и в реакции Прато, не наблюдается продуктов дефторирования, а основной  $C_s$ -симметричный (**20**) и минорный асимметричный (**21**) изомеры образуются в результате циклоприсоединения по связям *a* и *b* соответственно (см. рис. 17). Квантово-химические расчеты (полуэмпирическим методом AM1) тепловых эффектов реакций Дильса – Альдера между  $C_{60}F_{18}$  и антраценом, бутадиемом или бензолом подтверждают предпочтительность циклоприсоединения по связи *a* и большую стабильность именно этого аддукта.<sup>143</sup> Циклоаддукты **20** и **21** при хранении частично распадаются. Так, через две недели выдерживания при комнатной температуре степень распада основного соединения **20** составляет 5.5%. Минорный продукт **21** существенно менее стабилен, практически сразу после его выделения из реакционной смеси с помощью спектроскопии ЯМР  $^1H$  зафиксировано значительное количество антрацена. Более того, обнаружена спонтанная изомеризация минорного продукта **21**. В результате образуются соединения **20** и новый циклоаддукт, который, согласно данным ЯМР  $^{19}F$ , также имеет симметрию  $C_s$ , хотя и отличается от основного продукта **20**. Возможно, он получается в результате ретро-реакции Дильса – Альдера с последующим циклоприсоединением по связи *c*.

Другим перспективным субстратом для реакций циклоприсоединения является  $C_{60}F_{20}$ . Вследствие высокой  $D_{5d}$ -симметрии молекулы  $C_{60}F_{20}$  моноаддукт может образоваться в результате циклоприсоединения к одной из двух неэквивалентных [6,6]-связей (см. рис. 1,г). Поскольку подход

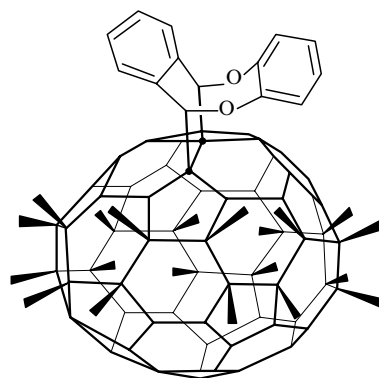


Рис. 18. Строение циклоаддукта **22** (для наглядности связи C–F обозначены стереосвязями).

реагента к одной из них стерически затруднен, должен получаться единственный циклоаддукт.

В работе<sup>70</sup> показано, что реакция [2 + 4]-циклоприсоединения антрацена к полифторфуллерену  $C_{60}F_{20}$  протекает только при освещении и в присутствии растворенного кислорода. С выходом < 40% получен окисленный асимметричный циклоаддукт **22**, строение которого было предложено на основании спектров ЯМР  $^1H$  и  $^{19}F$  (рис. 18). В качестве примеси был зафиксирован «нормальный»  $C_s$ -симметричный циклоаддукт антрацена с  $C_{60}F_{20}$ .

#### 4. Другие реакции

##### а. Необычные реакции циклоприсоединения

Использование тетрагидрофульвалена (ТТФ) в качестве донора электронов занимает ведущее место среди исследований по фотоиндуцируемому электронному переносу с участием фуллерена. Попытки ввести  $C_{60}F_{18}$  в реакцию с тетрагидрофульваленом позволили обнаружить неизвестный ранее процесс циклоприсоединения.<sup>15</sup> Совместным упариванием раствора  $C_{60}F_{18}$  и тетрагидрофульвалена в толуоле получены продукты **23** и **24**. Основным продуктом является несимметричный аддукт [ $C_{60}F_{16}$  – тетрагидрофульвален] (**23**) (схема 5).

По-видимому, данная реакция на самом деле протекает как минимум в две стадии. Вначале происходит частичное дефторирование  $C_{60}F_{18}$  в результате окислительно-восстановительной реакции между  $C_{60}F_{18}$  и тетрагидрофульваленом. Действительно, ранее было описано<sup>144</sup> дегалогенирование  $C_{60}Cl_6$ ,  $C_{60}Br_6$  или  $C_{60}Br_8$  под действием тетрагидрофульвалена, хотя продукты этих реакций не были выделены и охарактеризованы. Образовавшийся в качестве интермедиата полифторфуллерен  $C_{60}F_{16}$  проявляет высокую реакционную способность по отношению к тетрагидрофульвалену, образуя продукт [2 + 2]-циклоприсоединения.

При стоянии продукт **23** перегруппировывается с образованием двух соединений с одинаковыми молекулярными массами. Нестабильный минорный аддукт детально исследован не был, а преобладающий аддукт **25**, образующийся при элиминировании из производного **23** фрагмента тиокетена, представляет собой новый тип производных фуллерена — тирано[2,3-*a*]циклобута[*c*-1,2]фуллерен.

Строение соединения **24** определено на основании данных ЯМР  $^1H$  и масс-спектрометрии ЭИ. В этом бисаддукте вторым аддендом является ненасыщенный дитиолактон **26**, образующийся при элиминировании  $CS_2$  из тетрагидрофульвалена (схема 6).

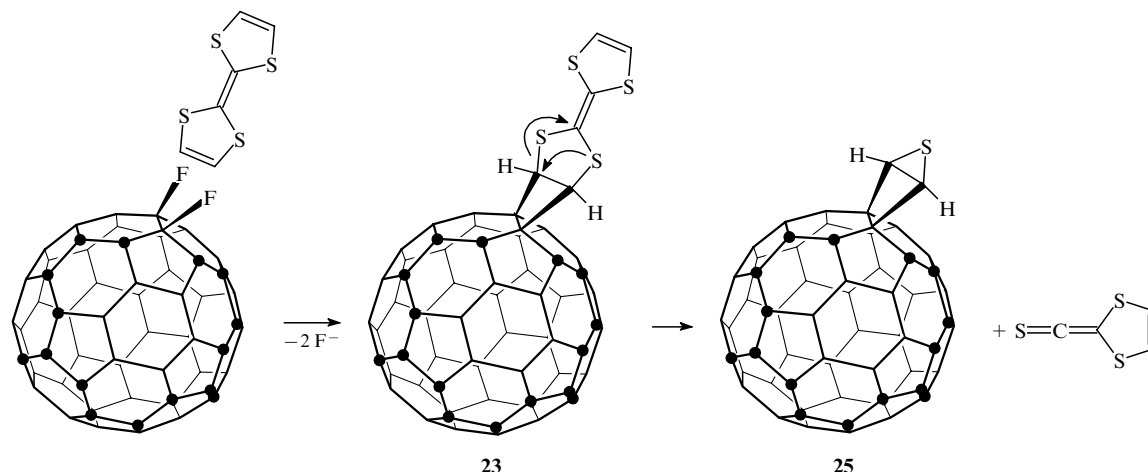
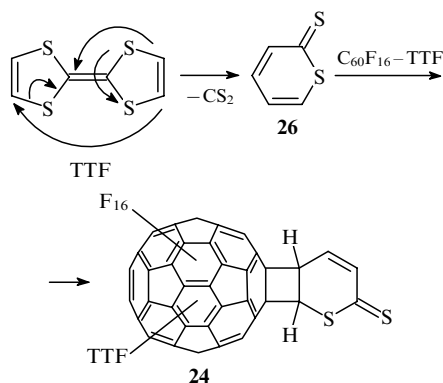
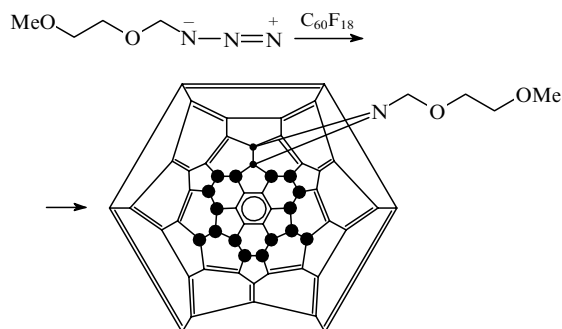


Схема 6



TTF — тетрагидрофульвален.

Аналогичное замещение двух атомов фтора наблюдается и в реакции  $C_{60}F_{18}$  с 2-метоксиэтоксиметилазидом.<sup>145</sup> Взаимодействие немодифицированного  $C_{60}$  с азидами (в частности, с 2-метоксиэтоксиметилазидом) обычно приводит к открытым фуллероидным аддуктам — азагомофуллеренам, образующимся в результате [2 + 3]-циклоприсоединения азида с последующей экструзией  $N_2$  (см., например,<sup>146</sup>). Как и во многих уже перечисленных примерах, использование в качестве субстрата полифторфуллеренов существенно меняет направление этого процесса, что обусловлено легкостью потери атомов фтора. В результате образуется азиридинополифторфуллерен  $C_{60}F_{16}N(CH_2OCH_2CH_2OMe)$ .



## б. Радикальные реакции

Фуллерены легко вступают в реакции радикального присоединения.<sup>25</sup> В частности, описаны примеры взаимодействия  $C_{60}$  с молекулярным фтором,<sup>1,11,43</sup> а также с

радикальными частицами, генерируемыми *in situ* при разложении пероксидов,<sup>147</sup> алкил- и перфторалкилиодидов,<sup>6,148</sup> трифторацетатов металлов<sup>149</sup> и т.п.

Полифторфуллерены также вступают в реакции радикального присоединения, но проявляют меньшую реакционную способность по сравнению с фуллереном. Выше уже отмечалось, что фторирование  $C_{60}$  молекулярным фтором идет по радикальному механизму. Очевидно, фторирование низших полифторфуллеренов фтором также представляет собой радикальный процесс. Примером такой реакции является превращение  $C_{60}F_{36}$  в  $C_{60}F_{48}$ .<sup>64</sup> Как уже обсуждалось в разд. П.1.а, дальнейшее фторирование, затрудненное по стерическим причинам, протекает в более жестких условиях и сопровождается разрушением фуллеренового каркаса.<sup>11,58</sup>

Другим интересным примером радикальной реакции является образование смешанных соединений  $C_{60}F_x(R^F)_y$  ( $R^F = CF_3, C_2F_5$ ), обнаруженных при взаимодействии  $C_{60}$  с фторидами металлов в высоких степенях окисления.<sup>45,82,150</sup> Методом ВЭЖХ из таких реакционных смесей были выделены изомеры 1,9- и 1,7- $C_{60}FCF_3$ ,  $C_1-C_{60}F_5CF_3$ ,<sup>150,151</sup>  $C_1-C_{60}F_7CF_3$ ,<sup>45,46,150</sup>  $C_s-C_{60}F_{17}C_2F_5$  и три изомера  $C_{60}F_{17}CF_3$  — один  $C_s$ -симметрии (65% от общего количества) и пара  $C_1$ -энантиомеров (35%).<sup>82,152</sup> На основании данных ЯМР  $^{19}F$  и квантово-химических расчетов предложены структуры этих соединений. Отметим, что первоначально ошибочно предполагалось,<sup>152</sup> что  $C_{60}F_{17}CF_3$  является диформметанофуллереновым производным  $C_{60}F_{18}CF_2$ , однако позже методом РСА было доказано,<sup>82</sup> что данное соединение является аналогом  $C_{60}F_{18}$ , с той лишь разницей, что один из стерически наиболее доступных атомов фтора замещен на группу  $CF_3$ .

В работах<sup>36,82,152</sup> авторы выдвинули гипотезу, что образование смешанных фтор- и перфторалкильных производных идет за счет внедрения дифторкарбена  $:CF_2$  в полифторфуллерен по связям  $C-F$ . Происхождение дифторкарбена связывают с термодеструкцией полифторфуллеренов. Данный процесс может протекать аналогично процессу внедрения метилена в молекулу  $C_{60}$  при гидрировании<sup>153</sup> с той лишь разницей, что метиленовая группа внедряется по двойной связи фуллерена, а диформметилена по связи  $C-F$ . Следует, однако, заметить, что более вероятным путем образования перфторалкилированных производных фуллеренов является присоединение к фуллерену или к продуктам его фторирования радикалов  $\cdot CF_3$  или  $\cdot C_2F_5$ , получающихся при термодеструкции полифторфуллеренов. Действительно, в работах<sup>8,58,154,155</sup> были зафиксированы такие радикалы при распаде полифторфуллеренов. Весьма убедительные доказательства образования смешанных производных в результате

реакции [60]фуллерена с  $\cdot\text{CF}_3$  приведены в работе<sup>67</sup>. Показано, что искусственное генерирование радикалов  $\cdot\text{CF}_3$  в момент фторирования фуллерена  $\text{K}_2\text{PtF}_6$  приводит к преимущественному образованию смешанных фтор- и  $\text{CF}_3$ -производных фуллерена составов  $\text{C}_{60}\text{F}_{18-n}(\text{CF}_3)_n$  и  $\text{C}_{60}\text{F}_{20-m}(\text{CF}_3)_m$  ( $n = 1-5$ ,  $m = 1-6$ ).

#### IV. Реакции полихлор[60]фуллеренов

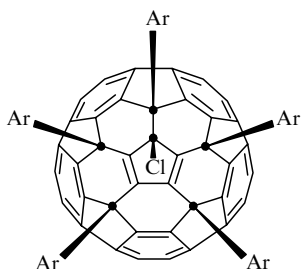
До недавнего времени единственным полихлорфуллереном, который был доступен в препаративных количествах и с достаточной степенью чистоты, был  $\text{C}_{60}\text{Cl}_6$ ,<sup>89</sup> поэтому реакции полихлорфуллеренов наиболее детально исследованы на примере именно этого соединения. Получение к настоящему времени и выделение в индивидуальном состоянии ряда высших хлоридов, например  $\text{C}_{60}\text{Cl}_{24}$ ,<sup>100</sup>  $\text{C}_{60}\text{Cl}_{28}$ <sup>74</sup> и двух изомеров  $\text{C}_{60}\text{Cl}_{30}$ ,<sup>99</sup> позволит в будущем детально изучить их реакционную способность и синтезировать новые производные фуллеренового ряда.

##### 1. Арилирование полихлорфуллеренов

Полихлорфуллерены легко вступают в реакцию Фриделя–Крафтса.<sup>2</sup> Например, методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  обнаружено, что при перемешивании бензольного раствора  $\text{C}_{60}\text{Cl}_n$  с каталитическими количествами  $\text{AlCl}_3$  в течение 2 ч при комнатной температуре образуются полифенилфуллерены (согласно данным масс-спектрометрии, присоединяется до 22 фенильных групп).



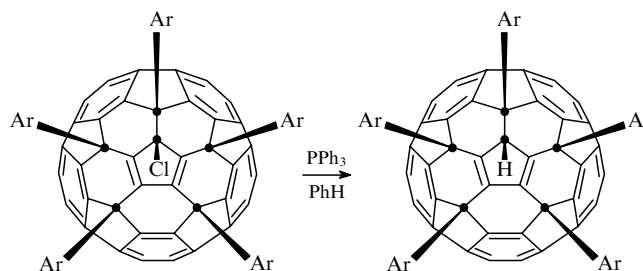
Серия работ<sup>156–158</sup> посвящена детальному исследованию реакции Фриделя–Крафтса фуллерена  $\text{C}_{60}\text{Cl}_6$  с различными ароматическими субстратами. Показано, что взаимодействие  $\text{C}_{60}\text{Cl}_6$  с аренами в присутствии  $\text{FeCl}_3$  дает соответствующие  $C_5$ -симметричные арилпроизводные  $\text{C}_{60}\text{Ar}_5\text{Cl}$  с выходами от 48% ( $\text{Ar}$  — тиенил) до 63% ( $\text{Ar} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$ ). Реакция с толуолом идет как по *para*-, так и по *ortho*-положениям. В случае анизола и фторбензола образуются исключительно продукты *para*-замещения, которые были выделены и полностью охарактеризованы.<sup>157</sup> Замещение атомов хлора арильными остатками по тем же положениям, которые занимали атомы хлора в  $\text{C}_{60}\text{Cl}_6$ , свидетельствует о том, что реакция протекает через катионный фуллереновый интермедиат.



$\text{Ar} = \text{XC}_6\text{H}_4$  ( $X = \text{H}, \text{Me}, \text{MeO}, \text{Bu}^t, \text{F}, \text{Me}_3\text{Si}$ ), тиенил.

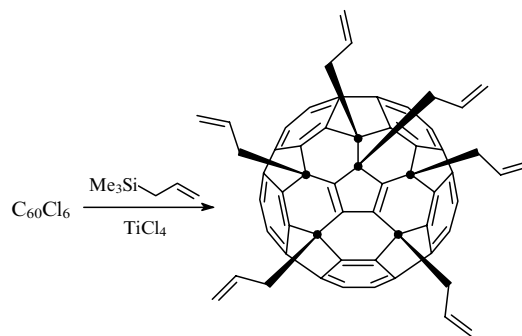
В более позднем детальном исследовании<sup>158</sup> взаимодействия  $\text{C}_{60}\text{Cl}_6$  с фторбензолом в присутствии  $\text{FeCl}_3$  помимо основного продукта ( $\text{C}_{60}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_5\text{Cl}$ ) в реакционной смеси обнаружены два  $C_5$ -симметричных изомера  $1,4\text{-(4-FC}_6\text{H}_4)_2\text{C}_{60}$  и асимметричный  $\text{C}_{60}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_4$ , а также небольшие количества  $\text{C}_{60}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_4\text{H}_2$ . Для объяснения образования последнего предлагается следующая схема: вначале происходит замещение двух атомов хлора на атом водорода, источником которого, скорее всего, является растворитель. Образовавшийся интермедиат далее взаимодей-

ствует с фторбензолом по реакции Фриделя–Крафтса.<sup>159</sup> Процесс замещения атомов хлора на водород наблюдается также при обработке  $\text{C}_{60}\text{Ar}_5\text{Cl}$  трифенилфосфином.<sup>157</sup>



$\text{Ar} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$ .

Стерические препятствия в  $\text{C}_{60}\text{Cl}_6$ , который является самым объемным из известных электрофилов, играют важную роль. Они приводят, например, к тому, что реакция с пространственно затрудненным мезитиленом не идет.<sup>158</sup> Напротив, уменьшение стерических требований со стороны реагента может приводить к замещению всех атомов хлора. Например, в реакции  $\text{C}_{60}\text{Cl}_6$  с избытком аллилтриметилсилана в присутствии  $\text{TiCl}_4$  с хорошим выходом образуется гексааллилфуллерен  $\text{C}_{60}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_6$ .<sup>160</sup>



Стерические факторы в данном случае не столь значительны, что облегчает полное замещение атомов хлора. При этом пятизамещенное соединение  $\text{C}_{60}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_5\text{Cl}$  было выделено в качестве минорного продукта реакции.

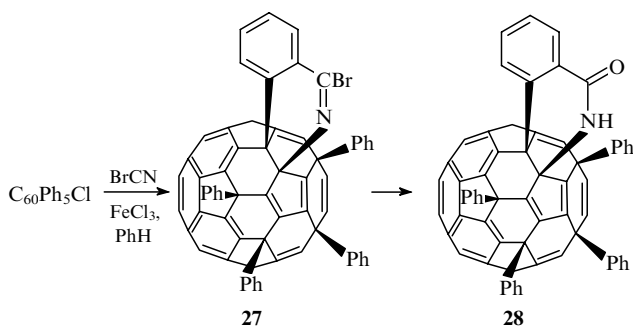
При сравнительном изучении геометрии и электронной структуры соединений  $\text{C}_{60}\text{Cl}_6$ ,  $\text{C}_{60}\text{Ph}_5\text{Cl}$  и  $\text{C}_{60}\text{Ph}_5\text{H}$  с применением квантово-химических расчетов (метод AM1) показано, что природа функциональных групп не оказывает заметного влияния на длины связей в фуллереновом каркасе (разница длин аналогичных связей C–C не превышает 0.01 Å).<sup>161</sup> Для этих производных присоединение функциональных групп приводит к потере икосаэдрической ( $I_h$ ) симметрии, разрыву пяти двойных связей углерод–углерод и появлению изолированного циклопентадиенильного фрагмента. Длины связей C–C, в образовании которых участвуют  $sp^3$ -гибридизованные атомы углерода, увеличены по сравнению со связями в  $\text{C}_{60}$  и составляют 1.50–1.55 Å. Данные ЯМР  $^1\text{H}$  демонстрируют свободное вращение фенильных групп при комнатной температуре, что согласуется с результатами расчетов методом AM1, в соответствии с которыми большое число конформаций существует в узком энергетическом интервале. Таким образом, молекулы  $\text{C}_{60}\text{Ph}_5\text{Cl}$  и  $\text{C}_{60}\text{Ph}_5\text{H}$  являются «псевдо- $C_5$ -симметричными».<sup>156</sup>

Расчет зарядов по Малликену иллюстрирует почти нейтральный характер атомов хлора по отношению к фуллереновому ядру в  $\text{C}_{60}\text{Cl}_6$  и слабый донорный характер фенильных групп в  $\text{C}_{60}\text{Ph}_5\text{Cl}$  и  $\text{C}_{60}\text{Ph}_5\text{H}$ : каждая фенильная группа переносит на углеродный каркас в среднем по 0.038 (в случае  $\text{C}_{60}\text{Ph}_5\text{Cl}$ ) и 0.02 электрона (в случае  $\text{C}_{60}\text{Ph}_5\text{H}$ ). При этом атом

водорода, присоединенный непосредственно к фуллереновому ядру, выступает как сильный донор (+0.217 e), а атом хлора — как слабый акцептор (−0.044 e). В отличие от  $C_{60}Ph_5H$ , в котором отрицательный заряд почти равномерно распределен по функционализированной области, в  $C_{60}Ph_5Cl$  общий заряд 0.150 e, поставляемый аддендами, в основном перераспределяется на незатронутую часть сферы (−0.143 e).

Сочетание в молекуле  $C_{60}Ag_5Cl$  арильных заместителей и реакционноспособного атома хлора позволяет использовать эти соединения в качестве исходных структур для дальнейшей функционализации.<sup>162,163</sup> Например, был обнаружен новый путь спонтанного окисления  $C_{60}Ph_5X$  (X = H, Cl) в бензофурановое производное  $C_{60}$ , в котором атом кислорода образует мостик между углеродной сферой и одним из бензольных колец (см. далее раздел IV.2).<sup>163</sup>

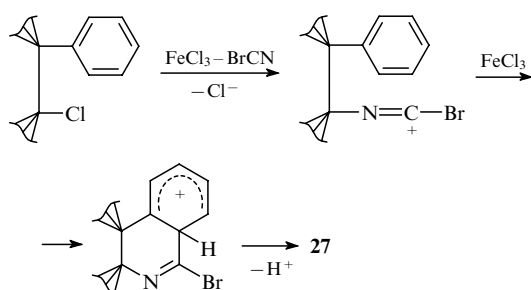
Обработка  $C_{60}Ph_5Cl$  бромцианом позволяет анелировать к фуллереновой сфере хинолиновый фрагмент.<sup>162</sup> Реакция идет с потерей атома хлора и созданием бромзамещенного CN-мостика между углеродным каркасом и *орто*-положением соседнего бензольного кольца, в результате чего образуется 1-бромизохинолиновое производное **27**.



Его строение подтверждено получением амида **28** при нуклеофильном замещении атома брома на гидроксильную группу.<sup>162</sup> Соединение **28** обладает типичной для амидов низкой растворимостью и кристаллизуется из бензола в виде оранжево-красных пластинок.

Предлагаемый авторами<sup>162</sup> механизм образования соединения **27** основывается на наблюдении того, что реакция не идет в отсутствие  $FeCl_3$ , а также на том факте, что этому превращению не подвергается  $C_{60}(4-FC_6H_4)_5Cl$  (схема 7). То, что осуществление процесса зависит от присутствия сильной кислоты Льюиса, свидетельствует об участии в реакции карбокатионного интермедиата. В данном случае такой интермедиат может получаться в результате взаимодействия  $FeCl_3$  либо с  $C_{60}Ph_5Cl$ , либо с  $BrCN$ .

Схема 7



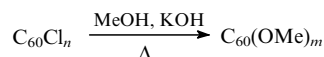
Заметим, что если бы интермедиатом данной реакции служил комплекс  $BrCN$  с хлоридом железа(III), то должен был образоваться электрофил, который бы атаковал фенильную группу в  $C_{60}Ph_5Cl$  преимущественно по наиболее доступному *para*- или (учитывая электроноакцепторный характер фуллеренового заместителя) по *meta*-положению. Однако отсутствие таких продуктов в реакционной смеси позволяет заключить, что реализуется другой механизм пре-

вращения  $C_{60}Ph_5Cl$  в продукт **27**, включающий образование катиона  $C_{60}Ph_5^+$ .

Вследствие значительных стерических затруднений катион  $C_{60}Ph_5^+$  не может взаимодействовать с фенильной группой другой молекулы  $C_{60}Ph_5Cl$ , но может реагировать с небольшой молекулой  $BrCN$  по атому азота. Образовавшийся при этом иминиевый катион электрофильно атакует соседнюю фенильную группу. Сильные электроноакцепторные свойства фуллерена затрудняют электрофильное замещение в связанном с фуллереном арильном ядре. Тем не менее высокая электрофильность бромиминиевого катиона и внутримолекулярный характер реакции (энтропийный фактор) все же делают возможным протекание данной циклизации.<sup>164</sup> При использовании производного  $C_{60}(4-FC_6H_4)_5Cl$  электроотрицательный атом фтора, находясь в *meta*-положении к месту атаки, проявляет отрицательный индуктивный эффект, еще более затрудняя атаку электрофила. В совокупности с электроноакцепторным эффектом фуллереновой сферы этого оказывается достаточным для дезактивации бензольного ядра даже к внутримолекулярной атаке иминиевым электрофилом.

## 2. Реакции нуклеофильного замещения

Полихлорфуллерены чувствительны к гидролизу и легко реагируют с нуклеофилами.<sup>2</sup> Так, реакцией смеси полихлорфуллеренов с избытком  $KOH$  при кипячении в метаноле получены полиметоксифуллерены, причем, согласно данным масс-спектрометрии, максимально замещенный продукт содержит 26 метоксигрупп.<sup>2</sup>



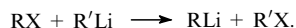
Параллельно протекает частичное гидроксирование субстрата.

При обработке бензольного раствора  $C_{60}Cl_6$  алколят-ом натрия в соответствующем спирте  $ROH$  (R = Me, Et) образуются  $C_{60}(OR)_5Cl$  с умеренными выходами (15–20%).<sup>165</sup> Реакция достаточно быстро проходит при кипячении, но при комнатной температуре для ее завершения требуется несколько дней. Побочным продуктом реакции  $C_{60}Cl_6$  с  $EtO^-$  является 1,4-(EtO) $_2$  $C_{60}$ . Таким образом, параллельно с реакцией замещения протекает элиминирование атомов хлора. Реакция дехлорирования становится основной при нагревании  $C_{60}Cl_6$  со спиртом в отсутствие алколятионов, являющихся более сильными нуклеофилами. Например, кипячение бензольного раствора  $C_{60}Cl_6$  с метанолом или изопропиловым спиртом в течение 140 ч дает 1,4-(MeO) $_2$  $C_{60}$  или 1,4-(Pr<sup>i</sup>O) $_2$  $C_{60}$  с выходами 11–30%.<sup>165</sup> Реакция  $C_{60}Cl_6$  со вторичными алифатическими аминами приводит к 1,4-диаминофуллеренам (выходы 5–20%) и неразделяемой смеси тетра- и гексааминофуллеренов.<sup>166</sup>

Реакция  $C_{60}Cl_6$  с избытком метиллития в системе ТГФ-кумол при комнатной температуре дает сложную смесь соединений.<sup>167</sup> Среди основных продуктов реакции — полностью алкилированное производное  $C_{60}Me_6$  и хлорметилфуллерен  $C_{60}Me_5Cl$ . В данных соединениях сохраняется расположение аддендов, характерное для  $C_{60}Cl_6$ , на основании чего авторы выдвинули предположение о фронтальном замещении атомов хлора нуклеофильными частицами. Однако, как уже было отмечено, этот механизм представляется нам маловероятным.

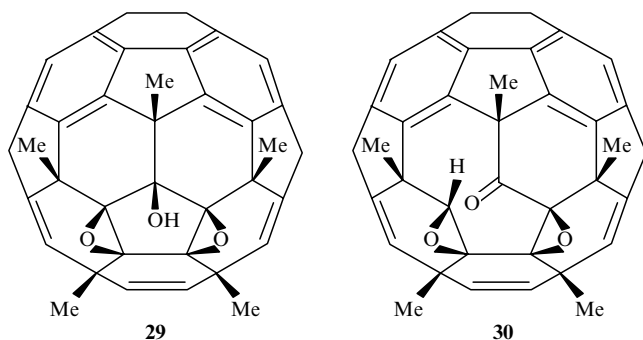
Ранее обсуждалось, что высшие полифторфуллерены реагируют с нуклеофилами по механизму  $S_N2'$ . Такой механизм возможен также для процесса превращения  $C_{60}Me_5Cl$  в  $C_{60}Me_6$ . Однако он не согласуется с сохранением расположения аддендов при превращении  $C_{60}Cl_6$  в  $C_{60}Me_5Cl$ . Поскольку известно, что алкиллитиевые соединения при взаимодействии с алкилгалогенидами вместо образования продуктов

сочетания вступают в реакцию обмена. Возможно, превращение  $C_{60}Cl_6$  в  $C_{60}Me_5Cl$  включает стадии обмена галоген–металл:



Частичное протекание такого процесса было обнаружено и при взаимодействии фениллития с полифторфуллеренами,<sup>107</sup> о чем свидетельствует присутствие некоторого количества фторбензола среди побочных продуктов реакции. Известно также,<sup>168–173</sup> что фуллериды щелочных металлов гладко реагируют с алкилгалогенидами, образуя соответствующие алкилфуллерены.

Обнаружено, что  $C_{60}Me_5Cl$  легко подвергается гидролизу и окислению.<sup>165, 167, 174, 175</sup> В присутствии кислорода воздуха образуются эпоксиды состава  $C_{60}Me_5(O)OH$ ,  $C_{60}Me_5O_2OH$  и  $C_{60}Me_5O_3H$ . Согласно данным РСА, в молекуле  $C_{60}Me_5O_2OH$  (29) гидроксильная группа занимает позицию атома хлора молекулы  $C_{60}Me_5Cl$ , а два атома кислорода образуют эпоксидные функции, присоединяясь к двойным связям бутадиенового фрагмента внутри пятичленного цикла.<sup>174</sup>



Соединение  $C_{60}Me_5O_3H$  (30), изомерное бис(эпокси)фуллеренолу 29, является бис(эпокси)кетонем с раскрытым фуллереновым остовом, причем соединения 29, 30 взаимопревращаются между собой за счет 1,3-таутомерного сдвига атома водорода гидроксильной группы.<sup>175</sup> Заметим, что окислению подвержены и соединения  $C_{60}Ph_5Cl$  и  $C_{60}Ph_5H$ ,

содержащие фрагмент скошенной пентагональной пирамиды. Высокую химическую активность этого фрагмента, вероятно, следует связывать с повышенной  $\pi$ -электронной плотностью на образующих его двойных связях.<sup>176</sup> Важной, но к сожалению, малоизученной особенностью подобных кислородсодержащих соединений является их склонность к декарбонилированию при термолize, в результате которого может раскрываться фуллереновая сфера.<sup>158, 167, 174</sup>

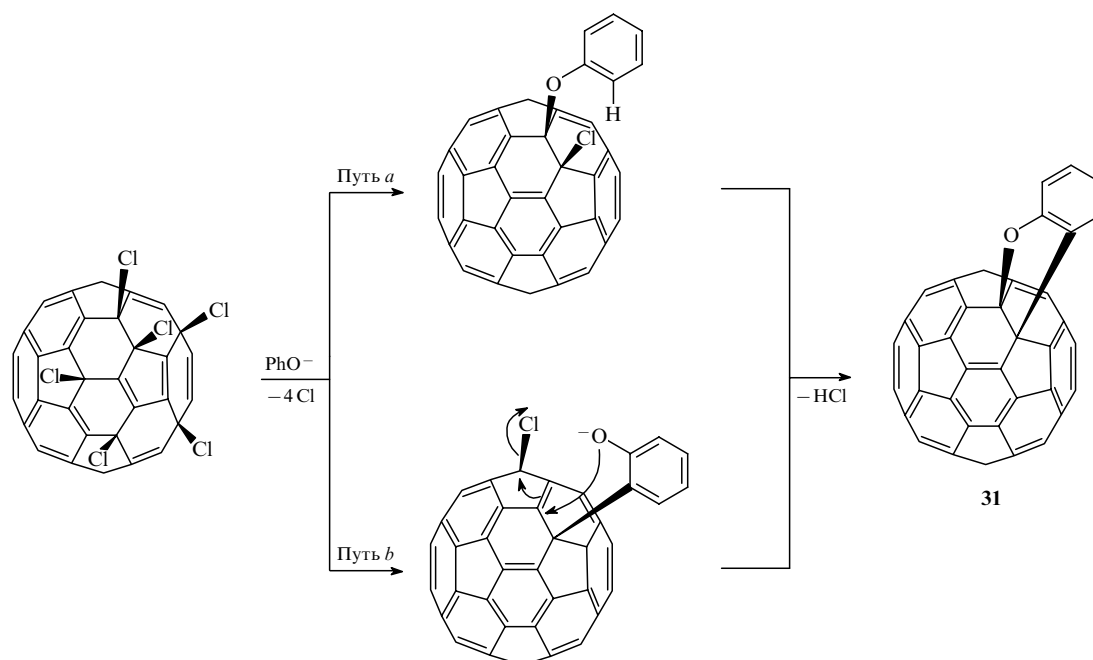
Необычным примером нуклеофильного замещения атомов хлора с последующей циклизацией является реакция  $C_{60}Cl_6$  с фенолами ( $PhOH$ ,  $4-FC_6H_4OH$ ,  $4-MeOC_6H_4OH$ ) и анилином в присутствии воды и  $KOH$ .<sup>177</sup> При использовании фенола или его замещенных аналогов образуется ряд бензофурановых производных типа 31 (схема 8), а анилин дает индолофуллерен. Заметим, что хотя в ходе реакции возможно нуклеофильное замещение нескольких атомов хлора на феноксильную или анилиновую группу, лишь одна из них циклизуется с образованием гетероциклической (бензофурановой или индольной) функции. Прочие атомы хлора либо отщепляются, либо подвергаются нуклеофильному замещению без образования цикла. Показано, что тиофен, будучи слабым нуклеофилом, в реакцию не вступает, а скорость протекания процесса увеличивается в ряду  $PhOH < 4-FC_6H_4OH < 4-MeOC_6H_4OH < PhNH_2$  в соответствии с увеличением нуклеофильности реагента.

Авторы считают,<sup>177</sup> что интермедиатом в этой реакции является производное, содержащее на фуллереновой сфере атом хлора в *орто*-положении к ареновой группе, а реакция циклизации протекает в результате потери *орто*-атома водорода ароматического кольца и атома хлора (см. схему 8, путь *a*).<sup>177</sup> На наш взгляд, более вероятным кажется, что данный процесс протекает как первоначальная нуклеофильная атака каркаса полихлорфуллерена *орто*-атомом углерода фенолят-иона, а далее атом хлора замещается фенольным атомом кислорода (см. схему 8, путь *b*) по одному из рассмотренных ранее механизмов нуклеофильного замещения.

## V. Реакции полибром[60]фуллеренов

В отличие от полифтор- и полихлорпроизводных фуллеренов химические превращения полибромфуллеренов изучены

Схема 8



недостаточно, поскольку их использование в качестве синтонов ограничено низкой растворимостью и нестабильностью в большинстве органических растворителей.<sup>89</sup> Например, растворение  $C_{60}Br_6$  в хлороформе, хлористом метиле, 1,2-дихлорбензоле, сероуглероде или циклогексане сопровождается его полным разложением с образованием  $C_{60}$  и  $Br_2$ .<sup>103, 144</sup> В литературе также описано<sup>5, 103</sup> диспропорционирование  $C_{60}Br_6$  на  $C_{60}$  и  $C_{60}Br_8$  при растворении в органических растворителях. Распад  $C_{60}Br_8$  на исходный фуллерен и молекулярный бром происходит при нагревании в органических растворителях до 70–80°C, тогда как  $C_{60}Br_{24}$  не разлагается даже при длительном кипячении в 1,2-дихлорбензоле (180°C).<sup>103</sup> Таким образом, термическая устойчивость полибромфуллеренов в органических растворителях увеличивается в ряду  $C_{60}Br_6 < C_{60}Br_8 < C_{60}Br_{24}$ , что согласуется с результатами термогравиметрии для кристаллических полибромфуллеренов.<sup>102</sup> Термическое разложение полибромфуллеренов в инертной атмосфере или в вакууме ведет к диссоциации на молекулярный бром и фуллерен  $C_{60}$ . В присутствии кислорода этот процесс сопровождается образованием оксидов фуллерена, которые в данных условиях легко вступают в реакцию циклоприсоединения с образованием производных дифуллеренофуранов.<sup>178</sup> Заметим, что при термолитическом разложении полибромфуллеренов в присутствии кислорода образование оксидов фуллеренов протекает сравнительно легко. Напротив, сам фуллерен  $C_{60}$  в эти реакции вступает лишь в присутствии таких сильных окислителей, как озон или пероксиды, либо в результате фотохимических или электрохимических реакций.<sup>179, 180</sup>

Как и прочие галогенпроизводные фуллеренов, полибромфуллерены вступают в реакцию Фриделя–Крафтса с аренами при катализе  $AlBr_3$  или родственными кислотами Льюиса.<sup>2, 181</sup> Показано,<sup>181</sup> что при взаимодействии  $C_{60}Br_{24}$  с бензолом, толуолом и фторбензолом в присутствии  $AlBr_3$  образуются полиаренпроизводные  $C_{60}Ar_n$  ( $n = 2–16$ ;  $Ar = Ph, MeC_6H_4, FC_6H_4$ ). В присутствии органических доноров электрона тетрагидрофульваленового ряда наблюдается дебромирование  $C_{60}Br_6$  и  $C_{60}Br_8$ , сопровождающееся образованием  $C_{60}$  и катион-радикала донорной молекулы.<sup>144</sup>

Обработка полибромфуллерена  $C_{60}Br_{24}$  метанольным раствором КОН приводит к сложной смеси полиметоксифуллеренов  $C_{60}(OMe)_n$  ( $n = 2–26$ ).<sup>181</sup> Полибромфуллерены при обработке водными растворами щелочей или водным диоксаном полностью гидролизуются с образованием фуллеренолов сложного состава.<sup>182</sup> В случае водного диоксана в фуллеренах  $C_{60}Br_8$  и  $C_{60}Br_{24}$  происходит главным образом замещение атомов брома, в результате которого получаются соединения с составами, близкими к  $C_{60}(OH)_{10}$  и  $C_{60}(OH)_{26}$  соответственно. При использовании водных растворов щелочей нуклеофильное замещение атомов брома сопровождается также дополнительным присоединением к фуллереновому каркасу гидроксильных групп. В результате образуются фуллеренолы с большим числом гидроксигрупп независимо от состава исходного полибромфуллерена. Как показал элементный анализ, среди продуктов, полученных щелочным гидролизом полибромфуллеренов, присутствуют фуллереноляты щелочных металлов. Этим объясняется повышенная растворимость в воде таких фуллеренолов по сравнению с фуллеренолами, полученными другими путями. Отметим, что значение pH водного раствора фуллеренолятов щелочных металлов близко к нейтральному, что характерно для солей сильных кислот. Вероятно, этому способствует сильная электроотрицательная природа фуллеренового каркаса, функционализированного большим числом электроноакцепторных гидроксильных групп.

Показано, что полибромфуллерены вступают в реакцию с трифторацетатом серебра при нагревании в ароматических углеводородах.<sup>182</sup> Основными продуктами таких взаимодействий в случае  $C_{60}Br_8$  и  $C_{60}Br_{24}$  являются соединения составов

$C_{60}(CF_3COO)_{2-3}(OH)_{6-5}$  и  $C_{60}(CF_3COO)_{2-4}(OH)_{6-7}$ . Можно видеть, что состав полученных соединений не коррелирует с числом замещенных атомов брома. Образование гидроксипроизводных авторы объясняют высокой чувствительностью интермедиатов к влаге воздуха, однако дальнейший гидролиз продуктов в присутствии HCl не идет. Аналогично при фосфорилировании  $C_{60}Br_{24}$  и  $C_{60}Br_6$  в ТГФ под действием  $(EtO)_2POLi$  к фуллереновой сфере присоединяется до шести диэтилфосфорильных групп  $PO(OEt)_2$ .<sup>181</sup>

Примерами селективного замещения атома брома в полибромфуллеренах являются реакции  $C_{60}Br_{24}$  с  $SbCl_5$  (или с  $KICl_4$ ) при нагревании до 140–150°C<sup>74, 100</sup> и с  $XeF_2$  в жидком безводном HF при комнатной температуре.<sup>50</sup> Показано, что в обоих случаях преимущественно образуются соединения  $T_h-C_{60}Cl_{24}$  и  $T_h-C_{60}F_{24}$ , изоструктурные исходному полибромфуллерену. В свою очередь, полихлорфуллерены могут быть превращены в  $T_h-C_{60}Br_{24}$  при действии на них жидкого брома.<sup>73</sup> Авторы более ранних работ<sup>71, 183</sup> также пытались провести замещение атомов брома и хлора на фтор, однако получить индивидуальные соединения им не удалось.

Заметим, что фуллерен  $T_h-C_{60}F_{24}$  является, согласно данным квантово-химических расчетов, термодинамически нестабильным и должен диспропорционировать с образованием  $C_{60}F_{18}$  и  $C_{60}F_{36}$ . Вероятно, по этой причине данное соединение до сих пор не было выделено из продуктов высокотемпературных синтезов полифторфуллеренов при термодинамическом контроле реакции.<sup>34, 183</sup> Однако в мягких условиях реакции  $C_{60}Br_{24}$  с  $XeF_2$  удается получить  $T_h-C_{60}F_{24}$ , что говорит о его кинетической устойчивости к дальнейшим перегруппировкам. К сожалению, механизм этого процесса до сих пор не изучен и остается лишь предполагать, что реакция идет путем согласованного Br–F-обмена при  $sp^3$ -атоме углерода или(и) через последовательность реакций присоединения и элиминирования.<sup>50</sup> Возможно, реакция  $C_{60}Br_{24}$  с  $XeF_2$  имеет катион-радикальную природу, так же, как это предполагается в случае фторирования пентафторбромбензола  $C_6F_5Br$  или тетрафторбромбензолов  $C_6F_4HBr$  дифторидом ксенона в жидком HF.<sup>184, 185</sup> В случае производных бензола реакция с  $XeF_2$  не сопровождается дебромированием, что, по-видимому, связано с большей энергией связи C–Br в данных соединениях. В случае же полибромфуллеренов, где атомы брома присоединены к третичным атомам углерода и создают стерическое напряжение в каркасе, энергия связи C–Br значительно ниже и происходит отщепление атомов брома. Тем не менее среди продуктов реакции  $C_{60}Br_{24}$  с  $XeF_2$  обнаружены смешанные соединения состава  $C_{60}F_{25}Br$ . Таким образом, в этих условиях наблюдается не только замещение атомов брома на фтор, но и присоединение атома фтора к фуллереновому каркасу.

\* \* \*

Авторы выражают искреннюю благодарность профессору Л.Н.Сидорову за плодотворные дискуссии и конструктивную критику, которые стимулировали написание данного обзора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (контракт 02.120.11.80.2) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-03-32942).

## Литература

1. J.N.Holloway, E.G.Hope, R.Taylor, G.J.Langley, A.G.Avent, T.J.Dennis, J.P.Hare, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 966 (1991)

2. G.A.Olah, I.Bucsi, C.Lambert, R.Aniszfeld, N.J.Trivedi, D.K.Sensharma, G.K.S.Prakash. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9385 (1991)
3. H.Selig, C.Lifshitz, T.Peres, J.E.Fischer, A.R.McGhie, W.J.Romanow, J.P.McCauley Jr., A.B.Smith III. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5475 (1991)
4. F.N.Tebbe, J.Y.Becker, D.B.Chase, L.E.Firment, E.R.Holler, B.S.Malone, P.J.Krusic, E.Wasserman. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9900 (1991)
5. P.R.Birkett, P.B.Hitchcock, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *Nature (London)*, **357**, 479 (1992)
6. P.J.Fagan, B.Chase, J.C.Calabrese, D.A.Dixon, R.Harlow, P.J.Krusic, N.Matsuzawa, F.N.Tebbe, D.L.Thorn, E.Wasserman. *Carbon*, **30**, 1213 (1992)
7. 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)
8. A.A.Tuinman, P.Mukherjee, J.L.Adcock, R.L.Hettich, R.N.Compton. *J. Phys. Chem.*, **96**, 7584 (1992)
9. G.E.Scuseria. *Chem. Phys. Lett.*, **176**, 423 (1991)
10. J.Cioslowski. *Chem. Phys. Lett.*, **181**, 68 (1991)
11. A.A.Tuinman, A.A.Gakh, J.L.Adcock, R.N.Compton. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5885 (1993)
12. X.-W.We, A.D.Darwish, O.V.Boltalina, P.B.Hitchcock, J.M.Street, R.Taylor. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2989 (2001)
13. A.G.Avent, O.V.Boltalina, J.M.Street, R.Taylor, X.-W.We. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 994 (2001)
14. G.A.Burley, A.G.Avent, O.V.Boltalina, T.Drewello, I.V.Gol'dt, M.Marcaccio, D.Paolucci, F.Paolucci, J.M.Street, R.Taylor. *Org. Biomol. Chem.*, 2015 (2003)
15. A.D.Darwish, A.G.Avent, O.V.Boltalina, I.Gol'dt, I.V.Kuvytchko, T.Da Ros, J.M.Street, R.Taylor. *Chem. – Eur. J.*, **9**, 2008 (2003)
16. K.Ohkubo, R.Taylor, O.V.Boltalina, S.Ogo, S.Fukuzumi. *Chem. Commun.*, 1952 (2002)
17. O.V.Boltalina, A.V.Streletskaia, I.N.Ioffe, P.Hvelplund, B.Liu, S.B.Nielsen, S.Tomita. *J. Chem. Phys.*, **122**, 021102 (2005)
18. A.A.Popov, J.Tarábek, I.E.Kareev, S.F.Lebedkin, S.H.Strauss, O.V.Boltalina, L.Dunsch. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 9709 (2005)
19. N.Liu, Y.Morio, F.Okino, H.Touhara, O.V.Boltalina, V.K.Pavlovich. *Synth. Met.*, **86**, 2289 (1997)
20. C.Jin, R.L.Hettich, R.N.Compton, A.Tuinman, A.Derecskei-Kovacs, D.Marynick, B.I.Dunlap. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 2821 (1994)
21. F.Zhou, G.J.Van Berkel, B.T.Donovan. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5485 (1994)
22. G.A.Burley, A.G.Avent, O.V.Boltalina, I.V.Gol'dt, D.M.Guldi, M.Marcaccio, F.Paolucci, D.Paolucci, R.Taylor. *Chem. Commun.*, 148 (2003)
23. G.A.Burley, A.G.Avent, I.V.Gol'dt, P.B.Hitchcock, H.Al-Matar, D.Paolucci, F.Paolucci, P.W.Fowler, A.Soncini, J.M.Street, R.Taylor. *Org. Biomol. Chem.*, 319 (2004)
24. A.M.Lebedev, K.A.Menshikov, V.G.Stankevich, N.Yu.Svechnikov, A.V.Ryzkov, O.V.Boltalina, I.V.Gol'dt, I.A.Kamenskikh, L.N.Sidorov. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., Sect. A*, **543**, 221 (2005)
25. Л.Н.Сидоров, М.А.Юровская, А.Я.Борщевский, И.В.Трушков, И.Н.Иоффе. *Фуллерены*. Экзамен, Москва, 2004
26. A.Hirsch, M.Brettreich. *Fullerenes*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005
27. Q.Zhu, D.E.Cox, J.E.Fischer, K.Kniaz, A.R.McGhie, O.Zhou. *Nature (London)*, **355**, 712 (1992)
28. M.Kobayashi, Y.Akahama, H.Kawamura, H.Shinohara, H.Sato, Y.Saito. *Solid State Commun.*, **81**, 93 (1992)
29. Р.Тэйлор. *Изв. АН. Сер. хим.*, 852 (1998)
30. R.Taylor. *Chem. – Eur. J.*, **7**, 4074 (2001)
31. О.В.Болтали́на, Н.А.Галева. *Успехи химии*, **69**, 661 (2000)
32. Л.Н.Сидоров, О.В.Болтали́на. *Успехи химии*, **71**, 611 (2002)
33. O.V.Boltalina. *J. Fluorine Chem.*, **101**, 273 (2000)
34. R.Taylor. *J. Fluorine Chem.*, **125**, 359 (2004)
35. А.Ю.Лукони́н, В.Ю.Марков, О.В.Болтали́на. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **42**, 3 (2001)
36. R.Taylor. *C.R. Chim.*, **9**, 982 (2006)
37. O.V.Boltalina, V.Yu.Markov, R.Taylor, M.P.Waugh. *Chem. Commun.*, 2549 (1996)
38. I.S.Neretin, K.A.Lyssenko, M.Yu.Antipin, Yu.L.Slovokhotov, O.V.Boltalina, P.A.Troshin, A.Yu.Lukonin, L.N.Sidorov, R.Taylor. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3273 (2000)
39. I.V.Gol'dt, O.V.Boltalina, L.N.Sidorov, E.Kemnitz, S.I.Troyanov. *Solid State Sci.*, **4**, 1395 (2002)
40. O.V.Boltalina, J.M.Street, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 649 (1998)
41. P.B.Hitchcock, R.Taylor. *Chem. Commun.*, 2078 (2002)
42. A.G.Avent, B.W.Clare, P.B.Hitchcock, D.L.Kepert, R.Taylor. *Chem. Commun.*, 2370 (2002)
43. A.A.Gakh, A.A.Tuinman, J.L.Adcock, R.A.Sachleben, R.N.Compton. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 819 (1994)
44. S.I.Troyanov, P.A.Troshin, O.V.Boltalina, I.N.Ioffe, L.N.Sidorov, E.Kemnitz. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2285 (2001)
45. O.V.Boltalina, A.D.Darwish, J.M.Street, R.Taylor, X.-W.We. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 251 (2002)
46. A.A.Goryunkov, I.E.Kareev, I.N.Ioffe, A.A.Popov, I.V.Kuvychko, V.Yu.Markov, I.V.Gol'dt, A.S.Pimenova, M.G.Serov, S.M.Avdoshenko, P.A.Khavrel, L.N.Sidorov, S.F.Lebedkin, Z.Mazej, B.Žemva, S.H.Strauss, O.V.Boltalina. *J. Fluorine Chem.*, **127**, 1423 (2006)
47. A.G.Avent, O.V.Boltalina, A.Yu.Lukonin, J.M.Street, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1359 (2000)
48. O.V.Boltalina, V.Yu.Markov, P.A.Troshin, A.D.Darwish, J.M.Street, R.Taylor. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 787 (2001)
49. A.A.Popov, A.A.Goryunkov, I.V.Gol'dt, I.V.Kuvychko, W.-D.Hunnius, K.Seppelt, S.H.Strauss, O.V.Boltalina. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 11449 (2004)
50. N.I.Denisenko, S.I.Troyanov, A.A.Popov, I.V.Kuvychko, B.Žemva, E.Kemnitz, S.H.Strauss, O.V.Boltalina. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1618 (2004)
51. J.M.Street, B.W.Clare, D.L.Kepert, R.Taylor. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19228 (2004)
52. A.A.Goryunkov, V.Yu.Markov, O.V.Boltalina, B.Žemva, A.K.Abdul-Sada, R.Taylor. *J. Fluorine Chem.*, **112**, 191 (2001)
53. N.S.Chilingarov, A.V.Nikitin, J.V.Rau, I.V.Golyshevsky, A.V.Kepman, F.M.Spiridonov, L.N.Sidorov. *J. Fluorine Chem.*, **113**, 219 (2002)
54. I.V.Golyshevsky, A.Ya.Borschevsky, N.S.Chilingarov, J.V.Rau, A.V.Kepman, L.N.Sidorov. *J. Fluorine Chem.*, **126**, 785 (2005)
55. A.V.Kepman, V.F.Sukhoverkhov, A.Tressaud, C.Labrugere, E.Durand, N.S.Chilingarov, L.N.Sidorov. *J. Fluorine Chem.*, **127**, 832 (2006)
56. J.H.Holloway, E.G.Hope, G.J.Langley, R.Taylor, A.G.Avent, T.J.Dennis, J.P.Hare, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *J. Fluorine Chem.*, **58**, 257 (1992)
57. R.Taylor, G.J.Langley, J.H.Holloway, E.G.Hope, A.K.Brisdon, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 181 (1995)
58. A.A.Gakh, A.A.Tuinman. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 5888 (2000)
59. В.Ф.Багрянцев, А.С.Запольский, О.В.Болтали́на, Н.А.Галева, Л.Н.Сидоров. *Журн. неорг. химии*, **45**, 1121 (2000)
60. O.V.Boltalina, A.Ya.Borschevskii, L.N.Sidorov, J.M.Street, R.Taylor. *Chem. Commun.*, 529 (1996)
61. P.A.Troshin, O.V.Boltalina, N.V.Polyakova, Z.E.Klinkina. *J. Fluorine Chem.*, **110**, 157 (2001)
62. A.A.Gakh, A.A.Tuinman. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 7133 (2001)
63. A.G.Avent, R.Taylor. *Chem. Commun.*, 2726 (2002)
64. A.A.Gakh, A.A.Tuinman. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 7137 (2001)
65. A.A.Gakh, A.Y.Romanovich, A.Bax. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7902 (2003)
66. A.B.Kornev, P.A.Troshin, A.S.Peregudov, Z.E.Klinkina, N.V.Polyakova, R.N.Lyubovskaya. *Mendeleev Commun.*, **16**, 157 (2006)
67. O.V.Boltalina, A.A.Goryunkov, V.Yu.Markov, I.N.Ioffe, L.N.Sidorov. *Int. J. Mass Spectrom.*, **228**, 807 (2003)
68. G.Gigli, G.Balducci, V.Yu.Markov, O.V.Boltalina, A.A.Goryunkov, L.N.Sidorov, R.Taylor. *J. Chem. Thermodyn.*, **34**, 57 (2002)

69. P.A.Troshin, A.B.Kornev, A.S.Peregudov, S.A.Baskakov, R.N.Lyubovskaya. *J. Fluorine Chem.*, **126**, 1559 (2005)
70. A.G.Avent, O.V.Boltalina, J.M.Street, R.Taylor, P.A.Troshin, X.-W. Wei. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **10**, 227 (2002)
71. A.J.Adamson, J.H.Holloway, E.G.Hope, R.Taylor. *Fullerene Sci. Technol.*, **5**, 629 (1997)
72. N.F.Yudanov, A.V.Okotrub, L.G.Bulusheva, I.P.Asanov, V.I.Lisoivan, Yu.V.Shevstov. *Mol. Mater.*, **7**, 127 (1998)
73. P.A.Troshin, S.A.Baskakov, Yu.M.Shulga, R.N.Lyubovskaya. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **12**, 159 (2004)
74. С.И.Троянов, Н.Б.Шустова, А.А.Попов, Л.Н.Сидоров. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1608 (2005)
75. J.P.B.Sandall, P.W.Fowler. *Org. Biomol. Chem.*, 1061 (2003)
76. O.V.Boltalina, A.Yu.Lukonin, A.G.Avent, J.M.Street, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 683 (2000)
77. J.M.Street, T.Drewello, Yu.V.Vasil'ev, O.V.Boltalina, R.Taylor. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **12**, 753 (2004)
78. A.G.Avent, O.V.Boltalina, P.W.Fowler, A.Yu.Lukonin, V.K.Pavlovich, J.P.B.Sandall, J.M.Street, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1319 (1998)
79. O.V.Boltalina, B.de La Vaissière, P.W.Fowler, A.Yu.Lukonin, A.K.Abdul-Sada, J.M.Street, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2212 (2000)
80. O.V.Boltalina, B.de La Vaissière, P.W.Fowler, P.B.Hitchcock, J.P.B.Sandall, P.A.Troshin, R.Taylor. *Chem. Commun.*, 1325 (2000)
81. O.V.Boltalina, B.de La Vaissière, A.Yu.Lukonin, P.W.Fowler, A.K.Abdul-Sada, J.M.Street, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 550 (2001)
82. O.V.Boltalina, P.B.Hitchcock, P.A.Troshin, J.M.Street, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2410 (2000)
83. S.I.Troyanov, O.V.Boltalina, I.V.Kouvytchko, P.A.Troshin, E.Kemnitz, P.B.Hitchcock, R.Taylor. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **10**, 243 (2002)
84. Ю.А.Макеев. Дис. канд. хим. наук. МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, 2002
85. P.A.Troshin, Yu.A.Mackeyev, N.V.Chelovskaya, Yu.L.Slovokhotov, O.V.Boltalina, L.N.Sidorov. *Fullerene Sci. Technol.*, **8**, 501 (2000)
86. K.Kniaz, J.E.Fischer, H.Selig, G.B.M.Vaughan, W.J.Romanow, D.M.Cox, S.K.Chowdhury, J.P.McCauley, R.A.Strongin, A.B.Smith III. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6060 (1993)
87. O.V.Boltalina, A.K.Abdul-Sada, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 981 (1995)
88. W.A.Scrivens, J.M.Tour. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1207 (1993)
89. 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)
90. 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)
91. I.V.Kuvycho, A.V.Streletskii, A.A.Popov, S.G.Kotsiris, T.Drewello, S.H.Strauss, O.V.Boltalina. *Chem. – Eur. J.*, **11**, 5426 (2005)
92. Yu.V.Vasil'ev, A.V.Streletskii, I.V.Kuvycho, O.V.Boltalina, P.R.Birkett, E.E.B.Campbell, M.V.Korobov, T.Drewello. *Int. J. Mass Spectrom.*, **228**, 979 (2003)
93. G.A.Olah, I.Bucsi, C.Lambert, R.Aniszfeld, N.J.Trivedi, D.K.Sensharma, G.K.S.Prakash. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9387 (1991)
94. P.A.Troshin, O.Popkov, R.N.Lyubovskaya. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **11**, 165 (2003)
95. N.B.Shustova, D.Yu.Chernyshev, S.I.Troyanov. *Mendeleev Commun.*, **16**, 209 (2006)
96. B.W.Clare, D.L.Kepert. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **621**, 211 (2003)
97. K.Priyadarsini, H.Mohan, P.R.Birkett, J.P.Mittal. *J. Phys. Chem.*, **100**, 501 (1996)
98. P.A.Troshin, A.Lapiński, A.Bogucki, M.Polomska, R.N.Lyubovskaya. *Carbon*, **44**, 2770 (2006)
99. P.A.Troshin, R.N.Lyubovskaya, I.N.Ioffe, N.B.Shustova, E.Kemnitz, S.I.Troyanov. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 234 (2005)
100. N.B.Shustova, A.A.Popov, L.N.Sidorov, A.Turnbull, E.Kemnitz, S.I.Troyanov. *Chem. Commun.*, 1411 (2005)
101. S.I.Troyanov, P.A.Troshin, O.V.Boltalina, E.Kemnitz. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **11**, 61 (2003)
102. P.A.Troshin, D.Kolesnikov, A.V.Burtsev, R.N.Lyubovskaya, N.I.Denisenko, A.A.Popov, S.I.Troyanov, O.V.Boltalina. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **11**, 47 (2003)
103. П.А.Трошин, Э.Кемниц, С.И.Троянов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2675 (2004)
104. A.V.Streletskii, I.N.Ioffe, S.G.Kotsiris, M.P.Barrow, T.Drewello, S.H.Strauss, O.V.Boltalina. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 714 (2005)
105. A.V.Streletskiy, P.Hvelplund, S.B.Nielsen, B.Liu, S.Tomita, A.A.Goryunkov, O.V.Boltalina. *J. Chem. Phys.*, **124**, 144306 (2006)
106. T.Drewello, H.Frauentorf, R.Herzschuh, A.A.Goryunkov, S.H.Strauss, O.V.Boltalina. *Chem. Phys. Lett.*, **405**, 93 (2005)
107. A.A.Gakh, A.A.Tuinman, J.L.Adcock, R.N.Compton. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 7167 (1993)
108. D.Paolucci, F.Paolucci, M.Marcaccio, M.Carano, R.Taylor. *Chem. Phys. Lett.*, **400**, 389 (2004)
109. A.G.Avent, A.K.Abdul-Sada, B.W.Clare, D.L.Kepert, J.M.Street, R.Taylor. *Org. Biomol. Chem.*, 1026 (2003)
110. B.W.Clare, D.L.Kepert, R.Taylor. *Org. Biomol. Chem.*, 3618 (2003)
111. D.M.Guldi, M.Marcaccio, F.Paolucci, D.Paolucci, J.Ramey, R.Taylor, G.A.Burley. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 9723 (2005)
112. O.V.Boltalina, R.Taylor, J.M.Street. *Chem. Commun.*, 1827 (1998)
113. A.D.Darwish, A.G.Avent, A.K.Abdul-Sada, I.V.Gol'dt, P.B.Hitchcock, I.V.Kuvycho, R.Taylor. *Chem. – Eur. J.*, **10**, 4523 (2004)
114. A.D.Darwish, A.G.Avent, I.V.Gol'dt, J.M.Street, R.Taylor. *J. Fluorine Chem.*, **125**, 1131 (2004)
115. R.Taylor, J.H.Holloway, E.G.Hope, A.G.Avent, G.J.Langley, T.J.Dennis, J.P.Hare, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 665 (1992)
116. R.Taylor, A.G.Avent, T.J.Dennis, J.P.Hare, H.W.Kroto, D.R.M.Walton, J.H.Holloway, E.G.Hope, G.J.Langley. *Nature (London)*, **355**, 27 (1992)
117. R.Taylor, G.J.Langley, A.K.Brisdon, J.H.Holloway, E.G.Hope, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 875 (1993)
118. O.V.Boltalina, J.H.Holloway, E.G.Hope, J.M.Street, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1845 (1998)
119. M.N.Glukhovtsev, A.Pross, H.B.Schlegel, R.D.Bach, L.Radom. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11258 (1996)
120. И.В.Трушков. *Рос. хим. журн.*, **38** (6), 45 (1994)
121. I.V.Trushkov, V.V.Zhdankin, A.S.Koz'min, N.S.Zefirov. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 3199 (1990)
122. I.V.Trushkov, N.D.Chuvytkin, A.S.Koz'min, N.S.Zefirov. *New J. Chem.*, **17**, 161 (1993)
123. E.T.Mickelson, R.H.Hauge, J.L.Margave. *J. Fluorine Chem.*, **92**, 59 (1998)
124. G.A.Olah. *Friedel-Crafts and Related Reactions*. Wiley-Interscience, New York, 1963
125. A.D.Darwish, A.G.Avent, J.M.Street, R.Taylor. *Org. Biomol. Chem.*, 1764 (2003)
126. C.Bingel. *Chem. Ber.*, **126**, 1957 (1993)
127. C.Bingel, H.Schiffer. *Liebigs Ann.*, 1551 (1995)
128. X.-W.Wei, A.G.Avent, O.V.Boltalina, A.D.Darwish, P.W.Fowler, J.P.B.Sandall, J.M.Street, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 41 (2002)
129. A.D.Darwish, I.V.Kuvycho, X.-W.Wei, O.V.Boltalina, I.V.Gol'dt, J.M.Street, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1118 (2002)
130. A.A.Fokin, H.Jiao, P.v.R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9364 (1998)
131. J.Chandrasekhar, E.D.Jemmis, P.G.R.Schleyer. *Tetrahedron Lett.*, **20**, 3707 (1979)
132. P.v.R.Schleyer, H.Jiao, M.N.Glukhovtsev, J.Chandrasekhar, E.Kraka. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10129 (1994)



133. G.A.Burley, P.W.Fowler, A.Soncini, J.P.B.Sandall, R.Taylor. *Chem. Commun.*, 3042 (2003)
134. T.Canteenwala, P.A.Padmawar, L.Y.Chiang. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 26 (2005)
135. A.Thenappan, D.J.Burton. *J. Org. Chem.*, **56**, 273 (1991)
136. G.A.Burley. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 3176 (2005)
137. М.А.Юровская, И.В.Трушков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 343 (2002)
138. M.Prato, M.Maggini, C.Giacometti, G.Scorrano, G.Sandona, G.Farnia. *Tetrahedron*, **52**, 5221 (1996)
139. X.-W.Wei, A.G.Avent, O.V.Boltalina, J.M.Street, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 47 (2002)
140. K.Komatsu, Y.Murata, N.Sugita, K.Takeuchi, T.S.M.Wan. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 8473 (1993)
141. J.A.Schlueter, J.M.Seaman, S.Taha, H.Cohen, K.R.Lykke, H.H.Wang, J.M.Williams. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 972 (1993)
142. M.Tsuda, T.Ishida, T.Nogami, S.Kurono, M.Ohashi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1296 (1993)
143. J.P.B.Sandall, P.W.Fowler, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1718 (2002)
144. Y.Yoshida, A.Otsuka, O.O.Drozdova, G.Saito. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7244 (2000)
145. G.A.Burley, A.D.Darwish, J.M.Street, R.Taylor. *Tetrahedron Lett.*, **45**, 3617 (2004)
146. J.Zhou, A.Rieker, T.Grösser, A.Skiebe, A.Hirsch. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1 (1997)
147. L.Gan, S.Huang, X.Zhang, A.Zhang, B.Cheng, H.Cheng, X.Li, G.Shang. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13384 (2002)
148. P.J.Fagan, P.J.Krusic, C.N.McEwen, J.Lazar, D.H.Parkert, N.Herron, E.Wasserman. *Science*, **262**, 404 (1993)
149. И.С.Узких, Е.И.Дорожкин, О.В.Болталинина, А.И.Болталин. *Докл. АН*, **379**, 344 (2001)
150. I.E.Kareev, G.S.Quinõnes, I.V.Kuvychko, P.A.Khavrel, I.N.Ioffe, I.V.Gol'dt, S.F.Lebedkin, K.Seppelt, S.H.Strauss, O.V.Boltalina. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11497 (2005)
151. A.G.Avent, O.V.Boltalina, A.A.Goryunkov, A.D.Darwish, V.Yu.Markov, R.Taylor. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **10**, 235 (2002)
152. A.G.Avent, O.V.Boltalina, A.Yu.Lukonin, J.M.Street, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1 (2000)
153. A.D.Darwish, A.K.Abdul-Sada, G.J.Langley, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2359 (1995)
154. Y.Matsuo, T.Nakajima, S.Kasamatsu. *J. Fluorine Chem.*, **78**, 7 (1996)
155. H.Steger, U.Mische, W.Kamke, A.Ding, M.Fieber-Erdmann, T.Drewello. *Chem. Phys. Lett.*, **276**, 39 (1997)
156. A.G.Avent, P.R.Birkett, J.D.Crane, A.D.Darwish, G.J.Langley, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1463 (1994)
157. P.R.Birkett, A.G.Avent, A.D.Darwish, I.Hahn, H.W.Kroto, G.J.Langley, J.O'Loughlin, R.Taylor, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1121 (1997)
158. A.D.Darwish, A.G.Avent, P.R.Birkett, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1038 (2001)
159. A.D.Darwish, P.R.Birkett, G.J.Langley, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *Fullerene Sci. Technol.*, **5**, 705 (1997)
160. A.K.Abdul-Sada, A.G.Avent, P.R.Birkett, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 393 (1998)
161. P.-F.Coheur, J.Cornil, D.A.dos Santos, P.R.Birkett, J.Liévin, J.L.Brédas, J.-M.Janot, P.Seta, S.Leach, D.R.M.Walton, R.Taylor, H.W.Kroto, R.Colin. *Synth. Met.*, **103**, 2407 (1999)
162. A.K.Abdul-Sada, A.G.Avent, D.R.M.Walton, O.B.Woodhouse. *Chem. Commun.*, 307 (1998)
163. A.G.Avent, P.R.Birkett, A.D.Darwish, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *Chem. Commun.*, 1579 (1997)
164. K.S.Currie, G.Tennant. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2295 (1995)
165. A.G.Avent, P.R.Birkett, A.D.Darwish, S.Houlton, R.Taylor, K.S.T.Thomson, X.-W.Wei. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 782 (2001)
166. O.A.Troshina, P.A.Troshin, A.S.Peregudov, E.M.Balabaeva, V.I.Kozlovski, R.N.Lyubovskaya. *Tetrahedron*, **62**, 10147 (2006)
167. H.Al-Matar, A.K.Abdul-Sada, A.G.Avent, P.W.Fowler, P.B.Hitchcock, K.M.Rogers, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 53 (2002)
168. C.Caron, R.Subramanian, F.D'Souza, J.Kim, W.Kutner, M.T.Jones, K.M.Kadish. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8505 (1993)
169. E.Allard, L.Rivière, J.Delaunay, D.Dubois, J.Cousseau. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 7223 (1999)
170. F.Cheng, Y.Murata, K.Komatsu. *Org. Lett.*, **4**, 2541 (2002)
171. N.Chronakis, G.C.Vougioukalakis, M.Orfanopoulos. *Org. Lett.*, **4**, 945 (2002)
172. M.S.Meier, R.G.Bergosh, M.E.Gallagher, H.P.Spielmann, Z.Wang. *J. Org. Chem.*, **67**, 5946 (2002)
173. E.Allard, J.Delaunay, F.Cheng, J.Cousseau, J.Orduna, J.Garin. *Org. Lett.*, **3**, 3503 (2001)
174. H.Al-Matar, P.B.Hitchcock, A.G.Avent, R.Taylor. *Chem. Commun.*, 1071 (2000)
175. H.Al-Matar, A.K.Abdul-Sada, A.G.Avent, R.Taylor. *Org. Lett.*, **3**, 1669 (2001)
176. K.M.Rogers, P.W.Fowler. *Chem. Commun.*, 2357 (1999)
177. A.D.Darwish, A.G.Avent, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1983 (1999)
178. M.R.Resmi, S.Ma, R.Caprioli, T.Pradeep. *Chem. Phys. Lett.*, **333**, 515 (2001)
179. S.Lebedkin, S.Ballenweg, J.Gross, R.Taylor, W.Kratschmer. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 4971 (1995)
180. R.W.Murray, K.Iyanar. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 335 (1997)
181. C.S.Lee. *J. Korean Chem. Soc.*, **40**, 515 (1996)
182. P.A.Troshin, A.S.Astakhova, R.N.Lyubovskaya. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **13**, 331 (2005)
183. N.I.Denisenko, A.V.Streletskii, O.V.Boltalina. *Phys. Solid State*, **44**, 539 (2002)
184. G.M.Brooke. *J. Fluorine Chem.*, **86**, 1 (1997)
185. V.V.Bardin, L.N.Shchegoleva, H.J.Frohn. *J. Fluorine Chem.*, **77**, 153 (1996)

## METHODS FOR THE SYNTHESIS, STRUCTURE AND REACTIVITY OF POLYHALO[60]FULLERENES

A.A.Goryunkov, N.S.Ovchinnikova, I.V.Trushkov, M.A.Yurovskaya

Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University  
Leninskie gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)939-1240

Methods for the synthesis and structure of polyfluoro(chloro, bromo) derivatives of C<sub>60</sub> fullerene are described. The reactivity of these compounds is demonstrated considering redox reactions, nucleophilic substitution, radical addition, cycloaddition and electrophilic arylation.

Bibliography — 185 references.

Received 3rd October 2006