

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

М. А. ЮРОВСКАЯ

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

THE METHODS OF PREPARATION OF FULLERENE C₆₀ ORGANIC DERIVATIVES

M. A. YUROVSKAYA

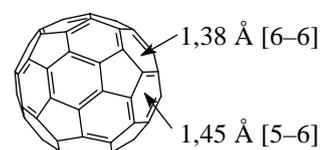
The particular properties of fullerene C₆₀ – structure, reactivity, and possibilities of functionalization are surveyed. A large number of nucleophilic, radical, and cycloaddition reactions is typical for these electron deficient spherical polyolefin molecules. The possibilities of various fullerene C₆₀ derivatives preparation are widely demonstrated.

Обобщены данные по особенностям строения, реакционной способности и возможностям функционализации фуллера C₆₀. Показано, что эта электронодефицитная сферическая полиеновая молекула (супералкен) участвует главным образом в реакциях нуклеофильного, радикального и циклоприсоединения. Рассмотрены вопросы региоориентации реакций присоединения. Продемонстрированы широкие возможности получения разнообразных функциональных производных фуллера C₆₀.

www.issep.rssi.ru

ВВЕДЕНИЕ

Бакминстерфуллерен C₆₀ – аллотропная модификация углерода, впервые полученная в макроскопических количествах в 1990 году термическим испарением графита в электрической дуге [1]. Это соединение в корне отличается от ближайших сородичей – алмаза и графита.



Различия обусловлены тем, что C₆₀ является соединением со строго определенным молекулярным, а не только кристаллическим строением. Молекула фуллера C₆₀ имеет форму футбольного мяча и состоит из чередующихся конденсированных шести- и пятичленных циклов. Связи между двумя шестичленными циклами 6–6 (π -связь) короче, чем между пяти- и шестичленными 5–6 (σ -связь), и составляют 1,38 и 1,45 Å соответственно [2–4].

Но если это действительно так, то у химиков-органиков возникает естественный вопрос: нельзя ли использовать двойные связи, имеющиеся в молекуле фуллера, в обычных химических превращениях и научиться таким образом получать его производные?

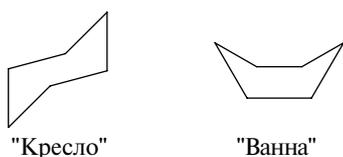
Действительно, дальнейшие исследования показали, что состоящая только из атомов углерода молекула фуллера C₆₀ содержит 30 слабосопряженных двойных связей и ведет себя как электронодефицитный сферический полиолефин – супералкен. Именно этим в отличие, например, от графита обусловлена достаточно высокая реакционная способность фуллера C₆₀.

В связи с электронодефицитностью C₆₀ основным типом его химических превращений должны быть реакции по двойной связи 6–6, в частности реакции нуклеофильного, радикального и циклоприсоединения. Следует учитывать, что нуклеофильным присоединением обычно называют взаимодействие электронодефицитных алкенов, в которых π -электронная плотность по тем или иным причинам уменьшена (например, если они содержат оттягивающие на себя электронную плотность акцепторные заместители), с

нуклеофилами – частицами, несущими отрицательный заряд или неподеленную пару электронов.

Кроме того, сферическая молекула фуллерена C_{60} сильно напряжена, так как обычно плоские ароматические шестичленные (бензолные) кольца должны быть изогнуты для построения сферы (энергия напряжения $\delta H_f = 10,16$ ккал/моль на каждый атом углерода), что служит причиной меньшей термодинамической стабильности фуллерена по сравнению с графитом ($\delta H_f = 0$ ккал/моль). Поэтому движущей силой реакций присоединения к фуллерену C_{60} является уменьшение напряжения в фуллереновом каркасе. Действительно, реакции, ведущие к образованию насыщенных sp^3 -гибридизованных атомов углерода, снимают такое напряжение. В связи с этим в большинстве случаев реакции присоединения экзотермичны. Экзотермичность последующих стадий присоединения зависит от размера и числа фрагментов, уже связанных с фуллереном, и, как правило, в некоторой степени уменьшается.

Следует, однако, учитывать тот факт, что аддукты с высокой степенью присоединения становятся в конце концов нестабильными. В них может происходить отщепление уже присоединившихся фрагментов или они могут не образовываться вообще. Причиной нестабильности полиаддуктов становится возникновение в них напряжения нового типа. Такое напряжение обусловлено пространственным отталкиванием присоединяющихся фрагментов или появлением плоских циклогексановых колец. Хорошо известно, что циклогексановые кольца не могут быть плоскими из-за существенного углового напряжения (120° в плоском правильном шестиугольнике вместо присущих sp^3 -гибридизованному атому углерода величин углов $109^\circ 04'$) и принимают неплоские конформации “кресла” или “ванны”, в которых углы между σ -связями становятся близкими к оптимальным значениям.



Если же в молекуле фуллерена за счет присоединения возникнут насыщенные шестичленные кольца, то это приведет к новому существенному напряжению, так как принадлежность к сфере C_{60} не позволяет им принять выгодные неплоские конформации.

Итак, основными типами химических процессов, в которых участвует фуллерен C_{60} , являются реакции нуклеофильного, радикального и циклоприсоединения. Кроме того, он способен подвергаться гидроборированию, гидроталлированию, образовывать комплексы с переходными металлами. Фуллерен можно

гидрировать, галогенировать и даже окислять, хотя окисление в меньшей степени присуще электронодефицитной молекуле фуллерена.

Предлагаемая статья посвящена реакциям присоединения к фуллерену C_{60} нуклеофилов различной природы, а также рассмотрению процессов циклоприсоединения. Все указанные превращения являются эффективными средствами функционализации фуллерена C_{60} , которая может существенно расширить сферу практического применения фуллереновых производных. Сведения о реакциях присоединения к фуллерену C_{60} обобщены в [5–7]. Реакции с переносом электрона (восстановление, образование комплексов с переходными металлами), процессы окисления и галогенирования рассмотрены в статье Л.Н. Сидорова и Ю.А. Макеева (см. с. 21–25 в этом номере).

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ И РАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

Электрофильные двойные связи 6–6 электронодефицитного полиена C_{60} легко и охотно присоединяют различные нуклеофилы и радикалы. Этот тип присоединения обнаружен самым первым среди различных химических превращений C_{60} .

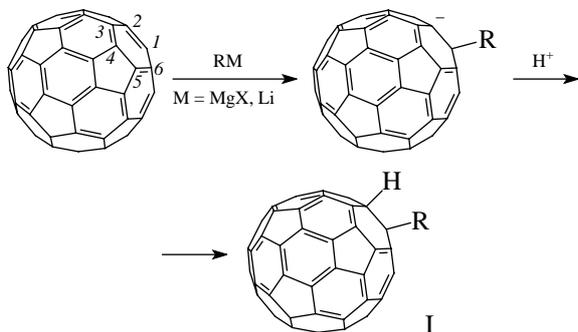
В случае нуклеофильного присоединения первоначально образуются анионные интермедиаты NuC_{60}^- которые могут стабилизироваться присоединением электрофилов E^+ (например, H^+), давая замещенные дигидрофуллерены $C_{60}ENu$ или полигидрофуллерены $C_{60}(ENu)_n$. Хотя при моноприсоединении в принципе может образовываться много изомеров, предпочтительным является 1,2-присоединение.

Радикальное присоединение также ведет к замещенным или полизамещенным дигидро- или полигидрофуллеренам. Для стерически не взаимодействующих присоединяющихся фрагментов предпочтительно 1,2-присоединение, в случае же возможного возникновения стерических препятствий идет 1,4-присоединение. Наивысшая зарядовая или спиновая плотность при нуклеофильном или радикальном замещении возникает в положении 2, следующие по величине значения этой плотности сосредоточены в положениях 4 и 6 соответственно.

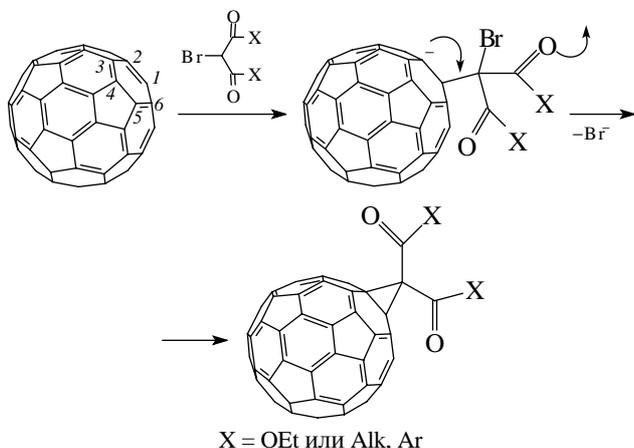
Присоединение C-нуклеофилов

Самыми широко распространенными источниками C-нуклеофилов служат реактивы Гриньяра и литийорганические соединения. При проведении реакций в органических растворителях на первой стадии процесса образуются нерастворимые соли RC_{60}^- с катионами металлов (MgX^+ , Li^+), последующее протонирование приводит к образованию растворимых (например, в

тетрагидрофуране) 1-замещенных 1,2-дигидрофуллеренов I (некоторые примеры приведены в табл. 1):



Генерирование С-нуклеофилов депротонированием α -галогенэфиров или α -галогенкетонов приводит к циклопропанированию C_{60} по схеме



ПРИСОЕДИНЕНИЕ АМИНОВ

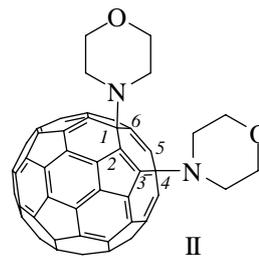
Реакции присоединения первичных и вторичных аминов к C_{60} также были одними из первых обнаруженных в химии фуллерена [8]. Оказалось, что процесс идет достаточно сложно, о чем свидетельствует, например, необычное изменение окраски реакционного раствора. Так, при обработке C_{60} чистым пропиламином в присутствии кислорода воздуха первоначальный быстрый процесс приводит к образованию зеленого раствора, который постепенно становится каштановым. Очень часто яркая окраска (в данном случае зеленая) характерна для образования анион-радикалов. Это навело исследователей на мысль, что присоединение аминов идет по радикальному механизму. Тщательное исследование процесса методом электронного парамагнитного резонанса (способным регистрировать радикальные частицы) полностью подтвердило это предположение. Действительно, первым шагом процесса является одноэлектронный перенос от амина к фуллерену с образованием анион-радикала CO_{60}^- . Последующие довольно сложные процессы включают в себя рекомбинацию ра-

Таблица 1. 1-Замещенные 1,2-дигидрофуллерены

RM	Экв. RM	Выход, %
MeLi	1,2	47
<i>t</i> -BuLi	1,2	51
EtMgBr	6,8	80
<i>i</i> -PrMgBr	8,1	56
CH=CH(CH ₂) ₂ MgBr	11,9	63
Me(CH ₂) ₇ MgBr	5,0	67
PhMgBr	9,2	74
Me ₃ SiCH ₂ MgCl	1,5	36

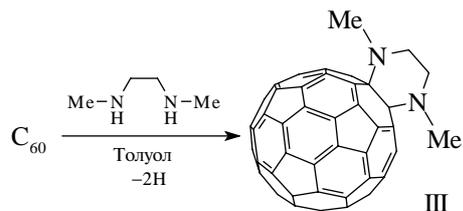
дикалов, приводящую к цвиттерионному интермедиату (промежуточному соединению с разделенными зарядами), который может стабилизироваться переносом протона от протонированной аминогруппы к C_{60} или за счет окисления с участием кислорода воздуха.

Интересно, что при обработке C_{60} 40-кратным избытком морфолина на воздухе в течение недели окраска раствора меняется от пурпурной до коричневой. Из различных аминных аддуктов при этом удается выделить диморфолино-1,4-дигидро[60]фуллерен (II).



Присоединение в этом случае обусловлено большими стерическими требованиями для двух объемных морфолиновых фрагментов, хотя энергетически такое присоединение менее выгодно, чем 1,2-присоединение, так как оно приводит к возникновению в молекуле нежелательных двойных связей 5–6, что требует дополнительных энергетических затрат (по 8,5 ккал/моль на каждую связь).

В противоположность реакции с морфолином реакция с избытком вторичного диамина (например, N,N'-диметилендиамин) приводит к устойчивому шестичленному аддукту III за счет присоединения по двойной связи 6–6, что исключает в молекуле образование нежелательных двойных связей 5–6, нарушающих ароматичность шестичленных колец:



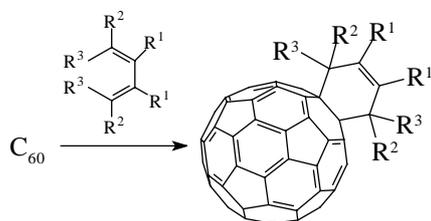
Процесс включает в себя стадию окислительного дегидрогенирования.

ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ

Из-за своих электронных особенностей фуллерен может принимать участие в различных реакциях циклоприсоединения: [2+2], [3+2], [4+2], выступая в роли дипольяро- или диенофила. Такие процессы являются мощным инструментом функционализации молекулы C₆₀. Существенно, что большинство образующихся в результате этих процессов циклоаддуктов стабильны. Это позволяет использовать их для дальнейших химических модификаций боковой цепи (то есть аннелированного циклического фрагмента), которые могут быть полезными для создания новых биологически активных веществ и новых материалов.

[4+2]-Циклоприсоединение

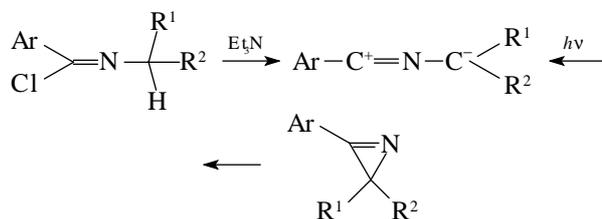
В реакциях [4 + 2]-циклоприсоединения, известного в органической химии как диеновый синтез Дильса–Альдера, C₆₀ всегда выступает в роли диенофила. Огромное количество диенов (см. обзор [2] и цитированную в нем литературу) было введено во взаимодействие с фуллереном в различных условиях, зависящих от строения диена. В большинстве случаев при этом отмечено образование моноаддуктов. В общем виде процесс выглядит следующим образом:



[3+2]-Циклоприсоединение

Реакции 1,3-дипольярного циклоприсоединения — один из наиболее распространенных способов получения пятичленных гетероциклических соединений [6]. Фуллерен в таких реакциях выступает в роли дипольярофила. 1,3-Диполи представляют собой трехатомные сопряженные системы с четырьмя делокализованными π-электронами. Название “1,3-диполь” определяется тем, что для этих соединений возможно написание резонансной электронной структуры с разделением зарядов, за счет которого и происходит реакция циклоприсоединения. Многие 1,3-диполи генерируют *in situ* в реакционной среде различными (фотохимическими или химическими) способами из устойчивых предшественников. В качестве примера приведем образование

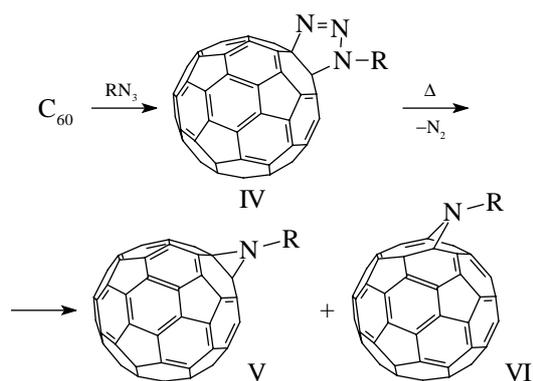
нитрилидов фотолизом азиринов или действием триэтиламина на имидоилхлориды (химический путь):



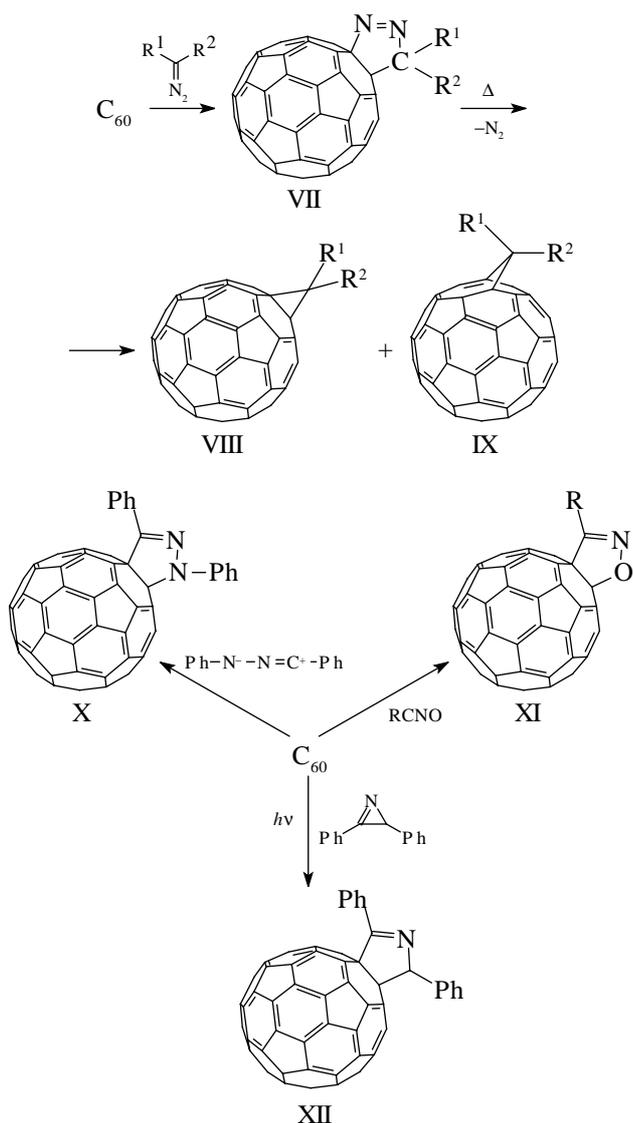
Ниже приведены наиболее распространенные 1,3-диполи и их резонансные формы:



1,3-Дипольярное циклоприсоединение указанных диполей к фуллерену C₆₀ приводит к аннелированию к нему гетероциклических фрагментов. Например, циклоприсоединение азидов к фуллерену в кипящем хлорбензоле первоначально приводит к триазинофуллеренам IV, которые затем теряют молекулу азота, давая как [6,6]-закрытые азиридинофуллерены V, так и фуллероидные [5,6]-открытые изомеры VI:



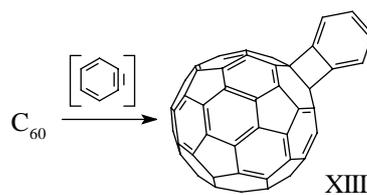
Аналогично ведут себя и диазосоединения, образуя первоначально пиразолинофуллерены VII, которые после термического элиминирования молекулы азота превращаются в изомерные метанофуллерены VIII и IX:



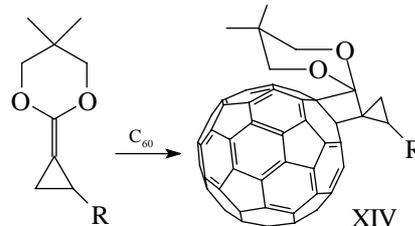
Практически во всех остальных случаях образуются только закрытые [6,6]-циклоаддукты. Так, присоединение нитрилиминов ведет к образованию фуллеренопиразолинов X, нитрилоксидов – фуллереноизоксазолинов XI, нитрилилидов – фуллеренопирролинов XII.

[2+2]-Циклоприсоединение

[2+2]-Циклоприсоединение к фуллерену C_{60} может приводить к очень красивым по своему дизайну полициклическим структурам. Так, присоединение дегидробензола, генерированного *in situ* диазотированием антралиловой кислоты, к фуллерену C_{60} приводит к структуре XIII:



Еще более экзотическая структура XIV образуется при присоединении к фуллерену кетенацетала:



Таким образом, высокая реакционная способность фуллерена C_{60} позволяет использовать различные химические процессы для функционализации этой состоящей только из атомов углерода сферической молекулы, что знаменует собой развитие новой ветви трехмерной органической химии. Следует отметить, что получение различных производных фуллерена C_{60} имеет не только теоретический, но и практический интерес, поскольку уже сегодня среди таких соединений найдены вещества, обладающие полезными свойствами. Так, на основе производных фуллерена научились изготавливать ценные технологические материалы (полупроводниковые пленки, новые катализаторы, полимеры), кроме того, производные фуллеренов с конденсированными гетероциклическими фрагментами проявляют разнообразную биологическую активность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kratscher W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D. // Nature. 1990. Vol. 33. P. 354.
2. Золотухин И.В. Фуллерит – новая форма углерода // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 2. С. 51–56.
3. Сидоров Л.Н. От масс-анализа многоатомных кластеров углерода к синтезу фуллеренопроизводных // Там же. 1997. № 11. С. 35–39.
4. Сидоров Л.Н. Газовые кластеры и фуллерены // Там же. 1998. № 3. С. 65–71.
5. Hirsch A. // Synthesis. 1995. № 8. P. 895.
6. Sliva W. // Fullerene Sci. and Tehn. 1995. Vol. 3. P. 243.
7. Юровская М.А., Овчаренко А.А. // Химия гетероцикл. соединений. 1998. № 3. С. 291.
8. Hirsch A., Li Q., Wudl F. // Angew. Chem. Int. Ed. 1991. Vol. 30. P. 1309.

Рецензент статьи Г.В. Лисичкин

Марина Абрамовна Юровская, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник химического факультета МГУ. Область научных интересов – химия азотистых гетероциклических соединений, реакции циклоприсоединения к фуллерену C_{60} . Автор более 115 научных публикаций.