

Айрат Туктаров

Каталитическое циклоприсоединение дiazосоединений к C₆₀-фуллерену

Монография



LAMBERT
Academic Publishing

Айрат Туктаров

**Каталитическое
циклоприсоединение
дiazосоединений к C₆₀-фуллерену**

Монография

LAP LAMBERT Academic Publishing

Impressum / Выходные данные

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Alle in diesem Buch genannten Marken und Produktnamen unterliegen warenzeichen-, marken- oder patentrechtlichem Schutz bzw. sind Warenzeichen oder eingetragene Warenzeichen der jeweiligen Inhaber. Die Wiedergabe von Marken, Produktnamen, Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen u.s.w. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Библиографическая информация, изданная Немецкой Национальной Библиотекой. Немецкая Национальная Библиотека включает данную публикацию в Немецкий Книжный Каталог; с подробными библиографическими данными можно ознакомиться в Интернете по адресу <http://dnb.d-nb.de>.

Любые названия марок и брендов, упомянутые в этой книге, принадлежат торговой марке, бренду или запатентованы и являются брендами соответствующих правообладателей. Использование названий брендов, названий товаров, торговых марок, описаний товаров, общих имён, и т.д. даже без точного упоминания в этой работе не является основанием того, что данные названия можно считать незарегистрированными под каким-либо брендом и не защищены законом о брендах и их можно использовать всем без ограничений.

Coverbild / Изображение на обложке предоставлено: www.ingimage.com

Verlag / Издатель:

LAP LAMBERT Academic Publishing

ist ein Imprint der / является торговой маркой

OmniScriptum GmbH & Co. KG

Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Deutschland / Германия

Email / электронная почта: info@lap-publishing.com

Herstellung: siehe letzte Seite /

Напечатано: см. последнюю страницу

ISBN: 978-3-659-53543-7

Zugl. / Утверд.: Уфа, Институт нефтехимии и катализа РАН, 2014

Copyright / АВТОРСКОЕ ПРАВО © 2014 OmniScriptum GmbH & Co. KG

Alle Rechte vorbehalten. / Все права защищены. Saarbrücken 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
Металлокомплексный катализ в химии фуллеренов.....	14
1.1. Введение.....	14
1.2. Каталитические методы синтеза неорганических производных фуллеренов	15
1.3. Синтез ациклических органических производных углеродных кластеров с участием металлокомплексных катализаторов	25
1.4. Реакции каталитического циклоприсоединения.....	47
1.4.1. Реакции [2+1]-циклоприсоединения	48
1.4.2. Катализируемые комплексами переходных металлов реакции [2+3]-циклоприсоединения.....	58
1.4.3. C ₆₀ -фуллерен в реакции [2+4]-циклоприсоединения, катализируемой комплексами переходных металлов	74
1.5. Каталитическое гидро-, карбо- и циклоалюминирование C ₆₀ -фуллерена.....	78
1.5.1. Гидроалюминирование C ₆₀ -фуллерена.....	78
1.5.2. Карбоалюминирование C ₆₀ -фуллерена.....	80
1.5.3. Циклоалюминирование C ₆₀ -фуллерена	81
1.6. Заключение.....	83
ГЛАВА II. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	85
2.1. Реакции циклоприсоединения диазоалканов к C ₆₀ -фуллерену, катализируемые комплексами Pd	85
2.1.1. Циклоприсоединение диазометана к C ₆₀ -фуллерену, катализируемое Pd(acac) ₂	85
2.1.2. Каталитическое циклоприсоединение моно- и дизамещенных диазометанов к C ₆₀ -фуллерену.....	90

2.1.3. Циклические диазосоединения в реакциях с C_{60} -фуллереном, катализируемых $Pd(acac)_2-2PPh_3-4Et_3Al$.	102
2.1.4. Циклоприсоединение каркасных и полициклических диазоалканов к C_{60} -фуллерену в присутствии катализатора $Pd(acac)_2-2PPh_3-4Et_3Al$	109
2.1.5. Каталитическое циклоприсоединение оптически активных диазоалканов к C_{60} -фуллерену, катализируемое $Pd(acac)_2-2PPh_3-4Et_3Al$	113
2.1.6. Каталитическое циклоприсоединение гетероатомсодержащих линейных и циклических диазоалканов к C_{60} -фуллерену	119
2.2. Циклоприсоединение функциональнoзамещенных диазосоединений к C_{60} -фуллерену, катализируемое комплексами	128
2.2.1. Каталитическое циклоприсоединение диазоацетатов к C_{60} -фуллерену в синтезе карбоксипроизводных углеродных кластеров	129
2.2.2. Каталитическое циклоприсоединение диазоацетатов на основе фармакозначимых соединений к C_{60} в синтезе потенциальных биологически активных фуллеренов ..	148
2.2.3. Циклоприсоединение диазоамидов к C_{60} -фуллерену, катализируемое $Pd(acac)_2-PPh_3-Et_3Al$	155
2.2.4. Термическое и каталитическое циклоприсоединение диазотиоатов к C_{60} -фуллерену	159
2.2.5. Каталитическое циклоприсоединение диазокетонов к C_{60} -фуллерену	167
2.2.6. Циклоприсоединение диазокетонов перспективных фармаконов к C_{60} -фуллерену, катализируемое $Pd(acac)_2-2PPh_3-4Et_3Al$	180

2.3. Некоторые аспекты практического применения функциональноразмещенных производных фуллеренов.....	183
2.3.1. Изучение биологической активности синтезированных циклоаддуктов	184
2.3.2. Трибологические свойства серасодержащих циклоаддуктов C ₆₀ -фуллера	192
ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	201
3.1. Циклоприсоединение диазометана к C ₆₀ -фуллерену, катализируемое комплексами Pd	202
3.2. Общая методика каталитического циклоприсоединения моно- и дизамещенных диазометанов к C ₆₀ -фуллерену	204
3.3. Взаимодействие C ₆₀ -фуллера с циклическими диазосоединениями	219
3.4. Каталитическое циклоприсоединение оптически активных диазоалканов к C ₆₀ -фуллерену	229
3.5. Циклоприсоединение гетероатомсодержащих диазоалканов к C ₆₀ -фуллерену под действием комплексов Pd	235
3.6. Каталитическое циклоприсоединение диазоацетатов к C ₆₀ -фуллерену	253
3.7. Каталитическое циклоприсоединение диазоацетатов на основе фармакозначимых соединений к C ₆₀	272
3.8. Циклоприсоединение диазоамидов к C ₆₀ -фуллерену, катализируемое Pd(acac) ₂ -PPh ₃ -Et ₃ Al	277
3.9. Термическое и каталитическое циклоприсоединение диазотиоатов к C ₆₀ -фуллерену	282
3.10. Каталитическое циклоприсоединение диазокетонов к C ₆₀ -фуллерену	291
ВЫВОДЫ.....	310
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	314

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ДЕТ – диэтилентриамин

ТЕР – тетраэтиленпентамин

ТГФ – тетрагидрофуран

ЯМР – ядерно-магнитный резонанс

DMAP – N,N-диметиламинопиридин

ДИБАГ – диизобутилалюминийгидрид

ВЭЖХ – высоко-эффективная жидкостная хроматография

o-ДХБ – *орто*-дихлорбензол

m-CPBA – *мета*-хлорнадбензойная кислота

КД – круговой дихроизм

ЭК – эффекты Коттона

Вос – *трет*-бутилоксикарбонильная группа

ОТП – сульфидированные тетрамеры пропилена

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Открытие фуллеренов – новой аллотропной формы углерода, признано одним из удивительных и важнейших открытий в науке XX столетия. А с момента разработки препаративных методов получения фуллеренов химия углеродных кластеров стала одной из самых популярных и бурно развивающихся областей современной органической химии.

Активные фундаментальные и прикладные исследования в области химии фуллеренов, осуществляемые в лабораториях и научных центрах различных стран, включая Россию, направлены, прежде всего, на изучение физических и физико-химических свойств собственно фуллеренов, совершенствование технологии синтеза последних, получению новых классов функциональнозамещенных углеродных кластеров, хорошо растворимых в органических растворителях и поиску перспективных областей применения последних с целью разработки уникальных материалов, нового поколения лекарственных препаратов для лечения опасных заболеваний человека, свето- и магниточувствительных полимерных и композиционных покрытий, органических затворов и проводников тока, а также других ценных веществ с заданными свойствами, представляющих интерес для различных отраслей промышленности и военной техники.

Одним из главных препятствий на пути реализации и применения указанных выше свойств производных углеродных кластеров является отсутствие технологичных и промышленно перспективных методов синтеза индивидуальных производных фуллеренов, содержащих функциональные заместители различной природы.

К моменту начала наших исследований одним из наиболее популярных методов синтеза практически важных функциональнoзамещенных производных фуллеренов, описанных в литературе, считалась и остается до сих пор реакция углеродных кластеров с генерируемыми *in situ* α -галогенкарбанионами (реакция Бингеля – Хирша), приводящая к метанофуллеренам. Наряду с указанным выше методом синтеза фуллероциклопропанов широкое применение в синтетической практике нашли способы, основанные на циклоприсоединении к углеродным кластерам diaзосоединений. Возможность получения 5,6-открытых (гомофуллеренов) и 6,6-закрытых (метанофуллеренов) [2+1]-циклоаддуктов, а также пиразолинофуллеренов, образующихся в ходе термической реакции фуллеренов с diaзосоединениями, делает этот метод более привлекательным с синтетической точки зрения. Однако, основным недостатком данной реакции является ее низкая селективность. Между тем, использование комплексов переходных металлов в этой реакции позволяет направить циклоприсоединение diaзосоединений к фуллеренам в сторону получения индивидуальных метанофуллеренов, но при этом требуется использование металлокомплексов в стехиометрических количествах.

Таким образом, к числу важных недостатков как в синтезе, так и в применении потенциально перспективных функциональнoзамещенных метанофуллеренов являются низкая селективность термических реакций циклоприсоединения diaзосоединений к углеродным кластерам, а также использование дорогостоящих комплексов переходных металлов в стехиометрических количествах.

В связи с этим разработка новых, промышленно перспективных каталитических методов селективного циклоприсоединения diaзосоединений к фуллеренам с целью получения практически

важных индивидуальных, функциональнозамещенных гомо- и метанофуллеренов заданной структуры является важной и актуальной задачей.

Цель и задачи исследования. Разработка эффективных металлокомплексных катализаторов на основе соединений и солей Cu, Pd и Rh, способных проводить селективное циклоприсоединение диазосоединений к C_{60} -фуллерену с получением индивидуальных гомо-, метано- и пиразолинофуллеренов заданной структуры, перспективных в качестве нового поколения лекарственных препаратов для лечения опасных заболеваний человека, новых уникальных материалов для электроники, конкурентоспособных присадок к маслам и других ценных веществ и продуктов для различных областей промышленности.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Поиск и разработка новых каталитических систем на основе комплексов и солей Cu, Pd и Rh, позволяющих с высокой избирательностью осуществлять циклоприсоединение диазоалканов к C_{60} -фуллерену.

Изучение основных закономерностей каталитического циклоприсоединения диазоалканов к C_{60} в присутствии разработанных активных комплексных катализаторов.

2. Создание перспективных каталитических методов синтеза функциональнозамещенных гомо- и метанофуллеренов циклоприсоединением диазоацетатов, диазоамидов, диазотиоатов и диазокетонов к C_{60} -фуллерену с участием наиболее эффективных и селективно действующих многокомпонентных Pd-катализаторов.

3. Разработка перспективных методов синтеза нового поколения потенциальных лекарственных препаратов, основанных на ковалентном связывании современных фармакозначимых соединений

с C_{60} -фуллереном с использованием реакции каталитического циклоприсоединения к последнему диазосоединений, синтезированных на основе биологически активных веществ.

4. Изучение биологической активности полученных гибридных молекул на основе углеродных кластеров и фармакозначимых соединений.

5. Изучение трибологических свойств нового поколения присадок на основе синтезированных серасодержащих фуллеренов.

Научная новизна работы. Фундаментальные и прикладные исследования, проведенные в рамках данной диссертационной работы, позволили впервые разработать трехкомпонентные комплексные палладиевые катализаторы, включающие $Pd(acac)_2$, PPh_3 и $AlEt_3$, которые в зависимости от соотношения исходных компонентов каталитической системы, способны с высокой регио- и стереоселективностью проводить циклоприсоединение к C_{60} -фуллерену диазоалканов, диазоацетатов, диазокетонов, диазотиоатов и диазоамидов различной структуры, в том числе на основе природных соединений, с получением соответствующих индивидуальных гомо-, метано- и пиразолинофуллеренов с высокими выходами.

Впервые осуществлено циклоприсоединение диазоалканов к C_{60} -фуллерену под действием катализатора $Pd(acac)_2-PPh_3-AlEt_3$ (1:2:4) в условиях (хлорбензол, $20^\circ C$, 1-1.5 ч), приводящее к получению гомофуллеренов с высокими селективностью и выходами.

Установлено, что в опытах с несимметричными диазоалканами наблюдается образование смеси стереоизомерных 5,6-открытых аддуктов. С увеличением размера алкильного заместителя в исходных диазоалканах происходит преимущественное образование энергетически более выгодного изомера – гомофуллерена с расположением объемного алкильного заместителя при мостиковом

углеродном атоме над плоскостью пятичленного фрагмента C_{60} -фуллерена.

Впервые показано, что моно- и дизамещенные диазометаны, содержащие гетероциклические заместители, в разработанных выше условиях, на катализаторе $Pd(acac)_2-PPh_3-AlEt_3$ (1:2:4) вступают в реакцию с C_{60} -фуллереном с образованием исключительно метанофуллеренов с выходами 40-55%.

Впервые проведено циклоприсоединение циклических диазосоединений различной структуры, в том числе оптически активных, к C_{60} -фуллерену, что позволило разработать эффективный метод синтеза ранее неописанных спиро-гомофуллеренов.

Разработан селективный метод синтеза практически важных карбоксилсодержащих гомо- и метанофуллеренов с высоким выходами циклоприсоединением диазоуксусного эфира к C_{60} , катализируемым системой $Pd(acac)_2-PPh_3-AlEt_3$ в условиях (хлорбензол, $80^\circ C$, продолжительность 1-1.5 ч). Данная реакция имеет общий характер и с успехом может быть использована в синтезе индивидуальных карбоксилсодержащих гомо- и метанофуллеренов, имеющих различные заместители в сложноэфирной группе.

Впервые циклоприсоединением диазокетонов к C_{60} -фуллерену в присутствии трехкомпонентного катализатора $Pd(acac)_2-PPh_3-AlEt_3$ (1:2:4) в условиях (хлорбензол, $80^\circ C$, продолжительность 1-1.5 ч) получены соответствующие метанофуллерены с высокими выходами и селективностью. Установлено, что диазокетоны, содержащие в своей молекуле гетероциклические фрагменты с атомами азота, реагируют с C_{60} -фуллереном, давая целевые метанофуллерены с более высокими выходами (в ~ 2 раза).

С целью разработки на основе функциональнoзамещенных C_{60} -фуллеренов нового поколения лекарственных препаратов для лечения опасных заболеваний человека осуществлено ковалентное связывание

C₆₀ с современными фармакозначимыми соединениями через стадию получения соответствующих диазосоединений.

Синтезированные таким образом гибридные молекулы на основе C₆₀-фуллерена проявили высокие антиоксидантные и цитотоксические свойства по отношению к клеткам опухоли Р-815.

В рамках Государственного контракта № 8584 (Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы») выполнена программа исследований по разработке перспективных для практического применения серасодержащих гомо-, метано- и пиразолинофуллеренов циклоприсоединением диазоалканов, диазокетонов и диазотиоатов, в молекуле которых присутствуют атомы серы, а также сульфоксидные и сульфоновые группы, к C₆₀-фуллерену под действием комплексных палладиевых катализаторов.

В результате впервые получены новые классы фуллереновых серасодержащих присадок к маслам, введение которых в количестве 0.005 мас.% в широко применяемые индустриальные масла позволяет увеличить ресурс высоконагруженных механизмов в несколько раз.

Фундаментальные и прикладные исследования, выполненные в рамках данной диссертационной работы, позволили разработать новое направление в химии кластерных соединений – «металлокомплексный катализ в химии фуллеренов».

Практическая значимость работы. В результате проведенных исследований впервые разработаны перспективные для практического применения препаративные каталитические методы селективной функционализации C₆₀-фуллерена с помощью диазоалканов, диазоацетатов, диазокетонов, диазоамидов и диазотиоатов различной структуры, в том числе на основе природных соединений и широко применяемых фармаконов с получением соответствующих

индивидуальных гомо-, метано- и пиразолинофуллеренов с высокими выходами.

В рамках работ по государственному контракту № П1218 (Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы») разработаны фосфиновые комплексы Pd для селективного циклоприсоединения диазосоединений к C₆₀-фуллерену.

В результате проведенных исследований разработаны перспективные для практического применения методы синтеза важных гомо-, метано- и ранее труднодоступных пиразолинофуллеренов с высокими выходами и селективностью.

В рамках работ по государственному контракту № 14.740.11.0014 (Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы») разработаны эффективные методы синтеза потенциальных лекарственных препаратов для лечения опасных заболеваний человека на основе фармакозначимых соединений и C₆₀-фуллерена.

В рамках работ по государственному контракту № 8584 (Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы») разработаны методы синтеза практически важных серасодержащих гомо-, метано- и пиразолинофуллеренов с высокими выходами и селективностью. Установлено, что синтезированные серасодержащие производные C₆₀ значительно повышают противоизносные и противозадирные свойства масел при введении последних в базовые и широко применяемые в промышленности присадки.

Апробация работы. Основные положения работы представлены на VIII-th и IX Biennial International Workshop “Fullerenes and atomic clusters” IWFAC’2009 (St.Petersburg, 2009), III Российской конференции (с международным участием) «Актуальные

проблемы нефтехимии» (Звенигород, 2009), Всероссийской конференции по органической химии, посвященной 75-летию со дня основания Института органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН (Москва, 2009), Всероссийском научно-инновационном конкурсе в рамках программы УМНИК «Разработка инновационных технологий получения наноразмерных структур органических веществ» (Махачкала, 2009), International Symposium “Advanced Science in Organic Chemistry” (Crimea, Miskhor, 2010), Международном симпозиуме «Химия алифатических диазосоединений: достижения и перспективы» (С.-Петербург, 2011), Joint International Conference «Advanced Carbon Nanostructures ACN» (St.Petersburg, 2011 и 2013), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2012), Всероссийской конференции «Органический синтез: химия и технология» (Екатеринбург, 2012).

Публикации. По теме диссертации опубликованы **50** работ, из которых **1** глава в зарубежной монографии, **1** обзорная статья, **20** статей в ведущих рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, **16** патентов РФ на изобретения, **12** публикаций в виде тезисов международных и российских научно-практических конференций.

Работа выполнена в соответствии с научным направлением Института нефтехимии и катализа РАН по бюджетным темам «Металлокомплексный катализ в химии металлоорганических соединений переходных металлов» (№ Гос.рег. 01.200.204378) и «Комплексные катализаторы в химии непредельных, металлоорганических и кластерных соединений» (№ Гос. рег. 01.200.850048).

Автор выражает глубокую благодарность и большую признательность своему учителю, член-корр. РАН ДЖЕМИЛЕВУ Усеину Меметовичу за выбор направления исследования, постоянное внимание, консультации и помощь в работе.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Металлокомплексный катализ в химии фуллеренов

1.1. Введение

Одним из крупных достижений конца XX века в области химии является открытие фуллеренов – новой аллотропной модификации углерода. Несмотря на то, что с момента открытия фуллеренов прошло немного времени, а именно, около 30 лет, за это время в мировой литературе опубликовано уже более 20 тысяч публикаций, связанных с различными аспектами синтеза, изучения свойств и применения этого уникального класса соединений углерода.

По мнению большинства исследователей, представителей фирм и крупных компаний наибольший интерес и практическую ценность представляют функциональнозамещенные производные фуллеренов, для которых характерны такие свойства, как хорошая растворимость в органических растворителях и в воде, высокое сродство к электрону, выполняя тем самым роль резервуара электронов, и хорошая совместимость с органическими и неорганическими материалами.

В связи с вышеизложенным в последние 10-15 лет усилия химиков направлены преимущественно на разработку эффективных синтетических методов функционализации фуллеренов, в том числе с использованием достижений металлокомплексного катализа.

В литературе достаточно широко освещены в виде обзоров и монографий классические методы функционализации фуллеренов, однако в большинстве случаев описанные способы отличаются низкой регио- и стереоселективностью, что сильно снижает их ценность для практического применения.

В тоже время применение методов металлокомплексного катализа в химии фуллеренов дало возможность осуществить многие известные, а также новые реакции фуллеренов с высокой

селективностью с получением индивидуальных изомеров заданной конформации и строения.

Опубликованные в литературе материалы по применению методов металлокомплексного катализа для функционализации фуллеренов носят разрозненный характер или эти данные содержатся в патентах, малодоступных для широкого круга читателей.

В связи с этим, в настоящем обзоре предпринята попытка анализа и обобщения имеющихся в литературе сведений по применению металлокомплексных катализаторов для функционализации фуллеренов и наметить перспективы развития данной области химии.

В ряде случаев в обзоре будут приведены ссылки на работы по применению классических методов функционализации фуллеренов, в основном для сравнения последних с методами металлокомплексного катализа с целью определения их эффективности и перспективности применения в химии фуллеренов.

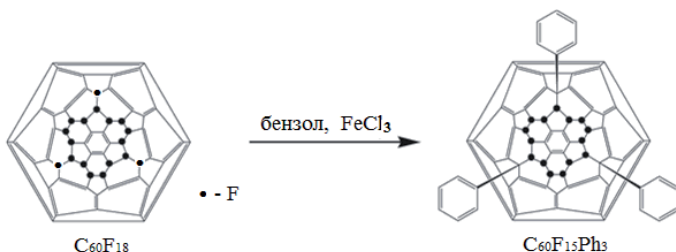
1.2. Каталитические методы синтеза неорганических производных фуллеренов

В данном разделе рассмотрены методы синтеза галогенидов, оксидов и гидридов фуллеренов с участием солей и комплексов переходных и непереходных металлов.

Среди неорганических производных углеродных кластеров наиболее изученными являются фторпроизводные C_{60} -фуллерена. Первое сообщение о синтезе фторфуллерена датируется 1990 г., т.е. практически с момента начала изучения химии фуллеренов [1]. Наиболее полно сведения о синтезе фторпроизводных фуллеренов изложены в работах [2-4]. Способы фторирования фуллеренов достаточно разнообразны, это фторирование элементарным фтором, с помощью фторидов галогенов или благородных газов, а также с помощью фторидов металлов. С использованием последних удалось

синтезировать фторфуллерены различного состава, в том числе перфториды и гиперфториды $C_{60}F_n$, в которых $n \geq 50$. Несмотря на столь широкие синтетические возможности получения фторированных фуллеренов, большинство из них не отличаются высокой селективностью образования целевых аддуктов, в том числе и в условиях прямого фторирования. Однако, при изучении фторирования фуллерена C_{60} элементарным фтором в ячейке Кнудсена масс-спектрометра в присутствии MnF_2 или NiF_2 удалось селективно получить $C_{60}F_{18}$ либо $C_{60}F_{36}$ в зависимости от условий реакции [5]. При этом MnF_2 является более селективным катализатором, чем NiF_2 .

Фторфуллерены могут быть подвергнуты замещению трех атомов фтора на арильный заместитель в присутствии $FeCl_3$. Реакция проходит в течение двух недель с селективным образованием соответствующего арильного производного фторфуллерена [6]. В аналогичную реакцию вступают также и хлорпроизводные фуллеренов ($C_{60}Cl_6$ [7-11] и $C_{70}Cl_{10}$ [12,13]) с образованием продуктов арилирования последних различного состава.



В отличие от фторирования фуллерена C_{60} , бромирование последнего с помощью молекулярного брома в присутствии каталитических количеств $FeBr_3$ приводит к образованию через 40 мин $C_{60}Br_{24}$ с выходом 98% [14], что довольно таки сильно контрастирует с некаталитическим методом, где указанное взаимодействие осуществляется в течение нескольких дней. На

основании термогравиметрического анализа установлено, что 24 атома брома симметрично распределены по фуллереновой сфере (рис. 1).

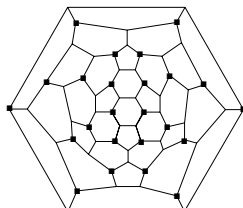


Рис. 1. Диаграмма Шлегеля $C_{60}Br_{24}$ [14].

Сведения о синтезе хлорфуллеренов с использованием катализаторов в литературе отсутствуют.

Другим неорганическим производным фуллерена C_{60} является его оксид. В небольшом количестве оксиды фуллеренов присутствуют в образцах исходных углеродных кластеров, что может быть связано с окислением последних во время их синтеза. Учитывая, что оксиды фуллеренов, в частности $C_{60}O$, могут представлять интерес в качестве исходных реагентов в реакциях раскрытия напряженного эпоксидного цикла [15-17], в том числе и в синтезе димеров фуллерена [18,19], а также при формировании твердых редокс-активных пленок на поверхности электродов [20], возникла необходимость получения эпоксифуллеренов с количественными выходами.

Эпоксид фуллерена $C_{60}O$ может быть получен окислением C_{60} в различных условиях с применением разнообразных окислителей (табл. 1).

Таблица 1. Условия окисления фуллерена C₆₀

№ п/п	Окислитель	Условия реакции	Выход C ₆₀ O (конверсия C ₆₀), %	Ссылки
1	O ₂	УФ-облучение	16 (27)	21
2	<i>m</i> - хлорпероксибензойная кислота	80°C, 1 ч, толуол	30 (40)	22
3	диметилдиоксиран	20°C, 12 ч, толуол	4 (67)	23
4	система мочевины - H ₂ O ₂	20°C, 24 ч, бензол, MeReO ₃ - катализатор	35 (62)	24
5	метил(трифторметил)- диоксиран	0°C, 5 мин, 1,2- дихлорбензол	20 (93)	25
6	O ₃	20°C, толуол	- ^a (30)	26
7	цитохром P450 (окислитель PhIO)	20°C, 45 мин, бензол, хлорид тетрапорфината Fe(III)	22 (-)	27
8	O ₂	150°C, 1.5 ч, катализатор - Co(acac) ₂	30 (40)	28
9	O ₂	150°C, 1.5 ч, катализатор - Ni(acac) ₂	29 (59)	28
10	O ₂	150°C, 1.5 ч, катализатор - Mn(acac) ₃	37 (60)	28

^a -не сообщается

Из представленной таблицы 1 следует, что использование дешевых катализаторов, таких как Mn(acac)₃, Ni(acac)₂ и Co(acac)₂ позволяет получать с использованием легкодоступных окислителей монооксиды фуллерена C₆₀ в достаточно приемлемых количествах.

Если интерес к фторпроизводным C_{60} (перфторфуллерену $C_{60}F_{60}$) первоначально был связан с возможностью получения аналога тефлона, обладающего высокими смазочными свойствами, то гидриды фуллеренов (фуллераны – $C_{60}H_{60}$ или $C_{70}H_{70}$) представляли интерес в качестве новых высокоэффективных аккумуляторов водорода. Однако, как показали исследования до сих пор никому не удалось получить и охарактеризовать $C_{60}H_{60}$, в молекуле $C_{60}H_{60}$ несколько атомов водорода должны быть внутри сферы фуллерена [29, 30]. Однако, попытки синтезировать максимально гидрированный фуллерен встречаются в литературе до сих пор, в том числе и с привлечением металлокомплексного катализа.

Так, Shigematsu было показано, что гидрирование фуллерена C_{60} водородом (давление водорода 2-160 атм., 100-280°C) в присутствии Ni, Pt, Pd и Ru/C приводит к смеси $C_{60}H_n$, где $n = 18-50$ [31-35]. Одновременно было установлено, что активность катализатора в данной реакции увеличивается в ряду $Pt < Ni < Pd < Ru$ (табл.2) [36].

Таблица 2. Изучение активности катализатора в реакции гидрирования C_{60}

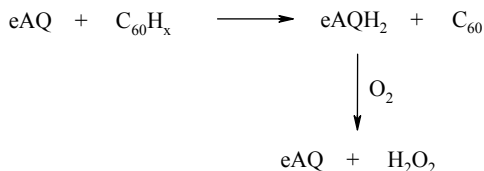
Катализатор	Давление H_2 (атм)	T (°C)	Выход гидрированного фуллерена (мг)	$C_{60}H_x$
Ru/C	100	180	193	$x = 40$
Pt/C	100	180	186	$x = 18$
Pd/C	100	180	176	$x = 36$
Ni/кизельгур	100	180	167	$x = 30$

Аналогичная закономерность активности катализатора была также отмечена при изучении гидрирования фуллерена C_{60} газообразным водородом в присутствии 4% Pd/SiO₂, 5% Ru/Al₂O₃ или 5% Rh/Al₂O₃ (табл. 3) [37].

Таблица 3. Каталитическое гидрирование фуллерена C_{60}
газообразным H_2

№ п/п	Катализатор	Концентрация катализатора (г/дм ³)	T (°C)	Время реакции (ч)	$C_{60}H_x$
1	Pd/SiO ₂	30	54	11	$C_{60}H_{46}$
2	Pd/SiO ₂	45	58	8	
3	Pd/SiO ₂	45	66	6	
4	Rh/Al ₂ O ₃	12	71	18	$C_{60}H_{46}$
5	Ru/Al ₂ O ₃	16	71	4	

При этом состав гидрированного фуллерена установлен исходя из количества образующейся перекиси (титрование раствором $KMnO_4$) при разложении малоустойчивого 2-этилантрохинола ($eAQH_2$), полученного в ходе синтеза $C_{60}H_x$ с 2-этилантрахиноном (eAQ) [37]. Надежность данного метода определения состава гидрофуллеренов подтверждена элементным анализом.



Позже было показано, что использование Ni/Al_2O_3 в реакции C_{60} с молекулярным водородом при температуре 150-250°C и давлении H_2 , равном 25-75 атм., приводит к селективному образованию $C_{60}H_{36}$. Авторами также обнаружено, что $C_{60}H_{36}$ значительно легче подвергается окислению кислородом воздуха, нежели исходный C_{60} [38].

Несколько отличающиеся данные от приведенных выше результатов были получены в 2003 г. при изучении гидрирования фуллерена C_{60} газообразным водородом (давление 50 кгс/см²) в присутствии катализаторов на основе соединений Ru, Rh, Pd, Ir, Pt,

Au, Fe, Co и Ni, нанесенных на Al_2O_3 . Так, гидрирование на катализаторах, приготовленных из солей и соединений Ru, Rh и Ir приводит к образованию в основном $\text{C}_{60}\text{H}_{18}$, в то время как использование соединений Pd, Pt, Co и Ni дает $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$. Соли Au и Fe проявляют низкую каталитическую активность в указанной реакции [39].

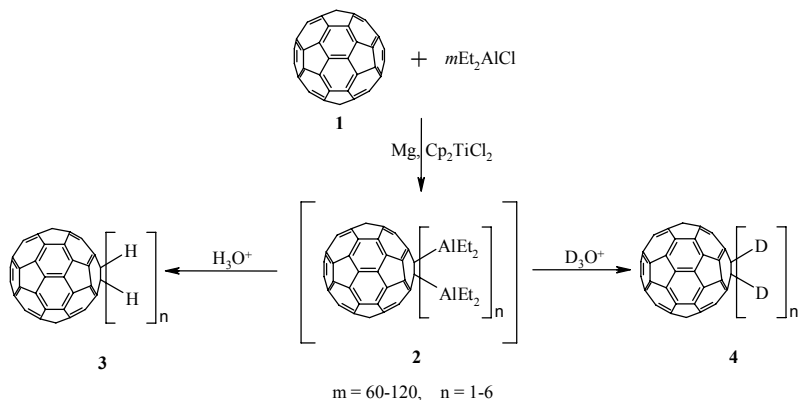
Селективный синтез дигидрофуллерена (C_{60}H_2) с выходом 14% удалось осуществить с использованием $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в качестве катализатора [40], при этом было показано, что выделение C_{60}H_2 из реакционной массы приводит к снижению стабильности последнего на воздухе. Аналогичный продукт гидрирования фуллерена был получен при использовании хромового катализатора ($\text{Cr}(\text{OAc})_2$) [41]. Замена ацетата хрома (II) на Pd/C в условиях данной реакции приводит к селективному образованию C_{60}H_4 .

Использование газообразного дейтерия вместо водорода в условиях $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ (4:1), 50 мас.% Pd/C, 473-673 К и 2.5 МПа (давление D_2) приводит к образованию дейтерированных продуктов состава C_yD_{26} (где y – C_{60} или C_{70}) [42].

Учитывая, что интерметаллиды типа LaNi_5 , CeCo_3 или металлы V или Pd способны избирательно и обратимо поглощать значительные количества водорода в мягких условиях, а также то, что выделяющийся из гидридов этих соединений водород обладает высокой чистотой и химической активностью в момент выделения, авторы [43] осуществили гидрирование твердофазной смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} (~6:1) в присутствии указанных интерметаллидов и металлов газообразным водородом (1-2.5 МПа, 573-673 К), приводящее к образованию гидридов фуллеренов, содержащих 24-26 атомов H_2 на молекулу фуллерена.

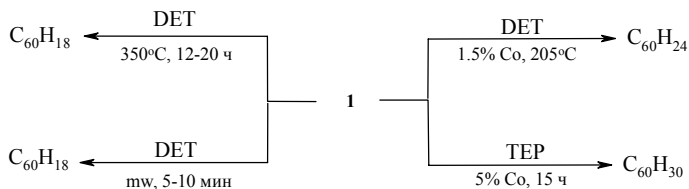
Наряду с прямым гидрированием фуллеренов с помощью газообразного H_2 в литературе встречаются альтернативные методы

синтеза гидридов фуллеренов. Так например, реакция диалюминирования C_{60} **1** с помощью Et_2AlCl , катализируемая Cp_2TiCl_2 в присутствии Mg в качестве акцептора хлорид-ионов, приводит к образованию смеси бис(диэтилалюминио)фуллеренов **2** с выходом 70-85 %, последующий гидролиз которой позволил авторам обнаружить полигидрофуллерены $C_{60}H_n$ **3** и $C_{60}D_n$ **4**, где $n=1-6$ [44].



Позже был изучен целый ряд алюминийорганических соединений в реакции с C_{60} [45-49], вследствие чего было установлено, что максимальная степень гидрирования фуллерена достигается при использовании 100-кратного избытка $AlCl_3$ [49], приводящего к образованию смеси полигидрофуллеренов $C_{60}H_{28-38}$.

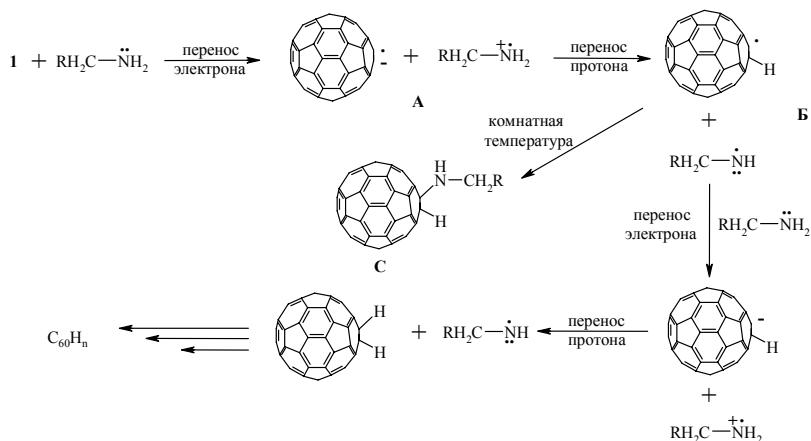
К числу альтернативных примеров каталитического гидрирования фуллеренов можно отнести также реакцию C_{60} с полиаминами, используемыми в качестве Н-доноров [50]. Так, гидрирование фуллерена C_{60} кипячением в диэтилентриамине ($\sim 350^\circ C$) в течение 12-20 ч приводит к образованию гидрофуллерена состава $C_{60}H_{18}$. Аналогичный продукт может быть получен и за более короткий промежуток времени в условиях микроволнового облучения. Однако добавка металлического кобальта позволяет не только существенно снизить температуру реакции, но и приводит к увеличению степени гидрирования исходного C_{60}



DET - диэтилентриамин, ТЕР - тетраэтиленпентамин

Как предполагают авторы, на первой стадии происходит перенос электрона от амина к электрон-дефицитному фуллерену C_{60} , что приводит к образованию радикал-ионной пары **A**. Перенос протона от исходного амина на C_{60} дает радикальную пару **B**, которая, в свою очередь, при комнатной температуре может замкнуться с образованием соответствующего продукта гидроаминирования фуллерена C_{60} **C**. Однако, как предполагают авторы, высокая температура реакции гидрирования C_{60} и достаточно большой избыток амина приводит к повторному переносу электрона и последующему переносу протона, что приводит к целевому фуллерановому продукту [50]. К сожалению, в данной работе не указана роль Co в обсуждаемой реакции.

Позже механизм гидрирования фуллеренов с помощью полиаминов был подвергнут и теоретическому изучению [51].



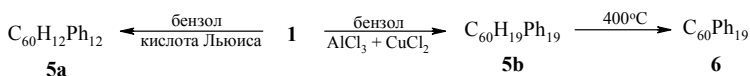
В отличие от приведенного выше примера, в работе [52] алифатические моно- и полиамины использовались в качестве растворителей реакции восстановления фуллерена C_{60} с помощью Li , при этом источником атомов водорода в данном случае служит *t*-BuОН. Из ряда изученных аминов показано, что диэтилентриамин является наилучшим растворителем указанной реакции, позволяющим селективно получать $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$.

Проблема создания аккумуляторов водорода на основе фуллеренов связана не только с разработкой методов эффективного гидрирования углеродных кластеров, но и с изучением механизма дегидрирования образующихся фуллеранов с целью организации многократных циклов «гидрирование – дегидрирование».

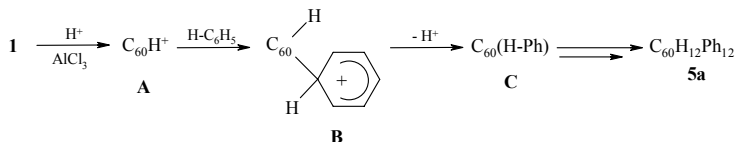
Так, при изучении термического (100°C) и фотохимического дегидрирования $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$ в присутствии металлокомплексов $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, Pd/C и сплава Ni-Al установлено, что Pd/C является самым эффективным катализатором термического разложения гидроида фуллерена [53].

1.3. Синтез ациклических органических производных углеродных кластеров с участием металлокомплексных катализаторов

По аналогии с реакцией арилирования галогенсодержащих фуллеренов незамещенный C_{60} также взаимодействует с бензолом в присутствии относительно устойчивых кислот Льюиса или катализатора Ковачика ($AlCl_3 + CuCl_2$) с образованием полиарилгидрофуллеренов **5a,b** [54,55]. Нагревание соединения **5b** до $400^\circ C$ приводит к элиминированию водорода и формированию полиарилфуллерена **6** [55]. Установлено, что активность кислот Льюиса в данной реакции уменьшается в ряду $AlBr_3 > AlCl_3 > FeCl_3 > GaCl_3 > SbCl_5$ [56].

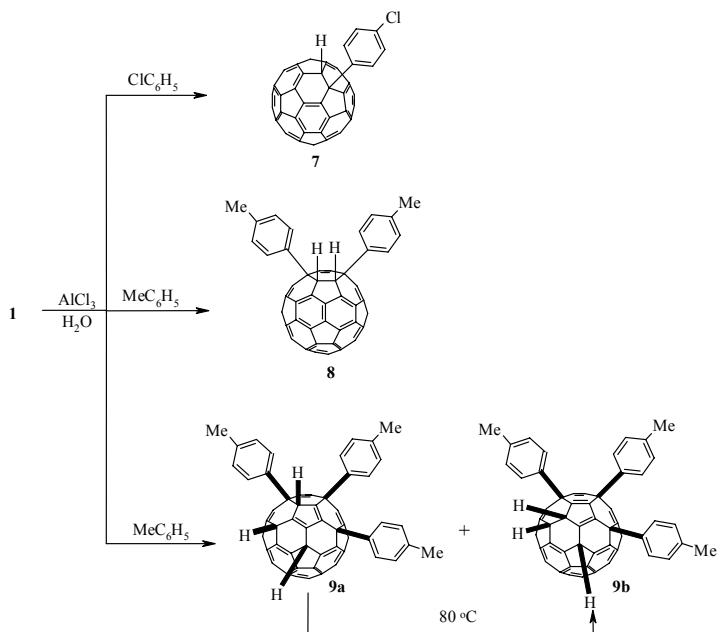


Как предполагают авторы [54], на первой стадии происходит протонирование фуллерена C_{60} , приводящее к фуллерен-катиону **A**, который вступает в реакцию присоединения с бензолом, образуя через промежуточное соединение **B** аддукт моноприсоединения **C**. Учитывая, что указанная реакция проходит в большом избытке как бензола, так и $AlCl_3$, то многократное повторение обсуждаемых стадий приводит к целевому продукту полиприсоединения **5a**. Следует заметить, что из представленной схемы-механизма неясно, откуда на первой стадии берется протон, приводящий к катиону **A**. Можно предположить, что используемый авторами бензол не осушен, вследствие чего происходит гидролиз хлорида алюминия, в результате которого и образуется достаточно активный протон.



В аналогичную реакцию могут быть также вовлечены толуол и полистирол [54], а также поликарбонат [57]. Установлено, что поликарбонатное производное C_{60} обладает уникальным поглощением при определенной длине волны и оптическими лимитирующими свойствами, что, по мнению авторов [57], может найти широкое применение в оптической, а также в родственных отраслях промышленности.

Более удачная попытка гидроарилирования фуллерена была осуществлена в 2007 году, при этом были выделены и охарактеризованы продукты моно- **7** и ди- **8** присоединения бензола и толуола, соответственно, а также региоизмерная смесь аддуктов триприсоединения толуола **9a** и **9b** [58]. Авторами [58], также показано, что в указанной реакции необходимо эквимольное по отношению к C_{60} количество воды.



При проведении реакции фуллерена C_{60} с бензолом в присутствии $FeCl_3$ и Br_2 наблюдается образование полифенилфуллеренов состава $C_{60}Ph_8$, $C_{60}Ph_{12}$ и $C_{60}Ph_{16}$ [59]. Отсутствие атомов водорода в структуре синтезируемых аддуктов объясняется первоначальным бромированием C_{60} , после чего атомы брома подвергаются замещению на фенильные группы.

Неожиданные результаты получены при изучении реакции ферроцена с C_{60} в присутствии $AlCl_3/Al$. На основании данных ИК-спектроскопии, элементного анализа и данных рентгеновской дифрактографии установлено, что к одной молекуле ферроцена присоединяются три молекулы фуллерена C_{60} (рис.2) [60]. Как видно из рис. 2, последовательное присоединение фуллерена к ферроцену повторяется до тех пор, пока атомы водорода при C^1 и C^3 в циклопентадиенильных кольцах ферроцена не будут замещены. Авторы предполагают, что указанная реакция идет по радикальному механизму.

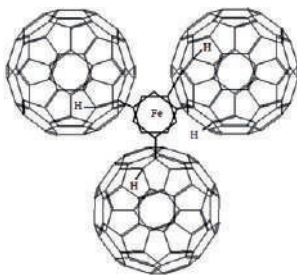
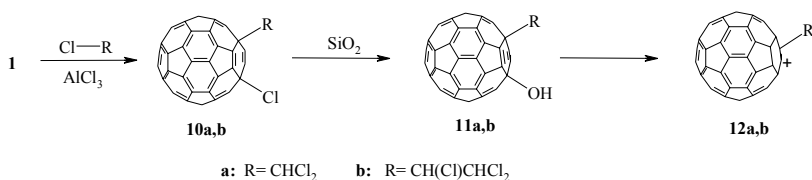


Рис. 2. Пространственная структура ферроценилзамещенного фуллерена [60].

В 1999 году было показано, что в реакцию с фуллереном C_{60} могут быть вовлечены не только бензолсодержащие соединения, но и полихлоралканы, например, хлороформ и 1,1,2,2-тетрахлорэтан [61]. Так, обработка C_{60} алюминийхлоридом в хлороформе при комнатной

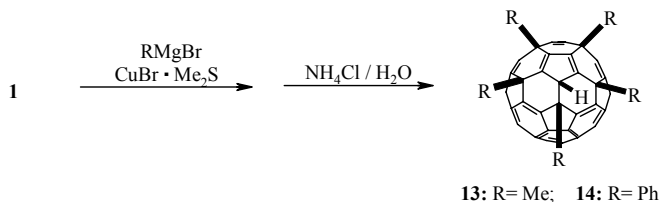
температуре за 2 ч приводит к 1,4-присоединению одной молекулы CHCl_3 к фуллерену. В случае тетрахлорэтана реакцию проводят при нагревании (60°C) в течение 7 ч. Гидролиз синтезированных хлорсодержащих фуллеренов **10a,b** на силикагеле приводит к соответствующим фуллеролам **11a,b**, обработка которых $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ дает достаточно стабильные фуллеро-катионы **12a,b**. Структура синтезированных аддуктов фуллерена **10-12a,b** надежно охарактеризована с помощью ЯМР спектроскопии.



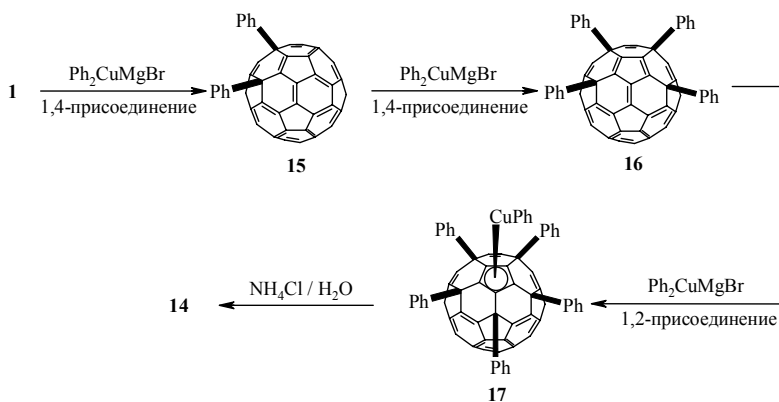
Рассмотренные выше примеры функционализации фуллерена C_{60} относятся, в основном, к электрофильному присоединению. Хотя следует заметить, что из-за своей электронодефицитности молекула C_{60} более склонна к реакциям нуклеофильного и радикального механизма. В качестве примеров нуклеофильного присоединения наиболее распространенными в химии фуллеренов являются взаимодействия фуллерена C_{60} с металлоорганическими соединениями, а также первичными и вторичными аминами.

С целью получения продуктов моноприсоединения в реакции C_{60} с реагентами Гриньяра введение последних в реакционную среду проводят порционно, что позволяет добиться наиболее оптимальных выходов целевых аддуктов. Однако постановка вышеуказанных экспериментов в присутствии эквимольного по отношению к металлоорганическому соединению количества $\text{CuBr} \cdot \text{Me}_2\text{S}$ приводит к селективному образованию пентаметил- **13** или пентафенилмоногидрофуллеренов **14** [62-64]. Структура соединений **13** и **14** надежно охарактеризована с помощью ЯМР ^1H и ^{13}C , а также с

помощью рентгеноструктурного анализа комплексов указанных соединений с Tl.

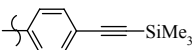
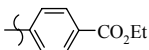
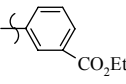
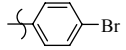
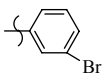
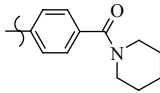
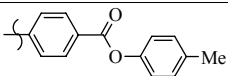


Авторы предполагают [62], что присоединение пяти фенильных групп к молекуле фуллерена идет через последовательное присоединение к фуллерену C_{60} купрата Ph_2Cu^- , образующегося при взаимодействии PhMgBr с молекулярным комплексом $\text{CuBr} \cdot \text{Me}_2\text{S}$. Так, реакция C_{60} с Ph_2CuMgBr приводит к 1,4-бисаддукту **15**, который, как отмечают авторы, является более реакционноспособным, чем фуллерен C_{60} , вследствие чего **15** реагирует со вторым эквивалентом купрата. Образующийся тетраарилфуллерен **16** вступает в реакцию 1,2-присоединения с третьей молекулой Ph_2CuMgBr , что приводит к генерированию комплекса **17**, гидролиз которого и дает целевой аддукт **14**.



Позднее было показано, что в указанную реакцию с C_{60} могут быть вовлечены функциональнoзамещенные арилсoдержащие реагенты Гриньяра различной структуры (табл. 4) [65].

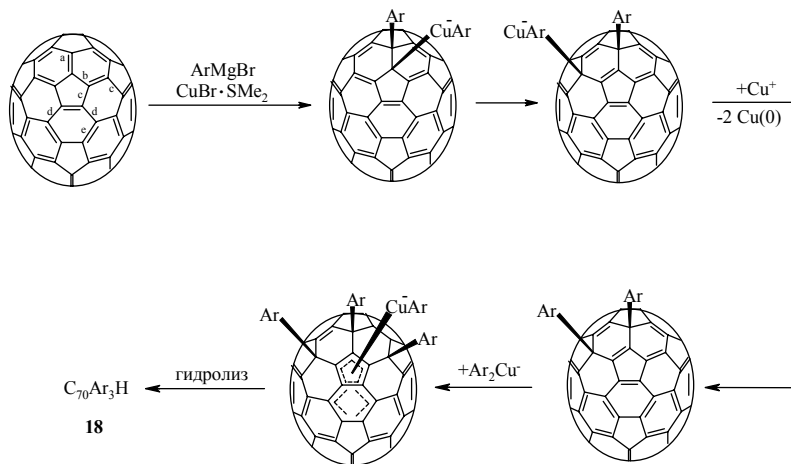
Таблица 4. Пентаприсоединение функциональнoзамещенных арилсoдержащих реагентов Гриньяра ($RMgBr$) к фуллерену C_{60} .

R	Условия реакции	Выход целевых аддуктов, %
	25°C/3ч	95
	-25°C/1ч	93
	-25°C/1ч	90
	-25°C/1ч	96
	-25°C/1ч	90
	-30°C/1ч	66*
	-45°C/0.5ч	45*

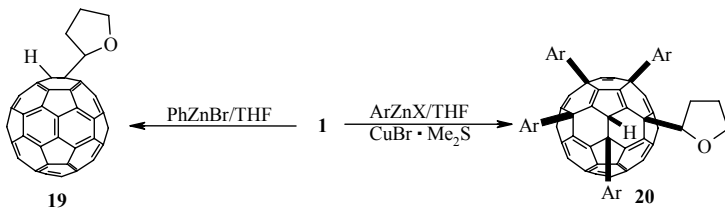
* - выходы приведены после препаративного разделения реакционной массы

Достаточно интересные результаты были получены при изучении реакции фуллерена C_{60} с арилсoдержащими купратными реагентами, генерируемыми *in situ* реакцией $ArMgBr$ с $CuBr \cdot Me_2S$, в присутствии N,O- или P-сoдержащих донорных лигандов. В результате, варьируя природу лиганда можно добиться преимущественного образования аддуктов присоединения восьми или десяти арильных заместителей к фуллерену C_{60} [66].

В отличие от C_{60} фуллерен C_{70} в указанной реакции присоединяет максимум три арильных заместителя с образованием $C_{70}Ar_3H$ **18** [67].



Арилкупратный реагент можно также генерировать в реакции Zn-органических соединений с $CuBr \cdot Me_2S$. Однако, использование тетрагидрофурана (ТГФ) в качестве одного из растворителей реакции приводит к присоединению четырех молекул арильного заместителя и одной молекулы ТГФ [68]. В отсутствие купратных реагентов в указанном взаимодействии селективно образуется 1,2-аддукт **19**. В случае использования в качестве исходных металлорганических соединений реагентов Реформатского исходный C_{60} взаимодействует с последними аналогично реагентам Гриньяра [69].



Если в реакциях фуллерена C_{60} с Mg- и Zn-органическими реагентами соль одновалентной меди выступает в качестве сореагента для генерирования *in situ* арилкупратных реагентов, приводящих к образованию продуктов полиприсоединения, то при взаимодействии C_{60} с борорганическими соединениями в присутствии Rh- или Pd-катализаторов происходит формирование индивидуальных продуктов 1,2-присоединения.

Так, гидроарилирование фуллерена C_{60} с помощью $ArB(OH)_2$ в присутствии Rh-катализаторов (табл. 5), в зависимости от лигандного окружения центрального атома катализатора, приводит к соответствующим аддуктам 1,2-присоединения с различными выходами и селективностью [70].

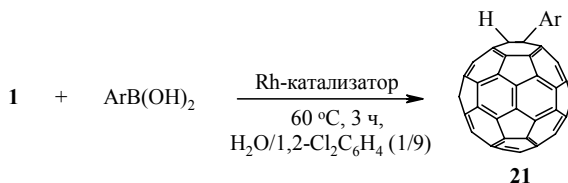


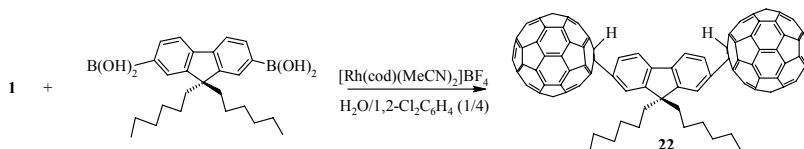
Таблица 5. Влияние структуры Rh-катализатора на выход и селективность образования целевых соединений **21**.

Rh-катализатор	Конверсия 1 , %	Селективность образования 21 , % ^a
$[RhCl(cod)]_2^b$	27	90
$[RhOH(cod)]_2$	57	66
$[Rh(cod)_2]BF_4$	61	>95
$[Rh(cod)_2]PF_6$	<1	-
$[Rh(cod)_2]OTf$	<1	-

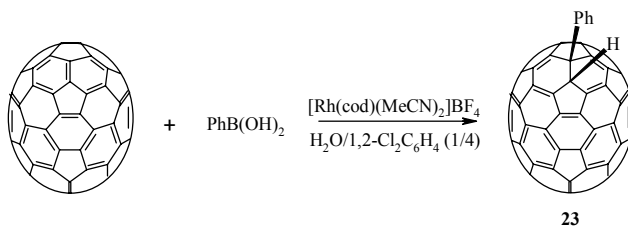
$[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{BF}_4^c$	17	>95
$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$	67	88

^a Ar = 2,6-Me₂C₆H₃. ^b cod = 1,5-циклооктадиен. ^c nbd = норборнадиен

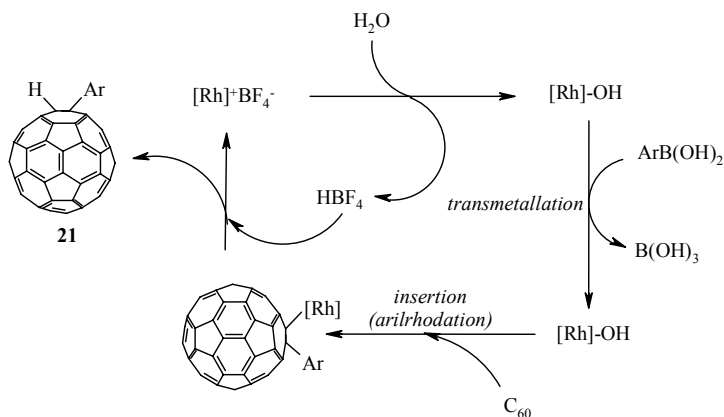
Использование 9,9-дигексилфлуорен-2,7-дигермальной кислоты в качестве исходного реагента в реакции с фуллереном C₆₀ в присутствии 10 мол% $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$ позволяет осуществить присоединение двух молекул C₆₀ с образованием аддукта **22** с достаточно неординарной π-системой. Указанный метод может быть также распространен и на борорганические производные эфиров N-защищенных аминокислот, при этом в конечном аддукте функциональные группы аминокислоты сохраняются [70].



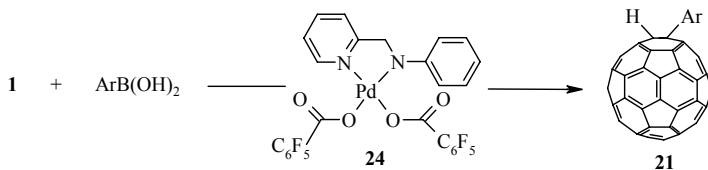
Впоследствии данный метод был распространен и на фуллерен C₇₀ [71]. Учитывая, что в молекуле C₇₀ (группа симметрии D_{5h}) имеются связи восьми различных типов, то теоретически можно ожидать образования большого числа возможных изомерных аддуктов. Однако, в условиях реакции фуллерена C₇₀ с фенилборной кислотой в присутствии $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$ происходит формирование исключительно гидрофенилированного аддукта **23** с выходом ~44% [71].



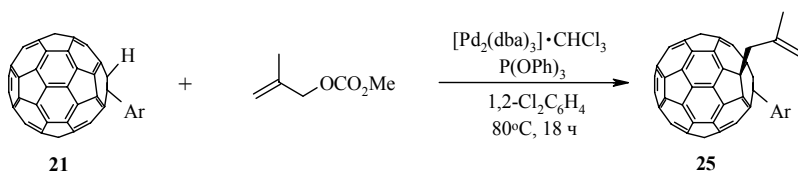
Механизм гидроарилирования, катализируемого Rh-комплексом, как предполагают авторы [71], заключается в генерировании на первом этапе каталитически активного комплекса со связью Rh-OH за счет реакции катионного комплекса Rh с водой. Трансметаллирование последнего с помощью ArB(OH)_2 приводит к формированию соединения со связью Rh-Ar, последующее взаимодействие которого с фуллереном C_{60} дает целевые продукты гидроарилирования по следующей схеме:



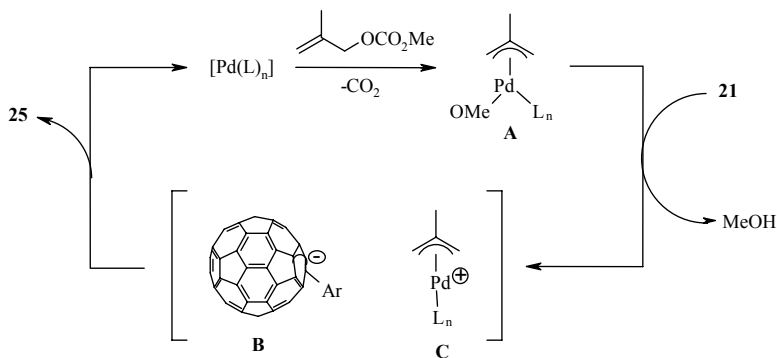
Если вышеуказанные реакции гидроарилирования фуллерена C_{60} с помощью борорганических соединений в присутствии Rh-катализатора необходимо проводить при 60°C , то применение в этих реакциях комплексов Pd **24** позволяет снизить температуру алкилирования до комнатной без существенного изменения селективности образования целевых 1,2-аддуктов **21** [72].



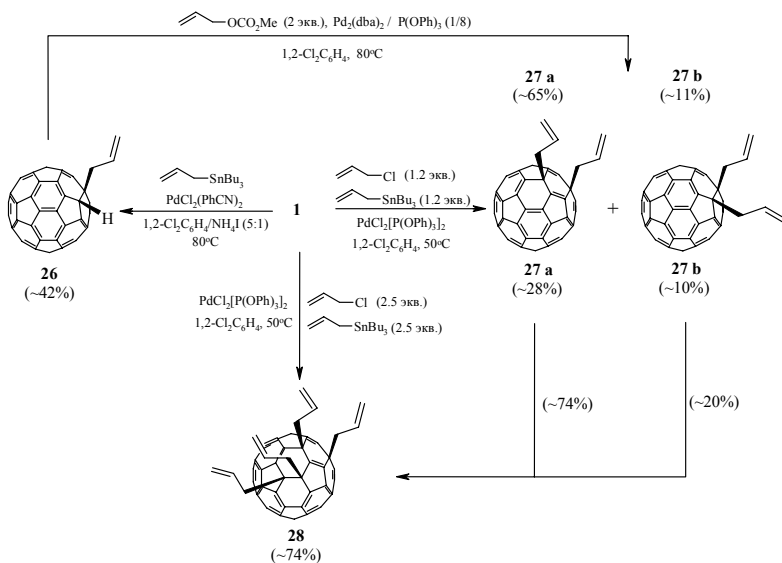
В свою очередь, гидроарилпроизводные фуллерена **21** могут быть подвергнуты дальнейшей функционализации по связи C₆₀-H. Так, при взаимодействии соединения **21** с металлилметилкарбонатом в присутствии 10 мол% комплекса [Pd₂(dba)₃]·CHCl₃-P(OPh)₃ в соотношении 1:8 происходит образование продукта аллилирования **25** с выходом 85%, при этом наблюдается изомеризация исходного аддукта 1,2-присоединения в 1,4-соединение [73].



Образование 1,4-изомера **25** в ходе реакции, авторы объясняют следующим образом (схема 20). Предположительно, каталитический цикл инициируется реакцией комплекса [Pd⁰(L)_n] (L= P(OPh)₃) с металлилметилкарбонатом, приводящей к генерации (π-allyl)Pd^{II}-OMe комплекса **A**, который, в свою очередь, отщепляет протон в соединении **21**. Таким образом, образующиеся в ходе этой реакции делокализованные анионные **B** и катионные **C** комплексы способствуют образованию целевого продукта **25** с регенерацией каталитически активного комплекса [Pd⁰(L)_n]. Аллильная атака в 4-положение аниона **B** может быть связана с низкой активностью C²-углеродного атома фуллеренового аниона из-за стерических затруднений [73].



В дальнейшем, практически одновременно, было показано [74], что аллилированию может быть подвергнута и исходная молекула фуллерена C_{60} в присутствии Pd-комплекса. При этом, в зависимости от условий реакции и природы используемого аллилирующего агента могут быть получены продукты моно- **26**, ди- **27a,b** и тетраприсоединения **28a,b**, структура которых надежно установлена с помощью спектральных методов, в том числе рентгеноструктурного анализа.



Для синтеза аллилпроизводных фуллерена C_{60} , обладающих C_s -симметрией, можно также использовать реакцию замещения атомов Cl в гексахлорфуллерене с помощью аллилтриметилсилана в присутствии катализатора $TiCl_4$ в результате чего образуются гексааллилфуллерен **29** и пентааллилхлорфуллерен **30** (рис. 3) с выходами 58 и 14 % соответственно [75].

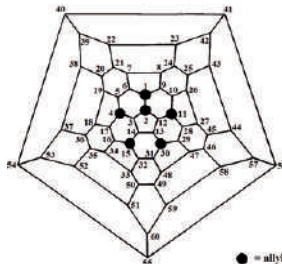
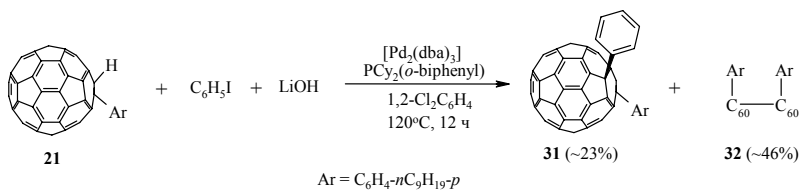


Рис. 3. Диаграмма Шлегеля для аллилсодержащих фуллеренов **29** и **30** (для пентааллилхлорфуллерена **30** атом хлора расположен при C(2))

Как видно, в отсутствие катализатора синтезировать указанные аллильные производные C_{60} представляется достаточно проблематичным [76-78]. В то же время предложенный авторами [76-78] каталитический метод аллилирования фуллерена C_{60} является весьма перспективным и заслуживающим особого внимания для использования этого способа для синтеза аллильных производных C_{60} , которые перспективны для синтеза нового поколения полимерных материалов.

По аналогии с аллилированием по связи C_{60} -H в **21** авторы [73] использовали способ арилирования с помощью арилгалогенидов в присутствии фосфиновых комплексов Pd. В результате авторы нашли, что наряду с ожидаемыми 1,4-диарилпроизводными C_{60} **31** происходит димеризация соединения **21** с образованием димера **32**, который является основным продуктом реакции.



На основании данных ^1H ЯМР установлено, что димер **32** присутствует в виде двух изомеров 1,4-1',4' **32a** и 1,4-1',11' **32b** (рис. 4).

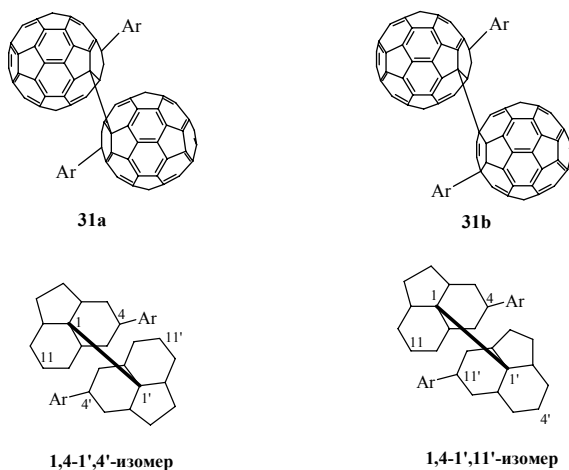
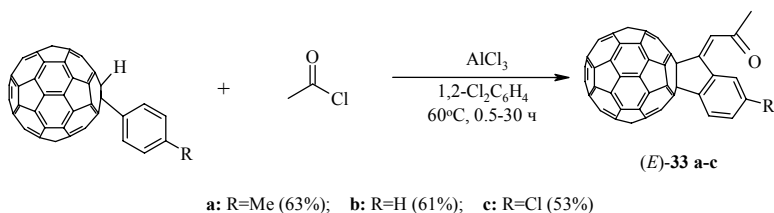
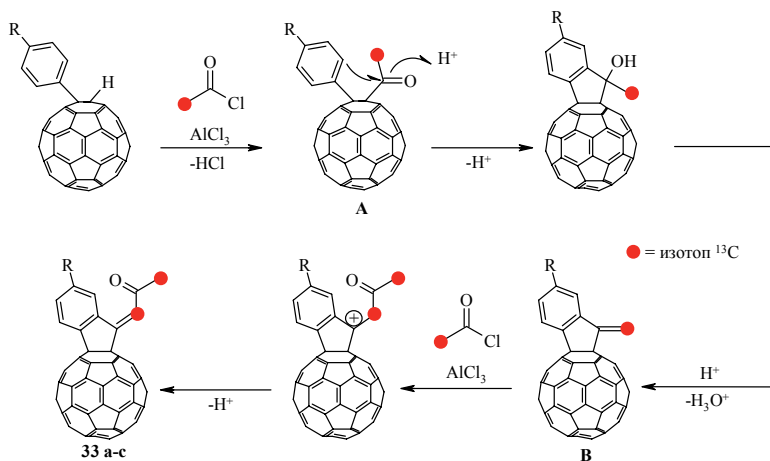


Рис. 4. Возможные изомеры **a** и **b** фуллеренового димера **32**.

В дальнейшем было показано, что 1,2-дигидроарилпроизводные C_{60} могут быть также подвергнуты тандемному ацетилированию с помощью хлорангидрида уксусной кислоты в присутствии AlCl_3 [79]:

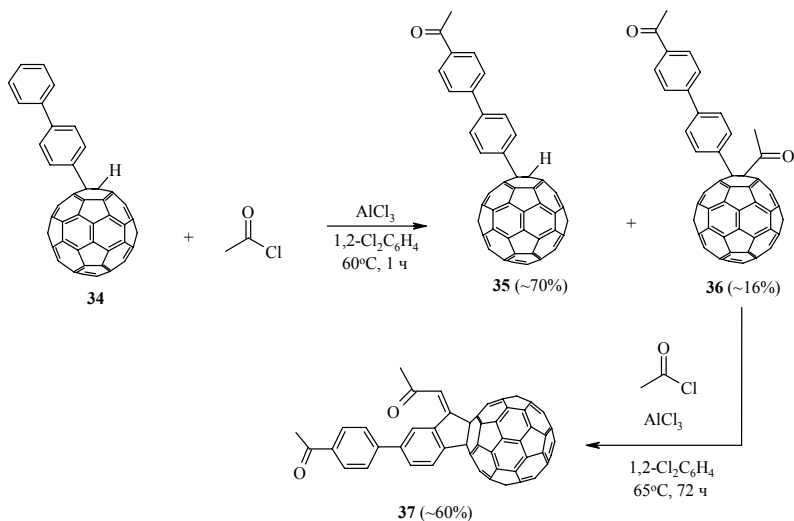


Благодаря использованию меченного ^{13}C -ацетилхлорида в указанной реакции авторам [79] удалось предложить механизм образования [3+2]-циклоаддуктов **33a-c**, согласно которому на первой стадии происходит прямое ацетилирование исходной молекулы по связи $\text{C}_{60}\text{-H}$ в присутствии AlCl_3 с образованием фуллеренилкетона **A**. Затем после дегидрирования и *5-exo-trig* циклизации происходит формирование фуллереноинделидена **B**, который, в свою очередь, подвергается дальнейшему ацилированию по терминальной метиленовой группе с образованием целевых β -ацетил инденилиденов **33a-c**. Скорость реакции может быть увеличена за счет введения электроно-донорного заместителя в *para*-положение фенильного заместителя исходного арилфуллереа.

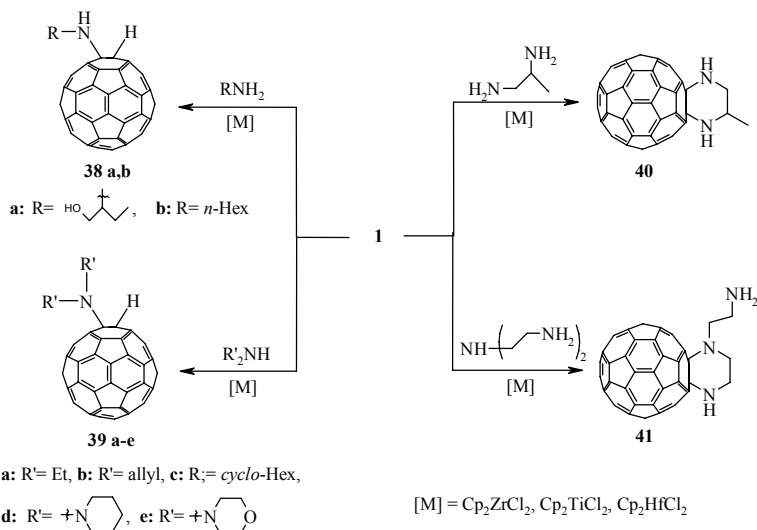


Данный механизм также подтверждается при проведении аналогичного эксперимента с гидробифенилсодержащим фуллереном **34**, в результате которого образуются соответствующие продукты ацилирования фенильного заместителя по Фриделю-Крафтсу **35** и фуллеренилкетон **36**. При взаимодействии соединения **36** со второй порцией ацетилхлорида в присутствии кислоты Льюиса происходит

формирование инденилиденового производного C_{60} **37** с выходом ~60% [79].



Еще одним ярким примером успешного применения металлокомплексного катализа в химии фуллеренов является реакция гидроаминирования C_{60} . Так, взаимодействие фуллерена C_{60} с первичными и вторичными аминами при комнатной температуре проходит в присутствии большого избытка последних, что соответственно приводит к образованию сложной смеси продуктов полиприсоединения исходного амина к C_{60} [80]. Добиться селективного получения аминодигидрофуллеренов удастся при снижении концентрации исходного амина до 2-кратного избытка, при этом реакцию удастся осуществить лишь в кипящем толуоле [80-85]. Однако, при введении в реакцию смесь каталитического количества металлоцендихлорида Cr_2MCl_2 ($M = Ti, Zr, Hf$) удастся селективно получать 1,2-аминопроизводные фуллерена C_{60} **38 a,b** и **39 a-e** при комнатной температуре с достаточно высокими выходами [86]. Использование 1,2-диаминов в разработанных условиях приводит к формированию пиперазинофуллеренов **40** и **41**.



Фуллерен C₆₀ наряду с гидроаминированием вступает в реакцию и гидросилилирования с помощью H₂SiPh₂ в присутствии платинового катализатора. При этом в ходе реакции получены соответствующие производные C₆₀ (C₆₀H_n(HSiPh₂)_n, где n= 2, 4, 6) с четным числом кремнийсодержащих заместителей, что может быть обусловлено регулированием процесса полиприсоединения электронной структурой самой функционализированной молекулы. Как, предполагают авторы, реакция идет по типу 1,2-присоединения, поскольку для образования 1,4-изомеров требуется более высокая энергия [87].

При использовании 2-кратного избытка поли(метилгидридодиметилсилоксана) **42** в реакции с C₆₀ в присутствии Pt-катализатора образуется аддукт **43** (рис. 5) с выходом 83%, в котором два силоксановых олигомера присоединены к фуллереновой сфере посредством взаимодействия фуллерена со всеми Si-H связями исходного соединения **42** [88].

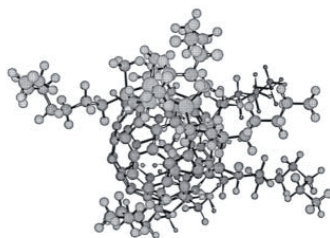
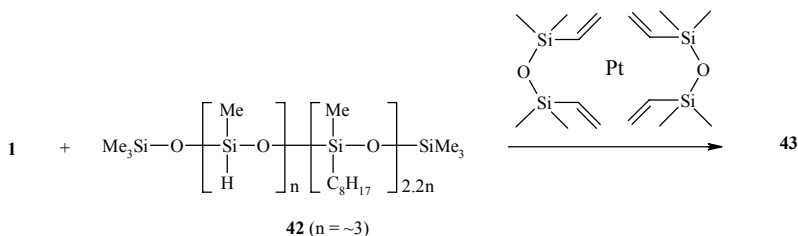
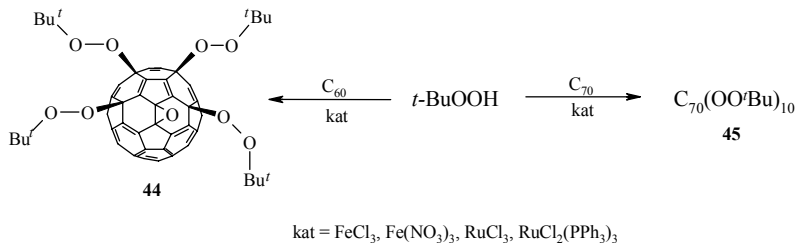


Рис. 5. Схематичное изображение соединения **43**. Для наглядности изображения на рисунке не представлен второй силоксановый аддукт [88].

Наличие в молекуле фуллерена C_{60} электрон-дефицитной системы с системой сопряженных двойных связей приводит к тому, что исходный углеродный кластер охотно вступает в реакцию со свободными радикалами различной природы с образованием фуллеренильных радикалов, которые димеризуются или присоединяют дополнительное количество радикалов [17, 89, 90]. Благодаря тому, что молекула C_{60} теоретически может связать 60 свободных радикалов, фуллерен C_{60} получил название «радикальной губки» [91]. Учитывая перспективность использования фуллеренов в медицине в качестве антиоксидантных агентов, а также в процессах термоокислительной деструкции полимеров, радикальные реакции C_{60} стали изучаться практически с момента получения его в макроколичествах. При этом было показано, что подобные превращения удается достаточно легко реализовать в условиях

термического или фотохимического генерирования радикалов. Однако, образующиеся смеси продуктов полиприсоединения, как правило, не поддаются разделению. Наряду с указанными выше способами генерирования радикалов широко используются методы генерации последних с использованием металлокомплексных катализаторов. Некоторые примеры каталитического присоединения радикалов к фуллерену C_{60} представлены ниже.

Несмотря на высокую реакционную способность фуллеренов по отношению к радикалам, в литературе отсутствуют сведения о взаимодействии углеродных кластеров с пероксильными радикалами в отсутствии комплексов металлов. Использование же катализаторов на основе Fe или Ru в реакции фуллеренов C_{60} и C_{70} с *трет*-бутилгидропероксидом приводит к образованию соответствующих смешанных пероксидов **44** и **45** с выходами 30 и 8% соответственно [92]:



Наличие в спектре ЯМР ^{13}C набора сигналов пяти различных трет-бутильных групп из десяти, а также пяти sp^3 -гибридизованных атомов углерода (81.33, 83.55, 83.79, 83.88, 84.23 м.д.) и 30 сигналов sp^2 -гибридизованных атомов C одинаковой интенсивности свидетельствует, что соединение **45** обладает C_2 симметрией (рис. 6) [93].

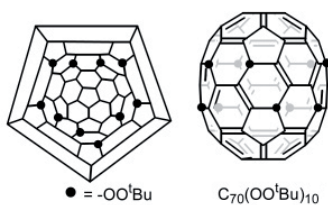
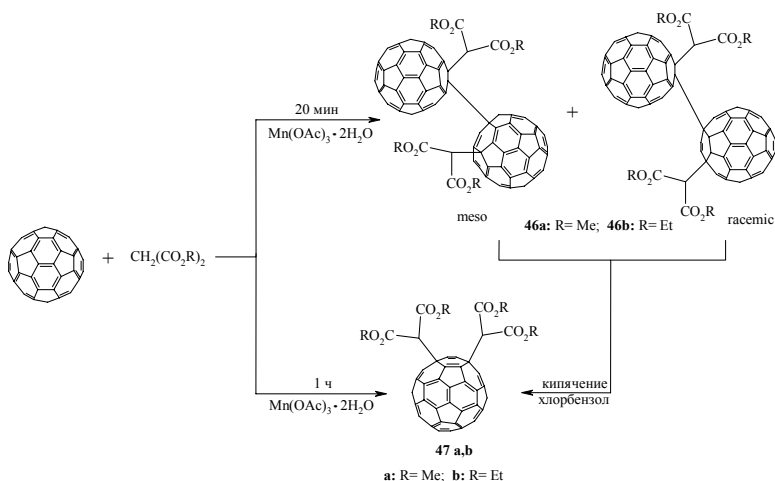


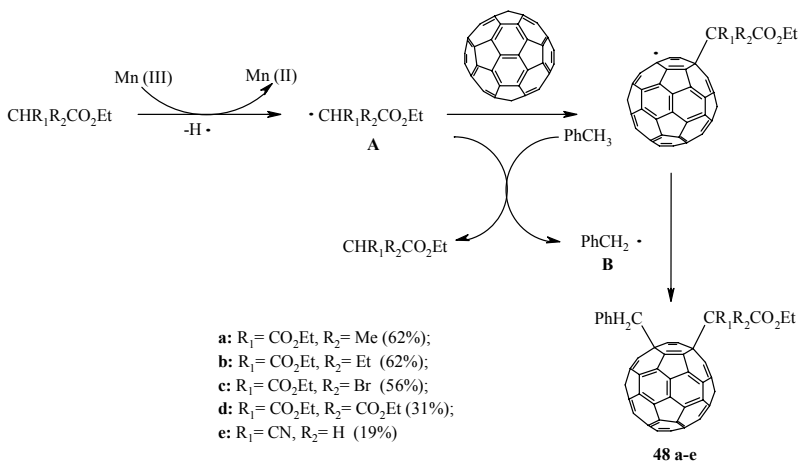
Рис. 6. Диаграмма Шлегеля $C_{70}(OO'Bu)_{10}$ **45** C_2 симметрии и его схематичное изображение (на рисунке представлен один энантиомер)

Позже было показано, что под действием церия аммония нитрата (IV) (CAN) указанная реакция проходит с образованием целевого $C_{70}(OO'Bu)_{10}$ **45** с достаточно высоким выходом (~30%), а уменьшение концентрации катализатора позволяет контролировать последовательное полиприсоединение пероксильного радикала, вследствие чего авторам удалось выделить и охарактеризовать 4 изомера $C_{70}(OO'Bu)_2$, 2 изомера $C_{70}(OO'Bu)_4$ и 2 изомера $C_{70}(OO'Bu)_6$ [93].

Еще одним примером каталитической генерации радикалов является взаимодействие фуллерена C_{60} с эфирами малоновой кислоты в хлорбензоле в присутствии $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$, в результате которого, в зависимости от продолжительности реакции, образуются изомерные димерные производные C_{60} **46 a,b**, либо 1,4-бисаддукты **47 a,b** [94].

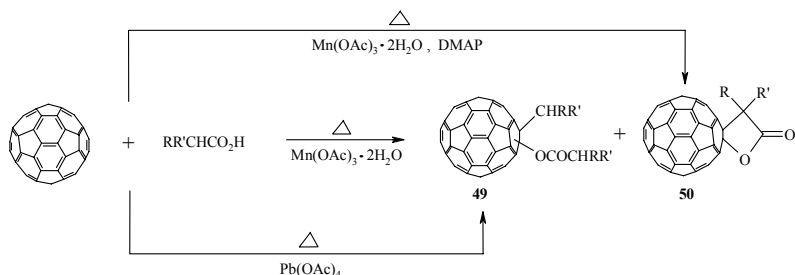


Замена хлорбензола на толуол проходит с образованием исключительно несимметричных 1,4-аддуктов **48 a-e**. Как полагают авторы [95], в результате данной реакции наблюдается образование наряду с радикалом **A** бензильного радикала **B**, за счет переноса атома Н от молекулы толуола к радикалу **A**.

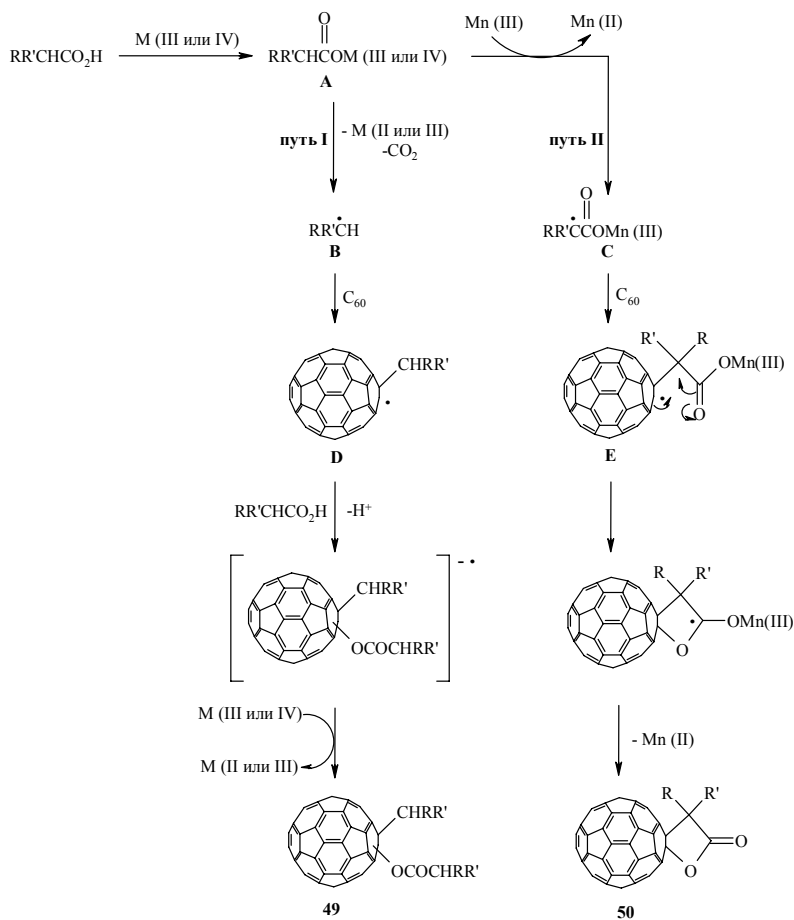


Согласно [96], в подобную реакцию могут быть вовлечены не только эфиры малоновой кислоты, но и непосредственно карбоновые кислоты. При этом происходит образование смеси продуктов,

состоящей из 1,2- и 1,4-бисаддуктов **49** (минорные компоненты), а также C_{60} -замещенного γ -лактона **50** [96]. В ходе изучения закономерностей реакции фуллерена C_{60} с карбоновыми кислотами авторами [96] установлено, что введение в реакционную смесь N,N-диметиламинопиридина (DMAP) приводит к формированию исключительно лактонов **50**, а замена Mn-катализатора на $Pb(OAc)_4$ позволяет осуществить селективный синтез ациклических аддуктов **49**.



Вероятный механизм образования ациклических **49** и циклических **50** производных C_{60} в условиях реакции последнего с карбоновыми кислотами в присутствии $M(OAc)_n$, в отличие от представленного на схеме 30, заключается в формировании на I этапе карбоксилата **A**, который в зависимости от условий реакции образует алкильный радикал **B** (путь I) или радикал **C** (путь II). Присоединение последних к фуллерену дает фуллеренильные радикалы **D** и **E** соответственно, последующие трансформации которых и приводят к целевым соединениям **49** и **50** [96].



1.4. Реакции каталитического циклоприсоединения

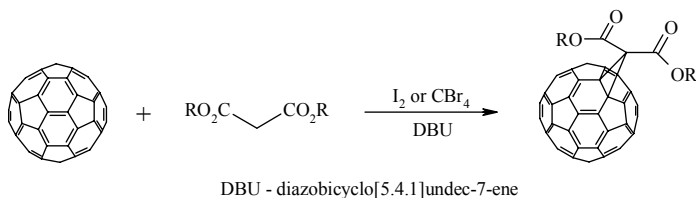
Подобно алкенам фуллерены также легко вступают в реакции $[2+n]$ -циклоприсоединения с образованием соответствующих $[2+n]$ -циклоаддуктов, где $n = 1-4$. При этом следует отметить, что реакции циклоприсоединения являются наиболее популярными среди химиков-синтетиков для получения практически важных функциональнoзамещенных фуллеренов.

1.4.1. Реакции [2+1]-циклоприсоединения

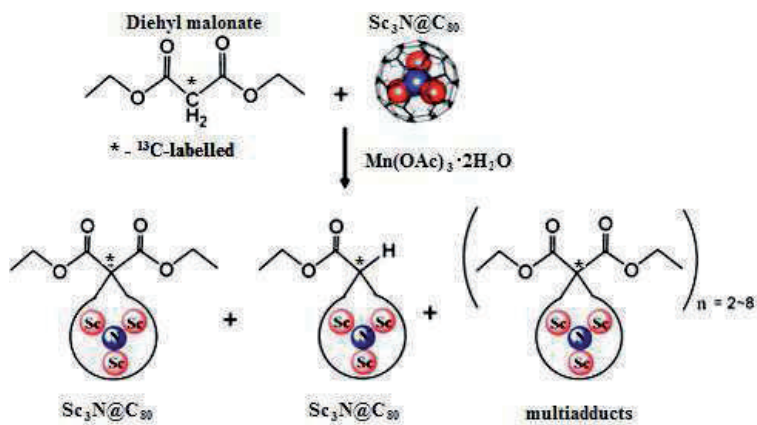
Наиболее распространенными примерами [2+1]-циклоприсоединения являются реакции фуллеренов с галогенкарбанионами (реакция Бингеля-Хирша), диазосоединениями и органическими азидами, которые проходят с формированием аннелированных к фуллереновому остову трехчленных карбо- (гомо- и метанофуллерены) и азоциклических (азагомо- и азиридинофуллерены) фрагментов.

Анализ мировой литературы в области химии метанофуллеренов свидетельствует о том, что последние синтезируют преимущественно по реакции Бингеля-Хирша циклоприсоединением карбанионов, генерируемых из эфиров малоновой кислоты, к фуллеренам. С использованием данного метода осуществлен синтез достаточно большого числа разнообразных метанофуллеренов, проявляющих высокую биологическую активность [97-100].

В общем виде реакцию Бингеля-Хирша можно представить следующим образом:

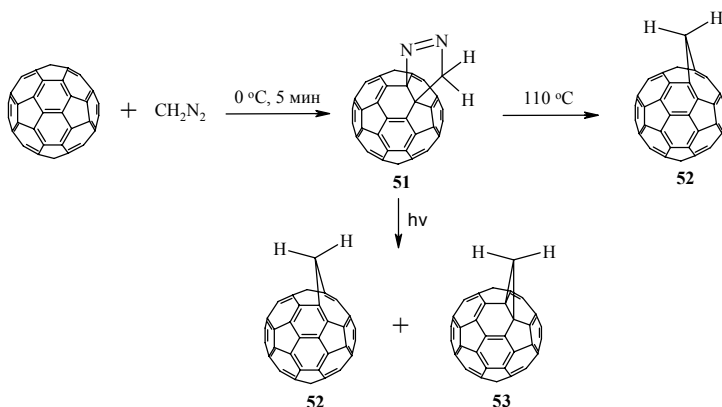


Если при взаимодействии диэтилового эфира малоновой кислоты с фуллеренами C_{60} и C_{70} в присутствии CBr_4 и DBU образуются исключительно дикарбоксиметанофуллерены, то реакция диэтилмалоната с эндофуллереном $Sc_3N@C_{80}$, катализируемая $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$, протекает с формированием 6,6-открытых аддуктов, которые являются энергетически более выгодными изомерами для данного эндофуллерена по сравнению с 6,6-закрытыми изомерами [101].



Несмотря на большую популярность реакции Бингеля-Хирша при синтезе метанофуллеренов следует заметить, что циклоприсоединение диазосоединений к фуллеренам обладает более широким синтетическим потенциалом, так как позволяет синтезировать наряду с метанофуллеренами фуллеропиразолины и гомофуллерены [102]. В свою очередь, использование в этих реакциях металлокомплексных катализаторов, как правило, позволяет избежать образования смеси указанных циклоаддуктов.

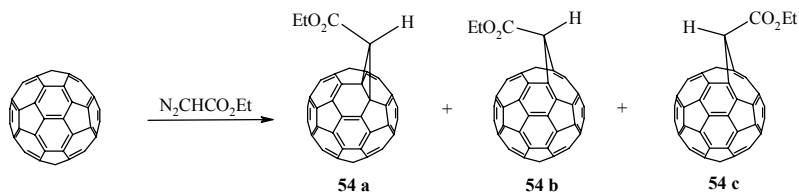
Так, при взаимодействии фуллерена C₆₀ с диазометаном (0°C, 5 мин) образуется фуллеропиразолин **51** с выходом ~44%, который при кипячении в толуоле количественно превращается в [5,6]-открытый аддукт (гомофуллерен) **52** [103]. Согласно [104, 105], при фотохимическом облучении фуллеропиразолина **51** образуется смесь гомо- **52** и метанофуллеренов **53** с общим выходом 21% и соотношением 3:4 соответственно.



В 1995 г. описан первый пример каталитического расщепления фуллеропиразолина **51** (20 мол.% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, толуол, 8 ч), приводящего к индивидуальному гомофуллерену **52**. При осуществлении реакции фуллерена C_{60} с 3-4 кратным избытком диазометана в присутствии стехиометрических количеств $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ селективно образуется метанофуллерен **53** с выходом ~15% [105].

В отличие от простейшего диазометана, замещенные диазометаны реагируют с фуллереном C_{60} с образованием смеси гомо- и метанофуллеренов, при этом формирование фуллеропиразолиновых аддуктов обнаружено не было, что связано с низкой стабильностью последних. В литературе отсутствуют сведения о каталитическом циклоприсоединении диазоалканов к фуллеренам.

Если циклоприсоединение диазоалканов к фуллерену C_{60} проходит, как правило, при комнатной температуре, то реакция последнего с диазоацетатами и диазокетонами требует больших энергозатрат (110°C , ~7 ч). Так, например, взаимодействие C_{60} с диазоуксусным эфиром в выбранных условиях (110°C , 7ч) проходит с образованием смеси соответствующих [6,6]-закрытого **54a** и стереоизомерных [5,6]-открытых **54 b,c** аддуктов [106].

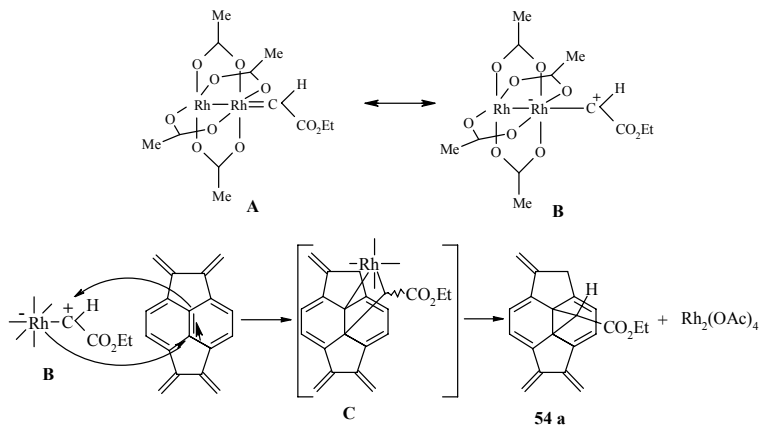


В условиях реакции фуллерена с диазоуксусным эфиром в присутствии стехиометрических количеств $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ удалось достичь селективного образования метанофуллерена **54a** при комнатной температуре [107]. При этом авторами изучена зависимость селективности реакции от природы растворителя (табл. 6).

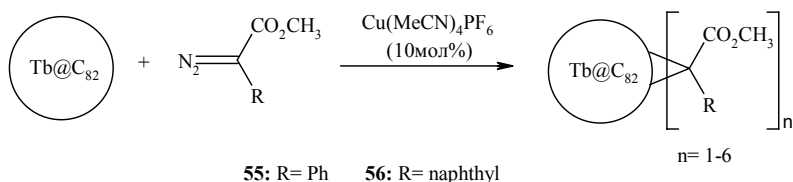
Таблица 6. Условия реакции C_{60} с диазоуксусным эфиром

Условия	Растворитель	T/°C	τ/ч	Выход (%)	Соотношение 54a:54b:54c
Термич.	Толуол	110	7	35	1 : 4 : 2
$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$	Толуол	20	20	21	14 : 1 : 1
$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$	1-Метилнафталин	20	8	42	52 : 1 : -

Вероятно, механизм циклопропанирования фуллеренов в присутствии $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ подобен механизму каталитического [2+1]-циклоприсоединения диазосоединений к олефинам, который предусматривает формирование металлкарбеноидного комплекса как реакционноспособного интермедиата [107]. Этот интермедиат может быть представлен как металлстабилизированный карбкатион **B**. Таким образом, получение метанофуллерена **54a** можно объяснить образованием родийсодержащего металлоцикла **C**, путем присоединения металлкарбена к углеродному атому по [6,6]-двойной связи.



Использование в подобных реакциях комплексного медного катализатора ($\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$) позволило осуществить взаимодействие эндометаллофуллерена $\text{Tb}@\text{C}_{82}$ с арил- и гетероарилдиазоацетатами с получением региоизомерной смеси соединений **55** и **56**, содержащих от 1 до 6 присоединенных аддендов [108]. К сожалению, авторам не удалось идентифицировать изомерный состав образующихся циклоаддуктов. Однако, на основании литературных данных [101, 109-112], связанных с химией эндофуллеренов, можно предположить, что соединения **55** и **56** являются 6,6-гомофуллеренами.



Монокарбоксипроизводные метанофуллеренов можно также синтезировать радикальной реакцией этилцианоацетата с C_{60} , инициируемой с помощью $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [94].

Универсальность Rh-катализатора, предложенного для циклоприсоединения диазоацетатов и диазомалонатов к фуллерену C_{60} , продемонстрирована также на примере диазокетонов. Следует

заметить, что в условиях термической реакции диазокетонов (табл. 8) с C_{60} образуется смесь [6,6]-закрытого **57** и стереоизомерных [5,6]-открытых **58** и **59** циклоаддуктов. В случае применения катализатора $Rh_2(OAc)_4$ в стехиометрических количествах наблюдается образование исключительно **57** [113].

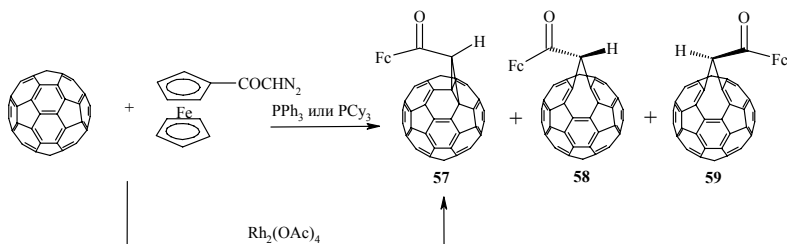
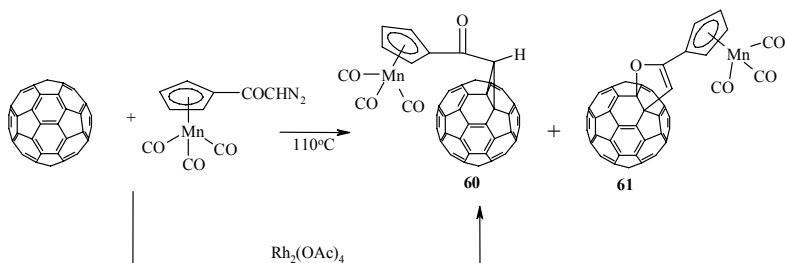


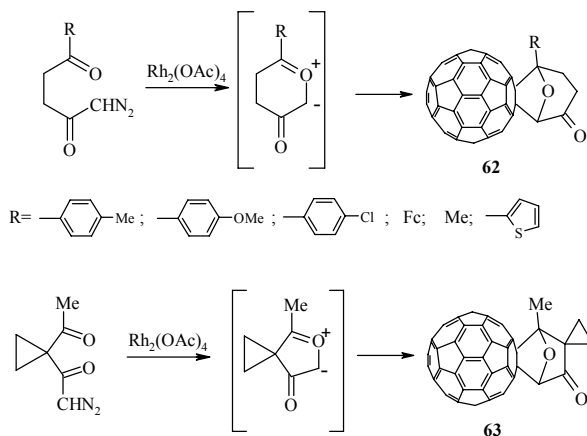
Таблица 8. Зависимость выхода соединений **57-59** от соотношения исходных реагентов

Соотношение $C_{60}:Fc-CO-CHN_2:PR_3$	Содержание изомеров (%) в смеси 57-59		
	57	58	59
1 : 3 : 0	85	15	0
2 : 1 : 0	60	37	3
1 : 1 : 1	14	79	7
1 : 1 : 0 (в присутствии $Rh_2(OAc)_4$)	100	0	0

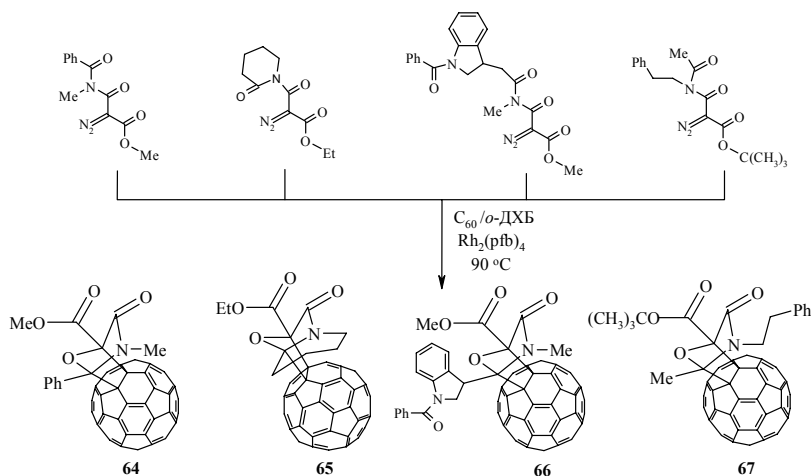
При проведении реакции C_{60} с диазоацетилцимантеном в условиях термического разложения диазосоединения наблюдается образование наряду с метанофуллереном **60** дигидрофуранофуллеренового производного **61** в соотношении 1:1 с общим выходом 17%. Разложение исходного диазосоединения под действием стехиометрического количества $Rh_2(OAc)_4$ при комнатной температуре, как и следовало ожидать, дает исключительно [6,6]-закрытый изомер **60** [113-115].



Если в реакции фуллерена C₆₀ с диазокетонами в присутствии Rh₂(OAc)₄ удастся достичь селективного образования метанофуллеренов, то при взаимодействии C₆₀ с диазодикетонами вместо ожидаемых 6,6-закрытых [2+1]-циклоаддуктов наблюдается образование продуктов межмолекулярной циклизации **62** и **63**. Авторами установлено, что при удалении второй кетогруппы на три метиленовых спейсера в исходном диазодикетоне, последний не вступает в реакцию с фуллереном [116].



В то же время сложные диазоамиды, имеющие в своей структуре несколько карбонильных групп, в реакции с C₆₀ в присутствии тетраперфторбутирата диродия [Rh₂(pfb)₄] в качестве катализатора, также образуют продукты межмолекулярной циклизации **64-67** [117].



Как отмечают авторы [118], при использовании Rh-катализатора в реакции диазопирувата с фуллереном C_{60} удастся несколько увеличить содержание метанофуллерена **68** в смеси, хотя общий выход циклоаддуктов остается весьма низким (табл. 9).

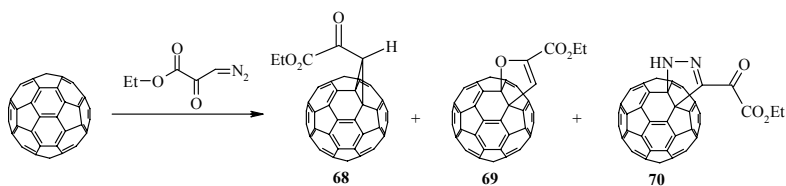
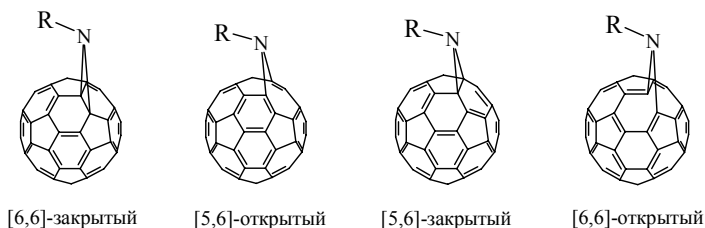


Таблица 9. Зависимость выхода соединений **68-70** от условий реакции

Катализатор	Растворитель	T ($^\circ\text{C}$)	<i>t</i> (h)	Выход (%)	Соотношение соединений (%)		
					68	69	70
-	1-метилнафталин	60	16	15	11	33	56
-	1-метилнафталин	110	16	19	50	50	-
-	толуол	50	72	13	-	-	100

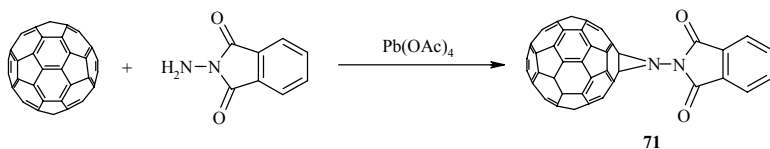
$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$	1-метилнафталин	110	26	14	82	18	-
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	1-метилнафталин	80	26	8	80	20	-
$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$	толуол	110	26	-	-	-	-

Азиды в реакции циклоприсоединения к фуллерену C_{60} ведут себя подобно диазосоединениям с образованием соответствующих 5,6- и 6,6-закрытых или открытых циклоаддуктов. При этом следует заметить, что в реакции C_{60} с диазосоединениями [5,6]-закрытых и [6,6]-открытых изомеров обнаружено не было. В то время как при использовании азидов были выделены и охарактеризованы 3 возможных изомера, за исключением 6,6-открытого.

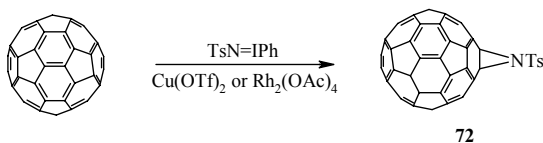


В мировой литературе отсутствуют сведения о каталитическом циклоприсоединении азидов к фуллеренам, однако, имеются данные, касающиеся синтеза 6,6-закрытого [2+1]-циклоаддукта (азиридинофуллерена) с участием $\text{Pb}(\text{OAc})_4$.

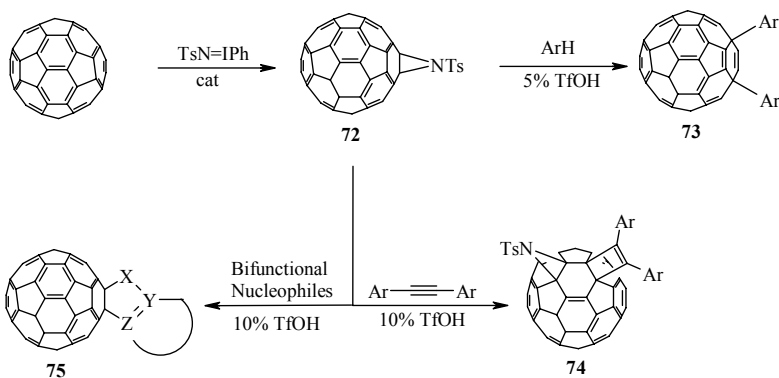
Так, реакцией N-аминофталимида с C_{60} в присутствии $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ получен азиридинофуллерен **71** [119]. При этом роль $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, вероятно, заключается в генерировании нитрена. Синтез азиридинофуллеренов в условиях термической реакции азидов с фуллеренами проходит, как правило, при кипячении в хлорбензоле либо 1,2-дихлорбензоле.

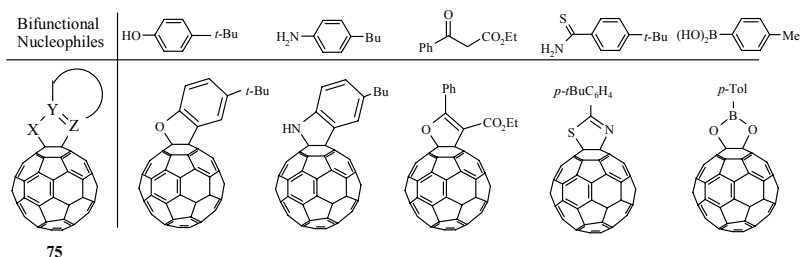


Еще одним примером синтеза азиридинофуллерена **72** является взаимодействие фуллерена C_{60} с иминофенилйодинамом в присутствии комплексов $Cu(OTf)_2$ или $Rh_2(OAc)_4$ [120].



Впоследствии [121] никому из исследователей не удалось воспроизвести эти результаты. В дальнейшем была предложена каталитическая система, состоящая из $CuCl$ и 2,6-лутидина, позволяющая при комнатной температуре получать целевой азиридинофуллерен **72** с выходом $\sim 43\%$. При этом было показано, что указанный циклоаддукт является весьма перспективным синтетическим прекурсором для синтеза различных производных C_{60} .

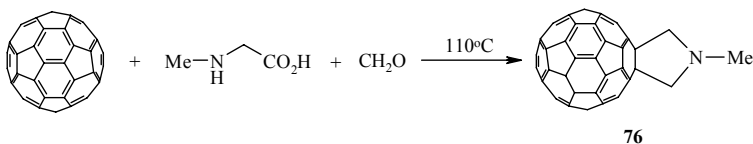




1.4.2. Катализируемые комплексами переходных металлов реакции [2+3]-циклоприсоединения

Применение реакции [2+3]-циклоприсоединения к фуллеренам относится к числу наиболее перспективных методов синтеза практически важных гетероциклических производных фуллеренов, среди которых наибольшее распространение получили фуллеропирролидины. Синтез [2+3]-циклоаддуктов фуллеренов, в основном, осуществляют взаимодействием электрон-дефицитных полиенов C_{60} или C_{70} с азометинидами (1,3-диполи), генерируемыми *in situ* декарбоксилированием иммониевых солей при конденсации α -аминокислот с альдегидами, что приводит к получению соответствующих фуллеропирролидинов. В литературе данный метод получил название реакции Прато. Фуллеропирролидины являются уникальными соединениями, которые находят применение в медицине для лечения наиболее опасных заболеваний человека [122-124], а также в энергетике для изготовления высокоэффективных солнечных батарей [125].

Простейшим примером реакции Прато является взаимодействие фуллерена C_{60} с N-метилглицином и формальдегидом в кипящем толуоле, приводящее к 2,5-незамещенному фуллеропирролидину **76** с выходом ~40% [126].



Использование различных α -аминокислот и альдегидов в указанной реакции позволяет получать фуллеропирролидины, содержащие различные заместители [124].

К альтернативным методам синтеза фуллеропирролидинов следует отнести радикальную реакцию алифатических вторичных и третичных аминов с C_{60} в условиях фотохимического облучения [127-131]. В этих условиях, как правило, выход целевых фуллеропирролидинов не превышает 30%.

Недавно показано [132], что фуллеропирролидины в виде смеси диастереомеров могут быть синтезированы с достаточно высокими выходами циклоприсоединением третичных аминов к фуллерену с участием в качестве катализаторов Cr_2MCl_2 ($M = Ti, Zr, Hf$) (табл. 10). Наилучшие результаты достигаются при использовании Cr_2HfCl_2 в количестве 20 мол% по отношению к C_{60} . Как видно из таблицы, в данную реакцию удастся вовлечь разнообразные третичные амины, в том числе содержащие ди-*трет*-бутилфенольный заместитель, который применяется в составе медицинских препаратов для лечения опухолевых заболеваний.

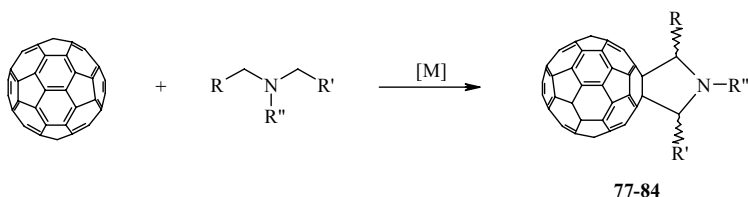





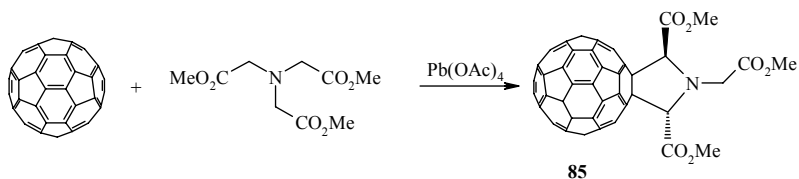


Таблица 10. Влияние структуры третичного амина на выход целевых фуллеропирролидинов **77-84**

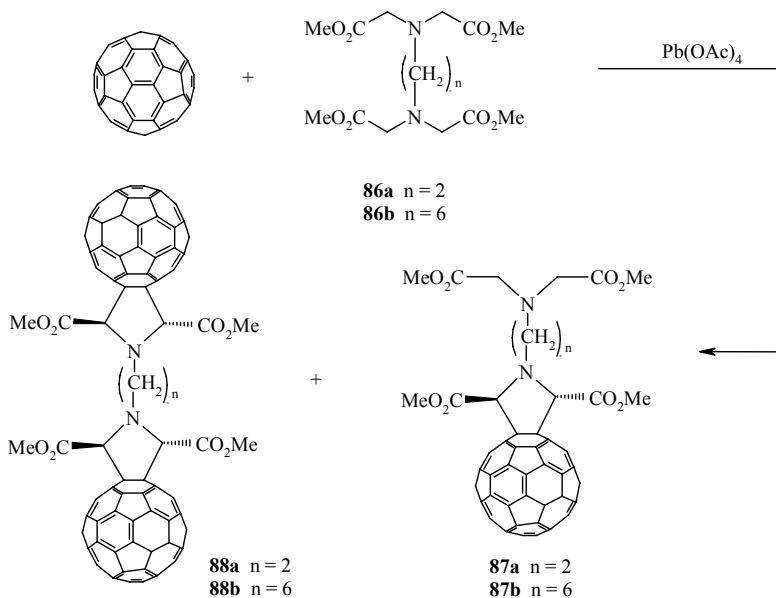
№	R	R'	R''	Условия реакции	Выход, %
77	Me	Me	Et	20°C, 48 ч, Cp ₂ TiCl ₂	90
78	Me	Me	allyl	20°C, 48 ч, Cp ₂ TiCl ₂	80
79	Me	Me	2,7- октаденил	20°C, 48 ч, Cp ₂ TiCl ₂	75
80	H		Me	150°C*, 3 ч, Cp ₂ HfCl ₂	80
81	H		Me	150°C*, 3 ч, Cp ₂ HfCl ₂	70
82	H		Me	150°C*, 3 ч, Cp ₂ HfCl ₂	65
83	H		Me	150°C*, 3 ч, Cp ₂ HfCl ₂	72
84	H		Me	150°C*, 3 ч, Cp ₂ HfCl ₂	65

* - реакции проводились в микроавтоклаве (V 17 мл)

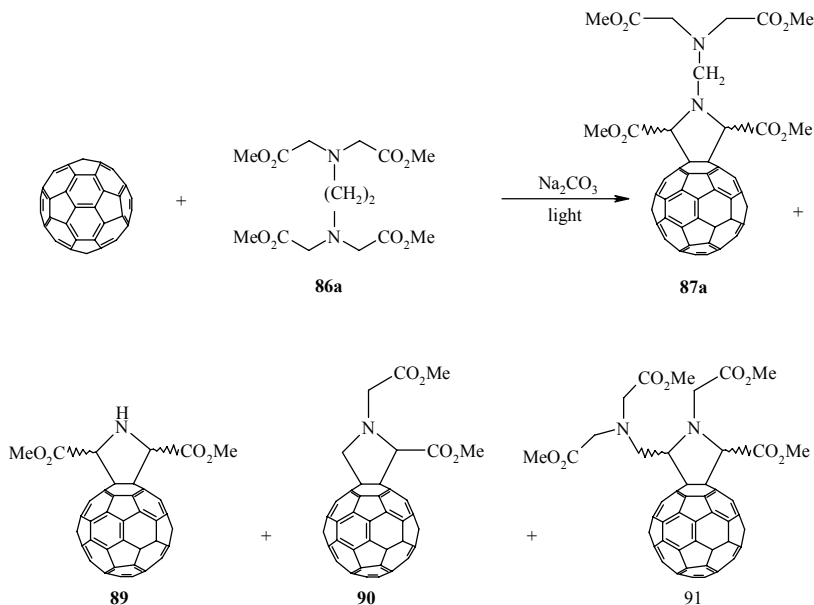
Недавно [133] в литературе появилось сообщение о стереоселективном промотировании конденсации фуллерена с триметилowym эфиром аминотриуксусной кислоты с помощью Pb(OAc)₄ с получением соответствующего фуллеропирролидина **85**. Метоксикарбонильные группы в пирролидиновом цикле находятся в *транс*-положении.



Использование тетраметиловых эфиров **86 a,b**, в которых два атома азота разделены метиленовыми звеньями, в указанной реакции наряду с ожидаемыми продуктами циклоприсоединения **87 a,b** образуют димеры фуллера **88 a,b**. Как и в случае фуллеропирролидина **85** в синтезированных соединениях **87,88 a,b** метоксикарбонильные группы в пирролидиновом цикле находятся в *транс*-положении. Авторы [133] предполагают, что гидролиз синтезированных циклоаддуктов **87 a,b** приведет к соответствующим поликарбоксипроизводным C₆₀, которые будут обладать ярко выраженной антивирусной активностью, в частности, анти ВИЧ активностью.



Следует заметить, что циклоприсоединение эфира **86a** к C_{60} в отсутствие Pb-катализатора приводит к четырем структурно отличающимся фуллеропирролидинам **87a**, **89-91**, три из которых (**87a**, **89** и **91**) представлены в виде двух диастереомеров [134].



Наиболее удачным примером каталитического синтеза энантиомерно чистых фуллеропирролидинов **93 a-g** можно считать метод, заключающийся во взаимодействии фуллерена C_{60} с основаниями Шиффа **92 a-g** под действием каталитических систем, содержащих соли Ag или Cu, а также хиральные лиганды **A** или **B** (табл. 11) [135]. Варьируя соль металла и природу хирального лиганда в каталитической системе, удастся достичь селективного образования фуллеропирролидинов (2*S*,5*S*)-*цис* или (2*R*,5*R*)-*цис* конфигурации. При этом диастереомерный и энантиомерный избытки достигают > 99 и 93 % соответственно.

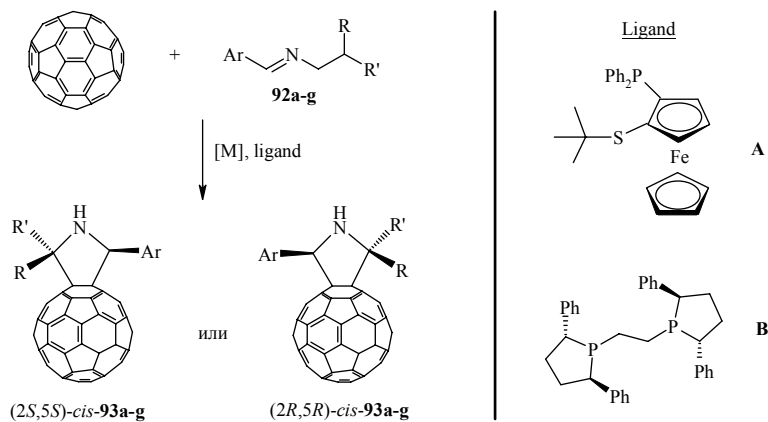


Таблица 11. Ассиметрический синтез пирролидинофуллеренов **93 a-g**, катализируемый солями Cu(II) и Ag(I) (первая половина таблицы представлена для лиганда **A**, вторая для лиганда **B**)

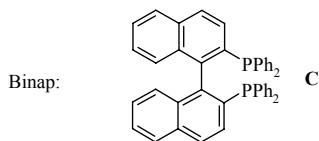
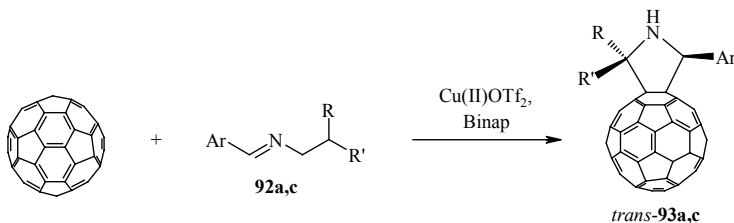
№	Ar	R	R'	Metal salt	<i>t</i> (h)	Yield (%)	de (%)	ee (%)
a	4-MeOC ₆ H ₄	CO ₂ Me	H	Cu(OAc) ₂	2	88	>99	90 (2 <i>S</i> ,5 <i>S</i>)
b	4-MeOC ₆ H ₄	CO ₂ Et	Me	Cu(OAc) ₂	4	40	95	80 (2 <i>S</i> ,5 <i>S</i>)
c	2-thienyl	CO ₂ Me	H	Cu(OAc) ₂	2	49	>99	93 (2 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)
d	4-FC ₆ H ₄	CO ₂ Me	H	Cu(OAc) ₂	4	40	>99	90 (2 <i>S</i> ,5 <i>S</i>)
e	4-CNC ₆ H ₄	CO ₂ Me	H	Cu(OAc) ₂	2	60	>99	88 (2 <i>S</i> ,5 <i>S</i>)
f	Ph	P(O)(OEt) ₂	H	Cu(OAc) ₂	25*	25	95	65 (2 <i>R</i> ,5 <i>S</i>)
g	2-pyridyl	2-pyridyl	H	Cu(OAc) ₂	3*	68	>99	-
a	4-	CO ₂ Me	H	AgOAc	2	60	>99	90

	MeOC ₆ H ₄							(2 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)
b	4-MeOC ₆ H ₄	CO ₂ Et	Me	AgOAc	5	33	80	70 (2 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)
c	2-thienyl	CO ₂ Me	H	AgOAc	1	45	>99	81 (2 <i>R</i> ,5 <i>S</i>)
d	4-FC ₆ H ₄	CO ₂ Me	H	AgOAc	4	35	>99	85 (2 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)
e	4-CNC ₆ H ₄	CO ₂ Me	H	AgOAc	2	60	>99	86 (2 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)

Условия реакции: -15°C, толуол

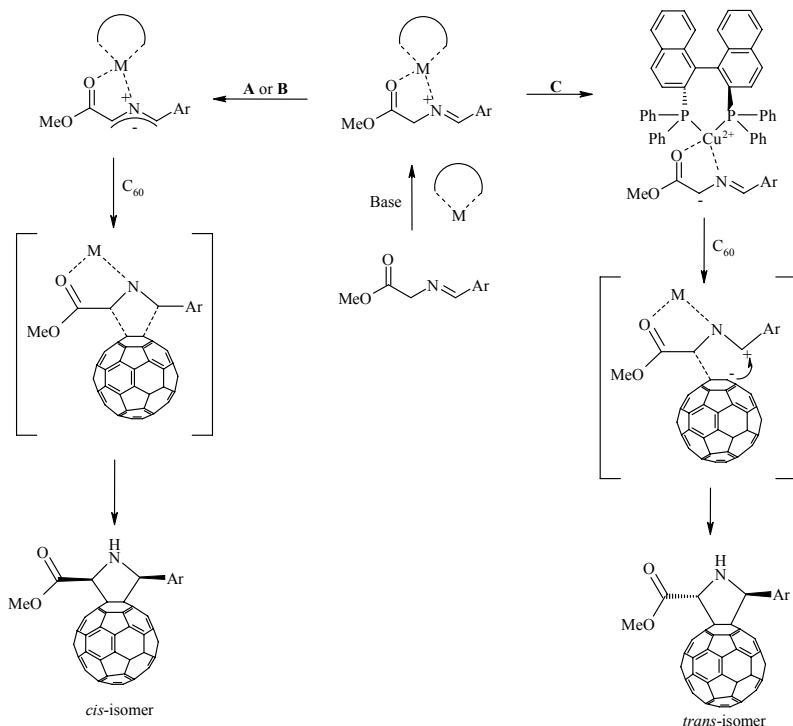
* - реакции проводились при комнатной температуре

На примере иминов **92a** и **92c** показано, что использование в качестве каталитической системы Cu(II)OTf₂-Binap **C** приводит к формированию исключительно *транс*-изомерных фуллеропирролидинов **93 a,c**.



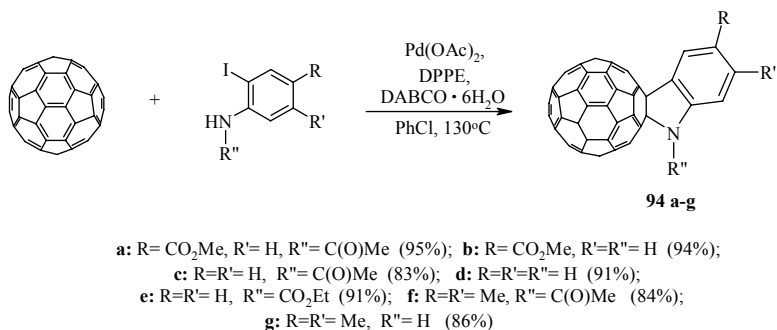
Образование *цис*-изомеров авторы [133] объясняют формированием хиральных N-металлированных азометинилидов, полученных депротонированием ацетатанионов, которые циклоприсоединяются к C₆₀ с различных сторон по согласованному супра-супра механизму (левая сторона). В свою очередь,

использование системы $\text{Cu(II)OTf}_2\text{-Binap}$ (**C**) приводит к образованию енолятподобных частиц (правая сторона), последовательное присоединение которых дает цвиттер-ионный интермедиат. Закрывание цикла происходит с противоположной стороны по супра-антара способу, что приводит к синтезу целевых *транс*-изомеров.

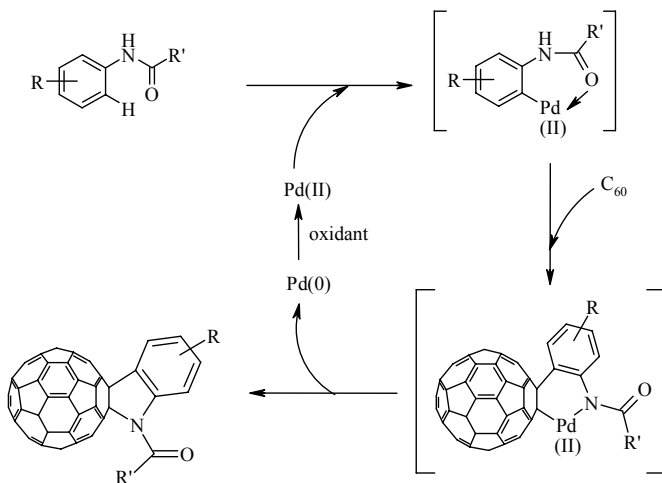


Наряду с пирролидинофуллеренами в условиях металлокомплексного катализа могут быть синтезированы и другие N-гетероциклические [2+3]-производные C_{60} , например, фуллероиндолины, пирролинофуллерены и пиазолинофуллерены. Учитывая, что синтез пиазолинофуллеренов с участием металлокомплексных катализаторов был рассмотрен в предыдущем разделе (см. раздел 1.4.1) далее будут представлены каталитические методы получения индолино- и пирролинопроизводных C_{60} .

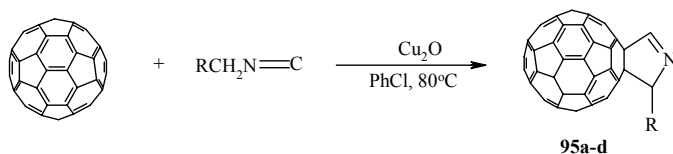
Так, индолинофуллерены **94 a-g** могут быть успешно получены циклоприсоединением *o*-йоданилинов к фуллерену C₆₀ в присутствии 20 мол.% Pd(OAc)₂, 10 мол.% фосфорсодержащего лиганда и 2-кратного избытка основания [136]. При этом наилучшие результаты достигаются при использовании в качестве лиганда и основания 1,2-бис(дифенилфосфино)этана (DPPE) и 1,4-диазабицикло[2,2,2]октана (DABCO).



Авторами [137] предложен более удобный метод каталитического синтеза индолинофуллеренов с такими же высокими выходами, заключающийся в использовании вместо *o*-йоданилинов достаточно легкодоступных анилидов. В этих условиях для Pd-катализируемой активации С-Н связи фенильного заместителя используется *n*-толуолсульфокислота, а также K₂S₂O₈ для окисления образующегося в ходе реакции Pd(0) до Pd(II). Схему реакции можно представить следующим образом:

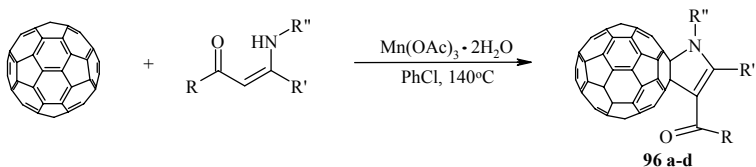


В развитие указанных выше исследований показано, что пирролинофуллерены **95 a-d** удается синтезировать гетероциклизацией фуллерена C_{60} с изоцианидами в присутствии 5 мол.% Cu_2O . Применение Cu -катализатора в отличие от термической реакции позволяет не только повысить выход целевых циклоаддуктов, но и использовать не активированные изоцианиды [138].



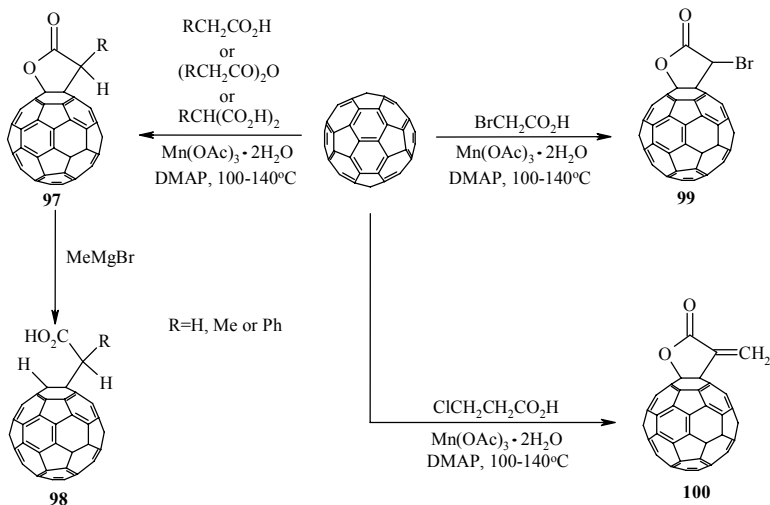
a: R= Ph (42%); **b:** R= CO_2Et (56%); **c:** R= $P(O)(OEt)_2$ (54%); **d:** R= $p-CH_3C_6H_4SO_2$ (33%)

С использованием радикальной реакции фуллерена C_{60} с β -енамино карбонильными соединениями в присутствии $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$ удается синтезировать изомерные пирролинофуллерены **96 a-d** [139].

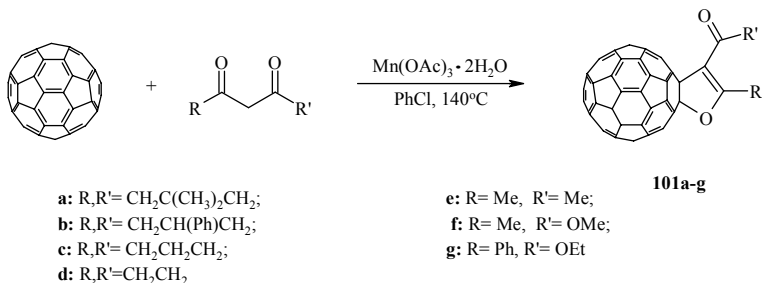


- a:** R=R'=CH₂C(CH₃)₂CH₂, R''=4-CH₃Ph (61%); **b:** R=R'=CH₂C(CH₃)₂CH₂, R''=Ph (62%);
c: R=R'=CH₂C(CH₃)₂CH₂, R''=CH₂Ph (38%); **d:** R=R'=CH₂C(CH₃)₂CH₂, R''=Bu (36%);
e: R=OCH₂CH₃, R'=Me, R''=Ph (34%); **f:** R=OCH₃, R'=Me, R''=Bu (32%);
g: R=R'=Me, R''=Ph (32%); **h:** R=R'=Me, R''=Bu (16%)

С использованием в качестве катализатора $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ удалось осуществить целый ряд весьма перспективных синтезов на основе фуллерена C_{60} и карбоновых кислот, а именно, ангидридов карбоновых кислот, малоновой, хлорпропионовой и бромуксусной [140, 141]. Этими же авторами установлено, что реакция синтезированных γ -лактонов с реагентом Гриньяра (MeMgBr) проходит с раскрытием лактонового цикла **97**, в результате чего образуются ациклические C_{60} -замещенные карбоновые кислоты **98** [142].

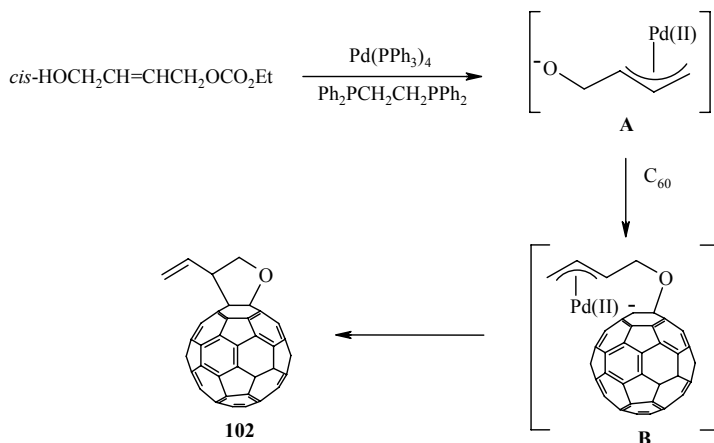


При взаимодействии C_{60} с циклическими и ациклическими β -дикарбонильными соединениями (β -дикетоны и β -кетозфиры) в присутствии $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$ в кипящем хлорбензоле образуются дигидрофурановые производные фуллерена **101 a-g** [142, 143]. Замена $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$ на $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ позволяет снизить температуру реакции до $80^\circ C$ [143].

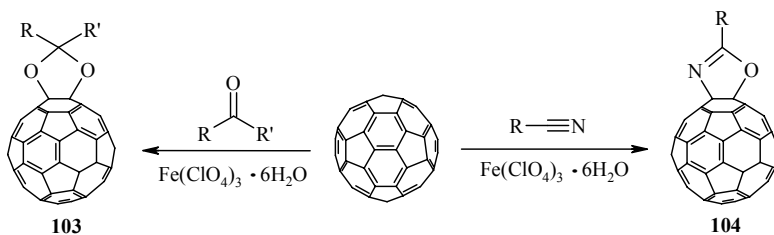


Для аннелирования к фуллереновой сфере тетрагидрофуранового фрагмента по аналогии с реакцией Прато, используют карбонилы, которые могут быть получены трансформацией диазодикетонов [116], а также термическим раскрытием тетрацианооксианового цикла [144]. Другие примеры генерирования карбонилдов в реакциях с фуллеренами отсутствуют.

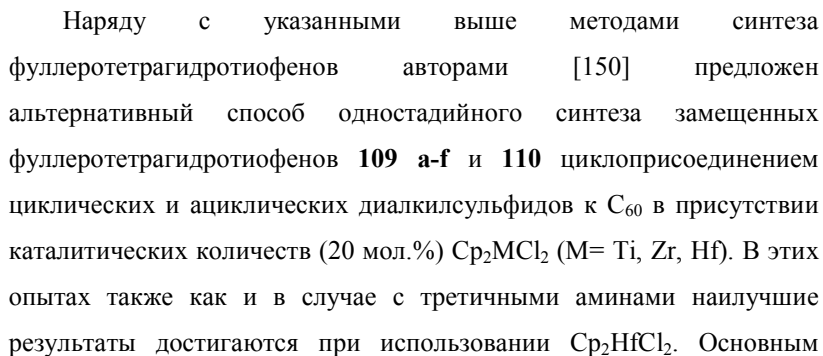
К альтернативным методам получения тетрагидрофурановых производных C_{60} можно отнести пример взаимодействия C_{60} с *цис*- $HOCH_2CH=CHCH_2OCO_2Et$ в присутствии 10-50 мол.% $Pd(PPh_3)_4$ и эквимольного количества $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ [145], приводящего к 3-винил-тетрагидрофуранофуллерену **102** с выходом ~59%. Авторы предполагают, что механизм данной реакции включает нуклеофильную атаку π -аллилпалладийалкоксида **A** молекулы фуллерена C_{60} с образованием соответствующего аниона **B**. Повторная нуклеофильная атака фуллеренового аниона **B** π -аллилпалладиевой системой приводит к целевому циклоаддукту **102**.



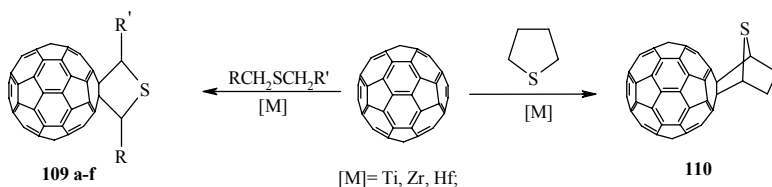
Реакцией фуллерена C_{60} с кетонами и альдегидами в присутствии стехиометрических количеств $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ авторам удалось осуществить синтез 1,3-диоксолановых производных C_{60} **103** с достаточно высокими выходами [146]. Замена карбонильных соединений на нитрилы приводит к аннелированию оксазольного цикла к молекуле C_{60} [147].



Наряду с циклоприсоединением азометинилидов и карбонилидов к фуллерену C_{60} в литературе имеется пример взаимодействия последнего с тиокарбанилидом, генерируемым *in situ* термической перегруппировкой бис(триметилсилил)сульфоксида по реакции Пуммерера, который присоединяется к C_{60} с образованием незамещенного 3,4-фуллоро[60]тетрагидротиофена **105** [148, 149]. Последующие многостадийные превращения циклоаддукта **105**



недостатком данного метода можно считать необходимость проведения указанной реакции в микроавтоклаве при высокой температуре (150°C, 6 ч). Полученные таким образом фуллеротетрагидротиофены представляют исключительный интерес в качестве присадок к маслам. Так, введение фуллеротетрагидротиофена **109d** в известные промышленные присадки в количестве 0.1 масс.% значительно повышает противоизносные и противозадирные свойства масел, при этом существенно сокращается количество используемых базовых присадок [151, 152].

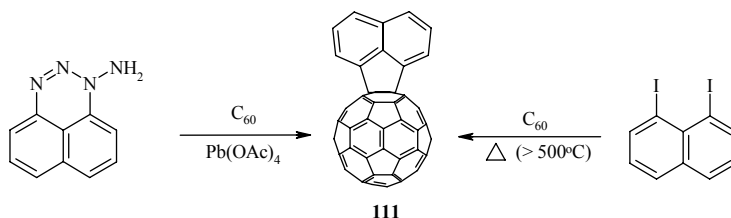


a: R = R' = Me, **b:** R=R'= Et, **c:** R=R'= Pr,
d: R= H, R'= Ph, **e:** R=R'= vinyl, **f:** R=R'= Ph

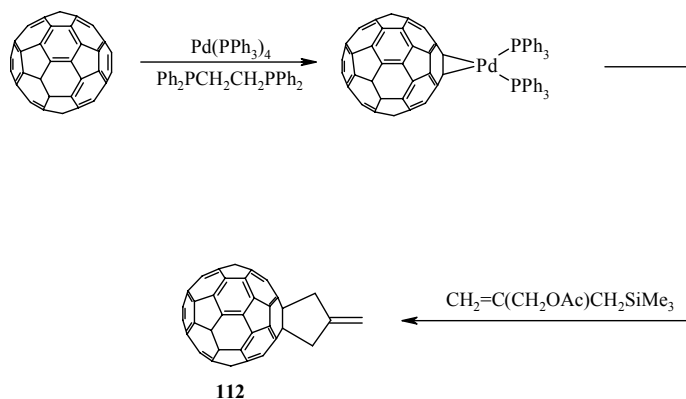
Реакции каталитического [2+3]-циклоприсоединения можно использовать не только для синтеза гетероциклических циклоаддуктов фуллеренов, но и карбоциклических фуллероциклопентанов, однако примеры синтеза циклопентановых производных C₆₀ весьма ограничены [2, 124], в том числе с использованием каталитических методов синтеза.

В литературе имеется ограниченное число примеров каталитического аннелирования циклопентанового фрагмента к молекуле фуллерена C₆₀.

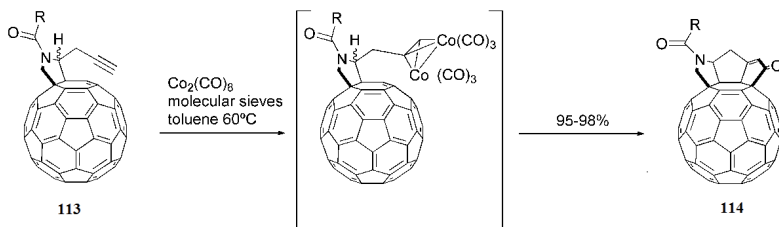
Первый пример синтеза циклопентанового производного C₆₀ **111** основывается на реакции C₆₀ с нафталиновым аминотриазинном в присутствии Pb(OAc)₄ [153]. Синтез соединения **111** можно осуществить также термоллизом (> 500°C) 1,8-дийоднафталина по следующей схеме.



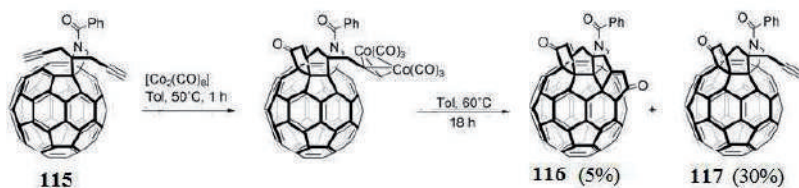
С использованием стехиометрических количеств $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ в реакции фуллерена C_{60} с 3-кратным избытком $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OAc})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ осуществлен синтез метиленициклопентафуллерена **112** с выходом 25% [154]. Согласно представленным авторами данных, ключевой стадией в этой реакции является образование фуллеропалладациклопропанового комплекса, последующее превращение которого и приводит к целевому циклоаддукту **112**.



Необычные результаты получены при изучении внутримолекулярной реакции Pauson–Khand на примере фуллеропирролидина **113**, приводящей к беспрецедентной структуре **114**, содержащей одновременно три сочлененных пятичленных цикла, аннелированных к одному шестичленному фрагменту фуллереновой сферы [155].



В аналогичной реакции фуллеропирролидин **115**, содержащий две терминальные ацетиленовые связи, образует в небольших количествах 1,2,3,4,11,12-трис-циклоаддукт **116** с пятью пентагональными кольцами на фуллереновой сфере [156].



На основании данных электрохимического восстановления и окисления методами цикловольтамперометрии бис-циклоаддуктов **114** и **117** установлено, что последние обладают электрон-акцепторной способностью, схожей с исходными фуллеропирролидинами **113** и **115** [156].

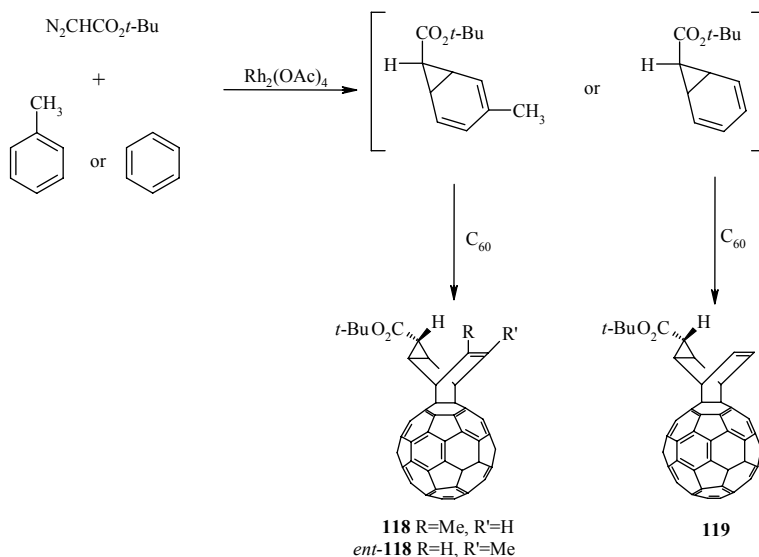
1.4.3. C_{60} -Фуллерен в реакции [2+4]-циклоприсоединения, катализируемой комплексами переходных металлов

В этом разделе обзора будут рассмотрены реакции [2+4]-циклоприсоединения преимущественно циклических и ациклических сопряженных диенов к фуллерену C_{60} с участием металлокомплексных катализаторов.

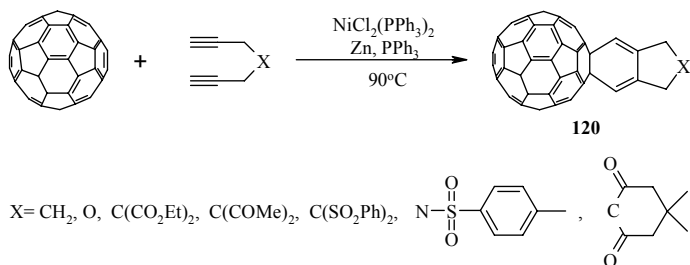
Согласно [2], Вудль первым осуществил термическое [2+4]-циклоприсоединение цикlopentadiена к фуллерену C_{60} при

комнатной температуре. Как отмечают авторы, реакция проходит с образованием продуктов полиприсоединения [2].

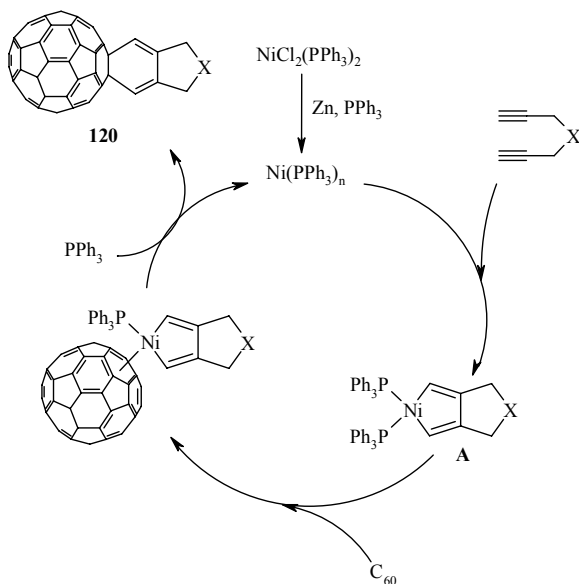
Первым примером каталитического [2+4]-циклоприсоединения к фуллерену следует считать взаимодействие производного норкарадиена, генерируемого *in situ* из *трет*-бутил диазоацетата, в присутствии $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ [157].



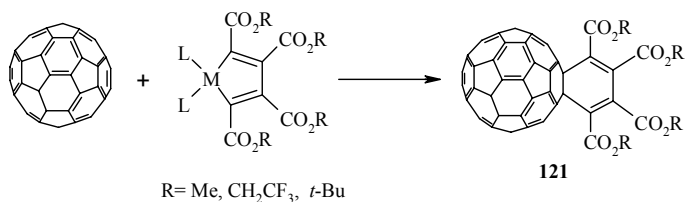
В дальнейшем, в развитие указанных выше работ с использованием диацетиленов авторы [158] впервые осуществили реакцию ен-диинового циклоприсоединения в присутствии комплекса $\text{NiCl}_2\text{-(PPh}_3)_2$. Выход целевого фуллероциклогексадиена **120** зависит от концентрации взятого в реакцию PPh_3 . В отсутствие последнего указанная реакция не идет.



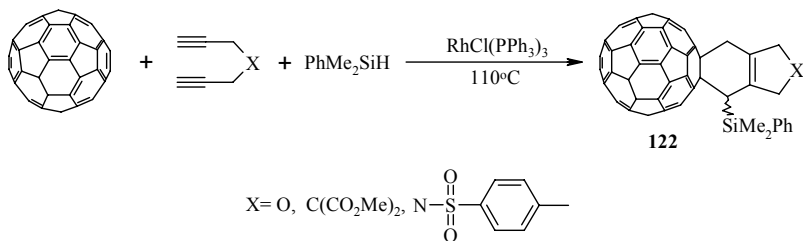
Механизм данной реакции авторы [158] описывают как формальное [2+2+2]-циклоприсоединение. На первой стадии происходит восстановление $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ с помощью порошка металлического Zn до фосфинового комплекса Ni (0), который взаимодействует с соответствующим диеном с образованием бициклического никельциклопентадиенильного интермедиата **A**. Координация фуллереина C_{60} с центральным атомом катализатора и последующее восстановительное элиминирование приводит к целевому циклоаддукту **120** с регенерацией фосфинового комплекса Ni.



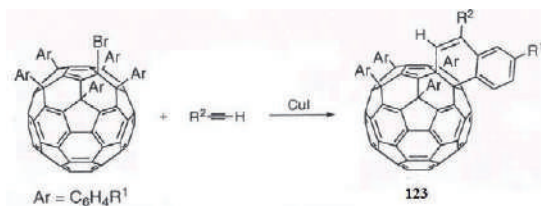
Позже было показано [159], что в реакцию с фуллереном могут быть вовлечены электрон-обедненные металациклопентадиены ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$) с различными лигандами, приводя к образованию тетракарбоксипроизводного фуллероциклогексадиена **121**. Наилучшие результаты достигнуты при использовании палладациклопентадиенов с диметилглиоксимом (dmg) в качестве лиганда.



Как следует из предыдущих примеров, взаимодействие фуллерена C_{60} с диацетиленами в присутствии $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ проходит с образованием фуллероциклогексадиена **120**, а в случае сочетания C_{60} с диацетиленами и силанами в присутствии катализатора $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ образуются исключительно фуллероциклогексены **122** [160]. Разница в структуре образующихся продуктов обусловлена тем, что в ходе взаимодействия диина с силаном в присутствии Rh-катализатора первоначально образуется цикlopента-1,2-диметилен, который вступает в реакцию Дильса-Альдера с фуллереном C_{60} , давая соответствующий циклоаддукт **122**.



На примере пентарилбромпроизводного C_{60} , синтезированного с помощью арилкупратного реагента (см. раздел 1.3), показано, что [2+4]-циклоаддукты **123** могут быть получены в реакции с терминальными моноацетиленами в присутствии катализатора CuI [161].

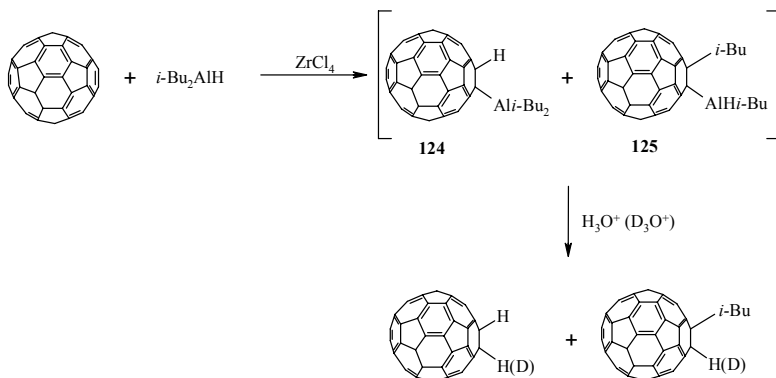


1.5. Каталитическое гидро-, карбо- и циклоалюминирование C_{60} -фуллерена

5.1. Гидроалюминирование C_{60} -фуллерена

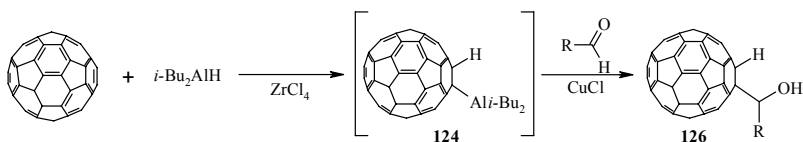
В последние годы реакции каталитического гидро-, карбо- и циклоалюминирования олефинов, ацетиленов и алленов были распространены и на фуллерены. Наиболее полно эти сведения содержатся в работах [162-164].

Так, впервые гидроалюминирование фуллерена провели в 1997 г. при взаимодействии последнего с 30-кратным избытком ДИБАГа в присутствии 25-30 мол.% $ZrCl_4$ [165]. На основании анализа продуктов гидролиза и дейтеролиза, образующегося в данной реакции 1-(диизобутилалюминий)-1,2-дигидрофуллерена **124**, установлено, что наряду с целевым аддуктом **124**, как отмечают авторы, выделен продукт карбоалюминирования **125** с общим выходом 85-95 % и соотношением 9:1 соответственно.

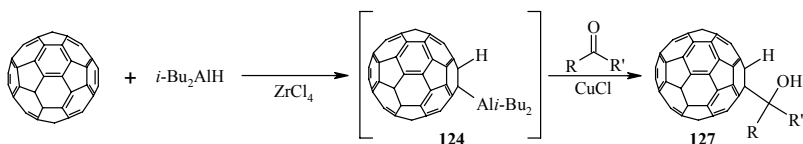


Этот подход авторы использовали для синтеза полигидрофуллеренов [44-49].

Как отмечают авторы, ациклическое алюминийорганическое соединение **124** достаточно легко вступает *in situ* в реакцию с алкил-, арил- и гетероарилсодержащими альдегидами в присутствии CuCl с образованием соответствующих вторичных C₆₀-содержащих спиртов **126** с выходами 40-65% [165, 166].



Наряду с альдегидами в реакцию с АОС **124** вступают кетоны, что позволило авторам [165, 166] осуществить направленный синтез третичных C₆₀-содержащих спиртов **127**.

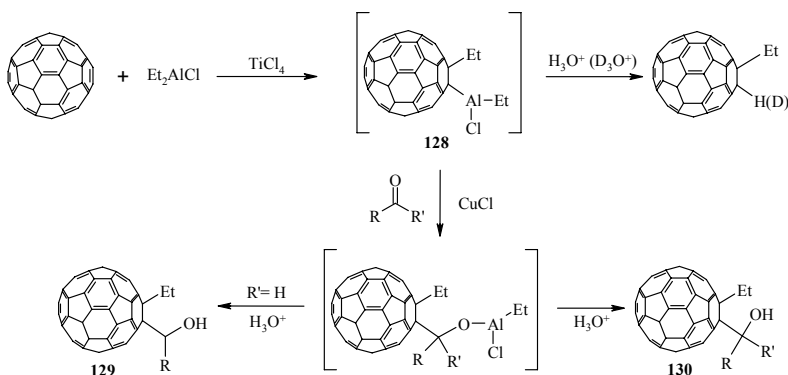


Механизм каталитического гидроалюминирования фуллерена C₆₀ активно изучается в нашем Институте [167, 168].

1.5.2. Карбоалюминирование C₆₀-фуллера

Каталитическое карбоалюминирование олефинов с помощью Et₂AlCl впервые было осуществлено в 1979 г. [169], а в 2003 году авторам [170] удалось распространить данный метод на фуллерены.

Согласно [165, 170], фуллерен C₆₀ вступает в реакцию с избытком Et₂AlCl в присутствии катализатора TiCl₄ или Ti(OR)₄ в растворе толуола при комнатной температуре с образованием фуллеренсодержащего хлоралана **128** с выходом >90%, структура которого доказана на основе анализа продуктов его гидролиза и дейтеролиза.



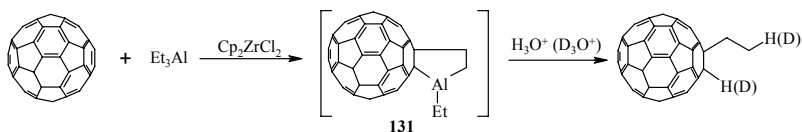
Также как и в случае аломагидрофуллера **124**, металлизированный фуллерен **128** вступает в катализируемую солями одновалентной меди реакцию с альдегидами и кетонами с образованием соответствующих вторичных **129** и третичных **130** спиртов.

Механизм карбоалюминирования фуллера C₆₀ с помощью Et₂AlCl в присутствии TiCl₄ или Ti(OR)₄ во многом напоминает механизм, предложенный для каталитического карбоалюминирования олефинов [171].

1.5.3. Циклоалюминирование C₆₀-фуллерена

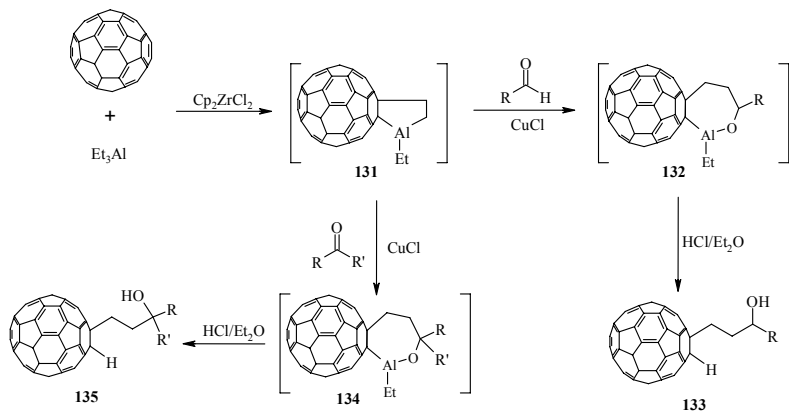
Впервые реакцию каталитического циклоалюминирования (реакция Джемилаева) непредельных соединений с помощью АОС под действием катализаторов на основе соединений Zr и Ti удалось реализовать и на примере фуллеренов.

Так, фуллерен C₆₀ вступает в реакцию с 30-кратным избытком AlEt₃ по 6,6-двойным связям в присутствии катализатора Cp₂ZrCl₂ в условиях (растворитель - толуол, ~23°C, 36 час) с образованием циклоаддукта **131**, содержащего в своей молекуле преимущественно один алюминачклопентановый фрагмент [165, 172].

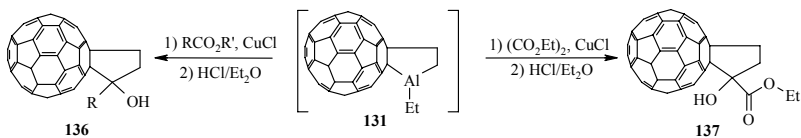


Полученный в этих опытах фуллероалуминациклопентан легко реагирует с альдегидами, кетонами и эфирами карбоновых кислот с получением вторичных, третичных и циклических C₆₀-содержащих спиртов с количественными выходами [165].

Так, при взаимодействии полученного *in situ*, 1-этил-2,3-фуллероалуминациклопентана **131** с алифатическими, ароматическими, гетероароматическими альдегидами в присутствии 25 мол.% CuCl при комнатной температуре образуются фуллеренсодержащие вторичные ациклические спирты **133**, в том числе непредельные, с выходами ~70% [165, 173-175]. Замена альдегидов на кетоны приводит к третичным спиртам **135** [165, 174, 176]. Образование спиртов **133** и **135** осуществляется через промежуточные фуллероциклогептаоксалановые интермедиаты **132** и **132** соответственно [165, 174-176].

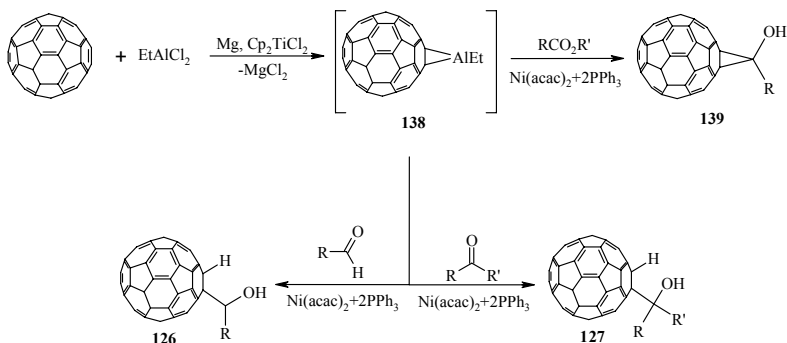


На основе открытой авторами реакции превращения алюминачиклопентанов в соответствующие циклопентанолы [177, 178] авторы [179] осуществили реакцию алюминачиклопентана **131** с эфирами карбоновых кислот в присутствии соли одновалентной меди. Использование в этой реакции диэтилового эфира шавелевой кислоты приводит к 1-гидрокси-2,3-фуллероциклопентакарбоновой кислоте **137** с выходом ~60 % [165].



В продолжение исследования реакции циклоалюминирования углеродных кластеров авторами [165, 180] осуществлен синтез фуллероалуминациклопропанов **138** циклоалюминированием фуллерена C₆₀ с помощью EtAlCl₂ в присутствии акцептора ионов галогена Mg под действием Cr₂TiCl₂. По аналогии с вышеприведенными реакциями, синтезированный алюминачиклопропан **138** был вовлечен в реакцию с карбонильными соединениями (альдегидами и кетонами) и эфирами карбоновых кислот, что дало возможность авторам синтезировать ранее

неописанные замещенные фуллероциклопропанола **139** [165, 181, 182].



Таким образом, в описанных выше работах показана возможность применения реакций каталитического гидро-, карбо- и циклоалюминирования фуллеренов для синтеза уникальных производных фуллеренов (спиртов и карбоновых кислот) с использованием доступных Al-органических реагентов в присутствии комплексов переходных металлов.

Эти исследования открывают принципиально новые возможности для получения ранее не известных функциональнзамещенных производных фуллеренов, представляющих интерес в качестве прекурсоров для создания на их основе принципиально новых материалов и лекарственных средств.

1.6. Заключение

Как следует из представленного обзора в последние 5-10 лет наблюдается интенсивное развитие исследований, как в России, так и за рубежом по использованию металлокомплексных катализаторов в химии углеродных кластеров.

Каталитические методы позволяют осуществлять селективную функционализацию фуллеренов с получением

функциональнозамещенных производных заданной структуры и изомерного состава.

При этом наибольший интерес среди функциональных производных углеродных кластеров вызывают метанофуллерены, синтезируемые в условиях реакции Бингеля-Хирша. Вместе с тем, в литературе описаны методы синтеза таких [2+1]-циклоаддуктов с использованием реакции циклоприсоединения диазосоединений к фуллеренам. Большая часть опубликованных результатов в данной области касается термических реакций диазосоединений с углеродными кластерами и лишь в отдельных случаях имеются примеры применения в стехиометрических количествах катализаторов для осуществления этих превращений.

Учитывая, что с использованием одной реакции фуллеренов с диазосоединениями можно получать три разных типа аддуктов (гомо-, метано- и пиразолинофуллерены), которые представляют самостоятельный практический интерес, разработка эффективных каталитических методов синтеза индивидуальных указанных выше уникальных по своей структуре и свойствам соединений даст возможность широкого их применения в различных областях промышленности.

ГЛАВА II. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Реакции циклоприсоединения диазоалканов к C_{60} -фуллерену, катализируемые комплексами Pd

Анализ литературных данных показал, что интерес к реакции фуллеренов с диазосоединениями обусловлен возможностью получения наряду с метанофуллеренами 5,6-открытых изомеров (гомофуллеренов) и фуллеропиразолинов. Однако, как правило, низкая селективность данной реакции несколько снижает ее практическую ценность. В мировой литературе известно всего несколько примеров циклоприсоединения диазосоединений к C_{60} -фуллерену, приводящее к селективному образованию 6,6-закрытых аддуктов, при этом для осуществления этих реакций используют дорогостоящие $Rh_2(OAc)_4$ и $Pd(OAc)_2$ в стехиометрических количествах, вследствие чего предложенные методы не нашли широкого применения.

2.1.1. Циклоприсоединение диазометана к C_{60} -фуллерену, катализируемое $Pd(acac)_2$.

На первом этапе наших исследований мы на примере простейшего представителя диазоалканов – диазометана разработали эффективные комплексные катализаторы, а также оптимальные условия для осуществления реакции циклоприсоединения CH_2N_2 к C_{60} -фуллерену и полученные результаты распространили на диазосоединения более сложного строения.

Из числа испытанных катализаторов на основе солей и соединений Cu, Pd и Rh, наибольшую активность и селективность действия в реакции диазометана, растворенного в эфире, с C_{60} (соотношение 2:1, 20°C, 1 ч, толуол) проявил $Pd(acac)_2$, который

способствует образованию гомофуллерена **1** с выходом ~60%¹. Увеличение температуры указанной реакции до 40°C приводит к образованию смеси гомо- **1** и метанофуллеренов **2** с общим выходом ~60% в соотношении 2:3 соответственно. Дальнейшее увеличение температуры реакции, а также замена растворителя толуола на хлорбензол, *o*-дихлорбензол или 1,2,4-трихлорбензол не приводит к увеличению выхода 6,6-закрытого аддукта **2**.

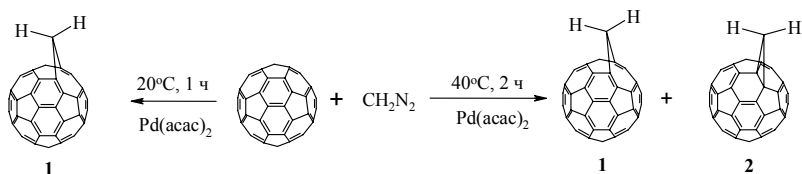


Таблица 1. Влияние природы катализатора на выход и соотношение целевых циклоаддуктов **1** и **2**.

Катализатор*	Выход 1, 2 %	Соотношение** 1 : 2
RhCl ₃	30	4 : 1
CuCl	-	-
Cu(acac) ₂	-	-
CuOAc	-	-
Pd(acac) ₂	60	1 : 0
π-allylPdCl ₂	33	3 : 1
Pd(acac) ₂ :4PPh ₃ :4Et ₃ Al	25	15 : 1
PdCl ₂	30	4 : 1
Ho(acac) ₃	50	2 : 1
Без катализатора	30	пиразолин

Условия реакции: 20°C, 1 ч, растворитель-толуол.

* - катализаторы на основе Cu использовали в количестве 100 мол.-%

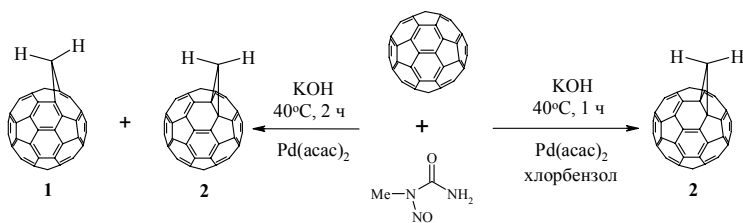
** -соотношение изомеров **1** и **2** определяли на основании интегральных кривых характеристичных сигналов атомов водорода, связанных с мостиковым углеродным атомом в спектре ЯМР ¹H целевых моноаддуктов.

¹ Здесь и далее по тексту выходы соединений приведены в расчете на взятый в реакцию исходный C₆₀

В присутствии соединений меди образование аддуктов **1** и **2** не наблюдалось (табл. 1), что, вероятно, связано с возможным разложением диазометана с образованием этилена раньше, чем он вступает в реакцию с C_{60} , поскольку данные катализаторы, вследствие их плохой растворимости в органических растворителях, были использованы в стехиометрических количествах.

Спектр ЯМР 1H индивидуального циклоаддукта **1**, выделенного с помощью препаративной ВЭЖХ, характеризуется интенсивным дублетом дублетов [δ 2.90 и 6.38 м.д. (J 9,6 Гц)], принадлежащим атомам водорода при мостиковом углеродном атоме гомофуллерена **1**. Аналогичный спектр 6,6-закрытого аддукта **2** содержит единственный синглетный сигнал при δ 3.96 м.д., что хорошо согласуется с литературными данными [104, 105].

При взаимодействии C_{60} -фуллерена с диазометаном, генерируемым *in situ* из *N*-метил-*N*-нитрозомочевины и водного раствора КОН, в присутствии 20 мол.% $Pd(acac)_2$ (40°C, 2 ч, толуол) образуется смесь гомо- **1** и метанофуллерена **2** с общим выходом ~60% в соотношении 1:1 соответственно.



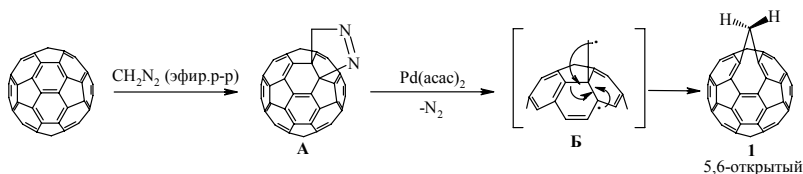
На примере катализируемой $Pd(acac)_2$ реакции C_{60} -фуллерена с генерируемым *in situ* диазометаном было также изучено влияние природы растворителя на общий выход и соотношение циклоаддуктов **1** и **2** (Табл. 2).

Таблица 2. Влияние природы растворителя на общий выход и соотношение соединений **1** и **2**

Растворитель	Время реакции, ч	Общий выход 1 и 2 , %	Соотношение 1 и 2
Толуол	2	60	1 : 1
Хлорбензол	1	75	0 : 1
1,2-Дихлорбензол	1	80	8 : 5
1,2,4-Трихлорбензол	1	65	2 : 3

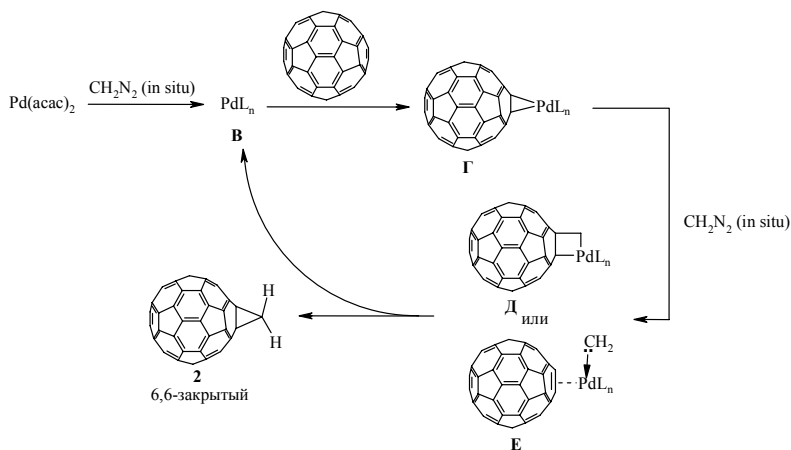
Из данных таблицы следует, что проведение реакции в хлорбензоле является более предпочтительным, поскольку позволяет селективно получать метанофуллерен **2** с высоким выходом.

На основании литературных [104, 105, 183] и собственных экспериментальных данных можно предположить, что циклоприсоединение раствора диазометана в эфире к C_{60} осуществляется по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения с образованием первоначально пиразолинофуллерена **A**. Присутствие в реакционной массе катализатора $Pd(acac)_2$ приводит к увеличению скорости экструзии молекулы N_2 из пиразолинового цикла и формированию бирадикала **Б**. Последующая рекомбинация бирадикала **Б** приводит к целевому гомофуллерену **1**.



Проведение вышеописанной реакции в условиях генерации CH_2N_2 *in situ* из нитрозометилмочевины, на первом этапе происходит восстановление $Pd(acac)_2$ диазометаном до низковалентного комплекса палладия **B**, стабилизированного в растворе олефиновыми лигандами (C_{60} или этилен, выделяющийся при восстановлении $Pd(acac)_2$) либо ацетилацетонатными группами. В результате

окислительного присоединения комплекса **В** к C_{60} -фуллерену образуется фуллеропалладациклопропан **Г**, последующее взаимодействие которого с диазометаном можно представить в двух вариантах. В первом случае, диазометан реагирует с палладациклопропаном **Г** по поляризованной Pd-C связи с одновременным элиминированием молекулы N_2 и образованием интермедиатного фуллеропалладациклобутана **Д**, в дальнейшем трансформирующийся в целевой метанофуллерен **2** с регенерацией низковалентного комплекса палладия **В**. В альтернативном варианте молекула диазометана вытесняет один из лигандов с одновременным элиминированием N_2 и образует палладий-фуллерен-карбеновый комплекс **Е**, который непосредственно дает метанофуллерен **2** либо последний образуется из интермедиата **Д**.



Таким образом, полученные результаты позволили сделать вывод, что циклоприсоединение диазометана к C_{60} -фуллерену в присутствии $Pd(acac)_2$ проходит в зависимости от условий реакции с получением индивидуальных гомо- либо метанофуллеренов с достаточно высокими выходами.

2.1.2. Каталитическое циклоприсоединение моно- и дизамещенных диазометанов к C₆₀-фуллерену

Принимая во внимание крайне низкую стабильность диазоалканов нами было принято решение при проведении экспериментов с фуллереном использовать методику генерирования моно- и дизамещенных диазометанов *in situ* окислением гидразонов соответствующих альдегидов или кетонов с помощью MnO₂.

При изучении реакции C₆₀-фуллерена с генерируемыми *in situ* моно- и дизамещенными диазоалканами мы обнаружили, что Pd(acac)₂, проявляющий наибольшую каталитическую активность в циклоприсоединении диазометана к C₆₀, малоэффективен в случае замещенных диазометанов. Поэтому на примере модельной реакции циклоприсоединения диазоэтана, генерируемого *in situ* окислением гидразона ацетальдегида с помощью MnO₂, к C₆₀-фуллерену был осуществлен поиск новых катализаторов, способных проводить эту реакцию с высокой селективностью (табл. 3).

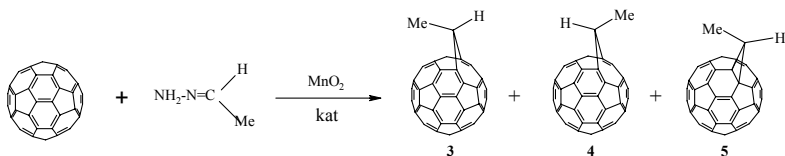


Таблица 3. Влияние природы катализатора на выход и соотношение целевых гомо- и метанофуллеренов **3-5**.

Катализатор	Выход соединений 3-5 , %	Соотношение* соединений 3-5
RhCl ₃	25	3:1:0
CuCl	13	2:1:2
CuOAc	20	3:1:1
Cu(acac) ₂	15	2:1:1
PdCl ₂	20	2:1:1
Pd(OAc) ₂	20	3:1:1
Pd(acac) ₂	25	3:2:2

$\text{Pd}(\text{acac})_2\cdot\text{PPh}_3\cdot 4\text{Et}_3\text{Al}$	30	5:2:1
$\text{Pd}(\text{acac})_2\cdot 2\text{PPh}_3\cdot 4\text{Et}_3\text{Al}$	35	1:0:0
$\text{Pd}(\text{acac})_2\cdot 3\text{PPh}_3\cdot 4\text{Et}_3\text{Al}$	35	1:0:0
$\text{Pd}(\text{acac})_2\cdot 4\text{PPh}_3\cdot 4\text{Et}_3\text{Al}$	30	1:0:0
$\text{Pd}(\text{acac})_2\cdot 6\text{PPh}_3\cdot 4\text{Et}_3\text{Al}$	20	1:0:1
$\text{Pd}(\text{acac})_2\cdot 10\text{PPh}_3\cdot 4\text{Et}_3\text{Al}$	15	1:0:1
$\text{Pd}(\text{acac})_2\cdot \text{P}(\text{OPh})_3\cdot 4\text{Et}_3\text{Al}$	28	3:0:1
$\text{Pd}(\text{acac})_2\cdot 2\text{P}(\text{OPh})_3\cdot 4\text{Et}_3\text{Al}$	30	3:0:1
$\text{Pd}(\text{acac})_2\cdot 3\text{P}(\text{OPh})_3\cdot 4\text{Et}_3\text{Al}$	30	2:0:1
$\text{Pd}(\text{acac})_2\cdot 4\text{P}(\text{OPh})_3\cdot 4\text{Et}_3\text{Al}$	30	2:0:1
$\text{Pd}(\text{acac})_2\cdot 10\text{P}(\text{OPh})_3\cdot 4\text{Et}_3\text{Al}$	12	2:1:1
$\text{Pd}(\text{acac})_2\cdot 2\text{Et}_3\text{P}\cdot 4\text{Et}_3\text{Al}$	28	1:0:0
$\text{Pd}(\text{acac})_2\cdot 2\text{Et}_2\text{PPh}\cdot 4\text{Et}_3\text{Al}$	25	1:0:0
$\text{PdCl}_2\cdot 2\text{DMCO}$	35	1:0:1
$\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$	30	2:1:1
Без катализатора	30	5:2:1

Условия реакции: 20°C, 30 мин, растворитель-толуол.

*-соотношение изомеров **3-5** определялось сравнением интенсивностей характеристичных сигналов атома водорода метильной группы в спектре ЯМР ^1H целевых моноаддуктов.

Так, из числа испытанных катализаторов на основе солей и соединений Cu, Pd и Rh (табл. 3) наибольшую активность в реакции гидразона ацетальдегида и C_{60} -фуллерена (соотношение 2:1, 20°C, 30 мин) проявил трехкомпонентный катализатор, приготовленный *in situ* из $\text{Pd}(\text{acac})_2$, PPh_3 и Et_3Al , взятый в количестве 20 мол.% по отношению к C_{60} с соотношением исходных компонентов 1:2:4 соответственно. В этих условиях наблюдается образование исключительно гомофуллерена **3** с выходом ~35%. Использование Pd-катализатора в количестве 20 мол.% является целесообразным, поскольку уменьшение количества катализатора до 5-10 мол.% снижает выход метанофуллерена **3**, а его увеличение до 30 мол.%

существенного влияния на выход целевого циклоаддукта не оказывает. Без катализатора селективность циклоприсоединения модельного диазосоединения к C_{60} -фуллерену снижается, а именно, в ходе указанной реакции образуется смесь 6,6-закрытого **5** и стереоизомерных 5,6-открытых **3** и **4** аддуктов C_{60} с низкими выходами. В связи с этим все последующие эксперименты по изучению реакции каталитического циклоприсоединения моно- и дизамещенных диазометанов к C_{60} -фуллерену проводили в присутствии указанной каталитической системы.

Увеличение продолжительности реакции до 1 ч не приводит к заметному повышению выхода (~38%) циклоаддукта **3**.

Спектр ЯМР 1H индивидуального соединения **3** характеризуется наличием дублета и квартета, принадлежащих атомам водорода метильной группы (δ_H 2.93 м.д. $J=5$ Гц) и мостикового углеродного атома (δ_H 2.89 м.д. $J=5$ Гц), соответственно, что также подтверждено двумерными экспериментами ЯМР. Отсутствие в спектре ЯМР ^{13}C сигнала в области δ_C 70-75 м.д. принадлежащего sp^3 -гибридизованным атомам углерода фуллереновой сферы свидетельствует об образовании аддукта открытой структуры, о чем также свидетельствует отсутствие слабой полосы в УФ спектре в области 420-430 нм, характерной для всех [6,6]-закрытых циклоаддуктов фуллерена (рис. 1).

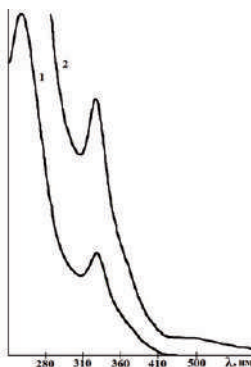


Рис. 1. УФ спектр гомофуллерена **3**. Условия: 1-концентрация $3 \cdot 10^{-4}$ М в CHCl_3 , 2-концентрация $1 \cdot 10^{-3}$ М в CHCl_3 .

Учитывая, что в реакции C_{60} -фуллерена с генерируемым *in situ* диазометаном природа используемого растворителя играла ключевую роль, также как и природа катализатора, то в разрабатываемом нами методе каталитического циклоприсоединения моно- и дизамещенных диазометанов к C_{60} нами было изучено влияние природы растворителя на выход целевого циклоаддукта **3** (табл. 4)

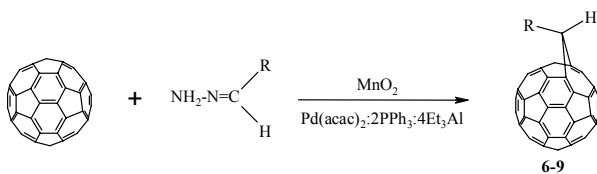
Таблица 4. Влияние природы растворителя на выход целевого циклоаддукта **3**

Растворитель	Выход соединения 3 , %
Бензол	30
Толуол	35
м-Ксилол	15
о-Ксилол	50
Хлорбензол	60
1,2-Дихлорбензол	70
1,2,4-Трихлорбензол	50
1-Метилнафталин	55

Условия реакции: 20°C , 30 мин, 20 мол.% $\text{Pd}(\text{acac})_2$ - 2PPh_3 - $4\text{Et}_3\text{Al}$

Как видно из таблицы, проведение реакции диазоэтана с C_{60} -фуллереном в хлорсодержащих растворителях (хлорбензол и 1,2-дихлорбензол) позволяет существенно увеличить выход целевого гомофуллерена **3** с 35% до 60-70%. Обнаруженный эффект может быть обусловлен высокой растворимостью исходного C_{60} в хлорсодержащих ароматических растворителях, в результате чего растворы углеродного кластера используются в больших концентрациях.

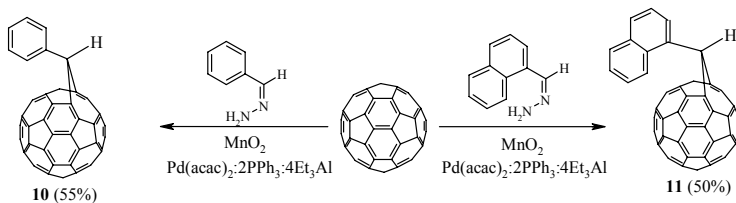
В разработанных условиях (20 мол.% $Pd(acac)_2 \cdot 2PPh_3 \cdot 4Et_3Al$, $20^\circ C$, 30 мин, *o*-дихлорбензол) монозамещенные диазометаны, генерируемые окислением гидразонов бутаналя, пентаналя, гексаналя и октаналя с помощью MnO_2 , взаимодействуют с C_{60} -фуллереном с образованием индивидуальных гомофуллеренов (**6-9**) с расположением алкильного заместителя над плоскостью пятичленного фрагмента молекулы C_{60} -фуллерена с выходом 35-58%. С увеличением размера алкильного заместителя в исходных диазоалканах выход целевых 5,6-открытых циклоаддуктов снижается, что может быть связано с увеличением стабильности генерируемых диазоалканов в указанном ряду. Гидразон ундеканаля в указанную реакцию не вступает вследствие его низкой растворимости в органических растворителях.



6: R=Pr (55%); 7: R=Bu (58%); 8: R=Am (50%); 9: R=Hept (35%)

Аналогичные результаты были получены при использовании в указанной реакции монозамещенных диазометанов, содержащих ароматические заместители, такие как фенил и нафтил, также

приводящих в описанных выше условиях к индивидуальным гомофуллеренам **10** и **11** с выходом ~ 50%.

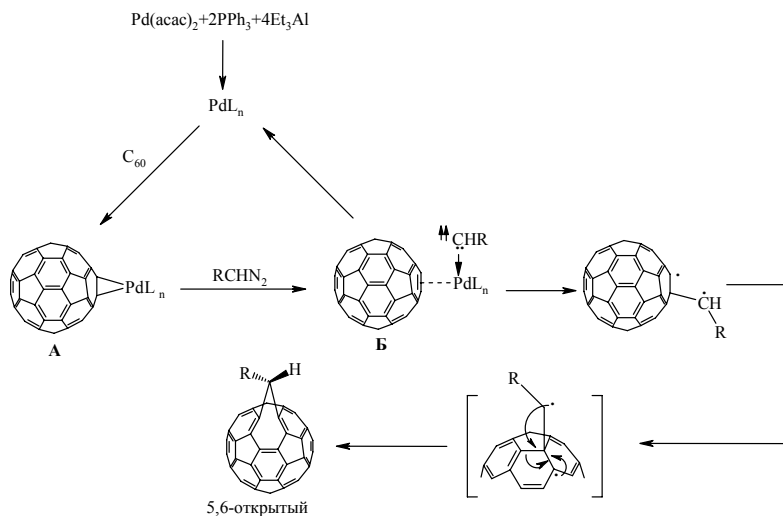


Структура полученных соединений надежно охарактеризована современными методами анализа (одно- и двумерная спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия высокого разрешения, ИК-, УФ-спектроскопия).

Так, образование гомофуллерена **6** с расположением атома водорода при мостиковом углеродном атоме над плоскостью шестичленного фрагмента молекулы C₆₀ было однозначно доказано на основании характеристичного триплетного сигнала метинового атома водорода при $\delta(\text{H}) = 2.78$ м.д. ($J = 7.6$ Гц). Спектр ЯМР ¹H соединения **6** также характеризуется набором сигналов, а именно, триплета ($\delta(\text{H}) = 1.26$ м.д. ($J = 7.6$ Гц)), квартета ($\delta(\text{H}) = 3.49$ м.д. ($J = 7.6$ Гц)) и секстета ($\delta(\text{H}) = 1.95$ м.д. ($J = 7.6$ Гц)), принадлежащих атомам водорода пропильной группы при мостиковом углеродном атоме. Мостиковый углеродный атом в спектре ЯМР ¹³C резонирует при $\delta(\text{C}) = 49.06$ м.д., а *sp*²-гибридизованные атомы углерода фуллеренового остова молекулы наблюдаются в области 134-148 м.д. Аналогичным образом доказана структура соединений **7-11**.

Мы предположили, что образование гомофуллеренов в реакции C₆₀ с диазоалканами, генерируемыми *in situ* окислением гидразонов альдегидов и кетонов, включает формирование палладацийклопропановых **A** и палладий-фуллерен-карбеновых **B** комплексов в качестве ключевых интермедиатов, последовательные

трансформации которых приводят к целевым 5,6-открытым [2+1]-циклоаддуктам.



В отличие от монозамещенных диазометанов, дизамещенные диазоалканы, генерируемые *in situ* окислением гидразонов метилэтил-, метил-*изо*-бутил-, метилгексил-, метилоктил- и метилциклопропил кетонов с помощью MnO_2 , вступают в реакцию с C_{60} -фуллереном в разработанных условиях (20°C, 30 мин, 20 мол.% $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{-}2\text{PPh}_3\text{-}4\text{Et}_3\text{Al}$) с образованием смеси стереоизомерных 5,6-открытых циклоаддуктов **12 а-д** и **13 а-д**, различающихся положением метильной группы при мостиковом углеродном атоме, соотношение которых определялось сравнением интегральных кривых в спектре ЯМР ^1H характеристичных синглетных сигналов атомов водорода метильной группы при мостиковом углеродном атоме (табл. 5). При использовании гидразона ацетофенона в указанной реакции образуется индивидуальный гомофуллерен **12е**. Симметричный дизамещенный диазометан, генерируемый из гидразона ацетона, в каталитической реакции с C_{60} , как и следовало ожидать, приводит к

соответствующему индивидуальному гомофуллерену **12ж** с выходом ~70%.

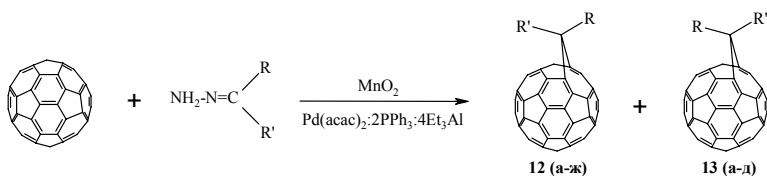


Таблица 5. Общий выход и соотношение соединений **12** и **13**

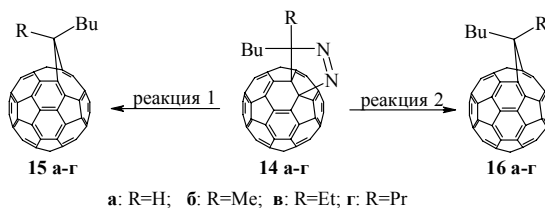
№ соединения	R	R'	Общий выход соединений	Соотношение стереоизомерных гомофуллеренов	
				12	13
а	Me	Et	50	3	2
б	Me	<i>i</i> -Bu	45	2	1
в	Me	Hex	43	3	1
г	Me	Oct	40	4	1
д	Me	cyclo-Pr	55	3	1
е	Me	Ph	53	1	-
ж	Me	Me	70	1	-

Расположение метильной группы при мостиковом углеродном атоме в соединениях **12 а-е** и **13 а-д** над шестичленным или пятичленным фрагментом молекулы определялось сравнением характеристичных синглетных сигналов атомов водорода метильной группы по спектру ЯМР ^1H с аналогичными соединениями, описанными в литературе. Так, например, для гомофуллеренов **12 а-е** синглетный сигнал характерный для атомов водорода метильной группы при мостиковом углеродном атоме находится в более сильном поле ($\delta(\text{H}) = 1.16\text{-}1.19$ м.д.), чем для стереоизомерных гомофуллеренов **13 а-д** ($\delta(\text{H}) = 3.12\text{-}3.17$ м.д.). В свою очередь, сигналы атомов водорода алкильных заместителей в 5,6-открытых аддуктах **12 а-е**

расположены в более слабом поле по сравнению с аналогичными сигналами соединений **13 а-д**.

Как видно из табл. 5, при незначительном отличии структуры заместителей в исходном гидразоне, например в гидразоне метилэтилкетона, соотношение стереоизомерных гомофуллеренов стремится к единице. Увеличение длины одного из алкильных заместителей исходного гидразона приводит к преимущественному образованию гомофуллерена с расположением более объемного заместителя над плоскостью пятичленного фрагмента молекулы C_{60} . Снижение селективности реакции C_{60} -фуллерена с несимметричными дизамещенными диазометанами, вероятно, обусловлено наличием второго алкильного заместителя при мостиковом углеродном атоме циклоаддукта, что увеличивает вероятность образования стереоизомерных 5,6-открытых аддуктов.

С целью однозначного объяснения наблюдаемого эффекта преимущественного образования гомофуллеренов **12 в,г** и существенного снижения селективности реакции в случае метилэтилдiazометана нами были рассчитаны тепловые эффекты модельных реакций экструзии молекулы азота из фуллеропипразолинов **14 а-г**, гипотетически полученных реакцией C_{60} с диазопентаном, 2-диазогексаном, 3-диазогептаном и 4-диазооктаном.



Расчеты проводились методом теории функционала плотности PBE/3z [184, 185] (программа ПРИРОДА-6) [186], корректно

воспроизводящим энергетические характеристики и строение фуллеренов, а также их производных.

Показано, что разложение гипотетических фуллеропиразолинов **14 а-г** с разными заместителями при атоме углерода пиразолинового цикла может приводить к образованию двух изомеров (реакция 1 или 2), различающихся ориентацией заместителей R и Bu относительно ближайших пятичленного и шестичленного циклов фуллерена. Образование обоих 5,6-открытых изомеров **15, 16 а-г** характеризуется экзотермическим тепловым эффектом. Однако термодинамически более стабильными являются те изомеры, в которых наиболее объемный заместитель расположен над плоскостью пятичленного фрагмента молекулы C₆₀-фуллерена (реакция 2): выигрыш энергии Δ при этом невелик (до ~ 3 кДж·моль⁻¹) и в ряду аддуктов **15, 16 а-г** возрастает по мере уменьшения числа атомов углерода в заместителе R (табл. 6).

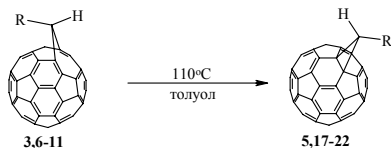
Таблица 6. Рассчитанные тепловые эффекты $\Delta_r H^\circ$ альтернативных каналов реакции разложения фуллеропиразолинов **14 а-г** с образованием 5,6-открытых аддуктов **15, 16 а-г**

R	$-\Delta_r H^\circ,$ кДж·моль ⁻¹	$-\Delta_r H^\circ,$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta = \Delta_r H^\circ - \Delta_r H^\circ,$ кДж·моль ⁻¹
H	127.0	129.7	-2.7
Me	114.9	116.3	-1.4
Et	117.8	118.0	-0.2
Pr	117.8	117.9	-0.1

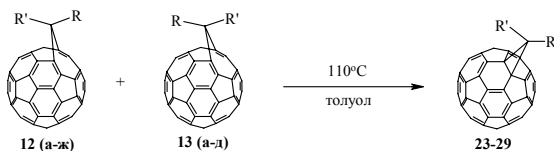
Таким образом, на основании проведенных теоретических исследований установлено, что с увеличением размера второго заместителя при мостиковом углеродном атоме в соединениях **15** и **16** тепловой эффект реакции 1 уменьшается, что следовательно влечет за собой снижение селективности реакции экструзии молекулы азота из фуллеропиразолинов **14 а-г**, а именно, увеличение содержания

аддуктов **15** в реакционной смеси, что полностью согласуется с полученными экспериментальными данными.

Известно, что 5,6-открытые циклоаддукты, содержащие заместители при мостиковом углеродном атоме, могут быть подвергнуты изомеризации в соответствующие метанофуллерены. В связи с этим, а также с целью получения ранее неописанных метанофуллеренов, нами осуществлена термическая изомеризация синтезированных моно- (**3**, **6-11**) и дизамещенных гомофуллеренов (**12 а-ж** и **13 а-д**). В результате, при кипячении указанных циклоаддуктов в толуоле за 14 ч происходит количественное образование индивидуальных 6,6-закрытых изомеров **5**, **17-29**.



3, 5: R=Me; **6, 17:** R=Pr; **7, 18:** R=Bu; **8, 19:** R=Am; **9, 20:** R=Hept
10, 21: R=Ph; **11,22:** R=Naph.



12а,13а,23: R=Me, R'=Et; **12б,13б,24:** R=Me, R'=i-Bu; **12в,13в,25:** R=Me, R'=Hex;
12г,13г,26: R=Me, R'=Oct; **12д,13д,27:** R=Me, R'=cyclo-Pr; **12е,28:** R=Me, R'=Ph;
12ж,29: R=R'=Me;

В УФ спектре индивидуальных метанофуллеренов **5**, **17-29** наблюдается узкая полоса поглощения слабой интенсивности в области 430 нм (рис. 2), что является достаточно простой и надежной характеристикой образования 6,6-закрытых циклоаддуктов.



Рис.2. УФ спектр метанофуллерена **17**. Условия: 1-концентрация $3 \cdot 10^{-4}$ М в CHCl_3 , 2-концентрация $9 \cdot 10^{-4}$ М в CHCl_3 .

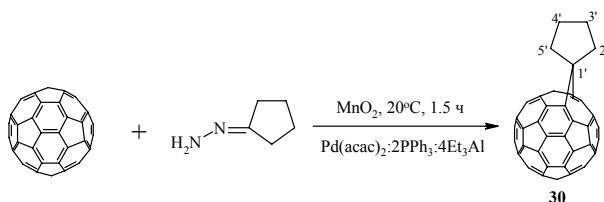
В спектре ЯМР ^1H соединений **5**, **17-22** атом водорода при мостиковом углеродном атоме испытывает существенное дезэкранирование ($\delta_{\text{H}} \text{CH} = \sim 4.13$ м.д.) в отличие от аналогичных триплетных сигналов атомов водорода ($\delta_{\text{H}} \text{CH} = \sim 2.75$ м.д.) исходных гомофуллеренов **3**, **6-11**. В свою очередь, сигналы атомов водорода метильной группы ($\delta_{\text{H}} \text{CH}_3 = \sim 2.32$ м.д.) при мостиковом углеродном атоме метанофуллеренов **23-29** в спектре ЯМР ^1H характеризуются сильнополюсным смещением относительно аналогичных сигналов гомофуллеренов **13 а-д** ($\delta_{\text{H}} \text{CH} = \sim 3.14$ м.д.) и слабополюсным сдвигом относительно соединений **12 а-е** ($\delta_{\text{H}} \text{CH} = \sim 1.17$ м.д.).

Таким образом, нами разработан эффективный каталитический метод циклоприсоединения к C_{60} -фуллерену моно- и дизамещенных диазометанов различной структуры, основанный на генерировании последних *in situ* окислением гидразонов альдегидов или кетонов с помощью MnO_2 в присутствии каталитической системы $\text{Pd}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{PPh}_3 \cdot 4\text{Et}_3\text{Al}$. В этих условиях удастся селективно получать соответствующие гомофуллерены с достаточно высокими выходами.

2.1.3. Циклические диазосоединения в реакциях с C_{60} -фуллереном, катализируемых $Pd(acac)_2 \cdot 2PPh_3 \cdot 4Et_3Al$.

В развитие исследуемых выше реакций циклоприсоединения моно- и дизамещенных диазометанов к C_{60} в присутствии трехкомпонентной каталитической системы $Pd(acac)_2 \cdot 2PPh_3 \cdot 4Et_3Al$ мы попытались распространить данный метод на циклические диазосоединения с одновременным изучением влияния природы и структуры исходных диазоциклоалканов на выход и селективность образования целевых [2+1]-циклоаддуктов.

Установлено, что при взаимодействии C_{60} с диазоциклопентаном, генерируемым *in situ* окислением гидразона цикlopентанона с помощью MnO_2 , (мольное соотношение 1:1.5) в присутствии 20 мол.% трехкомпонентного катализатора $Pd(acac)_2 \cdot 2PPh_3 \cdot Et_3Al$ (1:2:4) в условиях ($\sim 20^\circ C$, 1.5 ч, толуол) образуется исключительно *спиро*-гомофуллерен **30** с выходом $\sim 70\%$. Увеличение продолжительности реакции до 2 ч приводит к образованию *бис*-циклоаддуктов. Циклоаддукт C_{60} с диазоциклопентаном по 6,6-связи исходного углеродного кластера в реакционной массе обнаружен не был даже при повышении температуры реакции до $80^\circ C$.



Спектр ЯМР 1H соединения **30** представляет собой симметричную восьмиспиновую систему связанных протонов в спектре COSY, описывающую *спиро*-циклопентановый фрагмент, расположенный в плоскости симметрии молекулы. *Син*-ориентированные протоны метиленовой группы над плоскостью шестичленного цикла фуллеренового остова молекулы испытывают

существенное экранирование ($\delta_{\text{H}} \text{CH}_2(2') = 1.69$ м.д.) в отличие от сигналов протонов метиленовой группы ($\delta_{\text{H}} \text{CH}_2(5') = 3.99$ м.д.), расположенных над пятичленным фрагментом молекулы C_{60} . Аналогичное экранирование испытывает диастереотопный метиленовый углеродный атом в *син*-ориентации ($\delta_{\text{C}} \text{CH}_2(2') = 35.88$ м.д.) к шестичленному фрагменту относительно метиленовой группы ($\delta_{\text{C}} \text{CH}_2(5') = 43.08$ м.д.). Для β -углеродных атомов диастереотопное расщепление уменьшается до 0.1 м.д., тогда как в протонных спектрах отличие в экранировании составляет $\Delta_{\text{диас}} = \delta_{\text{H}} \text{CH}_2(4') - \delta_{\text{H}} \text{CH}_2(3') = 0.3$ м.д. Наличие одной плоскости симметрии в структуре **30** приводит к уменьшению числа сигналов фуллереновой сферы в спектре ЯМР ^{13}C до 26. В эксперименте НМВС (рис. 3) наблюдаются корреляционные пики α -протонов *спиро*-циклопентанового фрагмента со *спиро*-атомом C(1') ($\delta_{\text{C}} = 57.49$ м.д.) и узловыми C(1) и C(2) ($\delta_{\text{C}} = 143.87$ м.д.) углеродными атомами фуллеренового каркаса.

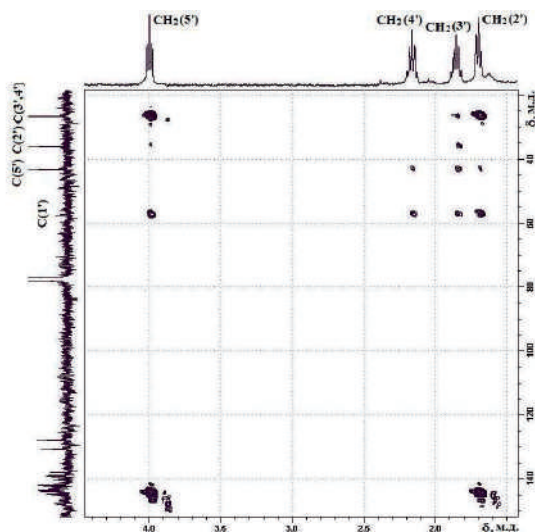
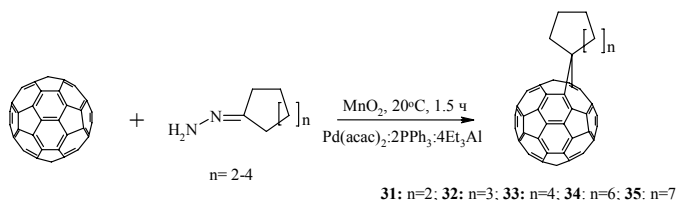


Рис. 3. НМВС эксперимент *спиро*-гомофуллерена **30** (400.13 МГц для ^1H , 100.62 МГц для ^{13}C , растворитель $\text{CS}_2 : \text{CDCl}_3 = 5 : 1$)

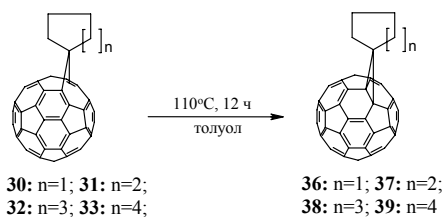
Отсутствие в спектре ЯМР ^{13}C соединения **30** сигнала в области 70-75 м.д. и в УФ-спектре слабой полосы поглощения при 420-430 нм однозначно указывают на образование открытого циклоаддукта по 5,6-связи C_{60} -фуллерена.

Масс-спектр MALDI TOF отрицательных ионов, зарегистрированный в отражательном режиме, полученного аддукта **30** C_{60} -фуллерена характеризуется пиками осколочного m/z 720.642 $[\text{C}_{60}]^-$ и молекулярного 788.724 $[\text{M}]^-$ (рассчитано 788.759) ионов, что подтверждает образование моноаддукта предложенной структуры.

По описанной выше методике мы осуществили реакцию C_{60} -фуллерена с диазосоединениями, полученными на основе гидразонов циклогексанона, циклогептанона и циклооктанона. В результате установили, что в разработанных условиях ($\sim 20^\circ\text{C}$, 1.5 ч, толуол, 20 мол.% $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{-}2\text{PPh}_3\text{-}4\text{Et}_3\text{Al}$) диазоциклогексан, диазоциклогептан и диазоциклооктан, генерируемые *in situ* из описанных выше циклических гидразонов, вступают в реакцию с C_{60} -фуллереном с образованием циклоалкилиденгомофуллеренов **31-33** с выходами 70-80%. Увеличение размера цикла в исходном диазосоединении до 10 и 11 углеродных атомов приводит к резкому снижению выхода соответствующих *спиро*-гомофуллеренов **34** и **35** до 15 и 10% соответственно, что может быть связано с увеличением стабильности синтезируемых *in situ* циклических диазоалканов, а также со стерическими затруднениями. Дальнейшее увеличение размера цикла приводит к тому, что диазоциклододекан не вступает в указанных выше условиях в реакцию с C_{60} -фуллереном, что вероятно связано со стерическими затруднениями, а также плохой растворимостью синтезированного гидразона в органических растворителях.



Термическая изомеризация полученных *спиро*-гомофуллеренов **30-33** кипячением в толуоле в течение 12 ч приводит к количественному образованию соответствующих индивидуальных *спиро*-метанофуллеренов **36-39**.



В УФ спектре индивидуальных соединений **36-39** наблюдается узкая полоса поглощения средней интенсивности в области 430 нм, что свидетельствует об образовании 6,6-закрытых аддуктов.

Как показано на диаграмме Шлегеля для 6,6-закрытого изомера **36** наличие двух плоскостей симметрии, проходящих через циклопропановый и *спиро*-циклопентановый фрагменты в молекуле, приводит к попарной эквивалентности восьми углеродных атомов [C(1)-C(9) и C(52)-C(60), а также C(21) и C(30), C(40) и C(31)] фуллеренового остова, расположенных в плоскостях элементов симметрии и тринадцати неэквивалентных групп, состоящих из 4 атомов углерода (рис. 4).

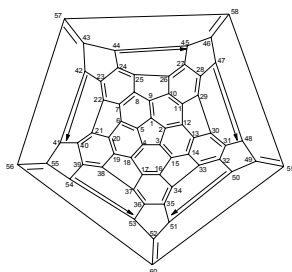


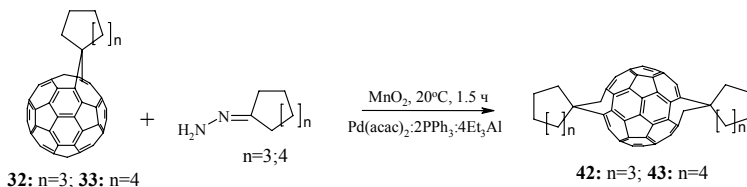
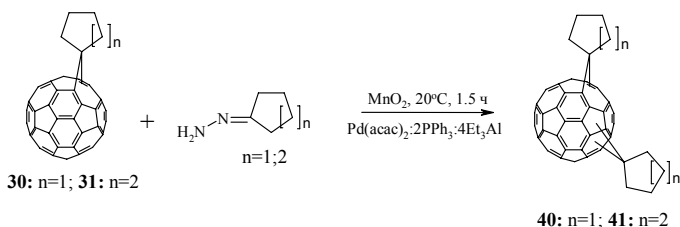
Рис. 4. Диаграмма Шлегеля для C_{60} -фуллерепа

В спектре ЯМР ^{13}C циклоаддукта **36** наблюдается 17 неэквивалентных сигналов для фуллеренового остова молекулы, 4 из которых имеют удвоенную интенсивность, а 13 сигналов – учетверенную интенсивность, что полностью отражает элементы симметрии в молекуле метанофуллерепа **36**. Сигнал четвертичных sp^3 -гибридизованных атомов углерода фуллереновой сферы $\delta_C = 83.61$ м.д. удвоенной интенсивности имеет выраженный кросс-пик в эксперименте НМВС за счет вицинальных взаимодействий с протонами $\delta_H C(2') \text{ и } C(5') = 2.91$ м.д. Последний сигнал имеет также кросс-пики в спектре НМВС с углеродным сигналом *спиро*-атома $\delta_C C(1') = 49.05$ м.д. за счет геминального спин-спинового взаимодействия.

Масс-спектр соединения **36** содержит пики молекулярного иона m/z 788.719 $[M]^+$ (рассчитано 788.759) и осколочного иона фуллеренового остова молекулы m/z 720.642, образующийся за счет отрыва спироциклопентанового фрагмента.

Согласно литературным данным, расчетным путем было предсказано, что *бис-спиро*-метанофуллерен с расположением присоединенных адендов в *транс-1* положении, перспективен в качестве ингибитора HIV-1 протеазы.

С целью изучения возможности синтеза *транс-1* бис-спиро-аддуктов мы исследовали циклоприсоединение второй молекулы диазоциклоалканов к соответствующим аддуктам моноприсоединения **31-33**. Обнаружили, что при взаимодействии диазоциклопентана или диазоциклогексана, генерируемых *in situ* окислением соответствующих циклических гидразонов, со спиро-гомофуллеренами **30** или **31** наблюдается образование смеси региоизомерных бис-аддуктов **40** и **41**. С увеличением размера цикла в исходном диазоциклоалкане, а также в *спиро*-гомофуллерене происходит преимущественное образование бис-спироаддуктов **42**, **43** с *анти* расположением присоединенных аддендов подобно *транс-1* бис-метанофуллеренам. Из-за низкого выхода моноаддуктов **34** и **35**, подобные эксперименты с последними не проводились.



В смеси бис-аддуктов **40**, **41** наблюдается увеличение количества изомеров отличающихся по положению заместителей в фуллереновом остове молекулы, что отражается на увеличении числа характерных сигналов. Так, спектр ЯМР ^{13}C региоизомерной смеси бис-аддуктов **41** характеризуется мультиплетами δ_{C} 47-52 м.д. (максимумы: δ_{C} 48.82, 49.32, 49.58, 49.68, 49.76, 49.95, 50.17, 50.25 м.д.), 29-32 м.д. (максимумы: δ_{C} 30.15, 30.58, 30.73, 30.81, 30.89, 31.00,

31.05, 31.18, 31.34 м.д.) и 37-40 м.д. (максимумы: 38.70, 38.72, 38.76, 38.95, 39.15, 39.30, 39.32, 39.43, 39.56 м.д.), принадлежащие углеродным сигналам спиро-атомов, C(2') и C(6'), а также C(3')-C(5'), соответственно. В протонных спектрах *бис*-аддукта **41** также существенно увеличивается число сигналов, отвечающих региоизомерным продуктам циклоприсоединения. Так, спектр ЯМР ^1H характеризуется мультиплетами в области δ_{H} 1.50-1.85 и 2.00-2.27 м.д, принадлежащие протонам циклогексилиденовых фрагментов. Масс-спектр полученной смеси *бис*-аддуктов **41** содержит интенсивные пики молекулярного m/z 884.863 (рассчитано 884.929) и осколочного m/z 802.758 ионов (рассчитано 802.786), образующихся за счет отрыва одного циклогексилиденового фрагмента от *бис*-аддукта **41**.

В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **42** и **43** наблюдается увеличение интенсивностей сигналов углеродных атомов в сильном поле, принадлежащих атомам углерода вторично присоединенных аддендов по сравнению со спектрами соответствующих аддуктов моноприсоединения **32** и **33**. В то же время наблюдается уменьшение количества сигналов sp^2 -гибридизованных углеродных атомов фуллереновой сферы, что свидетельствует о высокой симметрии полученных *бис*-аддуктов **42** и **43**, что также указывает на *анти* расположение присоединенных аддендов подобно *транс-1 бис*-метанофуллеренам.

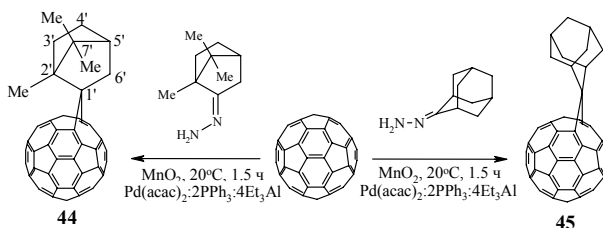
Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что циклические диазоалканы, генерируемые *in situ* окислением соответствующих циклических гидразонов с помощью MnO_2 , легко вступают в реакцию циклоприсоединения с C_{60} -фуллереном под действием трехкомпонентного катализатора $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-Et}_3\text{Al}$, образуя селективно *спиро*-гомофуллерены с достаточно высокими выходами (70-80%).

2.1.4. Циклоприсоединение каркасных и полициклических диазоалканов к C₆₀-фуллерену в присутствии катализатора Pd(acac)₂-2PPh₃-4Et₃Al

С целью изучения влияния природы и структуры исходных циклических диазоалканов на направление и селективность циклоприсоединения исследовали взаимодействие каркасных и полициклических диазоалканов к C₆₀.

В качестве объектов исследования выбраны диазосоединения, синтезируемые *in situ* окислением рацемических гидразонов камфоры, 2-адамантана и оптически активного холестан-3-она с помощью MnO₂.

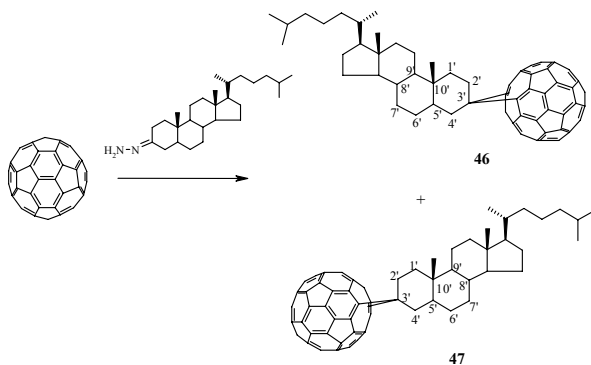
Установлено, что в разработанных ранее условиях (20 мол.% Pd(acac)₂-2PPh₃-4Et₃Al, 20°C, 1.5 ч, *o*-дихлорбензол) 2-диазо-1,7,7-триметилбисцикло[2.2.1]гептан и 2-диазоадамантан, генерируемые окислением гидразонов соответствующих кетонов с помощью MnO₂, взаимодействуют с C₆₀-фуллереном с образованием *спиро*-гомофуллеренов **44** и **45** с выходом ~38%. Увеличение продолжительности реакции до 3 ч не приводит к заметному повышению выходов целевых циклоаддуктов.



Стоит отметить, что в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C был зарегистрирован стереоизомер соединения **44**, однако низкое содержание его в смеси не позволяет надежно охарактеризовать структуру минорной примеси. На *анти*-расположение метильного заместителя при C(2') и положение углеродного атома C(6') над плоскостью пятичленного фрагмента молекулы C₆₀ в *спиро*-

гомофуллере **44** указывает сильнополюсный сигнал атома углерода метиленовой группы δ_C C(6') 46.43 м.д. и слабополюсные сигналы атомов водорода и углерода метильной группы δ_H 2.18 и δ_C 21.32 м.д. при C(2'), в отличие аналогичных сигналов атомов C и H минорного изомера (δ_C C(6') 56.28 м.д., δ_H C(8') 1.00 м.д. и δ_C C(8') 17.03 м.д.). Сигналы фуллеренового каркаса молекулы резонируют в виде 47 линий, причем пять из них имеют утроенную интенсивность и три – удвоенную, что свидетельствует о принадлежности молекулы к группе симметрии C_1 за счет наличия хиральных центров C(2') и C(5') в бициклановом фрагменте. Образование аддукта **44** 5,6-открытой структуры подтверждается отсутствием полосы поглощения слабой интенсивности в области λ 420-430 нм в УФ спектре.

В качестве модельного объекта исследования циклоприсоединения полициклических диазосоединений к C_{60} -фуллерену в условиях металлокомплексного катализа нами был выбран гидразон холестеран-3-она. Проведенными экспериментами было показано, что взаимодействие диазопроизводного холестерина с C_{60} приводит к образованию смеси стереоизомерных 5,6-открытых циклоаддуктов **46** и **47** с общим выходом ~40% в соотношении 3:2 соответственно.

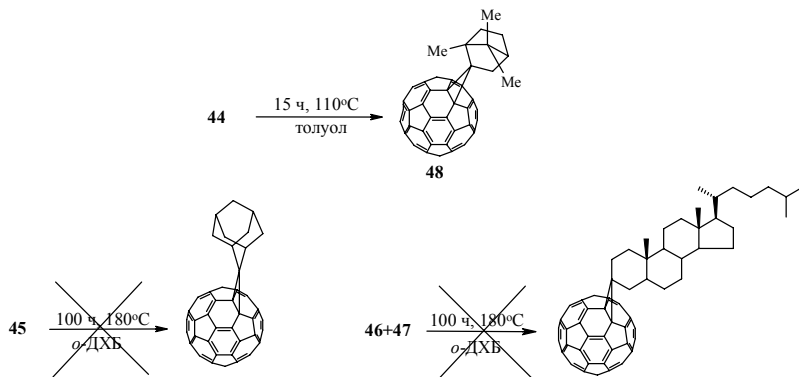


Стереоизомерные гомофуллерены **46** и **47** отличаются расположением метиленовой группы $C(2')H_2$ холестанового фрагмента над плоскостью шестичленного фрагмента (**46**) или пятичленного фрагмента (**47**) фуллереновой сферы, о чем свидетельствует удвоенный набор сигналов с соотношением интенсивностей 3:2 в спектрах ЯМР 1H и ^{13}C полученной смеси. Прочно связанная трехспиновая система протонов в соединении **46** согласно эксперименту COSY ($\delta_H H_{ax}(4')$ 2.85 м.д., $\delta_H H_{eq}(4')$ 4.42 м.д., $\delta_H H_{ax}(5')$ 1.94 м.д.) дезэкранирована относительно сильнополюсных сигналов атомов водорода метиленовой группы $C(2')H_2$ (1.70 и 1.46 м.д.). Также дезэкранированным является сигнал метиленового углеродного атома $\delta_C C(4')$ 41.16 м.д. в отличие от сигнала $\delta_C C(4')$ 32.07 м.д. в изомере **47**, для которого характерны слабополюсные сигналы как углеродного атома $\delta_C C(2')$ 34.87 м.д. (в отличие от $\delta_C C(2')$ 26.46 м.д. в соединении **46**), так и четырехспиновой протонной системы $AA'BB'$ ($\delta_H H_{eq}(2')$ 4.76 м.д., $\delta_H H_{ax}(2')$ 3.01 м.д., $\delta_H H^B(1')$ 2.14 м.д., $\delta_H H^{B'}(1')$ 1.78 м.д.) за счет экранирования электронной системой шестичленного фрагмента фуллереновой сферы молекулы.

Брутто формула $C_{87}H_{46}$ и структура синтезированных *спиро*-аддуктов **46** и **47** также подтверждается данными масс-спектрометрии MALDI TOF, в спектрах которых наблюдается интенсивный пик молекулярного иона m/z 1091.498 $[M]^+$ (вычислено 1091.295).

Синтезированные *спиро*-гомофуллерены **44-47**, содержащие в своей структуре каркасные и полициклические соединения, были также подвергнуты термической изомеризации. При этом было установлено, что соединение **44** достаточно легко изомеризуется в соответствующий 6,6-закрытый аддукт **48** при кипячении в толуоле в течение 15 ч в отличие от *спиро*-гомофуллеренов **45-47**, которые не

подвергаются термической изомеризации даже при кипячении в *o*-дихлорбензоле в течение 100 ч.



Структура циклоаддукта **48** подтверждена одно-(^1H , ^{13}C) и двумерной (COSY, HSQC, HMBC) спектроскопией ЯМР и масс спектрометрией MALDI TOF.

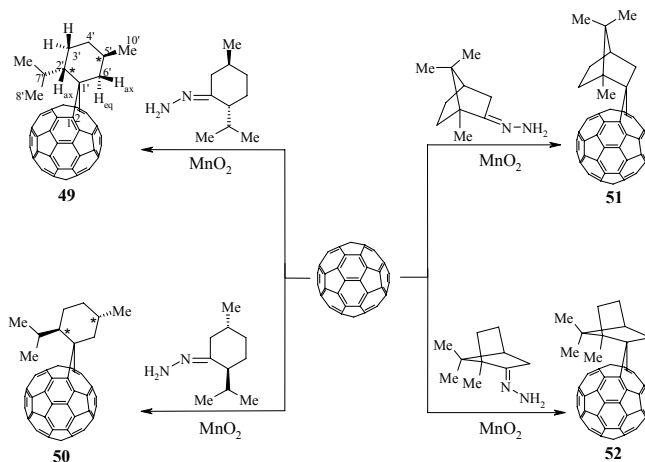
Так, в масс-спектрах положительных и отрицательных ионов соединения **48** наблюдаются молекулярные пики m/z 856.744 $[\text{M}]^+$ и m/z 856.766 $[\text{M}]^-$. Образующийся циклопропановый фрагмент молекулы, соединяющий норборнанный фрагмент с фуллереновым остовом, представлен тремя сигналами углеродных атомов $\delta_{\text{C}} (sp^3)$ 79.74, $\delta_{\text{C}} (sp^3)$ 84.98 и δ_{C} (*спиро*-углеродный атом) 54.72 м.д.. Хиральные центры C (2') (δ_{C} 55.54 м.д.) и C (5') (δ_{C} 45.03 м.д.) анизотропно экранируют углеродные атомы фуллеренового остова молекулы, что проявляется в вырождении эквивалентности углеродных атомов и увеличении числа сигналов до 45 в спектре ЯМР ^{13}C .

Таким образом, впервые показана возможность циклоприсоединения каркасных и полициклических диазоалканов к C_{60} -фуллерену в присутствии трехкомпонентного катализатора на основе Pd, приводящая к соответствующим *спиро*-гомофуллеренам с высокими выходами.

2.1.5. Каталитическое циклоприсоединение оптически активных диазоалканов к C₆₀-фуллерену, катализируемое Pd(acac)₂-2PPh₃-4Et₃Al

В продолжение исследования каталитического циклоприсоединения циклических диазоалканов к C₆₀-фуллерену мы попытались вовлечь в эту реакцию хиральные диазосоединения, надеясь на возможность осуществления селективного синтеза ранее не описанных оптически активных *спиро*-гомофуллеренов. Выдвинутую идею удалось реализовать на примере оптически активных гидразонов, синтезированных из (-)- и (+)-ментона, а также *d*- и *l*-камфоры.

Как выяснилось, диазосоединения, синтезированные *in situ* окислением вышеуказанных оптически активных гидразонов с помощью MnO₂, вступают в реакцию с C₆₀ в присутствии 20 мол.% Pd(acac)₂-2PPh₃-4Et₃Al (20°C, 1 ч) с образованием индивидуальных *спиро*-гомофуллеренов **49-52** с выходом 40-45%.



Условия реакции: 20°C, 1 ч, растворитель - *o*-ДХБ, 20 мол.% Pd(acac)₂-2PPh₃-4Et₃Al

Положение углеродного атома C(2') в соединении **49** и расположение *изо*-пропильного заместителя над плоскостью

пятичленного фрагмента молекулы C_{60} -фуллерена однозначно определяются слабопольным значением сигналов атома водорода метиновой группы $\delta H(C(2'))$ 4.64 м.д. и экранированием атомов водорода метиленовой $\delta H_{eq}(C(6'))$ 1.46 и $\delta H_{ax}(C(6'))$ 1.68 м.д. за счет анизотропного влияния ближайшего шестичленного фрагмента молекулы фуллерена. Наличие интенсивного кросс-пика аксиального атома водорода $\delta H_{ax}(C(6'))$ 1.68 м.д. с углеродным атомом фуллереновой сферы $\delta C(1)$ 140.42 м.д. в эксперименте НМВС, и слабого кросс-пика экваториального атома водорода $\delta H_{eq}(C(6'))$ 1.46 м.д. с $\delta C(2)$ 137.96 м.д. свидетельствует об анизотропном влиянии хирального центра $C(2')$ на диастереотопное расщепление сигналов фуллереновой сферы, что отражается на экранировании углеродных атомов, приводя к увеличению числа сигналов углеродных атомов фуллереновой сферы до 52, причем четыре из них обладают утроенной интенсивностью. Таким образом, влияние хирального центра в заместителе распространяется на электронное окружение практически всех углеродных атомов фуллереновой сферы.

Спектры ЯМР антипода **50** идентичны спектрам, зарегистрированным для циклоаддукта **49**. В свою очередь, спектральные характеристики оптически активных *спиро*-гомофуллеренов **51** и **52** полностью совпадают с данными, описанными выше для циклоаддукта **44**, синтезированного на основе гидразона рацемической камфоры.

Учитывая, что при взаимодействии C_{60} -фуллерена с диазосоединениями, синтезированными на основе оптически активных ментонов и камфоры, асимметрические центры исходной хиральной молекулы не затрагиваются, то можно было предположить, что в полученных целевых циклоаддуктах **49-52** конфигурация хиральных центров будет сохраняться.

С целью более надежного доказательства стереохимии синтезированных оптически активных *спиро*-гомофуллеренов **49-52** был использован метод кругового дихроизма (КД), который часто применяется при изучении оптически активных молекул, в том числе и производных фуллеренов.

Спектры КД растворов циклоаддуктов **49-50** получены в хлороформе на автоматическом регистрирующем спектрофотометре СКД-2 (разработка Институты молекулярной биологии и спектроскопии РАН) при 23°C.

Индукцированные эффекты Коттона (ЭК) в спектрах КД энантиомера **49** и его антипода **50** (рис. 5), оказались зеркально идентичными для всех наблюдаемых экстремумов в интервале длин волн 300-800 нм. Оба указанных соединения демонстрируют экстремумы при 589 и 650 нм, характерные для электронных π - π переходов производных фуллерена. ЭК оказались положительными для **49** и отрицательными для его антипода **50**. В коротковолновой части спектров соединений **49** и **50** наблюдались также и другие экстремумы (при 432 и 550 нм), имеющие противоположные знаки. В случае гомофуллеренов **51** и **52**, синтезированные на основе гидразонов *d*- и *l*-камфоры, также наблюдается зеркальное отображение спектров КД (рис. 5) для коротковолновых и длинноволновых значений ЭК.

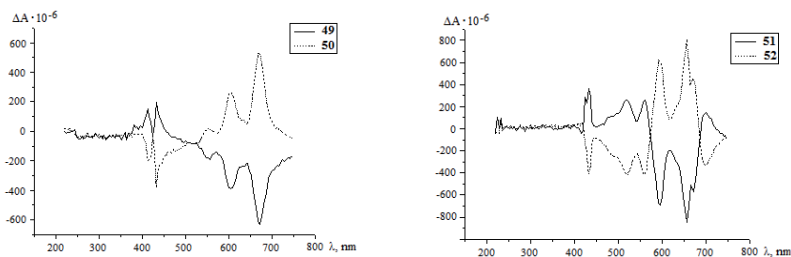
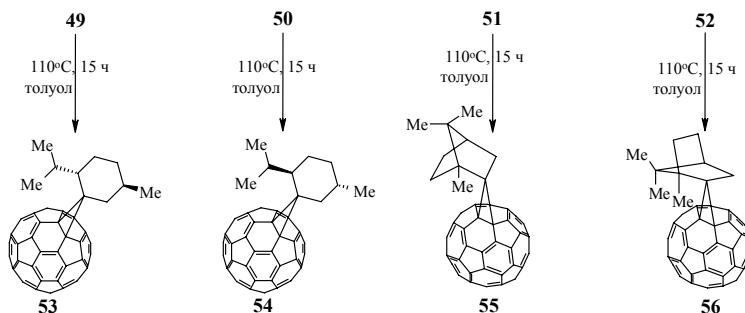


Рис. 5. Спектры КД *спиро*-гомофуллеренов **49-52** в хлороформе.

Кипячение в толуоле 5,6-открытых *спиро*-циклоаддуктов **49-52** в течение 15 ч приводит к их количественной изомеризации в соответствующие метанофуллерены **53-56**.



Структура оптически активных метанофуллеренов **53-56** также подтверждена одно- (^1H и ^{13}C) и двумерными (COSY, HSQC, HMBC) спектрами ЯМР, а также УФ спектроскопией.

В случае метанофуллеренов **53,54** и **55,56** можно также наблюдать зеркальное отражение экстремумов во всем диапазоне соответствующих КД спектров (рис. 6).

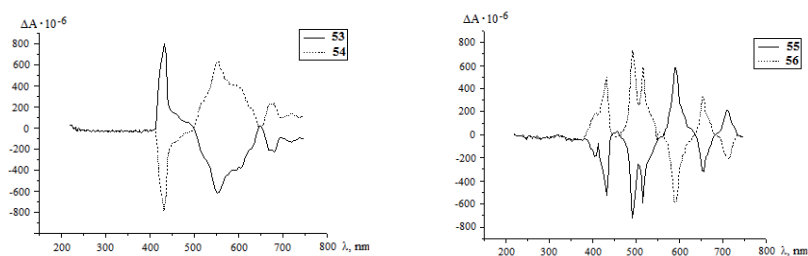


Рис. 6. Спектры КД *спиро*-метанофуллеренов **53-56** в хлороформе.

Во всех исследованных нами гомо- и метанофуллеренах адденды имеют природу насыщенных алканов без каких-либо хромофорных групп, поэтому имеющиеся в спектрах КД несколько эффектов Коттона в диапазоне 300 – 750 нм должны быть обязаны своим происхождением асимметрически возмущенным электронным

переходам собственно фуллеренового ядра или, возможно, полосе переноса электрона от адденда к ядру. В изотропных УФ-видимых спектрах C_{60} и других фуллеренов слабые электронные переходы не проявляются, но соответствующие им эффекты Коттона могут наблюдаться в спектрах КД под влиянием хиральности структуры. Известно, что в УФ-видимых спектрах для метанофуллеренов характерна слабая полоса в области 430 нм, которая не наблюдается в гомофуллеренах. Однако в изученных моделях соответствующие этой длине волны ЭК присутствуют в КД спектрах всех соединений, в том числе и 5,6-открытых изомерах. Это означает, что электронный переход имеет место и в *спиро*-гомофуллеренах, но в изотропных спектрах он не проявляется в силу малой интенсивности или из-за запрета по симметрии.

Еще одним неожиданным и удивительным наблюдением оказалась разница в спектрах КД гомо- и метанофуллеренов, а именно, было обнаружено, что в некоторых областях спектров КД ЭК имеют противоположный знак.

Учитывая, что в качестве исходных мономеров использовались оптически чистые (-)- и (+)-ментон, а также *d*- и *l*-камфора, была предпринята попытка измерения оптических углов вращения плоскости поляризации синтезированных гомо- **49-52** (табл. 7) и метанофуллеренов **53-56** (табл. 8). Эксперименты проводились на поляриметре Perkin Elmer модель 341 с натриевой лампой при длине волны λ 589 нм в концентрации с 0.028 в $CHCl_3$ по 10 измерений.

Таблица 7. Удельные углы вращения $[\alpha]_D^{20}$ синтезированных гомофуллеренов **49-52** при c 0.028

№ п/п	<i>Спиро</i> -гомофуллерены			
	49	50	51	52
1	195	-171	119	-112
2	169	-173	121	-115

3	175	-172	118	-113
4	179	-174	120	-115
5	177	-170	122	-115
6	173	-171	118	-111
7	167	-178	125	-115
8	174	-176	119	-112
9	174	-169	118	-117
10	182	-172	121	-117
усредненное значение $[\alpha]_D^{20}$	176±5	-173±4	120±2	-114±2

Усредненное значение $[\alpha]_D$ энантиомерных гомофуллеренов **49** и **50** составляет +176±5 (*c* 0.028, CHCl₃) и -173±4 (*c* 0.028, CHCl₃), а соединений **51** и **52** +120±2 и -114±2 соответственно. Статистическая выборка в данном случае обусловлена низкой концентрацией растворов. Более высокие концентрации растворов соединений **49-52** имеют темную окраску и существенно поглощают при измеряемой длине волны, вследствие чего значение угла вращения более концентрированных растворов измерить не удалось.

Усредненное значение угла вращения *спиро*-метанофуллеренов **53-56**, также измеренное при концентрации *c* 0.028 в CHCl₃, составляет -13±1 (**53**), 15±1 (**54**), -24±1 (**55**) и 27±1 (**56**) (табл. 8).

Таблица 8. Удельные углы вращения $[\alpha]_D^{20}$ *спиро*-метанофуллеренов **53-56** при *c* 0.028

№ п/п	<i>Спиро</i> -метанофуллерены			
	53	54	55	56
1	-13	16	-25	27
2	-13	17	-24	28
3	-14	15	-24	28
4	-12	12	-23	28
5	-14	17	-23	27
6	-13	15	-24	26
7	-12	16	-23	28
8	-15	14	-24	27
9	-12	16	-23	27
10	-15	15	-24	28
усредненное значение $[\alpha]_D^{20}$	-13±1	15±1	-24±1	27±1

Как видно из таблиц 7 и 8, усредненные значения углов вращения гомофуллеренов и соответствующих им изомерных метанофуллеренов имеют противоположные знаки, что также было зарегистрировано в их КД спектрах.

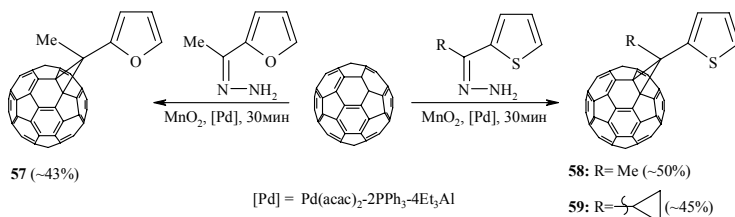
Таким образом, впервые разработан эффективный метод синтеза оптически активных гомо- и метанофуллеренов циклоприсоединением хиральных диазоалканов к C_{60} -фуллерену в присутствии трехкомпонентного катализатора $Pd(acac)_2 \cdot 2PPh_3 \cdot 4Et_3Al$.

2.1.6. Каталитическое циклоприсоединение гетероатомсодержащих линейных и циклических диазоалканов к C_{60} -фуллерену.

С целью расширения области приложения разработанной каталитической системы $Pd(acac)_2 \cdot 2PPh_3 \cdot 4Et_3Al$, а также изучения влияния структуры исходного диазосоединения на направление и селективность образования целевых циклоаддуктов мы исследовали циклоприсоединение к C_{60} -фуллерену диазоалканов, содержащих гетероциклы.

Установлено, что в отличие от моно- и дизамещенных диазометанов, содержащих алкильные либо ароматические заместители, диазоалканы, в структуре которых содержатся тиенильный или фуранильный фрагменты, вступают во взаимодействие с C_{60} с образованием исключительно метанофуллеренов **57-59**, при этом второй заместитель в исходном диазосоединении, как видно из схемы, не влияет на выход и состав целевых аддуктов. Отсутствие примеров присоединения к C_{60} -фуллерену диазосоединений, содержащих пиррольные фрагменты обусловлено высокой стабильностью гидразонов, синтезированных на

основе N-метилпиррола, к окислению до соответствующих диазопроизводных.



Анализ спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , а также УФ спектров соединений **57-59** показал, что в ходе реакции C_{60} с диазосоединениями, содержащими гетероциклический фрагмент, образуются исключительно [2+1]-циклоаддукты закрытой структуры.

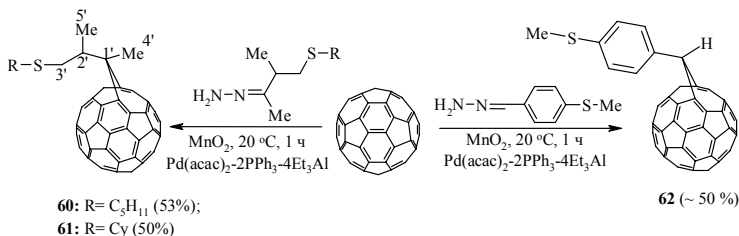
Так, спектр ЯМР ^{13}C индивидуального метанофуллерена **58** характеризуется одним набором сигналов, принадлежащим атомам углерода присоединённого адденда к фуллереновому остову молекулы. Наличие сигналов sp^3 -гибридизованных атомов углерода фуллеренового каркаса при 80.88 м.д. однозначно указывает на образование 6,6-закрытого циклоаддукта. Атомы углерода метильной группы и мостикового углеродного атома резонируют при 23.28 и 41.45 м.д. соответственно. Фуллереновый остов молекулы **58** характеризуется 24 сигналами в области 130-150 м.д. Одновременно, в УФ спектре соединения **58** наблюдается узкая полоса поглощения средней интенсивности в области 431 нм, что является, как уже отмечалось, достаточно простой и надёжной характеристикой образования 6,6-закрытых аддуктов.

Брутто-формула $\text{C}_{66}\text{H}_6\text{S}$ и структура циклоаддукта **58** также подтверждается данными масс-спектрометрии MALDI TOF, в которых наблюдается интенсивный пик молекулярного иона, m/z 830.676 (вычислено 830.819).

Для нас оставалось неясным, является ли наличие гетероциклического фрагмента в молекуле исходного диазосоединения основным фактором, влияющим на избирательность циклоприсоединения к C_{60} -фуллерену или эту селективность определяет имеющийся в молекуле гетероатом.

Для проверки данного феномена в качестве исходных объектов исследования в указанной реакции выбрали диазосоединения, полученные из гидразонов соответствующих альдегидов и кетонов, которые не содержат гетероатома в циклическом фрагменте.

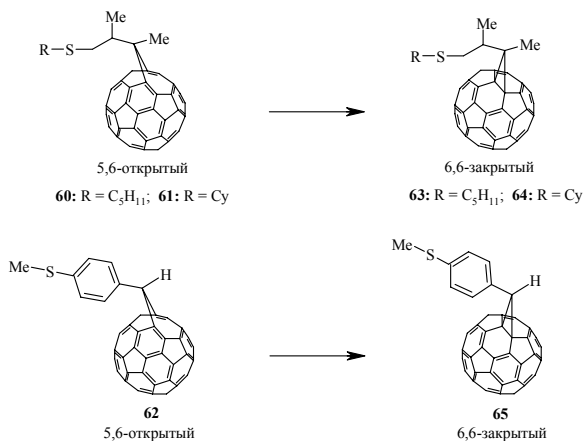
Установили, что при взаимодействии C_{60} с 1,5-кратным избытком 2-диазо-3-(пентилтиометил)-, 2-диазо-3-(циклогексилтиометил)бутаном, либо 4-метилтиофенилдиазометана, генерируемыми *in situ* окислением гидразонов соответствующих кетонов и альдегида, в присутствии 20 мол.% трёхкомпонентного катализатора $Pd(acac)_2 \cdot PPh_3 \cdot Et_3Al$ (1:2:4) при комнатной температуре (18-20°C) в хлорбензоле за 1 ч образуются соответствующие гомофуллерены **60-62** с выходом ~ 50%.



В одномерном протонном спектре циклоаддукта **60** наблюдается трёхспиновая система метинового атома водорода с химическим сдвигом $\delta(HC^{2'}) = 5.21$ м.д. и диастереотопных атомов водорода метиленовой группы $\delta(H^aC^{3'}) = 2.78$ и $\delta(H^bC^{3'}) = 3.16$ м.д., связанные между собой геминальным спин-спиновым $^2J_{H^aH^b} = 12.8$ Гц и вицинальными ($^3J_{H^aH_2} = 9.2$ и $^3J_{H^bH_2} = 4.8$ Гц) взаимодействиями. Тиопентильный фрагмент описывается пятью углеродными

сигналами, связанными в эксперименте HSQC пятью группами сигналов атомов водорода. Метильная группа $\delta(\text{H}_3\text{C}^{5'}) = 1.59$ м.д. ($\delta(\text{C}^{5'}) = 29.64$ м.д.), непосредственно связанная с хиральным центром $\text{C}^{2'}$, представлена дублетным сигналом в ЯМР ^1H ($^3J = 6.8$ Гц), а метильная группа $\delta(\text{H}_3\text{C}^{4'}) = 1.04$ м.д. ($\delta(\text{C}^{4'}) = 13.96$ м.д.) представлена синглетным сигналом в сильном поле. Сильнопольное экранирование метильной группы $\text{C}^{4'}$ как в протонном, так и в углеродном спектрах свидетельствует о его расположении над плоскостью шестичленного фрагмента молекулы C_{60} в отличие от слабopольного смещения метинового протона $\delta(\text{HC}^{2'}) = 5.21$ м.д. над плоскостью пятичленного кольца 5,6-открытого аддукта **60**. Увеличение числа сигналов углеродных атомов для фуллеренового остова молекулы до 40 обусловлено анизотропным влиянием хирального центра $\text{C}^{2'}$, приводящего к диастереотопному расщеплению сигналов углеродных атомов, находящихся в α , β и γ окружении относительно мостикового атома $\text{C}^{1'}$.

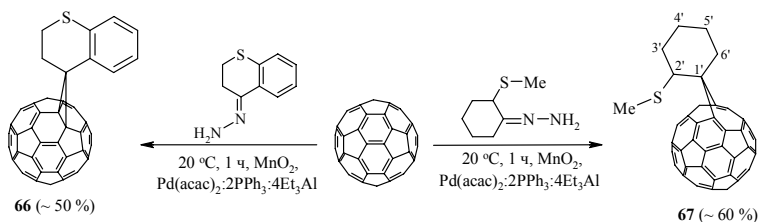
С целью получения ранее неописанных серасодержащих метанофуллеренов, нами осуществлена термическая изомеризация синтезированных 5,6-открытых циклоаддуктов **60-62**. В результате, кипячением указанных гомофуллеренов в 1,2-дихлорбензоле за 15 ч, были получены индивидуальные 6,6-закрытые изомеры **63-65** с высокими выходами $\sim 100\%$.



Условия реакции: о-ДХБ, 180 °C, 15 ч

Аналогичное влияние гетероциклического заместителя исходного диазосоединения на селективность образования соответствующего метанофуллерена нами наблюдалось при изучении реакции C₆₀-фуллерена с серасодержащими диазоалканами, генерируемыми *in situ* окислением гидразонов циклических кетонов с помощью MnO₂.

Так, циклоприсоединение диазоалкана, генерируемого из гидразона тиохроман-4-она, к C₆₀ в разработанных выше условиях (20 °C, 1 ч, 20 мол.% Pd(acac)₂ – 2PPh₃ – 4Et₃Al) приводит к образованию *спиро*-метанофуллерена **66** с выходом ~50%. При использовании гидразона циклического кетона не содержащего гетероатома в циклическом фрагменте, например гидразон *о*-метилтиоциклогексанона, в обсуждаемой реакции образуется индивидуальный *спиро*-гомофуллерен **67**. Мы предполагаем, что образование метанофуллеренов, в случае гетероциклических диазосоединений, обусловлено стабилизацией образующихся в ходе реакции соответствующих карбенов за счёт делокализации не спаренных электронов с гетероатомом ароматического ядра.



Благодаря наличию единственного хирального центра при C^2 с метилсульфидной группой [$\delta(\text{SCH}_3)$ 17.06 м.д.] в соединении **67** его спектр ЯМР ^{13}C (рис. 7) содержит сигналы всех 60 неэквивалентных атомов углерода фуллеренового остова. Сильнопольные сигналы C^6H_2 1.62 и C^6H_2 26.02 м.д. в спектре ЯМР ^1H и ^{13}C соответственно, свидетельствуют об *анти*-расположении группы SMe по отношению к шестичленному фрагменту фуллеренового остова.

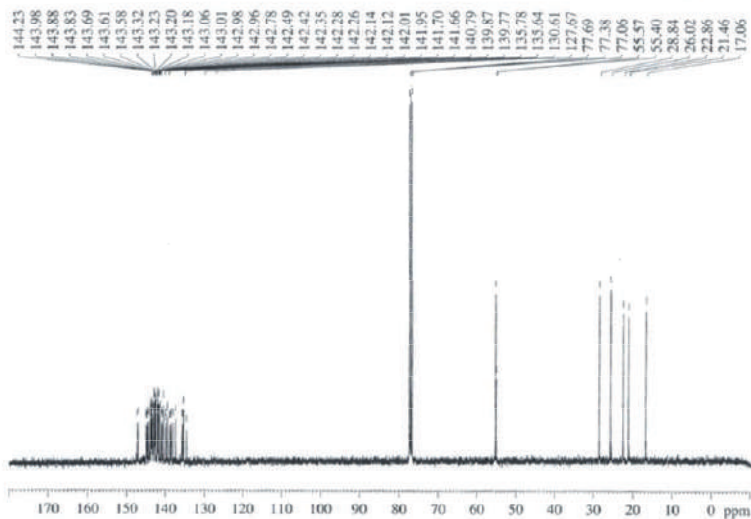


Рис. 7а. Спектр ЯМР ^{13}C циклоаддукта **67** (100.62 МГц, растворитель CS_2 : CDCl_3 = 5:1).

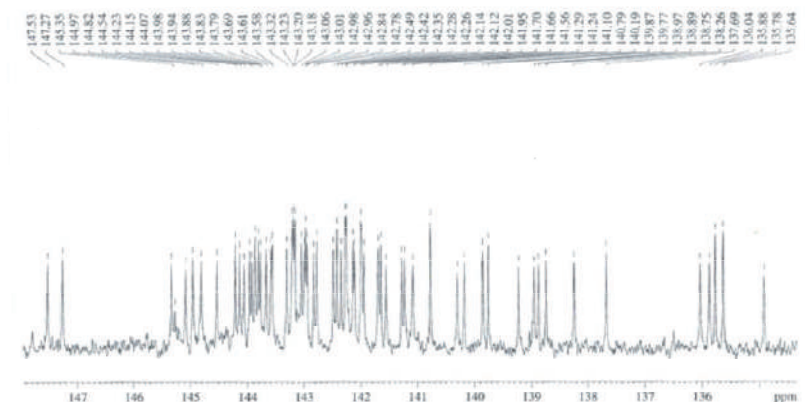
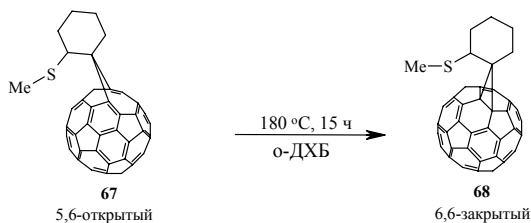


Рис. 76. Спектр ЯМР ^{13}C в области sp^2 -гибридизованных атомов углерода фуллеренового остова циклоаддукта **70** (100.62 МГц, растворитель $\text{CS}_2 : \text{CDCl}_3 = 5:1$).

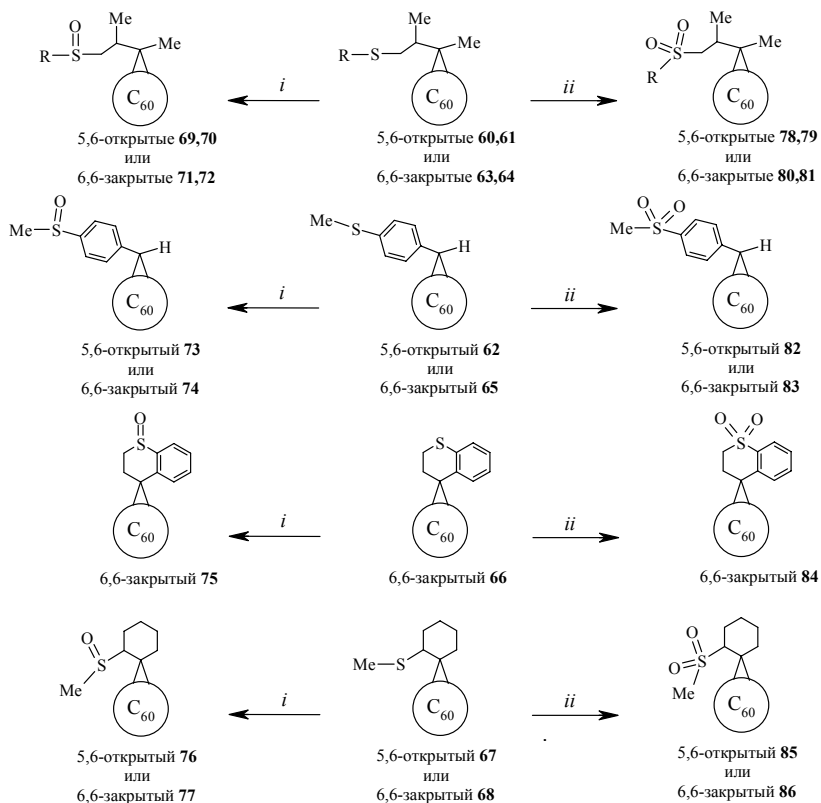
Термическая изомеризация *спиро*-гомофуллерена **67** в разработанных выше условиях приводит к количественному образованию соответствующего 6,6-закрытого изомера **68**.



С целью получения аддуктов C_{60} , содержащих сульфоксидную или сульфоновую группы мы осуществили окисление синтезированных нами циклоаддуктов **60-68**, в составе которых имеется сульфидная сера.

Показано, что обработка сульфидов **60-68** эквимольным количеством *m*-CPBA приводит к образованию соответствующих индивидуальных сульфоксидов **69-77** с количественным выходом

(контроль по ВЭЖХ и ЯМР ^1H). Так, в хроматограмме ВЭЖХ пик соответствующего сульфоксида, например, **69** или **70** характеризуется небольшим сдвигом во времени удерживания (~ 5 мин) по сравнению с исходным сульфидом **60** или **61** (~ 4 мин) $\Delta = \sim 1$ мин (рис. 8). Увеличение количества *m*-CPBA по отношению к исходному сульфиду **60-68** до 3:1 приводит к образованию индивидуальных сульфонов **78-86**, характеризующихся ещё бóльшим временем удерживания (~ 6 мин) $\Delta = \sim 2$ мин.



Условия реакции: *i* - *m*-CPBA (экв), толуол, 20 °C, 1 ч
ii - *m*-CPBA (3 экв), толуол, 20 °C, 1 ч

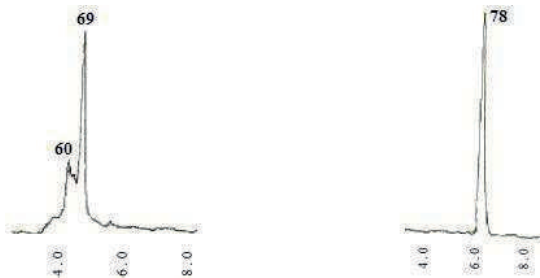


Рис. 8. ВЭЖХ-хроматограмма сульфоксида **69** и сульфона **78** (колонок фирмы Cosmosil “Buckyprep Waters” 250×5 мм, подвижная фаза – толуол, скорость потока – 2.0 мл/мин)

Структура синтезированных сульфоксидов **69-77** и сульфонов **78-86** доказана с привлечением современных методов анализа (масс-спектрометрия MALDI TOF, ЯМР ^1H и ^{13}C , ИК- и УФ-спектроскопия).

Так, структура сульфоксида **69** однозначно подтверждается наличием интенсивного пика молекулярного иона в эксперименте MALDI TOF m/z 908.123 (вычислено 908.123), а также одно- (^1H , ^{13}C) и двумерными (COSY, HSQC, HMBC) экспериментами ЯМР. Для α -окружения атома серы циклоаддукта **69** наблюдается существенное дезэкранирование углеродных атомов δ_{C} 57.31 и 53.95 м.д. в отличие от значений химических сдвигов аналогичных углеродных атомов сульфида **60** (δ_{C} 36.51 и 33.30 м.д.), обусловленное изотропным перераспределением электронной плотности к атому кислорода. При этом сульфоксидная группа оказывает анизотропное влияние на β -диастереотопные атомы водорода α -метиленовой группы ($\delta_{\text{H}_\text{a}}$ 2.74 м.д. и $\delta_{\text{H}_\text{b}}$ 2.88 м.д.) пентильного радикала, в то время как в сульфиде **60** аналогичные сигналы наблюдаются в виде мультиплета при δ_{H} 2.58-2.66 м.д. Одновременно, увеличивается значение диастереотопного эффекта для атомов водорода метиленовой группы, расположенной в непосредственной близости к хиральному центру в молекуле **69** $\Delta\text{H}_\text{aH}_\text{b}$

= 0.49 м.д. в отличие от аналогичных сдвигов геминальных протонов сульфида **60** $\Delta H_{\text{aH}_b} = 0.38$ м.д.

В свою очередь в молекуле сульфона **78** происходит потеря хиральности на атоме серы в отличие от сульфоксида **69**. Эквивалентные метиленовые атомы водорода аминного заместителя наблюдаются в виде одного триплета при δ_{H} 3.07 м.д. ($^3J = 8$ Гц), а величина диастереотопного эффекта для метиленовых атомов водорода вблизи хирального центра $\Delta H_{\text{aH}_b} = 0.27$ м.д. становится меньше значения диастереотопного эффекта в исходном сульфиде **60** $\Delta H_{\text{aH}_b} = 0.38$ м.д.

Таким образом, моно- и дизамещенные диазометаны, не содержащие гетероатомы в цикле, вступают в реакцию с C_{60} -фуллереном в присутствии трехкомпонентного катализатора $\text{Pd}(\text{acac})_2:2\text{PPh}_3:4\text{Et}_3\text{Al}$ с образованием исключительно гомофуллеренов. В то же время диазоалканы, содержащие в своей структуре гетероциклические соединения, в аналогичных условиях дают индивидуальные метанофуллерены.

2.2. Циклоприсоединение функциональнoзамещенных диазосоединений к C_{60} -фуллерену, катализируемое комплексами Pd

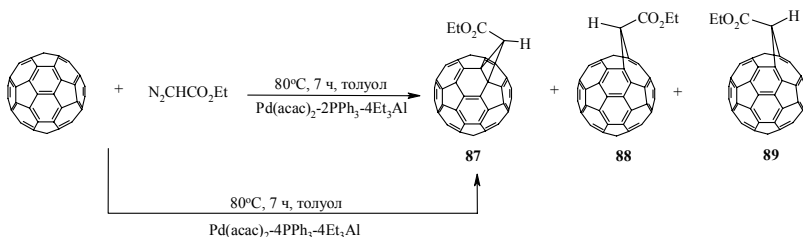
Функциональнoзамещенные производные фуллеренов представляют исключительный интерес для медицины, электроники и нелинейной оптики, в качестве фотопреобразователей солнечной энергии, а также для других областей науки и техники.

Опираясь на полученные результаты по циклоприсоединению диазоалканов к C_{60} нами разработаны селективные методы синтеза ряда функциональнoзамещенных гомо-, метано- и пиразолинофуллеренов с высокими выходами взаимодействием C_{60} -фуллерена с диазоацетатами, диазоамидами, диазотиоатами и

дизокетонами в присутствии Pd-катализатора. Учитывая, что наибольшую каталитическую активность и селективность действия в реакциях C_{60} -фуллерена с диазоалканами проявляет трехкомпонентный катализатор, приготовленный из $Pd(acac)_2$, PPh_3 и Et_3Al , все последующие эксперименты по изучению реакции углеродных кластеров с упомянутыми выше функциональными диазосоединениями проводили с применением в качестве катализатора трехкомпонентной системы $Pd(acac)_2$ - PPh_3 - Et_3Al

2.2.1. Каталитическое циклоприсоединение диазоацетатов к C_{60} -фуллерену в синтезе карбоксипроизводных углеродных кластеров

На примере модельной реакции циклоприсоединения диазоуксусного эфира к C_{60} -фуллерену установлено, что в зависимости от соотношения исходных компонентов в катализаторе $Pd(acac)_2$ - PPh_3 - Et_3Al образуются преимущественно гомо-, либо индивидуальные метанофуллерены. Так, диазоуксусный эфир вступает в реакцию с C_{60} -фуллереном в присутствии $Pd(acac)_2$ - $2PPh_3$ - $4Et_3Al$ ($80^\circ C$, 7 ч, толуол, диазосоединение : C_{60} : $[Pd]$ = 5 : 1 : 0.2) с образованием смеси метано- **87** и стереоизомерных гомофуллеренов **88**, **89**, а также соответствующих циклоаддуктов бис-присоединения с общим выходом $\sim 70\%$ при соотношении продуктов моно- и диприсоединения, равном $\sim 4:1$. Постановка экспериментов при более низкой температуре, например 60 и $40^\circ C$, не приводит к образованию целевых циклоаддуктов **87-89**.



Изменение соотношения исходных компонентов в каталитической системе $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-Et}_3\text{Al}$ с 1:2:4 на 1:4:4 позволило направить указанную реакцию в сторону формирования исключительно метанофуллерена **87** с выходом ~55%.

С помощью препаративной ВЭЖХ выделена смесь циклоаддуктов **87-89**, одно-(ЯМР ^1H и ^{13}C , DEPT 135°) и двумерные (HNCO SY, HSQC, HMBC) эксперименты с которой показали, что циклоаддукты **87-89** представляют смесь 6,6-закрытого и стереоизомерных 5,6-открытых моноаддуктов фуллерена.

В свою очередь с помощью препаративной ВЭЖХ удалось выделить из смеси изомеров **87-89** индивидуальный метанофуллерен **87**. Разделить стереоизомеры **88** и **89** нам не удалось. Это связано с тем, что физико-химические константы и полярность при хроматографировании полученных циклоаддуктов **88**, **89** очень близки.

В спектре ЯМР ^{13}C смеси гомофуллеренов **88** и **89** (соотношение сигналов 1:3) преобладающим является 5,6-изомер **87**, сигнал мостикового углеродного атома которого находится в более слабом поле (δ_{C} 54.17 м.д.), чем для изомера **88** (δ_{C} 51.83 м.д.). Расположенный в области экранирования метиновый атом водорода при δ_{H} 3.82 м.д. в спектре ЯМР ^1H принадлежит изомеру **89**, в отличие от сильно дезэкранированного атома водорода при δ_{H} 7.48 м.д., расположенного над плоскостью пятичленного фрагмента молекулы **88**.

В спектре ЯМР ^{13}C циклоаддукта **87** наблюдается 25 сигналов в фуллереновой области 136-149 м.д., причем три из них имеют удвоенную интенсивность. Наличие плоскости симметрии метанофуллерена **87** приводит к двум сигналам для циклопропанового фрагмента. Мостиковый углеродный атом при δ_{C} 39.46 м.д. связан с атомом водорода, синглетный сигнал которого наблюдается при δ_{H}

4.79 м.д., подтверждая образование аннелированного циклопропанового фрагмента 6,6-замещенного фуллеренового остова. Масс-спектр (ES TOF) фуллероциклопропана **87** содержит интенсивный пик молекулярного иона $[M]^+$, равный m/z 806, что свидетельствует об образовании моноциклоаддукта.

В эксперименте НМВС смеси изомеров **87-89** (соотношение 1:1:3) наблюдаются кросс-пики атомов водорода при соответствующих мостиковых углеродных атомах с фуллереновыми углеродными атомами в β - и γ -окружении (рис. 9). Так, для соединения **87** характерны взаимодействия атома водорода δ_H 4.79 м.д. с циклопропановыми углеродами фуллеренового остова $\delta_{C(1,6)}$ 70.90 м.д. и попарно эквивалентными четырьмя sp^2 -гибридизованными углеродными атомами δ_C 145.86 и 148.39 м.д. в *син*- ($C_{7,10}$) и *анти*- ($C_{2,5}$) относительно этилкарбоксильной группы, причем большую интенсивность имеют кросс-пики *цис*-ориентированных углеродов в более слабом поле ($\delta_{C(2,5)}$ 148.39 м.д.) в отличие от сильнопольного сигнала для *транс*-углеродов ($\delta_{C(7,10)}$ 145.86 м.д.). Слабопольный сигнал атома водорода при третичном углеродном атоме в соединении **88** δ_H 7.48 м.д. имеет три кросс-пика с узловым ($\delta_{C(1)}$ 131.33 м.д.) и вицинальными углеродными атомами фуллеренового остова молекулы ($\delta_{C(7,9)}$ 137.19 и $\delta_{C(2,5)}$ 142.36 м.д.), а также взаимодействует с карбоксильной группой при 164.25 м.д. Аналогичные четыре характерных кросс-пика наблюдается и для сильнопольного сигнала δ_H 3.82 м.д. преобладающего в смеси **87-89** 5,6-открытого изомера **89**.

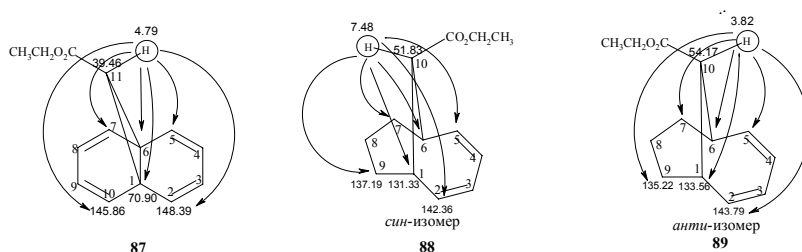


Рис. 9. Дальние взаимодействия атома водорода в метиновой группе с атомами С фуллеренового каркаса метано- **87** и гомофуллеренов **88**, **89** в экспериментах НМВС.

Известно [107], что использование толуола в качестве растворителя в реакции диазоуксусного эфира с C_{60} приводит к дезактивации образующегося карбена, так как выходы конечных циклоаддуктов резко снижаются. В связи с чем, нами было изучено влияние природы растворителя на выход целевых циклоаддуктов **87-89** (табл. 9).

Таблица 9. Влияние природы растворителя на выход и соотношение целевых циклоаддуктов **87-89**.

Растворитель	Время реакции, ч	Конверсия C_{60} , %	Выход 87-89 , %	Соотношение 87:88:89
Бензол	3	30	100	3:1:2
Хлорбензол	1	50	90	2:1:2
о-Дихлорбензол	1	80	90	1:1:3
1,2,4-Трихлорбензол	1	80	80	2:1:2
Толуол	7	68	80	1:1:3
м-Ксилол	7	15	100	1:1:3
1-Метилнафталин	1	60	85	1:1:1

Условия реакции: 80°C, катализатор – $Pd(acac)_2 \cdot 2PPh_3 \cdot 4Et_3Al$

Как видно из таблицы, проведение реакции диазоуксусного эфира с C_{60} -фуллереном в хлорсодержащих растворителях позволяет

существенно сократить время реакции, а именно, с 7 ч до 1 ч, при этом конверсия C_{60} достигает 80%, а выход соединений **87-89** приближается к 90%.

Динамика накопления аддуктов **87-89** в *o*-дихлорбензоле (рис. 10), установленная с помощью ВЭЖХ, свидетельствует, что реакция завершается за 1 ч и увеличение продолжительности реакции с 1 до 3 ч не приводит к увеличению содержания целевых циклоаддуктов реакции.

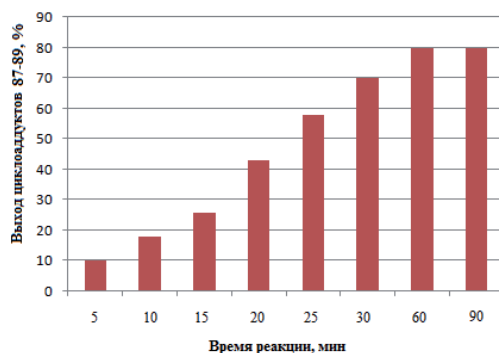


Рис. 10. Динамика накопления циклоаддуктов **87-89** при 80°C.

Аналогичные результаты были получены при уменьшении количества катализатора до 10 мол.%, при этом продолжительность реакции увеличилась с 1 до 2 ч. Применение разработанной каталитической системы в эквимольном количестве по отношению к C_{60} позволило сократить время реакции до 10 мин, при этом конверсия фуллерена составила ~ 95 %, однако в смеси значительно увеличилось содержание *бис*-аддуктов (до 50%).

В развитие исследований по каталитическому циклоприсоединению диазоуксусного эфира к C_{60} , а также исследования влияния структуры заместителя в эфирной группе диазоацетатов на направление и структурную избирательность взаимодействия последних с углеродным кластером мы изучили

циклоприсоединение алкил-, циклоалкил-, аллил-, арил- и стероидсодержащих диазоэфиров уксусной кислоты к C_{60} , катализируемое $Pd(acac)_2-PPh_3-Et_3Al$.

Для строгого сравнения полученных результатов циклоприсоединение выше указанных диазоуксусных эфиров к C_{60} проводили в присутствии разработанного трехкомпонентного катализатора $Pd(acac)_2-PPh_3-Et_3Al$ с соотношением исходных компонентов в нем 1:2:4.

Установлено, что *изо*-пропил-, циклогексил-, аллил-, бензил- и *трет*-бутилдиазоацетаты вступают в реакцию с C_{60} -фуллереном (мольное соотношение 5:1) в присутствии 20 мол.% $Pd(acac)_2-PPh_3-Et_3Al$ (1:2:4) в условиях ($80^\circ C$, 1 ч, *о*-дихлорбензол) с образованием соответствующих метано- и гомофуллеренов **90-92 а-е**. Выход и соотношение циклоаддуктов **90-92 а-е** приведены в таблице 10. Увеличение концентрации фосфорорганического лиганда в трехкомпонентном катализаторе (соотношение компонентов 1:4:4) удается направить указанную реакцию в сторону селективного формирования соответствующих метанофуллеренов.

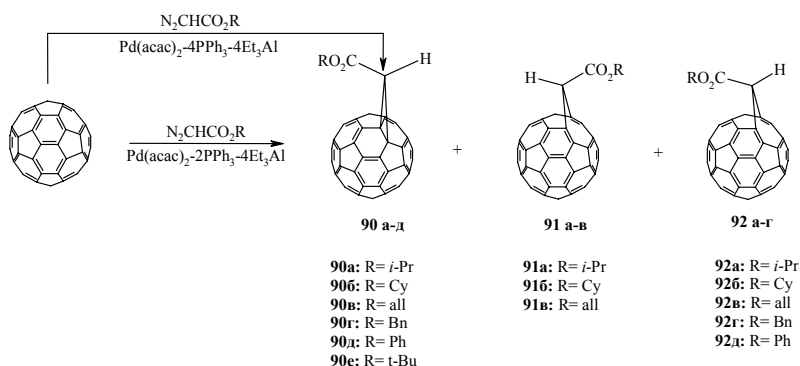


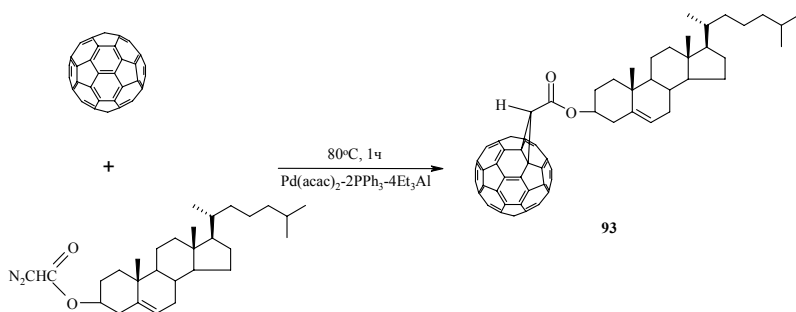
Таблица 10. Влияние структуры заместителя в сложноэфирной группе исходного диазосоединения на выход и соотношение целевых циклоаддуктов **90-92 а-е**

	R	Выход циклоаддуктов 90-92, %	Соотношение изомеров 90 : 91 : 92, %
а	<i>i</i> -Pr	70	6 : 5 : 4
б	Cy	58	2 : 2 : 3
в	allyl	48	8 : 4 : 5
г	Bn	45	3 : 0 : 2
д	Ph	45	3 : 0 : 1
е	<i>t</i> -Bu	46	1 : 0 : 0

Условия реакции: 80°C, 1 ч, Pd(acac)₂:2PPh₃:4Et₃Al, растворитель – *o*-дихлорбензол

Анализ спектров ЯМР ¹H и ¹³C соединений **91-92 а-д** свидетельствует о том, что в ходе вышеуказанных реакций также образуется смесь [6,6]-закрытых и [5,6]-открытых аддуктов фуллерена. Однако в спектре ЯМР ¹H и ¹³C смеси соединений **90г** и **92г**, а также **90д** и **92д**, полученные взаимодействием фуллерена C₆₀ и бензил- или фенилдиазоацетата, отсутствие характеристичных сигналов мостикового углеродного атома в области δ_C 52 м.д. и принадлежащего ему атома водорода при δ_H 7-8 м.д. свидетельствует о том, что стереоизомерные гомофуллерены с расположением сложноэфирной группы над плоскостью шестичленного фрагмента молекулы C₆₀ в условиях данной реакции не образуются. Одновременно было обнаружено, что в условиях реакции фуллерена C₆₀ с *трет*-бутилдиазоацетатом в присутствии трехкомпонентной каталитической системы Pd(acac)₂:2PPh₃:4Et₃Al происходит образование исключительно метанофуллерена **90д**, что, вероятно, связано с наличием объемного заместителя в эфирной группе исходного диазосоединения.

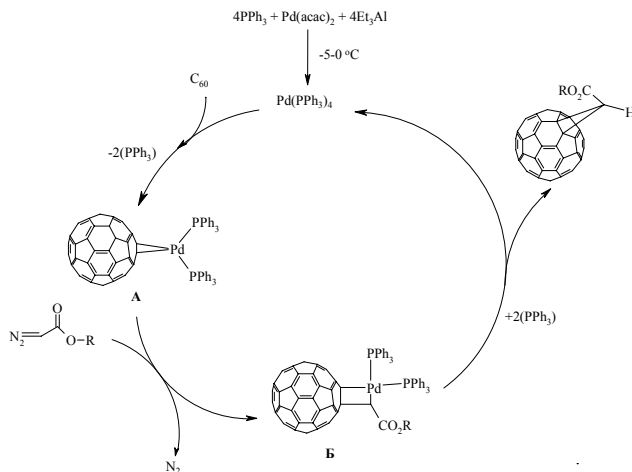
Для подтверждения выдвинутого предположения, а также с целью расширения области приложения разработанного нами метода каталитического циклоприсоединения диазоацетатов, содержащих в сложноэфирной группе заместители различной структуры, к C_{60} -фуллерену мы осуществили одностадийный синтез карбоксипроизводного метанофуллерена **93**, содержащего в эфирной группе молекулу холестерина, с выходом ~50%. При этом было обнаружено, что в ходе указанной реакции стереоизомерные [5,6]-открытые аддукты, также как и в случае с *трет*-бутилдиазоацетатом, не образуются. Синтез подобных карбоксипроизводных метанофуллеренов, в эфирной группе которых содержатся объемные заместители, с использованием известных методов удается осуществить лишь несколько стадий.



Структура циклоаддукта **93** надежно идентифицирована с помощью классических физико-химических методов анализа (ЯМР, УФ, ИК-спектроскопия, а также масс-спектрометрия MALDI TOF).

Вероятная схема получения 5,6-открытых аддуктов в реакции C_{60} -фуллерена с диазоуксусными эфирами, как мы предполагаем, идентична той, что была предложена нами для каталитического циклоприсоединения диазоалканов к C_{60} . Образование метанофуллеренов в обсуждаемой реакции можно объяснить формированием в качестве ключевых интермедиатов трех- и четырехчленных Pd-содержащих комплексов **A** и **Б**, последовательные

трансформации которых и приводят к целевым 6,6-закрытым [2+1]-циклоаддуктам.

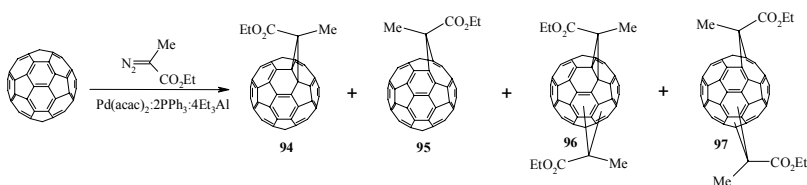


Таким образом, нами разработан эффективный метод каталитического циклоприсоединения диазоуксусных эфиров к C₆₀-фуллерену, позволяющий получать в зависимости от соотношения компонентов катализатора в составе разработанной нами каталитической системы преимущественно гомо- или индивидуальные метанофуллерены с высокими выходами. Установлено, что увеличение структуры заместителя в сложноэфирной группе исходного диазоуксусного эфира направляет указанную реакцию в сторону формирования [6,6]-закрытых изомеров.

Оставалось неясным влияние заместителя в α-положении к диазогруппе исходного диазоацетата на ход и направления обсуждаемой реакции.

Так, установлено, что в отличие от реакции C₆₀-фуллерена с диазоуксусными эфирами, взаимодействие C₆₀ с этил-2-метил-2-диазоацетатом в *o*-дихлорбензоле в присутствии 20 мол.% трехкомпонентного катализатора Pd(acac)₂-PPh₃-Et₃Al (1:2:4) проходит при комнатной температуре (~20°C) за 18 ч с образованием смеси

метано- **94** и гомофуллеренов **95**, а также соответствующих бис-циклоаддуктов **96**, **97** в соотношении (**94+95**) : (**96+97**) ~3:1 с общим выходом ~77%.



Динамика накопления смеси циклоаддуктов **94-97**, установленная с помощью ВЭЖХ свидетельствует, что реакция практически завершается за 18 ч при комнатной температуре (~20°C) (рис. 11), а также за 1.5 и 0.5 ч при 40°C и 80°C (рис. 12) соответственно.

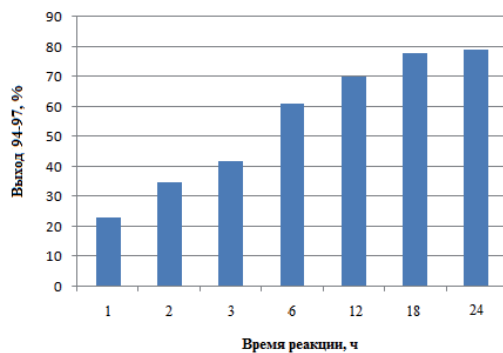


Рис. 11. Динамика накопления (ВЭЖХ) циклоаддуктов **94-97** при комнатной температуре (~20°C)

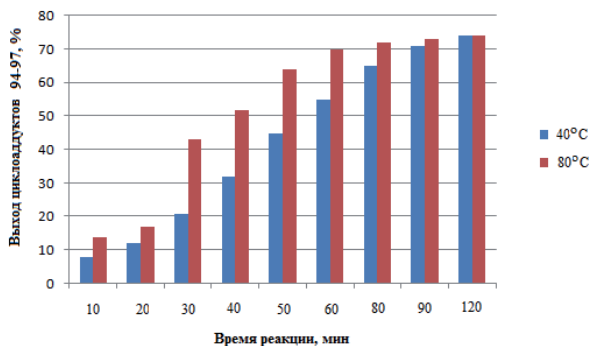


Рис. 12. Динамика накопления (ВЭЖХ) циклоаддуктов **94-97** при 40 и 80°C

Смесь циклоаддуктов моно- **94**, **95** и диприсоединения **96**, **97** разделена с помощью препаративной ВЭЖХ. Одно-(ЯМР ^1H и ^{13}C) и двумерные (HNCOSY, HSQC, HMBC) эксперименты с циклоаддуктами **94**, **95** и **96**, **97** показали, что в выбранных нами условиях образуется смесь 6,6-закрытого **94** и 5,6-открытого **95** моноаддуктов фуллерена, а также смесь региоизомерных 6,6-закрытых **96** и 5,6-открытых **97** *бис*-аддуктов. При этом в смеси циклоаддуктов моноприсоединения стереоизомерный циклоаддукту **95** изомер, в отличие от реакции с диазоуксусным эфиром, обнаружен не был.

В спектре ЯМР ^1H смеси **94**, **95** преобладающим является гомофуллерен **95** (соотношение сигналов 1:6), для которого синглет атома водородов метильной группы находится в более слабом поле (δ_{H} 3.22 м.д.), чем для соединения **94** (δ_{H} 2.54 м.д.). Спектр ЯМР ^1H смеси соединений **94**, **95** характеризуется двумя наборами квартетов (δ_{H} 4.53 м.д. ($J=7.2$ Гц) и 4.23 м.д. ($J=7.2$ Гц)) и триплетов (δ_{H} 1.53 м.д. ($J=7.2$ Гц) и 1.36 м.д. ($J=7.2$ Гц)), принадлежащих этильным атомам водорода сложноэфирной группы, что в соответствии с ранее полученными данными свидетельствует об образовании метанофуллерена **94** и 5,6-открытого аддукта **95** с расположением метильной группы над плоскостью пятичленного фрагмента C_{60} . В спектре ЯМР ^{13}C изомера **95** наблюдаются 28 сигналов в фуллереновой области δ_{C} 133-148 м.д., причем два из них (δ_{C} 135.41 м.д. и 143.65 м.д.) имеют удвоенную интенсивность. Мостиковый углеродный атом при δ_{C} 53.44 м.д. связан с метильной группой, синглетный сигнал которой наблюдается при δ_{H} 3.22 м.д., подтверждая образование аддукта **95** предложенной структуры. Кроме того, отсутствие в УФ спектре слабого сигнала в области 420-430 нм однозначно указывает на преимущественное образование 5,6-открытого аддукта **95**.

В эксперименте НМВС смеси изомеров **94**, **95** (рис. 13) наблюдаются кросс-пики атомов водорода метильной группы при соответствующих мостиковых углеродных атомах с фуллереновыми углеродными атомами в β -окружении. Так, для преобладающего в смеси соединения **95** характерны взаимодействия атомов водорода метильной группы δ_{H} 3.22 м.д. с узловым (δ_{C} 136.61 м.д.) и мостиковым (δ_{C} 53.44 м.д.) углеродными атомами, а также с углеродным атомом карбонильной группы при δ_{C} 168.88 м.д. Сильнопольный сигнал атомов водорода метильной группы в соединении **14** (δ_{H} 2.54 м.д.) имеет три кросс-пики с мостиковым (δ_{C} 44.19 м.д.), sp^3 -гибридизованными (δ_{C} 76.47 м.д.) и карбонильным (δ_{C} 167.60 м.д.) углеродными атомами.

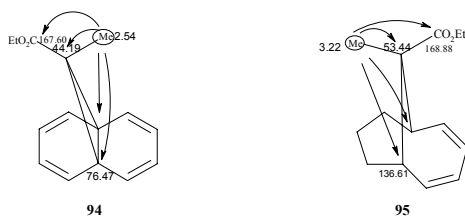


Рис. 13. Дальние взаимодействия атомов водорода в метильной группе с атомами С фуллеренового каркаса в эксперименте НМВС соединений **94**, **95**.

В условиях применения трехкомпонентного катализатора на основе фосфинового комплекса Pd ($\text{Pd}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-Et}_3\text{Al}$) с соотношением компонентов 1:4:4 удалось достичь образования исключительно метанофуллерена **94**.

В спектре ЯМР ^{13}C циклоаддуктов диприсуединения **96**, **97** наблюдается увеличение числа изомеров по положению заместителей в фуллереновом остове молекулы, что отражается на увеличении числа характерных сигналов для этильных, метильных и карбонильных групп, полученных бис-аддуктов. В смеси циклоаддуктов диприсуединения **96**, **97** преобладающим является 5,6-

открытый циклоаддукт **97**, который представлен 7 региоизомерами. Об этом свидетельствует наличие 7 сигналов в спектре при δ_C 25.08, 25.27, 25.34, 25.38, 25.60, 25.67, 25.93 м.д., характерных для метильных групп при мостиковых углеродных атомах, которые в свою очередь представлены 7 сигналами углеродных атомов при δ_C 52.78, 52.89, 52.96, 53.23, 53.46, 53.44, 53.51 м.д. Спектр ЯМР ^{13}C региоизомерного циклоаддукта **97** характеризуются набором четырех сигналов при δ_C 14.12, 14.29, 61.39 и 61.49 м.д. относящихся к этильной группе и четырех сигналов (δ_C 169.09, 169.11, 169.23, 169.34 м.д.) для карбонильной группы, что свидетельствует о том, что сигналы CH_2 -группы в сложноэфирной группе для большинства региоизомеров соединения **97** совпадают. Дополнительно спектр ЯМР ^{13}C смеси **96**, **97** содержит сигналы региоизомерного 6,6-закрытого циклоаддукта **96**, отличающихся сигналами метильных групп при мостиковом углеродном атоме (δ_C 15.35, 15.53 и 15.66 м.д.), сигналы же углеродных атомов этильного заместителя в сложноэфирной группе региоизомеров совпадают, о чем свидетельствует один набор сигналов, характерный для этильной (δ_C 62.20 и 14.39 м.д.) группы. К сожалению, нам не удалось зафиксировать сигналы карбонильной группы, мостикового и sp^3 -гибридизованных углеродных атомов вследствие их слабой интенсивности, а также незначительного содержания 6,6-закрытого циклоаддукта диприсоединения **96** в смеси. Фуллереновый остов в спектре смеси **96**, **97** характеризуется 70 сигналами в области 130-150 м.д. (рис. 14).

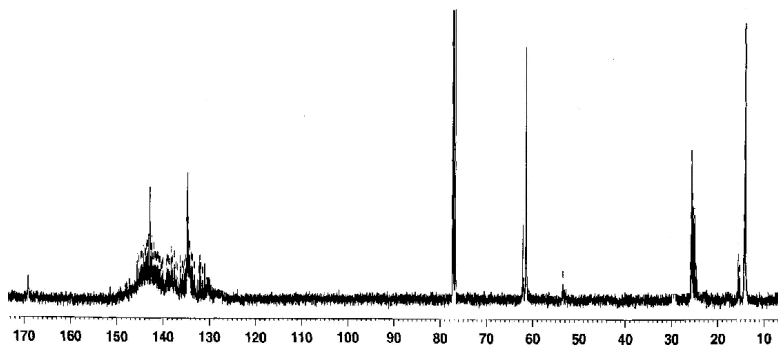
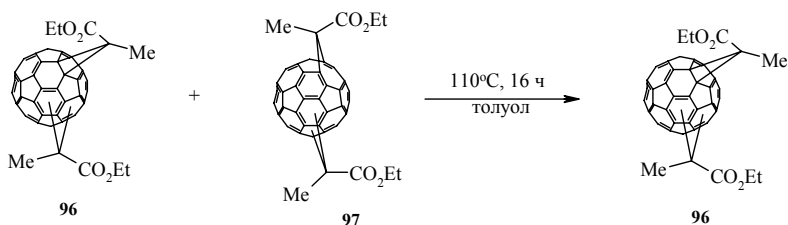


Рис. 14. Спектр ЯМР ^{13}C смеси *бис*-аддуктов **96**, **97** (растворитель CS_2 : $\text{CDCl}_3 = 5:1$)

При нагревании смеси *бис*-аддуктов **96**, **97** в условиях (толуол, 110°C , 16 ч) наблюдается термическая изомеризация *бис*-аддукта **97** в **96**.



В спектре ЯМР ^1H циклоаддуктов, полученных термической изомеризации смеси **96**, **97**, существенно возрастает интенсивность метильных атомов водорода в области δ_{H} 2.4-2.6 м.д., что указывает на повышение доли 6,6-закрытых изомеров **96**. Наличие в спектре ЯМР ^1H (**96**) 9 сигналов (δ_{H} 2.43, 2.46, 2.47, 2.48, 2.49, 2.51, 2.55, 2.56, 2.58 м.д.), характерных для метильных групп, связанных с мостиковым углеродным атомом, свидетельствует об образовании 9 региоизомерных *бис*-аддуктов **96**. Масс-спектр соединения **96**, снятый в линейном режиме с регистрацией более информативных отрицательных ионов, подтверждает молекулярный состав, о чем

свидетельствует наличие молекулярного иона m/z 920.764 (вычислено 920.874)

Для более надежной идентификации образующихся в этих опытах региоизомеров мы методом теории функционала плотности PBE/3z (программа Prigoda 2.02+), корректно воспроизводящим энергетические и геометрические характеристики фуллеренов, рассчитали тепловые эффекты последовательных стадий присоединения этил 2-метил-2-диазоацетата к фуллерену C_{60} .

Так, присоединение второй молекулы этил 2-метил-2-диазоацетата к моноаддукту **94** приводит к образованию девяти (по количеству неэквивалентных двойных связей в соединении **94** (рис. 15)) региоизомеров, каждый из которых может существовать в виде двух стереоизомеров (в зависимости ориентации групп Me и CO_2Et друг относительно друга (*in,in* или *in,out*)). Образование таких изомеров, различающихся ориентацией групп Me и CO_2Et , равновероятно, о чем свидетельствует небольшая разница тепловых эффектов реакций присоединения (табл. 11).

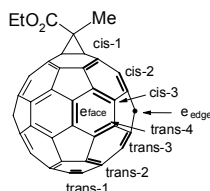
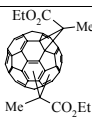
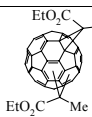


Рис. 15. Возможные региоизомеры бис-аддукта **96**

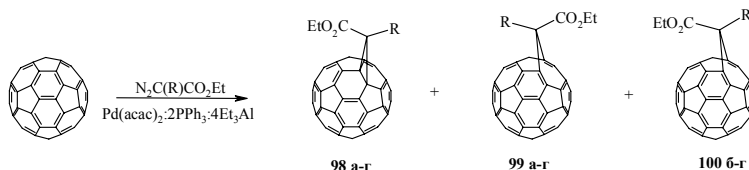
Таблица 11. Рассчитанные тепловые эффекты реакций присоединения этил 2-метил-2-диазоацетата к моноаддукту **94**

Бис-аддукты	Тепловой эффект реакции $-\Delta_r H^\circ / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	
	 <i>in,in</i>	 <i>in,out</i>

<i>cis</i> -1	205.0	215.7
<i>cis</i> -2	264.2	264.2
<i>cis</i> -3	264.3	264.6
<i>trans</i> -1	273.1	269.7
<i>trans</i> -2	272.2	272.5
<i>trans</i> -3	275.4	277.6
<i>trans</i> -4	268.4	268.8
e_{edge}	276.9	274.7
e_{face}	273.0	275.7

Реакции образования девяти пар изомерных *бис*-аддуктов экзотермичны и характеризуются тепловыми эффектами $-\Delta_r H^\circ$, лежащими в пределах 205.0-276.9 кДж·моль⁻¹. Величины $-\Delta_r H^\circ$ образующихся *бис*-аддуктов мало отличаются друг от друга. Лишь для изомеров *cis*-1 *in,in* и *in,out* тепловые эффекты на ~50 кДж·моль⁻¹ меньше, чем для остальных изомерных *бис*-аддуктов, что связано с взаимодействием циклопропановых циклов между собой, аннелированных по 6,6-связям и принадлежащих одному гексагону.

В дальнейшем мы исследовали влияние размера алкильного заместителя в α -положении диазосоединения на выход и селективность образования моно- и *бис*-аддуктов C₆₀-фуллере на примере этил-2-этил-, этил-2-*изо*-пропил-, этил-2-*изо*-бутил- и этил-2-бензил-2-диазоацетатов. Установили, что в разработанных условиях (40°C, 1.5-2.0 ч, Pd(acac)₂:2PPh₃:4Et₃Al) C₆₀ взаимодействует с указанными диазосоединениями (мольное соотношение 1:5), образуя соответствующие циклоаддукты **98-100 а-г**.

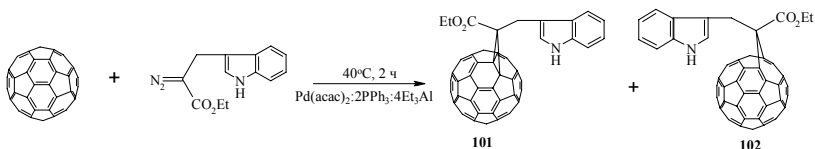


а: R= Et; **б:** R= i-Pr; **в:** R= i-Bu; **г:** R= Bn

Анализ спектров ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **98-100 а-г** свидетельствует о том, что в ходе реакции фуллерена C_{60} с этил-2-*изо*-пропил-, этил-2-*изо*-бутил- и этил-2-бензил-2-диазоацетатами (в отличие от реакции с этил-2-метил-2-диазоацетатом) наряду со смесью циклоаддуктов моноприсоединения (**98б**, **99б**, **98в**, **99в** и **98г**, **99г**) образуются стереоизомерные 5,6-открытые аддукты (**100б-г**) с расположением алкильных заместителей над плоскостью шестичленного фрагмента молекулы фуллерена. Конверсия C_{60} при циклоприсоединении этил-2-этил-, этил-2-*изо*-пропил-, этил-2-*изо*-бутил- и этил-2-бензил-2-диазоацетатов составляет 75% (2:1:0), 70% (8:4:1), 68% (11:6:1) и 70% (4:4:1) соответственно. Проведение этих реакций в более мягких условиях (20°C, 40 ч) не меняет общей картины, кроме реакции фуллерена C_{60} с этил 2-*изо*-бутил-2-диазоацетатом, где выход целевых циклоаддуктов **98в-100в** уменьшается вдвое при температуре реакции ~20°C. Содержание *бис*-аддуктов в этих опытах не превышает 8%, поэтому спектральный анализ этих соединений не проводили. Положение алкильных заместителей в стереоизомерах **99а-г** и **100б-г** определили сравнением сигналов атомов водорода этильного фрагмента в сложноэфирной группе с ранее полученными данными для образцов, синтезированных взаимодействием C_{60} с диазоуксусным эфиром.

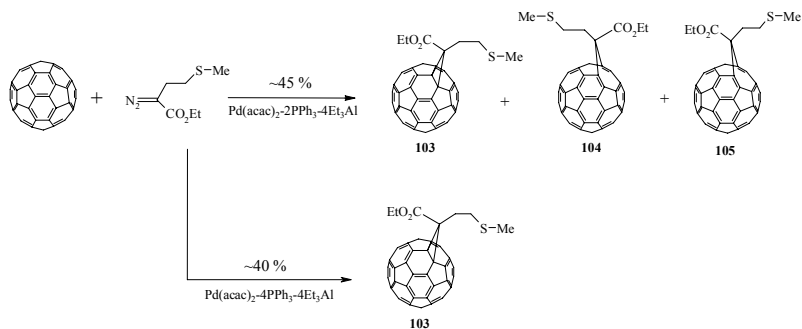
Обнаружили, что в разработанных условиях (40°C, 2 ч, 20 мол.% $\text{Pd}(\text{acac})_2:2\text{PPh}_3:4\text{Et}_3\text{Al}$) весьма селективно происходит циклоприсоединение этил-2-(3-1*H*-индолметил)-2-диазоацетата к C_{60} -фуллерену с получением моноаддуктов **101**, **102** с общим выходом ~40%. С таким же выходом могут быть получены аддукты **101**, **102** при комнатной температуре ~20°C за 21 ч. Как видно из схемы, в этих опытах не наблюдается образование *бис*-аддуктов. Из анализа спектров ЯМР ^1H и ^{13}C следует, что соотношение изомеров **101** : **102**, в

полученной смеси, составляет 6:1 при температуре 40°C и 2:1 при 20°C.



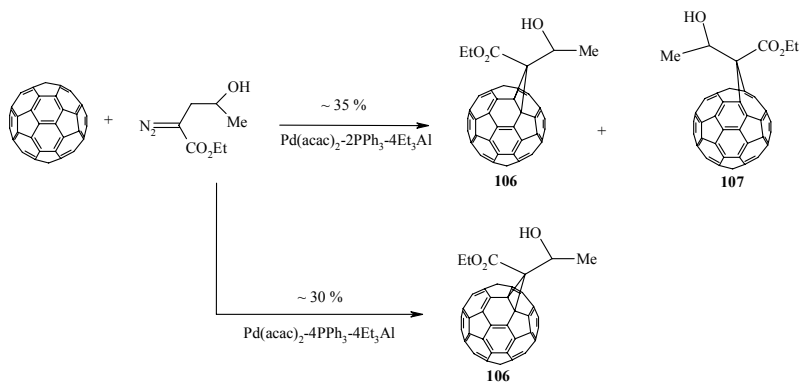
С целью расширения области приложения разработанного катализатора на основе Pd в разработанных выше условиях (80°C, 30 мин, *o*-дихлорбензол) мы осуществили циклоприсоединение к C₆₀-фуллерену диазопроизводных этиловых эфиров метионина и треонина.

Установили, что при взаимодействии диазопроизводного этилового эфира метионина с фуллереном C₆₀ (мольное соотношение 5:1) в присутствии 20 мол.% Pd(acac)₂-2PPh₃-4Et₃Al образуется смесь 6,6-закрытого **103** и стереоизомерных 5,6-открытых **104** и **105** аддуктов с общим выходом ~45% и соотношением 4:8:1. Изменение соотношения компонентов каталитической системы Pd(acac)₂-PPh₃-Et₃Al с 1:2:4 на 1:4:4 приводит к селективному образованию метанофуллерена **103** с выходом ~40%.



В аналогичное превращение с фуллереном C₆₀ вступает диазопроизводное *d,l*-треонина в присутствии указанной выше каталитической системы на основе Pd в соотношении 1:2:4

соответственно, в результате получена смесь 6,6-закрытого **106** и 5,6-открытого **107** (с расположением сложноэфирной группы над шестичленным фрагментом молекулы) циклоаддуктов в соотношении 1:3 (на основании ЯМР ^1H) с общим выходом $\sim 35\%$. При этом образование *анти* 5,6-открытого аддукта не было отмечено. Изменение соотношения компонентов каталитической системы с 1:2:4 на 1:4:4 приводит к селективному образованию метанофуллере **106** с выходом $\sim 30\%$.



Структура соединений **103-107** надежно установлена с помощью современных спектральных методов анализа (ЯМР, ИК, УФ, а также масс-спектрометрия MALDI TOF).

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что диазоацетаты легко вступают в реакцию циклоприсоединения с C_{60} -фуллереном под действием трехкомпонентного катализатора $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-Et}_3\text{Al}$, образуя в зависимости от соотношения компонентов катализатора, природы растворителя и условий реакций 6,6-закрытые или 5,6-открытые аддукты с достаточно высокими выходами. С увеличением размера α -алкильного или сложноэфирного заместителя в молекуле диазоацетата реакционная способность последних уменьшается, но растет выход 6,6-закрытых аддуктов.

2.2.2. Каталитическое циклоприсоединение диазоацетатов на основе фармакозначимых соединений к C_{60} в синтезе потенциальных биологически активных фуллеренов

С учетом мирового и собственного накопленного опыта мы предположили, что ковалентное связывание C_{60} -фуллерена с фармакозначимыми соединениями может привести к получению нового поколения биологически активных соединений, в которых молекула фуллерена будет играть роль транспортной компоненты для доставки действующего вещества к пораженным клеткам за счет высокой проницаемости углеродных кластеров через мембраны клеток.

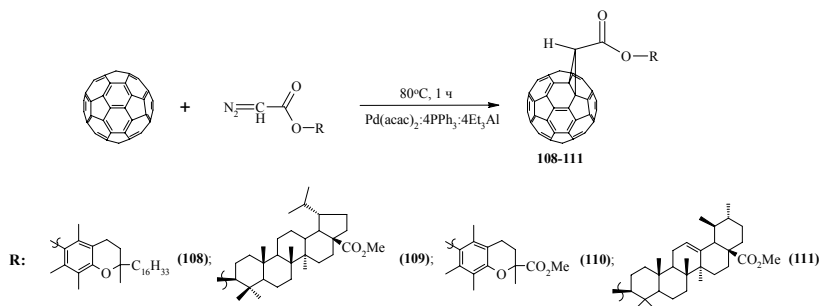
В синтетической комбинации C_{60} -фуллерена с биологически активными соединениями в качестве линкеров наиболее оптимально использовать важные для жизнедеятельности живых организмов биогенные аминокислоты или пептиды, т.е. указанные молекулы должны быть соединены через сложноэфирные или амидные связи, которые будут устойчивыми при циркуляции гибридного соединения в крови или плазме и легко подвергаться гидролизу или амидолизу при попадании вещества в биологическую мишень.

В связи с этим, за основу разрабатываемого метода связывания фармакозначимых соединений с C_{60} -фуллереном была выбрана реакция циклоприсоединения диазоацетатов к углеродным кластерам под действием катализатора $Pd(acac)_2-PPh_3-Et_3Al$.

В качестве исходных фармакозначимых объектов исследования использовали α -токоферол и метиловые эфиры Тролокса, 20,29-дигидробетулиновой и урсоловой кислот, обладающих антиоксидантными, противоопухолевыми и противовирусными свойствами.

Установлено, что при взаимодействии диазосоединений, полученных на основе вышеуказанных фармакофоров, с C_{60} -

фуллереном (мольное соотношение 5:1) в присутствии 20 мол.% трехкомпонентного катализатора $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-Et}_3\text{Al}$, взятых в соотношении (1:4:4) в условиях (80°C , 1 ч, 1,2-дихлорбензол) селективно образуются соответствующие метанофуллерены **108-111** с выходом 60-75%.



Не прореагировавший C_{60} -фуллерен отделяли от целевых метанофуллеренов **108-111** с помощью полупрепаративной ВЭЖХ. Структуру индивидуальных **108-111** установили с привлечением одно- (ЯМР ^1H и ^{13}C) и двумерных (HNCOSY, HSQC, HMBC) экспериментов ЯМР, а также масс спектрометрии MALDI TOF.

Учитывая, что при циклоприсоединении диазоацетатов к C_{60} -фуллерену под действием каталитической системы $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-Et}_3\text{Al}$, взятых в соотношении компонентов катализатора 1:2:4, происходит преимущественное образование 5,6-открытых циклоаддуктов, мы попытались осуществить взаимодействие упомянутых выше диазофармаконов с C_{60} в этих условиях, надеясь на получение соответствующих гомофуллеренов.

В результате обнаружили, что при взаимодействии (80°C , 1 ч) C_{60} -фуллерена с диазопроизводными α -токоферола и метилового эфира 20,29-дигидробетулиновой кислоты в присутствии катализатора $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{-2PPh}_3\text{-4Et}_3\text{Al}$, вместо ожидаемых гомофуллеренов, получили метанофуллерены **108** и **109** и соответствующие пиразолиновые производные C_{60} **112** и **113** с общим выходом 58 и 65% в соотношении

~1 : 1 (рис. 16а). С понижением температуры реакции до 60°C наблюдается преимущественное образование пиразолинофуллеренов **112** и **113** с выходами 35 и 41 % соответственно (рис. 16б). В случае диазосоединений, полученных на основе метиловых эфиров Тролокса и урсоловой кислоты, нам не удалось синтезировать соответствующие пиразолиновые производные C₆₀-фуллерепа с удовлетворительными выходами. Во всех этих опытах были получены соответствующие метанофуллерены **110** и **111**, в которых содержание соответствующих [2+3]-циклоаддуктов не превышает 5%.

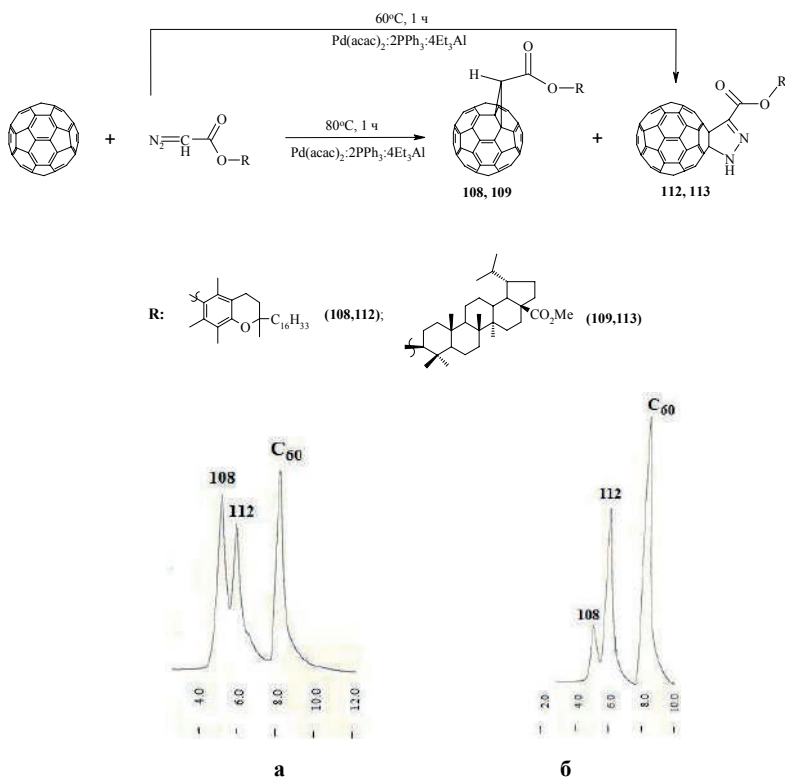


Рис. 16. ВЭЖХ хроматограмма продуктов реакции диазопроизводного метилового эфира 20,29-дигидробутелиновой кислоты с фуллереном C₆₀ при 80°C (**а**) и 60°C (**б**) до разделения.

С помощью полупрепаративной ВЭЖХ нами выделены индивидуальные пиразолинофуллерены **112** и **113**.



Рис. 17. ВЭЖХ хроматограмма пиразолинофуллерена **112** после препаративного разделения.

В масс-спектре MALDI TOF соединения **112**, полученного в режиме регистрации отрицательных ионов, имеется интенсивный пик молекулярного иона, равный m/z 1218.871, что соответствует предложенной структуре молекулы **112** (рис. 18).

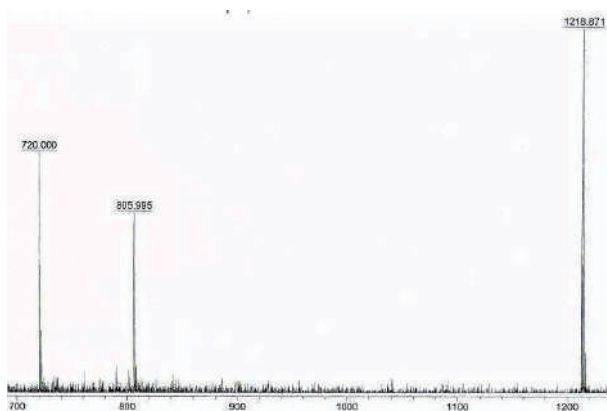


Рис. 18. Масс-спектр MALDI TOF пиразолинофуллерена **112**

Проведенные одномерные (^1H и ^{13}C) и двумерные (COSY, HSQC, HMBC) эксперименты ЯМР с соединением **112** также подтверждают наличие в молекуле последнего пиразолинового кольца, сопряженного с карбонильной группой. В продуктах реакции мы не обнаружили образование изомера **112'** (рис. 19).

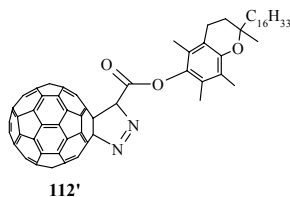
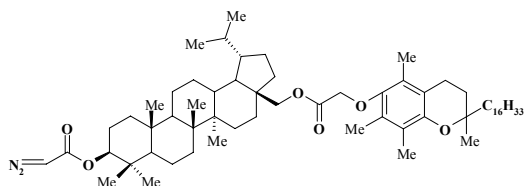


Рис. 19. Изомерный пиразолинофуллерен **112'**

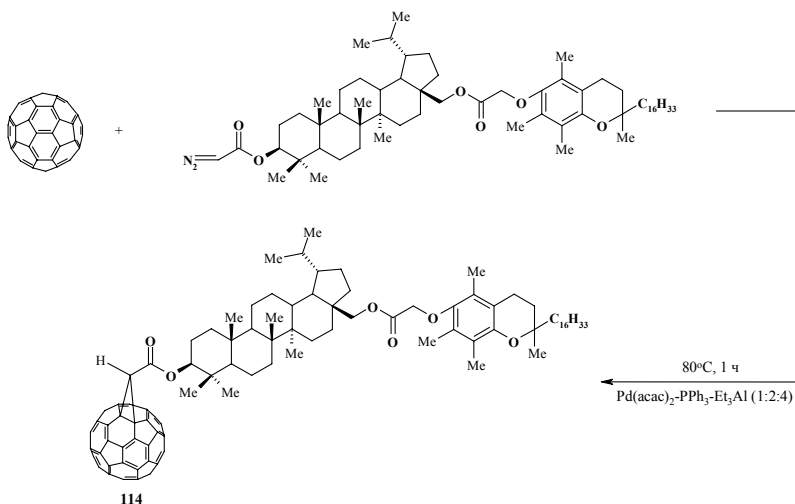
Между тем, в соединении **112** наблюдается эффект π -сопряжения $\text{C}=\text{N}$ связи с карбонильной группой сложноэфирного фрагмента, что приводит к ее сильнополюному экранированию δ_{C} ($\text{C}=\text{O}$) 160.34 м.д. в отличие от положения сигнала несопряженной карбонильной группы, например, в соединении **108** δ_{C} ($\text{C}=\text{O}$) 164.25 м.д. Два sp^3 гибридизованных углеродных атома δ_{C} 77.44 и 88.84, а также слабополюсный сигнал атома водорода δ_{H} (NH) 8.39 м.д. однозначно характеризуют строение соединения **112**.

С целью расширения области приложения разработанного нами метода эффективного ковалентного связывания углеродных кластеров с биологически активными спиртами, мы изучили возможность распространения данной реакции на диазосоединения, синтезированные на основе конъюгатов природных соединений. Тем более, что в литературе практически отсутствуют сведения о получении подобных гибридных молекул в реакции с фуллеренами, тогда как ковалентное связывание биоконъюгатов, обладающих разнообразной биологической активностью, с молекулой фуллерена может привести к взаимному синергетическому влиянию.

Модельным объектом исследования выбран диазоацетат, синтезированный на основе конъюгата 20,29-дигидробетулиновой и α -токоферилоксиуксусной кислот, обладающих противовоспалительными свойствами.



Показано, что при взаимодействии модельного диазосоединения с C_{60} -фуллереном (мольное соотношение 5:1) в присутствии 20 мол.% трехкомпонентного катализатора $Pd(acac)_2$ - PPh_3 - Et_3Al (1:2:4) в условиях ($80^\circ C$, 1 ч, *o*-дихлорбензол) селективно образуется метанофуллерен **114** с выходом $\sim 30\%$. Увеличение продолжительности реакции до 5 ч не приводит к заметному повышению выхода ($\sim 31\%$) целевого циклоаддукта.



Образование [2+1]-циклоаддукта по 6,6-связи с закрытой структурой C_{60} подтверждается наличием характеристичного

синглетного сигнала атома водорода при мостиковом углеродном атоме в спектре ЯМР ^1H соединения **114** при δ_{H} 4.81 м.д., который взаимодействует в эксперименте НМВС (рис. 20) с циклопропановыми (δ_{C} 70.88 м.д.) и sp^2 -гибридизованными углеродными атомами фуллеренового остова, находящихся в β -положении к мостиковому углероду. Одновременно, в спектре ЯМР ^{13}C соединения **114** присутствуют сигналы всех углеродных атомов, относящихся к остаткам молекул тритерпеноида и хроманола.

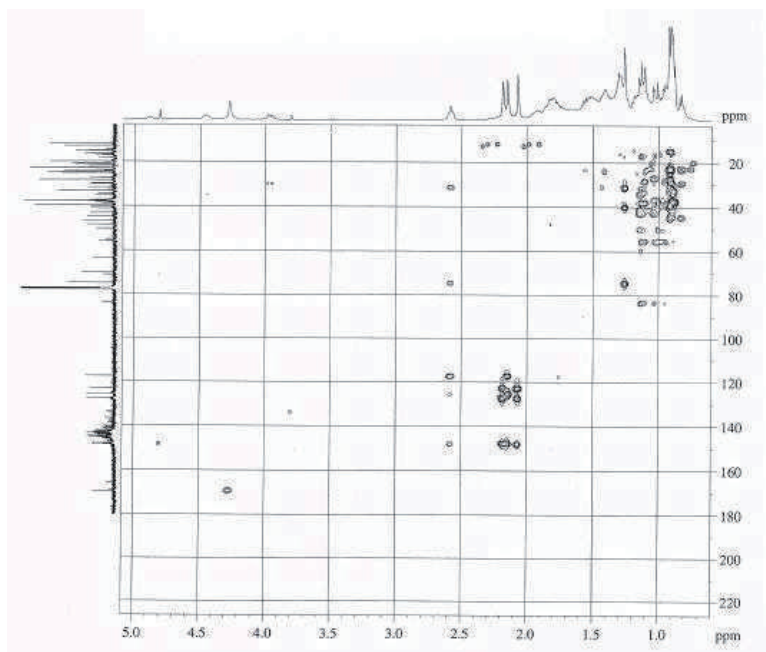


Рис. 20. НМВС эксперимент соединения **114** (400.13 МГц для ^1H , 100.62 МГц для ^{13}C , растворитель $\text{CS}_2 : \text{CDCl}_3 = 5:1$).

Образование метанофуллерена **114** состава $\text{C}_{123}\text{H}_{102}\text{O}_6$ подтверждено также с помощью масс-спектрометрии MALDI TOF. Эксперименты проводились в линейном (TOF) и отражательном

(TOF/TOF) режимах со съемкой положительных и отрицательных ионов, которые показали наличие молекулярного m/z 1674.303 ($M_{\text{расч}} = 1674.768$) и низко интенсивного фрагментационного m/z 733.766 $[C_{60}CH]^+$ ($M_{\text{расч}} = 733.662$) ионов.

Таким образом, разработан эффективный метод ковалентного связывания фармакозначимых соединений с C_{60} -фуллереном, заключающийся во взаимодействии последнего с диазоацетатами, синтезированными на основе биологически активных спиртов, в присутствии каталитической системы $Pd(acac)_2-PPh_3-Et_3Al$.

2.2.3. Циклоприсоединение диазоамидов к C_{60} -фуллерену, катализируемое $Pd(acac)_2-PPh_3-Et_3Al$

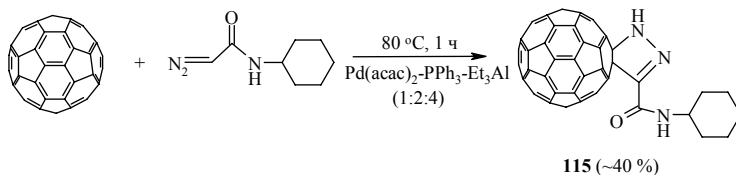
В 1994 году было показано, что термическая реакция диазоамидов с C_{60} -фуллереном приводит к образованию смеси стереоизомерных гомо- и метанофуллеренов [187]. Сведения о возможности проведения указанной реакции с участием металлокомплексных катализаторов в литературе отсутствовали.

В развитие проводимых нами работ, направленных на изучение реакции циклоприсоединения диазосоединений к фуллеренам под действием металлокомплексных катализаторов, а также с целью разработки эффективных методов синтеза практически важных функциональноразмещенных фуллеренов нами осуществлено взаимодействие C_{60} с диазоамидами различной структуры в условиях каталитической реакции.

В качестве модельного объекта исследования выбрали диазоамид, синтезированный на основе глицина и циклогексиламина.

Установили, что взаимодействие C_{60} -фуллерена с 5-кратным избытком циклогексил диазоацетамида (80°C , 1 ч, растворитель – хлорбензол) под действием 20 мол.% $Pd(acac)_2-PPh_3-Et_3Al$ (1:2:4) приводит к образованию индивидуального пиразолинофуллерена **115**

с выходом ~40% в расчете на взятый в реакцию C₆₀. Повышение температуры и продолжительности реакции до 100 °С и 3 ч, соответственно, не приводит к заметному увеличению выхода целевого [2+3]-циклоаддукта **115**. В отсутствие катализатора указанная реакция проходит с формирование смеси метано- и стереоизомерных гомофуллеренов, что соответствует литературным данным для термического циклоприсоединения диазоамидов к C₆₀-фуллерену.



Масс-спектр MALDI TOF индивидуального пиразолинофуллерена **115**, выделенного с помощью препаративной ВЭЖХ, характеризуется интенсивным пиком молекулярного иона, равный $[M+H]^+ = 888.112$ (вычислено 888.114), а также фрагментационного иона – $[C_{60}N_2H]^+ = 749.033$, что соответствует предложенной структуре.

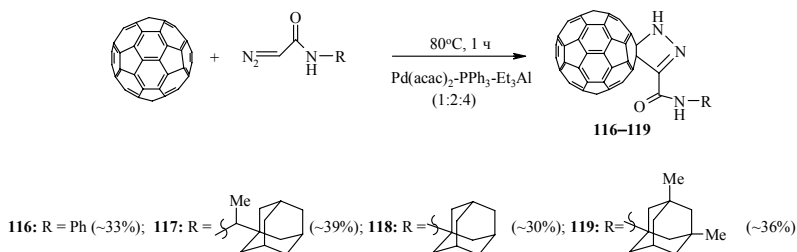
Проведенные одномерные (¹H и ¹³C) и двумерные (COSY, HSQC, HMBC) эксперименты ЯМР с соединением **115** также подтверждают наличие в молекуле последнего пиразолинового кольца, сопряженного с амидной группой. Так, пиразолиновое кольцо представлено в спектре ЯМР ¹³C тремя сигналами, два из которых – *sp*³ гибридизованны и аннелированы с фуллереновым остовом (δ_C 80.09 и 87.30 м.д.), а третий (δ_C 136.23 м.д.) связан двойной связью с атомом азота пятичленного гетероцикла.

Спектр ЯМР ¹³C пиразолинофуллерена **115** характеризуется сильнополюсными сигналами в области δ_C 25-50 м.д., принадлежащие

циклогексильному фрагменту (δ_c 25.38 (2C), 26.05 (1C), 33.31 (2C), 49.08 (1C) м.д.), а также слабопольными сигналами, которые отвечают фуллереновому остову молекулы (25 сигналов в области δ_c 137–149) и карбонильному углеродному атому (δ_c 157.61).

С целью расширения области приложения разработанного нами метода каталитического циклоприсоединения диазоамидов к C_{60} -фуллерену, а также изучения влияния размера и структуры заместителя в амидной группе исходного диазосоединения на выход и селективность образования целевых пиразолинофуллеренов, было изучено взаимодействие C_{60} со стерически затрудненными диазоамидами, синтезированными на основе глицина и анилина, либо адамантансодержащих аминов.

Установили, что в разработанных нами условиях (80°C, 1 ч, $Pd(acac)_2:2PPh_3:4Et_3Al$) C_{60} вступает в реакцию с указанными диазосоединениями (мольное соотношение 1:5), образуя соответствующие моноаддукты **116–119** с выходом 30–40%. При этом, как видно из схемы, наличие в амидной группе объемных каркасных соединений практически не влияет на ход и направление обсуждаемой реакции.



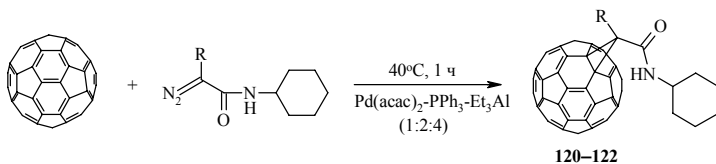
Изучение термической стабильности синтезированных [2+3]-циклоаддуктов показало, что пиразолинофуллерены **115–119** являются крайне устойчивыми соединениями к термическому воздействию и не превращаются в соответствующие гомо-, либо метанофуллерены даже

при длительном их кипячении (~100 ч) в 1,2-дихлорбензоле. Во всех опытах исходный пиразолинофуллерен сохранялся не изменным.

Не получив положительных результатов в синтезе гомо- и метанофуллеренов циклоприсоединением диазоамидов, синтезированных на основе глицина, к C_{60} мы предположили, что введение заместителя в α -положение к диазогруппе исходного диазосоединения приведет к дестабилизации образующегося в ходе реакции пиразолинофуллерена и формированию соответствующих [2+1]-циклоаддуктов.

В связи с этим мы изучили реакцию C_{60} с α -замещенными диазоамидами, в надежде разработать селективный метод синтеза соответствующих функциональнозамещенных метанофуллеренов. В качестве исходных диазосоединений были выбраны диазоамиды, синтезированные из α -аланина, α -лейцина или α -метионина и циклогексиламина.

Установлено, что указанные диазоамиды вступают в реакцию с C_{60} -фуллереном в разработанных условиях (40°C, 1 ч) в присутствии 20 мол.% трехкомпонентного катализатора $Pd(acac)_2-PPh_3-Et_3Al$ (1:2:4) с образованием исключительно метанофуллеренов **120-122** с выходом 40-50%.



120: R= Me (50%); **121:** R= *i*-Bu (47%); **122:** R= $-(CH_2)_2SMe$ (40%)

Структура индивидуальных метанофуллеренов **120-122** надежно установлена с помощью современных физико-химических методов (одно- и двумерная ЯМР спектроскопия, ИК, УФ, а также масс-спектрометрия MALDI TOF).

Так, наличие интенсивного пика в масс спектре MALDI TOF соединения **120** при 873.120 (вычислено 873.115) однозначно свидетельствует об образовании [2+1]-циклоаддукта предложенной структуры.

В спектре ЯМР ^{13}C индивидуального соединения **120** наблюдается 27 сигналов в фуллереновой области 138-149 м.д., причем три из них имеют удвоенную интенсивность. Наличие плоскости симметрии в молекуле фуллероциклопропана **120** приводит к двум сигналам для циклопропанового фрагмента, резонирующим при 78.30 м.д.. Мостиковый углеродный атом при 62.00 м.д. связан с метильной группой (17.32 м.д.), синглетный сигнал которой наблюдается в ЯМР ^1H при 2.54 м.д., а углеродный остов амидной группы резонирует при 165.95 м.д.. Полученные спектральные характеристики соответствуют образованию циклопропанового фрагмента, аннелированного по 6,6-связи фуллеренового остова.

Таким образом, нами впервые осуществлено каталитическое циклоприсоединение диазоамидов к C_{60} -фуллерену под действием трехкомпонентной каталитической системы $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-Et}_3\text{Al}$, приводящее в зависимости от структуры исходного диазосоединения к образованию индивидуальных пиразолино-, либо метанофуллеренов.

2.2.4. Термическое и каталитическое циклоприсоединение диазотиоатов к C_{60} -фуллерену

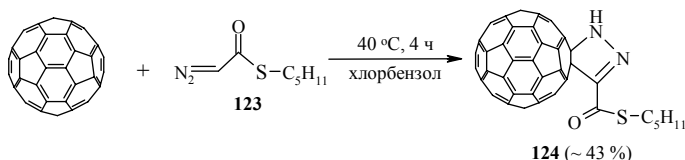
К началу наших исследований в мировой литературе отсутствовали сведения о взаимодействии диазотиоатов с углеродными кластерами. Осуществление данной реакции могло привести к разработке эффективного метода синтеза ранее не описанных функциональнозамещенных метанофуллеренов, перспективных для получения на их основе широкого круга материалов для различных областей науки и техники.

С целью расширения области приложения реакции каталитического циклоприсоединения диазосоединений к углеродным кластерам, а также разработки эффективных методов синтеза серасодержащих функциональноразмещённых фуллеренов, впервые изучено взаимодействие C_{60} с диазотиоатами в условиях термической и каталитической реакций.

В качестве объектов исследования выбраны диазотиоаты, синтезированные на основе доступных α -аминокислот (глицина, аланина, лейцина и метионина) и алкилмеркаптанов.

С целью разработки оптимальных условий циклоприсоединения диазотиоатов к C_{60} мы исследовали на примере модельной реакции, а именно, взаимодействия C_{60} с диазотиоатом **123**, влияние температуры, соотношения исходных мономеров и концентрации палладиевого катализатора ($Pd(acac)_2-PPh_3-Et_3Al$), ранее разработанного для превращений фуллерена с диазосоединениями, на выход и состав циклоаддуктов.

Установлено, что диазотиоат **123** взаимодействует с C_{60} ($20^\circ C$, 7 ч, растворитель – хлорбензол) с образованием пиразолинофуллерена **124** с выходом $\sim 28\%$. Повышение температуры реакции до $40^\circ C$ приводит к целевому [3+2]-циклоаддукту **124** с таким же выходом за 2 ч. Увеличение продолжительности реакции при $40^\circ C$ до 4 ч позволяет синтезировать пиразолинофуллерен **124** с выходом $\sim 43\%$.

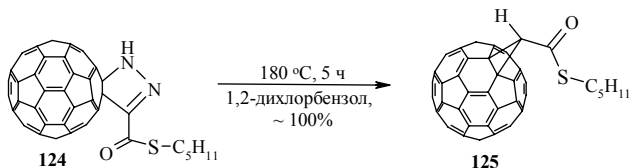


Учитывая, что применение трёхкомпонентного катализатора на основе Pd в реакциях углеродных кластеров с диазосоединениями, в

зависимости от соотношения компонентов в катализаторе, позволяет селективно получать гомо- и метанофуллерены, либо пиразолинофуллерены, мы попытались использовать трехкомпонентный катализатор $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-Et}_3\text{Al}$ и в этом типе реакций. Однако, во всех опытах реакция C_{60} -фуллерена с **123** в условиях 20 мол.% $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-Et}_3\text{Al}$ (1:2:4 или 1:4:4) приводит исключительно к пиразолину **124**.

С помощью полупрепаративной ВЭЖХ нами выделен индивидуальный циклоаддукт **124**, в масс-спектре MALDI TOF которого (режим регистрации отрицательных ионов с использованием элементной серы в качестве матрицы) имеется интенсивный пик молекулярного иона, равный $[M]^- = 892.080$ (вычислено 892.067), что соответствует предложенной структуре. Проведённые одномерные (^1H и ^{13}C) и двумерные (COSY, HSQC, HMBC) эксперименты ЯМР с соединением **124** также подтверждают наличие в молекуле последнего пиразолинового кольца, сопряжённого с карбонильной группой. Так, в спектре ЯМР ^{13}C наблюдаются сигналы, отвечающие пентильному фрагменту (δ_{C} 14.41, 22.81, 28.89, 29.74, 31.57 м.д.) и фуллереновому остову молекулы (27 сигналов в области 140–148 м.д.). Пиразолиновое кольцо представлено тремя сигналами, два из которых имеют sp^3 -гибридизацию и аннелированы с фуллереновым остовом (δ_{C} 88.69 и 98.30 м.д.), а третий (δ_{C} 139.68 м.д.) связан двойной связью с атомом азота пятичленного гетероцикла. В свою очередь, карбонильная связь в циклоаддукте **124** характеризуется сигналом карбонильной группы при 183.80 м.д. Таким образом, два sp^3 гибридизованных углеродных атома фуллеренового остова δ_{C} 88.69 и 98.30 м.д., а также слабopольный сигнал атома водорода в спектре ЯМР ^1H (δ_{H} (NH) 8.09 м.д.) однозначно подтверждают строение соединения **124**.

Кипячение пиазолинофуллерена **124** в 1,2-дихлорбензоле привело к экструзии молекулы N_2 из пиазолинового фрагмента и количественному образованию соответствующего метанофуллерена **125**.

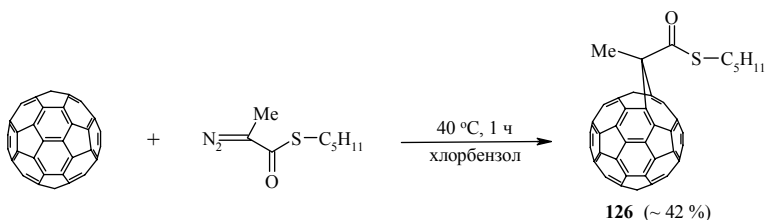


Согласно данным масс-спектрометрии MALDI TOF с лазерной десорбцией ионов в матрице S_8 соединение **125** характеризуется интенсивным пиком молекулярного иона $[M]^+ = 864.079$ (вычислено для $C_{67}H_{12}OS$, 864.061).

В спектрах ЯМР 1H и ^{13}C индивидуального циклоаддукта **125** содержатся все сигналы, характеризующие каркас фуллеренового остова (140-148 м.д.) и тиопентильного фрагмента, связанного с молекулой C_{60} через карбонильную группу δ_C 188.98 м.д., которая, в свою очередь, связана с циклопропановым фрагментом через метиновый атом углерода (δ_C 46.36 м.д.). Одновременно, сигналы sp^3 -гибридизованных атомов углерода фуллеренового остова при δ_C 71.98 м.д. в спектре ЯМР ^{13}C и атома водорода метиновой группы δ_H 5.01 м.д. в спектре ЯМР 1H , коррелирующего с *транс*-расположенными углеродными атомами C_{60} (δ_C 147.87 м.д.) в эксперименте НМВС, однозначно подтверждают образование метанофуллерена **125**.

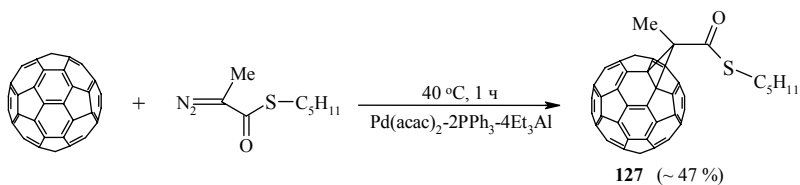
С целью расширения области приложения циклоприсоединения диазотиоатов к углеродным кластерам, а также изучения влияния структуры исходного диазотиоата на ход и направление реакции, осуществлено циклоприсоединение α -замещённых диазотиоатов к C_{60} -фуллерену.

Так, нами установлено, что в отличие от реакции C_{60} -фуллерена с незамещёнными диазотиоатами, взаимодействие C_{60} с тиопентил-2-метил-2-диазотиоатом в хлорбензоле проходит при 40°C за 1 ч с образованием индивидуального 5,6-открытого аддукта фуллерена **126** с расположением метильной группы при мостиковом углеродном атоме над плоскостью пятичленного фрагмента фуллеренового остова.



Образование аддукта **126** открытой структуры доказано на основании анализа спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , а также УФ-спектроскопии.

Последующими экспериментами было установлено, что использование 20 мол.% трёхкомпонентного катализатора на основе фосфинового комплекса Pd ($\text{Pd}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-Et}_3\text{Al}$) с соотношением компонентов 1:2:4 в реакции C_{60} -фуллерена с тиопентил-2-метил-2-диазотиоатом позволяет направить её в сторону образования индивидуального 6,6-закрытого циклоаддукта **127** с выходом ~ 47%.



В дальнейшем мы исследовали влияние размера алкильного заместителя в α -положении диазосоединения на выход и селективность образования циклоаддуктов C_{60} -фуллерена на примере диазотиоатов, синтезированных на основе амилмеркаптана, лейцина и

метионина. Установили, что в разработанных условиях (40°C, 1 ч) C₆₀ взаимодействует с указанными диазосоединениями (мольное соотношение 1:5) в отсутствие катализатора, образуя смесь соответствующих стереоизомерных гомофуллеренов **128a,б** и **129a,б**. Выход и соотношение синтезированных соединений представлен в таблице 12. Нагревание смеси гомофуллеренов **128a,б** и **129a,б** в толуоле (80°C) в течение 4 ч приводит к изомеризации 5,6-открытых циклоаддуктов в 6,6-закрытые **130a,б** соответственно.

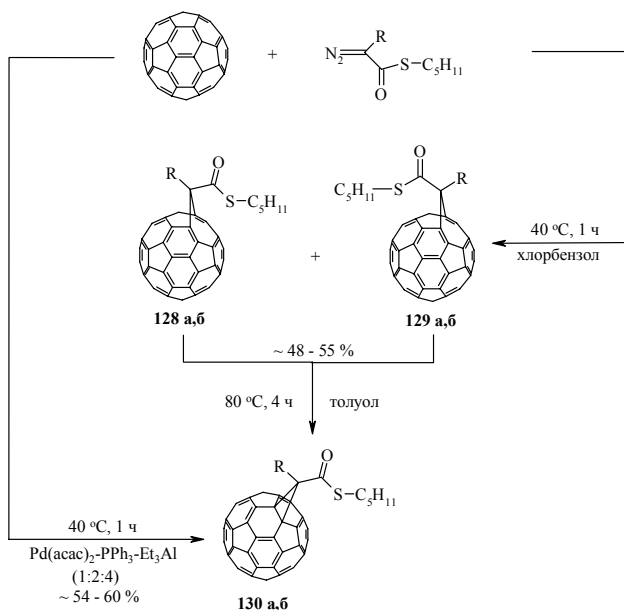


Таблица 12. Общий выход и соотношение стереоизомерных гомофуллеренов **128a,б** и **129a,б**.

	R	Общий выход соединений 128 и 129 , %	Соотношение циклоаддуктов 128 и 129
a		55	2 : 3

6	$-(\text{CH}_2)_2\text{SMe}$	48	2 : 3
----------	------------------------------	----	-------

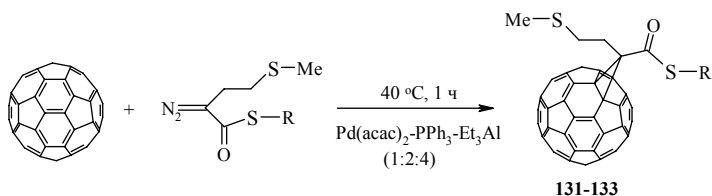
Проведение выше указанной реакции в условиях катализа (40°C , 1 ч, 20 мол.% $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{-}2\text{PPh}_3\text{-}4\text{Et}_3\text{Al}$) приводит к получению исключительно метанофуллеренов **130a,б** с выходом 54-60%.

Идентификация стереоизомеров **128a,б** и **129a,б** осуществлена нами на основании анализа сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C углеродных атомов карбонильных и α -метиленовых групп при мостиковом углеродном атоме. Так, например, экранирование углеродного атома карбонильной группы (δ_{C} 190.02 м.д.) в минорном изомере **128б** относительно аналогичного сигнала мажорного изомера **129б** (δ_{C} 194.87 м.д.) указывает на расположение указанной группы над плоскостью шестичленного фрагмента фуллеренового остова в соединении **128б**. Наряду с карбонильной группой, экранирующему анизотропному влиянию подвержена также α -метиленовая группа (δ_{C} 37.77 м.д.) при мостиковом углеродном атоме в *анти* – изомере **129б** в отличие от аналогичного сигнала *син* – изомера **128б** (δ_{C} 39.47 м.д.). Аналогичная картина наблюдается в спектрах ЯМР ^1H , где сигналы α -метиленовой группы при мостиковом углеродном атоме экранированы (δ_{H} 2.71 м.д.) в *анти* – изомере **129б** и дезэкранированы (δ_{H} 4.11 м.д.) в *син* – изомере **128б**.

В спектре индивидуального соединения **130б**, полученного нагреванием (80°C , 4 ч) смеси циклоаддуктов **128б** и **129б**, либо в условиях катализа, наблюдается 25 сигналов в фуллереновой области 137-148 м.д., причем три из них имеют удвоенную интенсивность. Наличие плоскости симметрии фуллероциклопропана **130б** приводит к двум сигналам для циклопропанового фрагмента (δ_{C} 56.03 и 75.97 м.д.). Масс-спектр MALDI TOF соединения **130б** содержит интенсивный пик молекулярного иона $[M]^+$, равный m/z 938.065

(вычислено 938.079), что свидетельствует об образовании моноциклоаддукта предложенной структуры.

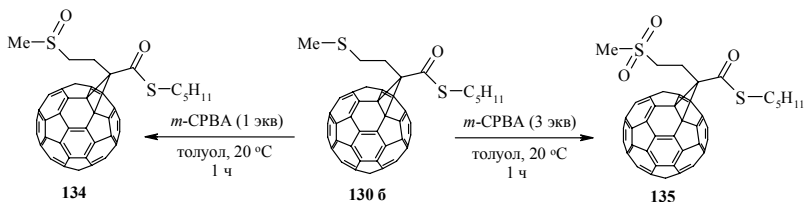
Подобные результаты были получены при использовании *изо*-пропил-, циклогексил- и бензилдiazотиоатов. Во всех опытах с использованием каталитической системы $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{-2PPh}_3\text{-4Et}_3\text{Al}$ образуются соответствующие метанофуллерены **131-133**.



131: R= *i*-Pr (~ 35%); **132:** R= Cy (~ 52%); **133:** R= Bn (~35%)

Структура синтезированных циклоаддуктов **131-133** надёжно установлена с помощью современных физико-химических методов анализа (одно- и двумерная ЯМР спектроскопия, масс-спектрометрия MALDI TOF, а также ИК и УФ спектроскопия).

На примере метанофуллерена **130б** показана возможность селективного окисления сульфидной серы до сульфоксидной и сульфоновой обработкой исходного соединения эквимольным количеством, либо 3-кратным избытком *m*-CPBA.



Таким образом, нами впервые осуществлено циклоприсоединение diaзотиоатов к C_{60} -фуллерену в условиях термической и каталитической реакций. Установлено, что взаимодействие C_{60} с α -замещенными diaзотиоатами в присутствии

трёхкомпонентного катализатора на основе Pd приводит к селективному образованию соответствующих метанофуллеренов, в то время как в отсутствие катализатора образуются исключительно гомофуллерены.

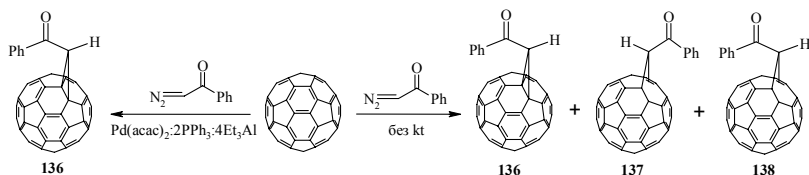
2.2.5. Каталитическое циклоприсоединение диазокетонов к C₆₀-фуллерену

В развитие исследуемых выше реакций циклоприсоединения функциональных диазосоединений к C₆₀ под действием трехкомпонентного катализатора Pd(acac)₂-PPh₃-Et₃Al мы попытались распространить данный метод на диазокетоны. Одновременно, было изучено влияние структуры заместителя в исходном диазокетоне на выход и селективность образования функциональнозамещенных метанофуллеренов.

В качестве модельной реакции выбрали циклоприсоединение к C₆₀-фуллерену 2-оксо-2-фенил диазоэтана. Известно [188], что при осуществлении реакции последнего с C₆₀ при ~20°C в течение недели образуется смесь циклоаддуктов **136-138** с выходом ~30% (соотношение 1:1:3).

Установлено, что при взаимодействии 2-оксо-2-фенил диазоэтана с C₆₀, взятых в соотношении 5:1, в присутствии 20 мол.% трехкомпонентного катализатора Pd(acac)₂-PPh₃-Et₃Al (1:2:4) в условиях (80°C, 1 ч, *o*-дихлорбензол) образуется исключительно 6,6-закрытый циклоаддукт **136** с выходом ~40%. Увеличение продолжительности реакции до 2 ч не приводит к заметному повышению общего выхода (~43%). Реакция 2-оксо-2-фенил диазоэтана с C₆₀ в аналогичных условиях в отсутствие комплексного катализатора приводит к образованию смеси 6,6-закрытого **136** и стереоизомерных 5,6-открытых **137**, **138** циклоаддуктов с общим выходом ~35% в соотношении 1:1:3 соответственно. Циклоаддукты

диприсоединения и фуллеродигидрофуран, как правило, образующиеся в условиях термической реакции C_{60} с диазокетонами, в наших опытах обнаружены не были.



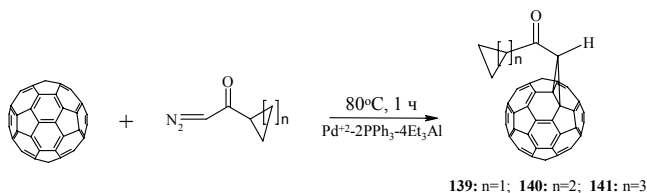
Спектр ЯМР 1H соединения **136** характеризуется наличием синглета (δ_H 5.65 м.д.), принадлежащего атому водорода при мостиковом углеродном атоме, а также набором дуплета (δ_H 8.48 м.д. $J=7.6$ Гц) и двух триплетов (δ_H 7.70 и 7.72 м.д. $J=7.6$ Гц), характерных для атомов водорода фенильной группы, что полностью соответствует ранее опубликованным данным [188] для метанофуллерена **136**.

Одно-(ЯМР 1H и ^{13}C) и двумерные (HNCOY, HSQC, HMBC) эксперименты с образцами **136-138** показали, что в выбранных нами условиях образуется смесь 6,6-закрытого **136** и стереоизомерных 5,6-открытых **137**, **138** моноаддуктов фуллерена.

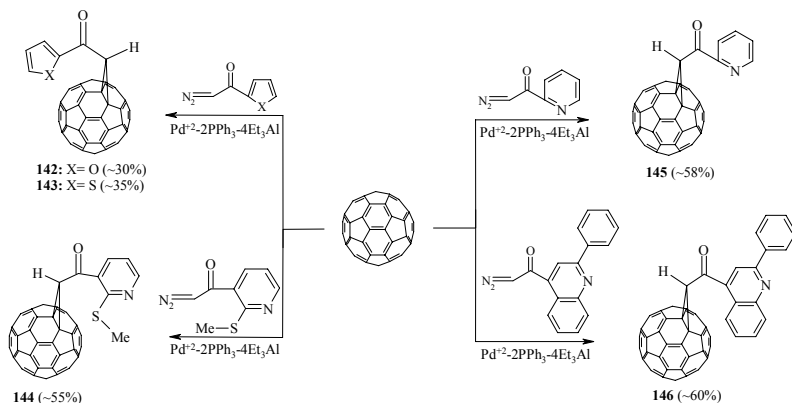
В спектре ЯМР 1H смеси **136-138** преобладающим является 5,6-открытый изомер **138** (соотношение сигналов 1:1:3), на что указывает синглетный сигнал атома водорода при мостиковом углеродном атоме находящегося в более сильном поле (δ_H 4.53 м.д.), чем сигнал, характерный для стереоизомерного ему циклоаддукту **137** (δ_H 8.14 м.д.), а также метанофуллерену **136** (δ_H 5.65 м.д.). Полученные спектры ЯМР 1H и ^{13}C соединений **136-138** согласуются с данными, представленными в литературе.

На следующем этапе мы изучили циклоприсоединение 2-оксо-2-циклопропил-, 2-оксо-2-циклобутил- и 2-оксо-2-циклопентилдiazоэтанов к C_{60} в разработанных ранее условиях (80°C, 1 ч, *o*-дихлорбензол) в присутствии $Pd(acac)_2 \cdot PPh_3 \cdot Et_3Al$ (1:2:4) с

получением соответствующих метанофуллеренов **139-141** с общим выходом ~45%. При этом установили, что увеличение размера карбоцикла при карбонильном углеродном атоме исходного диазосоединения не влияет на направление реакции и выходы циклоаддуктов.



В развитие исследований по изучению циклоприсоединения к C_{60} -фуллерену циклических диазокетонов в присутствии разработанной каталитической системы мы попытались распространить указанную реакцию на диазокетоны, содержащие (O,S,N)-гетероциклы. Установили, что в результате реакции C_{60} с 2-оксо-2-фуран-2'-ил-, 2-оксо-2-тиофен-2'-ил-, 2-оксо-2-пиридин-2'-ил- или 2-оксо-2-(2'-фенилхинолин-4'-ил)-диазоэтанами в условиях (80°C, 1 ч) в присутствии 20 мол.% катализатора $Pd(acac)_2 \cdot PPh_3 \cdot Et_3Al$ (1:2:4) селективно образуются соответствующие 6,6-закрытые циклоаддукты **142-146** с выходами 30-60%. При этом показано, что наиболее высокие выходы (~60%) целевых циклоаддуктов удается получить при использовании N-содержащих гетероциклических диазокетонов.

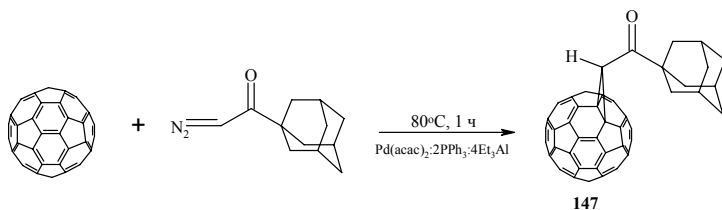


Структура полученных соединений **142-146** надежно идентифицирована с помощью ЯМР-, ИК-, УФ-спектроскопии, а также масс-спектрометрии MALDI TOF.

Так, структура циклоаддукта **142** подтверждается методами одно- и двумерной спектроскопии ЯМР. Трехспиновая протонная система фуранового цикла представлена дублетным сигналом при δ_{H} 7.63 м.д. ($^3J=3.5$ Гц), дублет дублетным δ_{H} 6.81 м.д. ($^3J=3.5$ Гц, $^3J=1.7$ Гц) и триплетным δ_{H} 7.86 м.д. с полушириной на полувысоте ($\Delta w_{1/2}=4.3$ Гц) сигналами, которые имеют кросс-пики в корреляционном эксперименте HSQC с сигналами δ_{C} 118.43, 113.46 и 147.10 м.д. соответственно. Атом водорода при мостиковом углеродном атоме δ_{H} 5.65 м.д. в эксперименте HMBSC имеет кросс-пики с четвертичным углеродным атомом фуранового цикла δ_{C} 148.65 м.д., а также с sp^3 -гибридизованным атомом углерода δ_{C} 72.09 м.д. фуллеренового остова молекулы, что свидетельствует об образовании 6,6-закрытого циклоаддукта. В одномерном спектре ЯМР ^{13}C сигнал карбонильной группы слабой интенсивности наблюдается при δ_{C} 190.30 м.д.

Обнаружено, что в разработанных условиях (80°C, 1 ч, 20 мол.% $\text{Pd}(\text{acac})_2:2\text{PPh}_3:4\text{Et}_3\text{Al}$) весьма селективно происходит циклоприсоединение диазокетонов с пространственно затрудненными

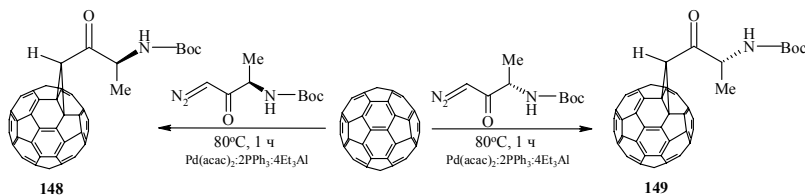
заместителями к C_{60} -фуллерену с получением моноаддукта **147** с выходом ~40%.



В продолжение исследования реакции циклоприсоединения диазокетонов к C_{60} -фуллерену и распространения ее на оптически активные диазосоединения, а также с целью синтеза новых представителей хиральных производных фуллеренов, исследовано взаимодействие оптически активных диазокетонов, синтезированных на основе защищенных *L*- и *D*- α -аминокислот, с C_{60} в присутствии комплексов на основе Pd.

В качестве исходного модельного объекта исследования использовали оптически активные энантиомеры *L*- и *D*-аланина, в которых аминогруппа защищена с помощью *tert*-бутилоксикарбонильной (Boc) группы.

Показано, что при взаимодействии диазокетонов, полученных на основе указанных аминокислот, с C_{60} -фуллереном (мольное соотношение 5:1) в присутствии 20 мол.% трехкомпонентного катализатора $\text{Pd}(\text{acac})_2 \cdot \text{PPh}_3 \cdot \text{Et}_3\text{Al}$, взятых в соотношении (1:2:4) в условиях (80°C , 1 ч, хлорбензол) селективно образуются соответствующие метанофуллерены **148** и **149** с выходом ~77%.

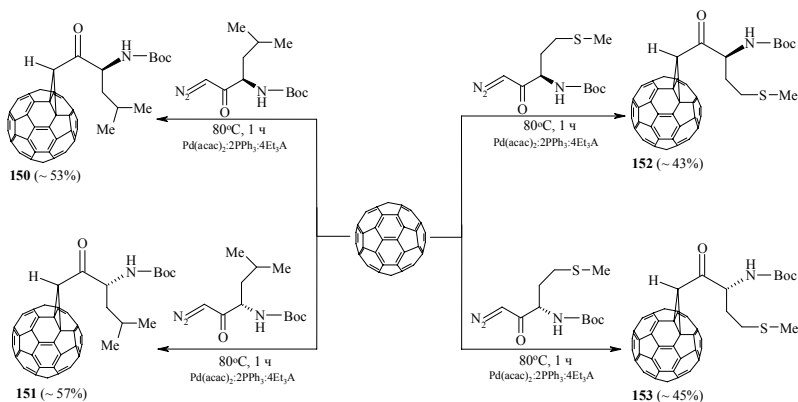


Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **148** и **149** полностью идентичны. Наличие в спектре ЯМР ^1H синглетного сигнала в области δ_{H} 5.19 м.д., коррелирующего в спектре НМБС с карбонильным атомом углерода (δ_{C} 199.84 м.д.), а также трех сигналов в спектре ЯМР ^{13}C δ_{C} 42.64, 71.73 и 71.97 м.д., принадлежащих циклопропановому фрагменту однозначно подтверждают структуру синтезированных циклоаддуктов **148** и **149**. Метиновому и метильному атомам углерода принадлежат сигналы в спектре ЯМР ^{13}C при δ_{C} 56.41 (δ_{H} 4.95 м.д.) и δ_{C} 17.43 м.д. (δ_{H} 1.78 м.д.) соответственно.

Структура соединений **148** и **149** также доказана с помощью масс-спектрометрии MALDI TOF. Спектры содержат интенсивные пики молекулярного иона, равный m/z 905.156 (вычислено 905.105).

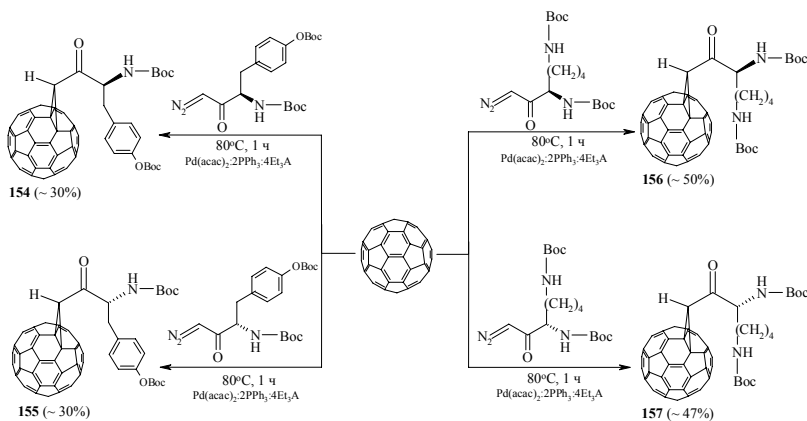
С целью расширения области приложения разработанного метода синтеза оптически активных метанофуллеренов, а также изучения влияния структуры исходного хирального диазосоединения на ход и направление реакции, осуществлено циклоприсоединение оптически активных диазокетонов, синтезированных на основе Вос-защищенных *L*- и *D*-лейцина и метионина, к C_{60} -фуллерену.

Установили, что в разработанных условиях (80°C , 1 ч) C_{60} взаимодействует с диазокетонами указанных аминокислот (мольное соотношение 1:5) под действием 20 мол.% $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{-}2\text{PPh}_3\text{-}4\text{Et}_3\text{Al}$, селективно образуя соответствующие метанофуллерены **150-153** с выходом 43-57%.



В дальнейшем мы исследовали влияние дополнительных функциональных групп в аминокислотном фрагменте диазосоединения на выход и селективность образования целевых оптически активных метанофуллеренов на примере диазокетонов, синтезированных на основе *L*- и *D*-тирозина и лизина.

Показано, что C₆₀ взаимодействует с указанными диазосоединениями (мольное соотношение 1:5) в условиях описанных выше в присутствии комплексного катализатора на основе Pd, образуя индивидуальные метанофуллерены **154-157** с выходом 30-50%. Как видно из схемы, наличие дополнительных функциональных групп в исходном диазокетоне, а также ароматического заместителя приводит к снижению выхода соответствующих циклоаддуктов.



Структура синтезированных метанофуллеренов **154-157** надежно доказана с помощью современных методов анализа (одно- (¹H и ¹³C) и двумерная (HNCOSEY, HSQC, HMBS) ЯМР спектроскопия, ИК-, УФ-спектроскопия, а также масс-спектрометрия MALDI TOF). При этом, как уже было отмечено ранее, спектральные характеристики синтезированных энантиомеров **154** и **155**, а также **156** и **157** полностью совпадают.

С целью доказательства структуры оптически активного аддукта, а также установления энантиомерной чистоты синтезированных циклоаддуктов, на примере соединения **148** мы использовали шифт-реагент, а именно, трис[3-(гептафторбутирил)-L-камфорато]европий (III), в мольных соотношениях [Eu] : [**148**] = 1:10 и 1:2.

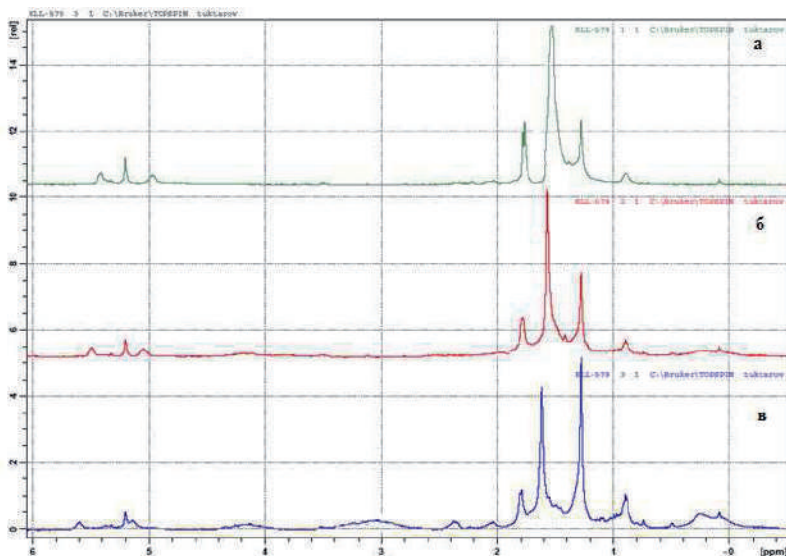


Рис. 21. Спектр ЯМР ^1H соединения **148** без шифт-реagenta (а), с шифт-регентом в соотношении $[\text{Eu}] : [\text{148}] = 1 : 10$ (б) и $1 : 2$ (в).

Как видно из рисунка 21, дублетный сигнал метильной группы испытывает слабое уширение и небольшое смещение в области слабого поля от $\delta_{\text{C}} (\text{CH}_3)$ 1.76 м.д. до 1.79 м.д., тогда как атом водорода мостикового углеродного атома смещается в сильное поле от $\delta_{\text{H}} (\text{CH})$ 5.27 м.д. до 5.20 м.д. Отсутствие дополнительного расщепления перечисленных сигналов при добавлении шифт-реagenta свидетельствует о высокой энантиомерной чистоте (ее $> 98\%$) полученного циклоаддукта **148**.

К сожалению, все попытки измерить оптические углы вращения плоскости поляризации синтезированных метанофуллеренов с защищенными аминогруппами были безуспешными. Поэтому для более надежного доказательства стереохимии оптически активных метанофуллеренов мы обратились к методу кругового дихроизма

(КД), который часто применяется при изучении оптически активных молекул, в том числе и производных фуллеренов.

Спектры КД растворов метанофуллеренов **148-157** получены в хлороформе на автоматическом регистрирующем спектрофотометре СКД-2 (разработка Института молекулярной биологии и спектроскопии РАН).

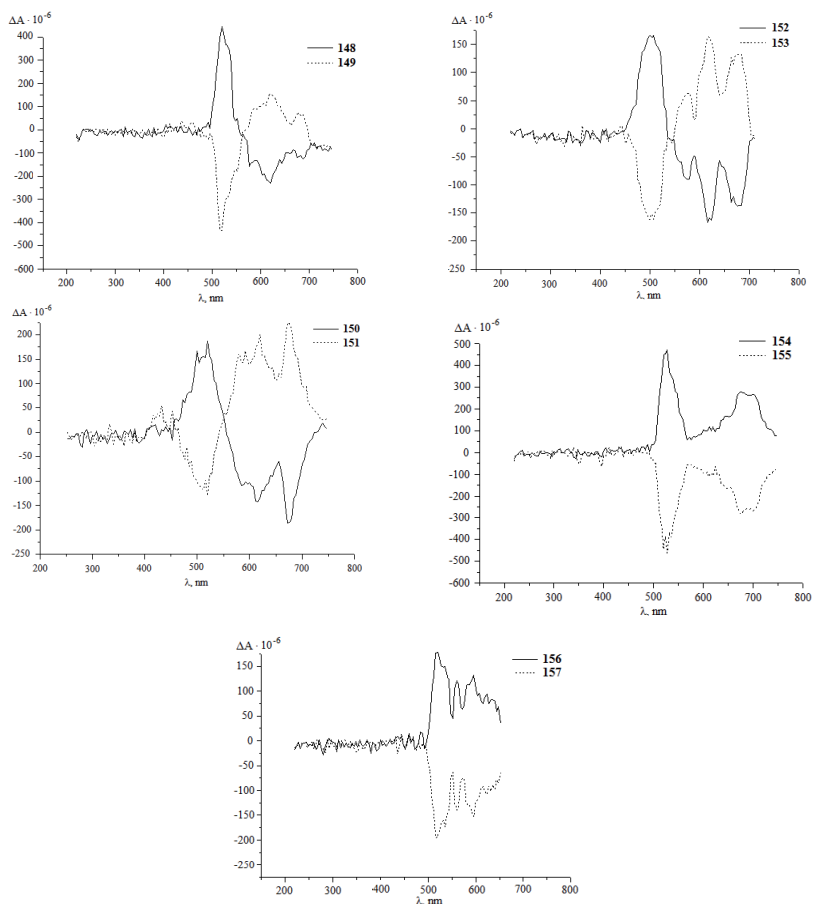
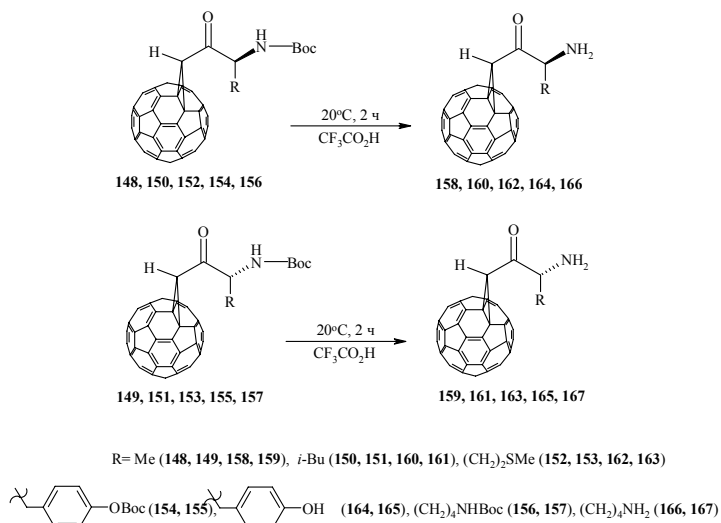


Рис. 22. Спектры КД метанофуллеренов **148-157** в хлороформе $c = 1.0$ g/L.

Индукцированные эффекты Коттона (ЭК) в спектрах КД *L*-энантиомеров **148**, **150**, **152**, **154**, **156** и их *D*-антиподов **149**, **151**, **153**, **155**, **157** соответственно (рис. 22) оказались зеркально идентичными для всех наблюдаемых экстремумов в интервале длин волн 300-800 нм, которые характерны для электронных π - π переходов производных фуллерена. При этом ЭК оказались положительными для метанофуллеренов, синтезированных на основе *L*-аминокислот, и отрицательными для циклоаддуктов, полученных из *D*-антиподов.

Зеркальное отображение ЭК для спектров КД выше представленных энантиомеров, являлось для нас ожидаемым, поскольку реакция между C_{60} -фуллереном и диазосоединениями, синтезированными из указанных аминокислот, проходит без затрагивания асимметрических центров, следовательно, образующиеся энантиомеры должны сохранять стереохимию исходных хиральных соединений.

Снятие защиты с функциональных групп в метанофуллеренах **148-157** с помощью CF_3CO_2H приводит к образованию циклоаддуктов **158-167** в виде твердого порошка, труднорастворимого в традиционных для фуллеренов и его производных растворителях (толуол, хлорбензол, 1,2-дихлорбензол, хлороформ, сероуглерод).



Вследствие низкой растворимости метанофуллеренов **158-167** нам не удалось зарегистрировать их спектры ЯМР ^1H и ^{13}C . Поэтому структура этих циклоаддуктов установлена с помощью ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии MALDI TOF.

Так, например, масс-спектр метанофуллерена **158**, зарегистрированный в режиме положительных ионов с использованием в качестве матрицы S_8 , характеризуется интенсивными пиками фрагментационных ионов m/z 804.040 $[\text{M-H}]^+$ (вычислено для $[\text{M}]^+ 805.053$) и m/z 733.013 $[\text{C}_{60}\text{CH}]^+$.

Известно, что защита аминогруппы в оптически активной аминокислоте с помощью Boc-группы и ее расщепление $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ не приводит к их рацемизации. На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что стереохимия исходных метанофуллеренов **148-157** должна сохраниться в аддуктах **158-167**.

В случае соединений **158-167** нам не удалось зарегистрировать спектры КД их растворов в пиридине, однако снятие бутилоксикарбонильной защиты с аминогруппы, связанной с

хиральным центром, позволило измерить оптические углы вращения плоскости поляризации этих метанофуллеренов. Эксперименты проводились на поляриметре Perkin Elmer модель 341 с натриевой лампой при длине волны λ 589 нм в концентрации с 0.019 в растворе пиридина по 10 измерений (табл. 13).

Таблица 13. Удельные углы вращения $[\alpha]_D^{20}$ метанофуллеренов **158-167**

№ п/п	$[\alpha]_D^{20}$ (с 0.019)									
	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167
1	13	-12	18	-21	19	-21	9	-17	15	-18
2	12	-16	17	-21	20	-21	12	-16	16	-15
3	13	-13	18	-23	20	-20	11	-16	13	-17
4	16	-16	20	-21	17	-21	11	-15	14	-15
5	11	-12	21	-26	18	-19	10	-16	15	-17
6	13	-11	18	-26	19	-17	11	-15	13	-14
7	16	-16	20	-21	18	-19	12	-16	12	-13
8	15	-13	19	-21	20	-17	12	-15	12	-15
9	12	-16	18	-21	19	-20	14	-14	16	-17
10	13	-12	19	-20	20	-17	10	-14	16	-19
Усреднен- ное значение $[\alpha]_D^{20}$	13±2	- 14±2	19±2	- 22±2	19±2	- 19±2	11±2	- 15±2	14±2	- 16±2

Статистическая выборка в данном случае обусловлена низкой концентрацией растворов. Более высокие концентрации растворов соединений **158-167** имеют темную окраску и существенно поглощают при измеряемой длине волны, вследствие чего значение угла вращения более концентрированных растворов измерить не удалось.

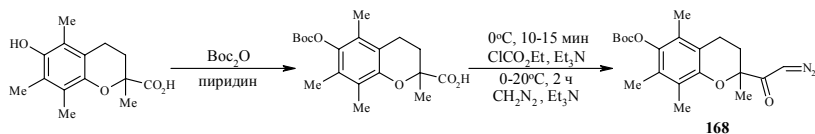
На основании полученных результатов можно сделать вывод, что разработанная реакция циклоприсоединения функциональнoзамещенных diaзосоединений, катализируемая фосфиновыми комплексами Pd, имеет общий характер, и в эту реакцию, наряду с diaзоацетатами, diaзоамидами и diaзотиоатами,

могут быть вовлечены диазокетоны различной природы, в том числе оптически активные.

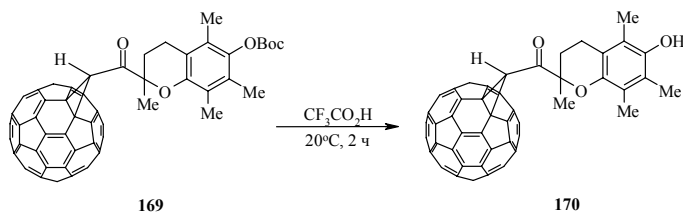
2.2.6. Циклоприсоединение диазокетонов перспективных фармаконов к C_{60} -фуллерену, катализируемое $Pd(acac)_2-2Ph_3P-4Et_3Al$

В развитие исследований, направленных на разработку эффективных методов ковалентного связывания углеродных кластеров с современными фармакозначимыми соединениями, мы изучили каталитическое циклоприсоединение к C_{60} -фуллерену диазокетонов, синтезированных на основе биологически активных карбоновых кислот.

В качестве модельного фармакона выбрали синтетический аналог α -токоферола – кислоту Тролокс. В ходе получения исходного диазокетона **168** на основе Тролокса установили, что наилучшие выходы последнего достигаются при использовании бутилоксикарбонильной (Boc) защиты для гидроксильной группы, а наилучшим методом синтеза диазосоединения **168** является способ, основанный на использовании метода смешанных ангидридов. Схема получения диазокетона на основе кислоты Тролокс приведена ниже.



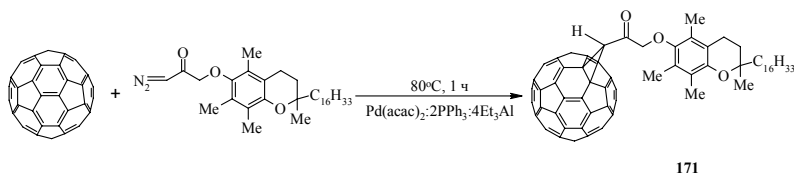
Взаимодействие C_{60} -фуллере́на с диазокетоном **168** в условиях (80°C , 1 ч, 20 мол.% $Pd(acac)_2-2Ph_3P-4Et_3Al$) в хлорбензоле или 1,2-дихлорбензоле приводит к соответствующему метанофуллерену **169** с выходом ~40 %.



Наличие гидроксильной группы и хроманового фрагмента в соединении **170** дает надежду, что последнее проявит высокие антиокислительные свойства.

Учитывая, что результаты исследований последних лет выявили высокую противоопухолевую активность новых синтетических аналогов токоферола, а именно, негидролизуемых или медленно гидролизуемых эфирных аналогов α -токоферола с редокс-пассивным хромановым фрагментом, то представляло интерес изучить возможность синтеза производных фуллерена, содержащих токоферилоксиуксусный фрагмент.

Поэтому на следующем этапе мы осуществили циклоприсоединение к C_{60} -фуллерену диазокетона, синтезированного на основе токоферилоксиуксусной кислоты с получением соответствующего метанофуллерена **171** с выходом $\sim 37\%$.



Синтезированные метанофуллерены **170** и **171** были наработаны и переданы для изучения их антиокислительных свойств и противоопухолевой активности.

Таким образом, нами разработан эффективный метод введения в молекулу C_{60} -фуллерена фармакозначимых карбоновых кислот

циклоприсоединением к C_{60} соответствующих диазокетонов под действием трехкомпонентного катализатора $Pd(acac)_2-2PPh_3-4Et_3Al$.

2.3. Некоторые аспекты практического применения функциональнозамещенных производных фуллеренов

Фуллеренам и его производным приписывают самые фантастические и невероятные свойства, однако до сих пор в мировой практике не имеется ни одного надежного примера широкого практического применения этого класса углеродных кластеров.

Основное внимание исследователей ведущих мировых научных школ, занимающихся изучением свойств углеродных кластеров, приковано к изучению биологической активности фуллеренов и их производных, в основе которой лежат три свойства: электронодефицитность, приводящая к повышенным антиоксидантным свойствам, способность генерировать синглетный кислород, а также липофильность, определяющая мембранотропные свойства.

Разработка и внедрение новых высокоэффективных лекарственных препаратов на сегодняшний день является одним из приоритетных направлений не только современной медицины и фармакологии, но и технологической модернизации экономики России. При этом в последнее время особое внимание уделяется разработке систем адресной доставки действующего вещества к клеткам патологических тканей и органов. Учитывая обнаруженную способность фуллеренов и их производных целенаправленно доставлять биологически активные вещества к биологическим мишеням, весьма актуальным является получение производных фуллеренов, содержащих в своей структуре известные фармакофорные заместители. В связи с выше изложенным, синтезированы различные представители потенциальных

биологически активных производных C_{60} и изучены их биологические свойства.

Наряду с изучением биологических свойств углеродных кластеров весьма перспективными, на наш взгляд, являются исследования, направленные на изучение трибологических свойств фуллеренов.

На возможность использования C_{60} -фуллерена и его производных в качестве присадок к маслам указывают его идеальная сферическая форма, а также материальная основа молекулы (углерод), который в виде графита давно и широко применяется в качестве основы целого класса смазочных материалов. Многочисленные эксперименты, выполненные в последние годы, указывают на повышение смазочных характеристик обычных масел в результате добавления небольших количеств фуллеренов.

Как правило, все эксперименты по изучению трибологических свойств присадок на основе фуллеренов, выполненные в настоящее время, сводятся к использованию фуллеренсодержащей сажи, одним из основных недостатков которой является ее низкая растворимость в известных маслах, что приводит к получению масел с неравномерно распределенными в них взвешенными частицами C_{60} -фуллерена или фуллеренсодержащей сажи.

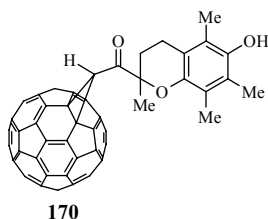
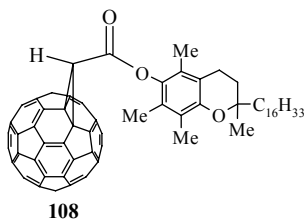
2.3.1. Изучение биологической активности синтезированных циклоаддуктов

Исследование антиоксидантной активности

Антиоксидантная активность C_{60} -фуллерена лежит в основе одного из наиболее перспективных направлений его использования в медицине. Наличие в молекуле C_{60} электрон-дефицитной системы с системой сопряженных двойных связей приводит к тому, что исходный углеродный кластер охотно вступает в реакцию со

свободными радикалами различной природы с образованием фуллеренильных радикалов, которые димеризуются или присоединяют дополнительное количество радикалов. Благодаря тому, что молекула C_{60} теоретически может связать 60 свободных радикалов, C_{60} -фуллерен получил название «радикальной губки». При этом наиболее ярко антиокислительная способность выражена у незамещенных C_{60} -фуллеренов. Однако, низкая растворимость последнего приводит к невозможности его практического применения в медицине. В связи с этим мы предположили, что ковалентное связывание фуллерена с другими известными и широко применяемыми антиоксидантами может привести не только к увеличению растворимости исходного C_{60} , но и увеличению его антиокислительной активности.

Для подтверждения выдвинутой нами идеи мы изучили антиокислительные свойства аддуктов фуллерена **108** и **170**, содержащих известные антиоксиданты, такие как α -токоферол и кислоту Тролокс.



Изучение ингибирующих свойств аддуктов C_{60} **180** и **170** проводили на известной модельной реакции инициированного окисления кумола. Окисление осуществляли в термостатированном стеклянном реакторе при $343 \pm 0,1$ К при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой. Скорость окисления кумола определяли по количеству поглощенного кислорода волюмометрическим методом

($\Delta V = \pm 0.02$ мл). Эффективность ингибирующего действия (fk_{in}) соединений **108** и **170** оценивали по степени снижения начальной скорости окисления кумола в результате добавления их растворов в бензоле. Полученные результаты сравнивали со стандартом, в качестве которого использовали незамещенный C_{60} -фуллерен. Результаты исследования антиоксидантной активности приведены в таблице 14.

Таблица 14. Константы скорости ингибирования производными фуллерена **108** и **170** окисления кумола

ингибитор	C ₆₀	108	170
$fk_{in} \cdot 10^{-3}$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	0.9±0.2	4.9±0.5	2.3±0.3

fk_{in} - эффективная константа скорости ингибирования

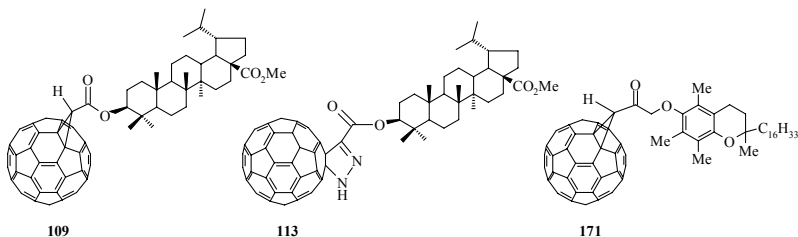
Из таблицы 14 видно, что аддукты фуллерена **108** и **170** более эффективно замедляют скорость окисления кумола, чем исходный C_{60} -фуллерен, однако, следует заметить, что они менее эффективны исходных молекул Тролокса и α -токоферола. Мы полагаем, что меньшая ингибирующая активность производных C_{60} **108** и **170** по сравнению с Тролоксом и α -токоферолом связана с высокой реакционной способностью фуллеренильных радикалов $ROO-C_{60}Tr^{\bullet}$ ($ROO-C_{60}Toc^{\bullet}$), образующихся в результате присоединения к фуллерену кумилпероксильных радикалов ROO^{\bullet} . Фуллеренильные радикалы, атакуя субстрат – кумол, могут способствовать развитию новых цепных процессов, что нивелирует ингибирующий эффект аддуктов.

Таким образом, на примере окисления кумола показано, что ковалентное связывание C_{60} -фуллерена с известными антиоксидантами приводит к увеличению антиокислительной

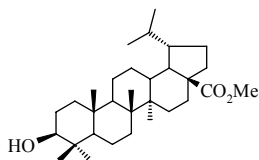
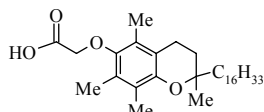
активности исходного C_{60} , но эти производные являются менее эффективными по сравнению с классическими ингибиторами – α -токоферолом и Тролоксом. Однако, стоит отметить, что благодаря липофильности фуллеренов, определяющая мембранотропные свойства, аддукты C_{60} могут выполнять роль транспортного агента, доставляющего терапевтически активный фрагмент α -токоферола или Тролокса к больному органу.

Исследование противоопухолевой и противовоспалительной активности

Известно, что фуллерены и их производные, а также производные бетулиновой кислоты и токоферолы обладают ярко выраженной противоопухолевой активностью, однако, при этом, имеют разные механизмы действия. В связи с этим возникла идея создать такую химическую структуру, которая могла бы объединить в себе все три группы веществ, сохранив свойственный каждой из групп механизм противоопухолевого действия, что, в свою очередь, могло бы привести к усилению противоопухолевого эффекта каждого отдельного компонента или его амплификации. Для реализации этой идеи нами были синтезированы гибридные соединения C_{60} -фуллерена и 20,29-дигидроаналога бетулиновой кислоты **109** и **113**, либо токоферилоксиуксусной кислоты **171** и изучены их противоопухолевые и противовоспалительные свойства.



Противоопухолевая активность изучалась на примере цитотоксического действия на клетки опухоли Р-815 и Эрлиха. Контролем служил показатель жизнеспособности клеток, культивированных без добавления каких-либо дополнительных соединений. В качестве вещества сравнения использовали метиловый эфир 20,29-дигидробетулиновой кислоты **109'** и токоферилоксиуксусную кислоту **171'**.

**109'****171'**

Клеточные линии мастоцитомы Р-815 и карциномы Эрлиха поддерживали *in vivo* на мышах линии BALB/с (карцинома Эрлиха) и DBA/2 (мастоцитома Р-815) методом внутрибрюшинной трансплантации. Для изучения противоопухолевой активности опухолевые клетки помещали в плоскодонные 96-луночные планшеты (по 2.0×10^5 /лунку), культивировали 2 суток (37°C , 5% CO_2) в присутствии исследуемых веществ в различных разведениях. За 4 часа до окончания инкубации в лунки добавляли МТТ (бромид 3-[4,5-диметилтиазол-2-ил]-2,5-дифенилтетразолия). После окончания инкубации надосадок удаляли, осадок растворяли ДМСО и измеряли абсорбцию растворов при длине волны 550 нм с использованием спектрофотометра. Данные представлены в таблицах 15 и 16.

Таблица 15. Цитотоксическое действие (% жизнеспособности клеток) соединений **109**, **113** и **171** на опухоль Р-815 ($\bar{X} \pm \text{SE}$).

Концентрация вещества, мкг/мл	Соединение 109	Соединение 113	Вещество сравнения 109'	Соединение 171	Вещество сравнения 171'
0 (контроль)	100,0 \pm 4,5				
0,1	100,6 \pm 5,1	84,7 \pm 3,7	91,2 \pm 7,5	116,8 \pm 5,9	112,1 \pm 4,2
1	112,9 \pm 5,2	97,7 \pm 1,9	96,4 \pm 4,3	96,5 \pm 7,3	89,9 \pm 2,3

10	92,6 ± 3,8	90,5 ± 1,4	86,4 ± 4,0	98,3 ± 6,1	109,8 ± 2,0
25	96,6 ± 3,5	93,8 ± 2,6	84,4 ± 4,6	94,9 ± 3,5#	3,2 ± 3,0*
50	69,0 ± 2,2*	57,6 ± 3,2*	64,5 ± 6,6*	78,2 ± 3,8##	4,9 ± 3,0*
IC ₅₀	60,35	53,23	57,03	70,84	15,81

Примечания: * – различия показателя с контролем достоверны, $p < 0,05$;

– различия показателя с соответствующей концентрацией вещества сравнения;

IC₅₀ – концентрация, вызывающая полумаксимальную ингибицию жизнеспособности клеток.

Таблица 16. Цитотоксическое действие (% жизнеспособности клеток) соединений **109**, **113** и **171** на опухоль Эрлиха ($X \pm SE$).

Концентрация вещества, мкг/мл	Соединение 109	Соединение 113	Вещество сравнения 109'	Соединение 171	Вещество сравнения 171'
0	100,0 ± 3,4				
0,1	122,0 ± 8,5	100,1 ± 11,6	116,1 ± 5,1	107,0 ± 4,0	112,2 ± 6,7
1	95,6 ± 6,7	103,5 ± 7,1	92,8 ± 4,5	92,9 ± 5,6	89,1 ± 6,1
10	103,6 ± 5,2	97,4 ± 4,4	106,1 ± 7,1	114,4 ± 5,3#	37,4 ± 3,6*
25	108,2 ± 5,3	98,6 ± 5,9	84,2 ± 8,8	106,6 ± 4,7#	-2,8 ± 1,0*
50	122,2 ± 8,6#	114,6 ± 7,3#	68,3 ± 3,6*	117,3 ± 7,6#	9,7 ± 3,2*

Примечания: * – различия показателя с контролем достоверны, $p < 0,05$;

– различия показателя с соответствующей концентрацией вещества сравнения.

Как видно из представленных в таблицах 15 и 16 результатов, противоопухолевая активность соединений **109** и **113** проявлялась в концентрациях 50 мкг·мл⁻¹ по отношению исключительно к линии клеток Р-815. Так, в отношении клеток Р-815 для соединения **109** показатель жизнеспособности клеток снижался по сравнению с контрольным опытом на 32%, а для соединения **113** – на 48%. Полученные данные практически не отличаются от результатов испытания вещества сравнения, однако следует заметить, что концентрация испытуемых растворов имеет размерность мкг/мл. При данной размерности концентрации в растворе с производными фуллерена биологически активного фрагмента содержится в 2 раза меньше по сравнению с раствором вещества сравнения, поскольку молекулярная масса соединений **109** и **113** значительно выше молекулярной массы исходного фармкона. На основании

вышеизложенного можно сделать вывод о том, что связывание C_{60} -фуллерена с бетулиновой кислотой увеличивает ее цитотоксическое действие по отношению к клеткам опухоли Р-815. В случае тестирования противоопухолевой активности соединений **109**, **113** и **171** в отношении клеток карциномы молочной железы на мышах, зараженных опухолью Эрлиха, а также противоопухолевой активности соединения **171** в отношении клеток Р-815 цитотоксической активности обнаружено не было ни в одной из использованных концентраций, хотя контрольные вещества (исходная дигидробетулиновая кислота **109'** и токоферилоксиуксусная кислота **171'**) оказали противоопухолевое действие.

Противовоспалительное действие соединений **109**, **113** и **171** оценивали по их влиянию на жизнеспособность перитонеальных макрофагов мыши и их функциональное состояние, определяемое по действию гибридных молекул на продукцию ими провоспалительного медиатора оксида азота.

Результаты исследования прямого цитотоксического действия аддуктов C_{60} **109**, **113** и **171** представлены в таблице 17.

Таблица 17. Цитотоксическое действие соединений **109**, **113** и **171** на перитонеальные макрофаги мыши (% жизнеспособности клеток, $X \pm SE$).

Концентрация вещества, мкг/мл	Соединение 109	Соединение 113	Вещество сравнения 109'	Соединение 171	Вещество сравнения 171'
0 (контроль)			100,0 \pm 10,8		
0,1	91,8 \pm 9,2	95,1 \pm 7,2	102,4 \pm 13,6	87,5 \pm 5,0	111,9 \pm 13,5
1	99,6 \pm 3,7	111,8 \pm 8,2	101,3 \pm 1,1	90,9 \pm 11,9	104,8 \pm 8,4
10	99,9 \pm 10,5	94,5 \pm 2,4	88,3 \pm 16,0	85,2 \pm 4,5#	44,6 \pm 3,7*
25	107,5 \pm 5,0	101,6 \pm 7,4	115,3 \pm 13,6	96,8 \pm 12,1#	-1,5 \pm 1,6*
50	61,2 \pm 5,6*	58,3 \pm 1,8*	56,7 \pm 3,8*	87,7 \pm 14,4#	-4,6 \pm 1,5*
IC ₅₀	55,07	53,56	52,77	-	6,10

Примечания: * – различия показателя с контролем достоверны, $p < 0,05$;

– различия показателя с соответствующей концентрацией вещества сравнения.

IC₅₀ – концентрация, вызывающая полумаксимальную ингибицию жизнеспособности клеток.

Как видно из таблицы 17, исследуемые соединения **109** и **113**, а также вещество сравнения **109'** только в концентрации 50 мкг/мл приводят почти к двукратному снижению числа живых клеток в культуре. При этом уже отмечалось, что молярная концентрация действующего вещества в производных фуллерена в растворе заметно меньше аналогичной концентрации вещества сравнения. В тоже время вещество сравнения **171'** оказало выраженное цитотоксическое действие на макрофаги в концентрации 10 мкг/мл, а в концентрациях 25 и 50 мкг/мл вызывает полную гибель макрофагов. Соединение **171** не оказало цитотоксического действия в исследованных концентрациях.

Результаты исследования влияния соединений **109**, **113** и **171** на продукцию оксида азота макрофагами представлены в таблице 18.

Таблица 18. Влияние соединений **109**, **113** и **171** на продукцию оксида азота перитонеальными макрофагами мыши (% жизнеспособности клеток, $\bar{X} \pm SE$).

Концентрация вещества, мкг/мл	Соединение 109	Соединение 113	Вещество сравнения 109'	Соединение 171	Вещество сравнения 171'
0 (контроль)	29,0 \pm 0,8				
0,1	30,8 \pm 0,4	27,8 \pm 1,1	30,0 \pm 1,1	30,3 \pm 1,1	30,5 \pm 0,6
1	27,5 \pm 0,9	28,8 \pm 1,5	28,3 \pm 0,6	30,4 \pm 1,0#	24,3 \pm 0,6*
10	28,2 \pm 1,3	29,6 \pm 0,5	27,5 \pm 0,6	30,3 \pm 0,7#	5,3 \pm 0,2*
25	28,9 \pm 0,2#	28,4 \pm 0,3#	26,1 \pm 0,4*	28,0 \pm 1,4#	0*
50	7,8 \pm 0,5*#	7,0 \pm 0,3*#	0	24,2 \pm 0,3*#	0*
IC ₅₀	43,24	42,58	27,01	82,4	2,29

Примечания: * – различия показателя с контролем достоверны, $p < 0,05$;

– различия показателя с соответствующей концентрацией вещества сравнения.

IC₅₀ – концентрация, вызывающая полумаксимальную ингибицию оксида азота.

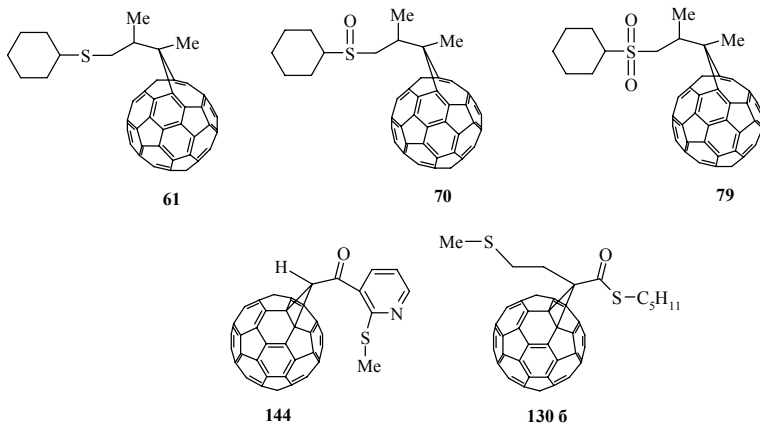
Из таблицы 18 следует, что соединения **109** и **113** выражено, а соединение **171** достоверно подавляют продукцию оксида азота лишь в концентрации 50 мкг/мл, в то время как вещества сравнения **109'** и **171'** при этой концентрации полностью ингибируют выработку оксида азота.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод, что разработанные нами методы ковалентного связывания C_{60} -фуллере́на с фармакозначимыми соединениями представляют исключительный интерес для создания нового поколения лекарственных средств направленного действия.

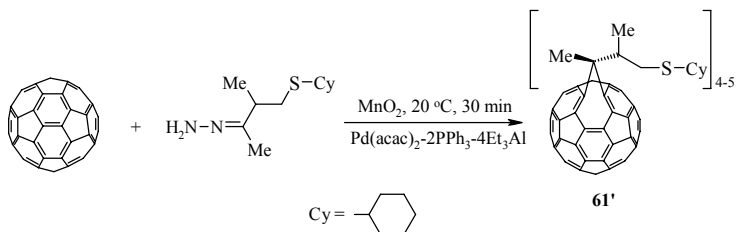
2.3.2. Трибологические свойства серасодержащих циклоаддуктов C_{60} -фуллере́на

Учитывая, что большинство применяемых в настоящее время присадок в промышленности являются серасодержащими соединениями можно было предположить о перспективности применения маслорастворимых серасодержащих фуллеренов в качестве новых функциональных наноматериалов для улучшения смазочных и антифрикционных свойств присадок, а также материалов, значительно улучшающих противозадирные и противоизносные свойства технологических масел.

В связи с этим, изучены противозадирные и противоизносные свойства масел, содержащих синтезированные производные C_{60} , в структуре которых содержатся атомы серы различной природы, а также различные функциональные группы. В качестве модельных серасодержащих аддуктов C_{60} были выбраны следующие соединения:



Первыми же экспериментами было установлено, что соединение **61** практически не растворяется в промышленных маслах, а также в известных серосодержащих присадках, вследствие чего, мы предприняли попытку осуществить полиприсоединение соответствующего диазосоединения к C₆₀, взятых в соотношении 50:1 соответственно, в присутствии 20 мол.% катализатора Pd(acac)₂-2PPh₃-4Et₃Al, надеясь на получение полициклоаддуктов с хорошей растворимостью. В этих условиях происходит образование смеси региоизомерных циклоаддуктов **61'**, которые построены из одной молекулы C₆₀-фуллереа и пяти молекул остатков исходного диазосоединения. Конверсия C₆₀ в этих опытах составляет ~ 100%.



Состав полученной региоизомерной смеси **61'** определяли на основании масс-спектрометрии MALDI TOF (рис. 23), а также ЯМР спектроскопии.

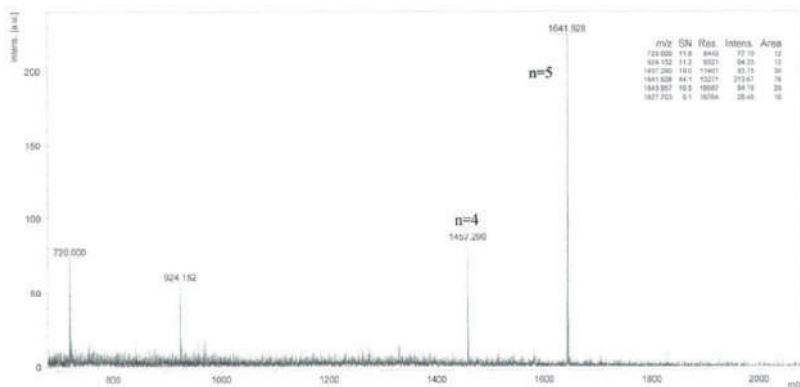


Рис. 23. Масс-спектр региоизмерной смеси **61'**

Наличие в масс-спектре молекулярных ионов меньшей массы обусловлено фрагментированием полученной смеси региоизмерных циклоаддуктов фуллерена во время масс-спектрометрического анализа.

Синтезированные нами региоизмерная смесь циклоаддуктов **61'**, а также моноаддукты **70**, **79** и **144** не растворялись в индустриальном масле И-20А, поэтому мы попытались их растворить в известной присадке ОТП, представляющую собой сульфидированные тетрамеры пропилена. Полученные таким образом композиции присадок легко растворялись в индустриальном масле И-20А в количестве 5 мас.% при интенсивном перемешивании в условиях (4 ч, 60°C), что позволило сравнить эффективность приготовленных присадок с известными образцами.

Исследование полученных присадок на противозадирные свойства проводили на четырехшариковой машине трения ЧМТ-1 (ЧШМ) согласно ГОСТ 9490-75. Рабочим элементом машины является узел трения (рис. 24), который представляет собой пирамиду из четырёх контактирующих друг с другом стальных шариков. Три нижних шарика закрепляют неподвижно в чашке машины с

испытуемым смазочным материалом. Верхний шарик, закреплённый в шпинделе машины, вращается относительно трёх нижних под заданной нагрузкой с частотой вращения (1460 ± 70) оборотов в минуту.

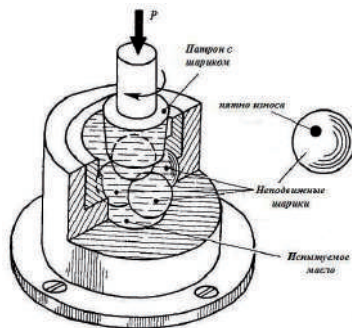


Рис. 24. Узел трения четырехшариковой машины: частота вращения 1460 мин^{-1}

При испытании на ЧШМ использовали шарики по ГОСТу 3722-81 из стали марки ШХ 15 диаметром 12,7 мм, степень точности 20. Оценочными показателями служили нагрузка сваривания (P_c), характеризующая предельную работоспособность смазочного материала в условиях испытания, критическая нагрузка (P_k), а также диаметр износа (d_i), определяющие способность смазочного материала предотвращать возникновение задира трущихся поверхностей и противоизносные свойства. Результаты проведённых испытаний представлены в таблице 19.

Таблица 19. Характеристики масел, содержащих циклоаддукты C_{60} -фуллерена **61'**, **70**, **79**, **144**

№ п/п	Масло	P_k , кгс	P_c , кгс	d_i , мм
1	2	3	4	5
1	Индустриальное масло + 5 мас.% ОТП* + 0.005 мас.% соединения 61'	71	596	0,73

2	Индустриальное масло + 5 мас.% ОТП + 0.005 мас.% соединения 70	75	>1000	0,76
3	Индустриальное масло + 5 мас.% ОТП + 0.005 мас.% соединения 79	71	>1000	0,74
4	Индустриальное масло + 5 мас.% ОТП + 0.005 мас.% соединения 144	71	>1000	0,51
5	Индустриальное масло + 5 мас.% ОТП (Контрольный образец)	79	398	0,93
6	Индустриальное масло + 40 мас.% ОТП (Контрольный образец)	100	596	0,75

*-ОТП – сульфидированные тетрамеры пропилена

Как видно из данных таблицы 19, полученные новые составы присадок по сравнению с исходной (ОТП) обладают лучшими противоизносными и противозадирными свойствами, хорошей совместимостью с индустриальными маслами, что позволяет в 8 раз уменьшить расход, применяемых и выпускаемых в настоящее время промышленностью серасодержащих противозадирных и противоизносных присадок для высоконагруженных машин и механизмов, при сохранении их эффективности, а также расширить ассортимент новых отечественных полифункциональных присадок. При этом стоит отметить, что аддукты C_{60} , содержащие сульфоксидную, сульфоновую, либо сульфидную и карбонильную группы обладают лучшей растворимостью в присадке ОТП в отличие от моноциклоаддуктов, содержащих исключительно сульфидную группу.

При подготовке композиционных масел для изучения трибологических свойств, нами было установлено, что моноаддукт **1306**, в отличие от используемых выше соединений **61'**, **70**, **79**, **144** хорошо растворяются непосредственно в индустриальном масле И-20А, вследствие чего присадка ОТП в данном случае не добавлялась.

В результате исследований было показано, что индустриальное масло И-20А, содержащее 0.005 мас.% аддукта C_{60} с тиаотной

Для достижения поставленной цели нами были использованы методы оптической и атомно-силовой микроскопии (АСМ). На рис. 25

приведены фотографии поверхности стального шарика в месте пятна износа после трибоконтакта в присутствии масла И-20А, масла с добавлением в него 40 мас.% известной присадки ОТП, а также с добавками серасодержащих аддуктов C_{60} -фуллерепа.

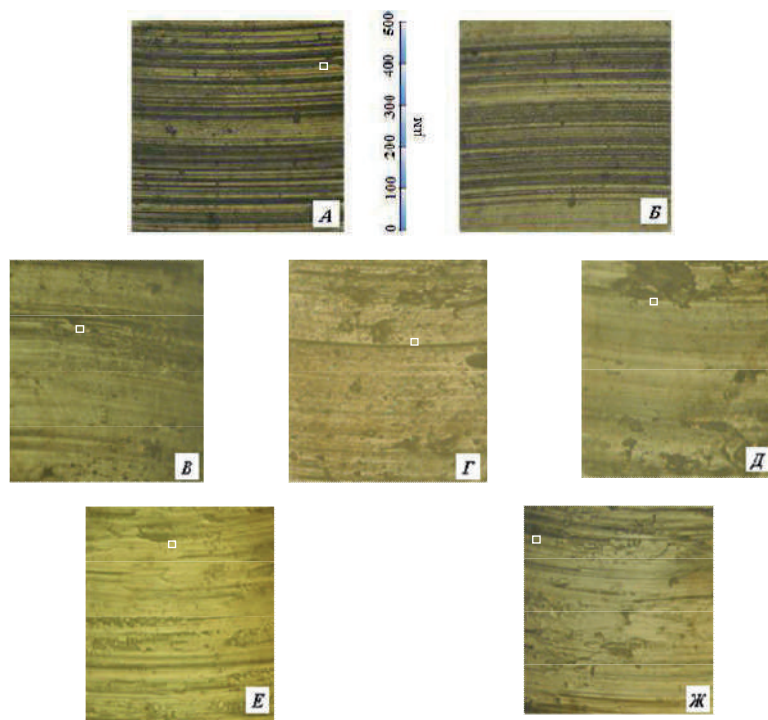


Рис. 25. Фотография поверхности стального шарика в месте пятна износа в результате трибоконтакта в присутствии: *А*- индустриального масла И-20А, *Б*- индустриального масла И-20А + 40 мас.% ОТП, *В*- индустриального масла И-20А + 5 мас.% ОТП + 0.005 мас.% соединения **61'**, *Г*- индустриального масла И-20А + 5 мас.% ОТП + 0.005 мас.% соединения **70**, *Д*- индустриального масла И-20А + 5 мас.% ОТП + 0.005 мас.% соединения **79**, *Е*- индустриального масла И-20А + 0.005 мас.% соединения **1306**, *Ж*- индустриального масла И-20А + 0.005 мас.% соединения **1306'**.

Как видно из рисунка 25, введение в индустриальное масло И-20А серасодержащих производных C_{60} -фуллерепа приводит к

сглаживанию поверхности стального шарика в месте пятна износа, т.е. к уменьшению шероховатости.

На рисунке 26 представлены наиболее шероховатые области пятен износа (отмечены на рисунке 25), полученные методом АСМ, которые более наглядно демонстрируют изменение профиля поверхности пятна износа после трибоконтакта в результате использования фуллереновых добавок.

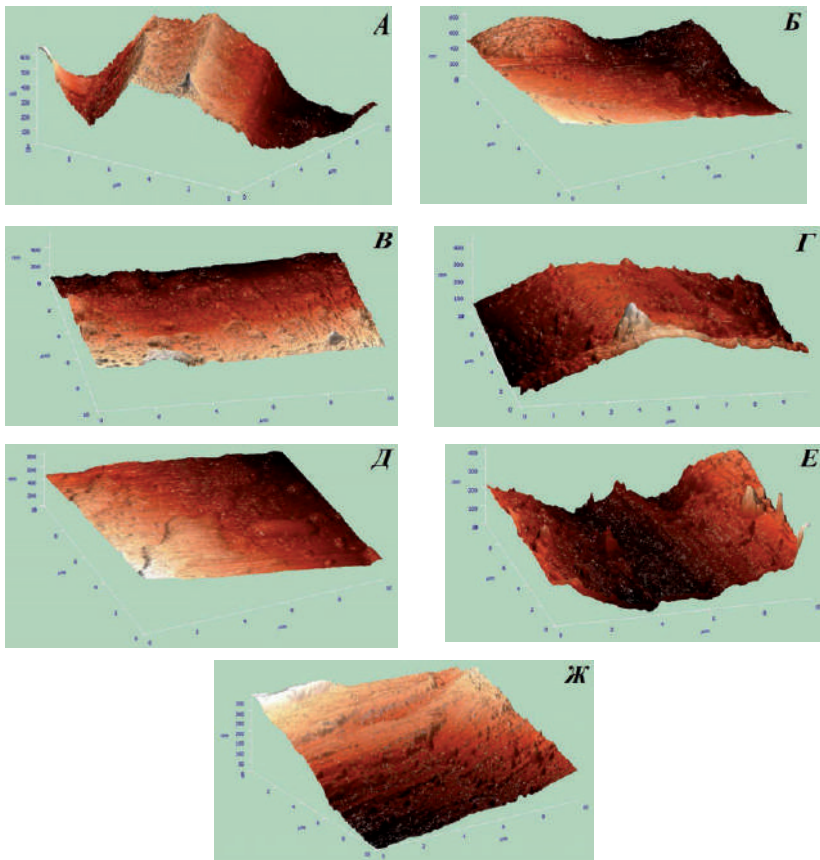


Рис. 26. Профиль поверхности стального шарика в месте пятна износа в результате трибоконтакта в присутствии: *А*- индустриального масла И-20А, *Б*- индустриального масла И-20А + 40 мас.% ОТП, *В*- индустриального масла И-20А + 5 мас.% ОТП + 0.005 мас.% соединения **61'**, *Г*- индустриального масла И-20А +

5 мас.% ОТП + 0.005 мас.% соединения **70**, *Д*- индустриального масла И-20А + 5 мас.% ОТП + 0.005 мас.% соединения **79**, *Е*- индустриального масла И-20А + 0.005 мас.% соединения **1306**, *Ж*- индустриального масла И-20А + 0.005 мас.% соединения **1306**^{*}.

Таким образом, нами впервые разработаны эффективные методы синтеза производных фуллерена, содержащих атомы серы различной природы, циклоприсоединением серасодержащих диазосоединений к C_{60} -фуллерену в присутствии трёхкомпонентной каталитической системы $Pd(acac)_2-PPh_3-Et_3Al$, что открывает достаточно простой и эффективный путь к синтезу гомо- и метанофуллеренов – эффективных присадок к маслам.

ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали коммерчески доступный [60]фуллерен 99.5%-ной чистоты (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород). Анализ продуктов реакции проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на хроматографе фирмы “Altex” (модель 330) (США) с УФ детектором при длине волны 313 нм. Компоненты смеси разделяли на металлической колонке фирмы Cosmosil “Buckyprep Waters” 250×10 мм при комнатной температуре. Подвижная фаза – толуол, скорость потока – 2.0 мл/мин. ИК спектры сняты на спектрофотометре «SPECORD 75 IR» фирмы CARL ZEISS JENA и ИК Фурье спектрометре VERTEX 70V фирмы Bruker в таблетках с KBr или CHCl_3 . УФ спектры регистрировали на спектрофотометре LAMBDA 750 (Perkin Elmer). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны в смеси растворителей CDCl_3 и CS_2 (1:10) на спектрометре “Bruker Avance-400” (400.13 МГц для ^1H и 100.62 МГц для ^{13}C), химические сдвиги даны относительно TMS. Масс-спектры соединений получены на масс-спектрометре MALDI TOF/TOF Autoflex-III Bruker в линейном и отражательном режиме со съёмкой отрицательных и положительных ионов. Образцы для нанесения на металлическую мишень растворяли в толуоле. В качестве матрицы использовали элементную серу. Выходы продуктов реакции определяли с помощью ВЭЖХ-анализа. Присадки испытывали по ГОСТу 9490-75 на четырёхшариковой машине трения (ЧШМ). При испытании на ЧШМ использовали шарики по ГОСТу 3722-81 из стали марки ШХ 15 по ГОСТу 801-78 диаметром 12,7 мм, степень точности 20.

Очистка исходных реагентов и растворителей

В работе использованы мономеры чистотой не менее 90%. Ароматические растворители промывали H_2SO_4 (конц.), для удаления S-содержащих примесей, затем водой и 5% раствором NaOH до нейтральной реакции, сушили над MgSO_4 , кипятили с натриевыми стружками и перегоняли над Bu^i_2AlH или Bu^i_3Al в токе аргона. Эфирные растворители выдерживали над KOH, затем кипятили с натриевой стружкой и перегоняли в токе аргона над LiAlH_4 . Для создания инертной атмосферы использовали аргон марки “чистый” (ГОСТ 10157-73), дополнительно очищенный от следов влаги и кислорода путём пропускания через систему, состоящую из последовательно соединенных колонн, 30%-ный раствор триизобутилалюминия в декалине и прокаленный цеолит марки 4Å либо силикагель. Использовали коммерчески доступные кетоны, альдегиды, аминокислоты (Aldrich, Acros), Et_3Al (95%) (ОАО «Редкинский опытный завод»), PdCl_2 , $\text{Rh}(\text{acac})_2$, $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (фирмы Aldrich, Acros).

Диазоалканы, диазоацетаты, диазоамиды, диазотиоаты и диазокетоны синтезированы по известным методикам [189-195].

Синтез металлокомплексных катализаторов

Все Pd-катализаторы синтезировали из PdCl_2 по описанной ранее методике [189].

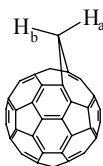
3.1 Циклоприсоединение диазометана к C_{60} -фуллерену, катализируемое комплексами Pd

Методика А. В стеклянном реакторе растворяли 10 мг (0.0139 ммоль) C_{60} -фуллерена в 10 мл толуола, загружали раствор 0.00278 ммоль $\text{Pd}(\text{acac})_2$ в 0.2 мл о-дихлорбензола, по каплям добавляли 0.0139 ммоль эфирного раствора диазометана в течение 1 мин, перемешивали

5 мин и добавляли вторую порцию (0.0139 ммоль) эфирного раствора диазометана. Через 1 ч реакцию массу пропускали через колонку с небольшим количеством силикагеля. Получили незамещенный гомофуллерен **1** с выходом ~60%.

Методика Б. В стеклянном реакторе растворяли 10 мг (0.0139 ммоль) C_{60} -фуллерена в 1.5 мл хлорбензола, загружали раствор 0.00278 ммоль $Pd(acac)_2$ в 0.2 мл хлорбензола, 3 мг (0.0278 ммоль) N-нитрозо-N-метилмочевины, смесь нагревали до 40°C и по каплям добавляли 0.1 мл 40% раствора КОН. Через 5 мин добавили 3 мл воды, отделили органический слой, который перемешивали 1 ч при 40°C, охладили до комнатной температуры, пропустили через колонку с небольшим количеством силикагеля. Получили незамещенный метанофуллерен **2** с выходом ~75%.

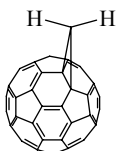
1(9)а-Гомо-(C_{60} - I_h)[5,6]фуллерен (**1**)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 540, 820, 1040, 1180, 1270, 1440. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 332. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 2.90 (д, H_a , $J=9.6$), 6.38 (д, H_b , $J=9.6$). Спектр

ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 39.20, 128.37, 128.49, 131.35, 131.36, 132.33, 132.44, 133.01, 133.77, 134.72, 136.44, 137.71, 138.05, 138.16, 138.64, 140.13, 141.62, 142.26, 142.30, 142.63, 142.88, 142.99, 143.25, 143.30, 143.40, 143.73, 143.77, 143.82, 144.03, 144.89, 144.92, 147.98.

Циклопропа[1,9](C_{60} - I_h)[5,6]фуллерен (**2**)



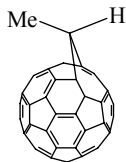
ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 540, 820, 1040, 1180, 1270, 1460. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 332, 430.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 3.96 (с, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 30.52, 71.53, 136.49, 141.04, 141.90, 142.51, 142.83, 142.86, 142.92, 143.40, 144.12, 144.45, 144.82, 144.95, 145.43, 149.64.

3.2 Общая методика каталитического циклоприсоединения моно- и дизамещенных диазометанов к C_{60} -фуллерену

В стеклянный реактор загружали раствор, содержащий 0.00278 ммоль $\text{Pd}(\text{acac})_2$ в 0.4 мл хлорбензола и 0.00556 ммоль PPh_3 в 0.42 мл хлорбензола. В токе сухого аргона при -5°C и перемешивании добавляли 0.01112 ммоль Et_3Al в 0.1 мл толуола, при этом цвет от слабо жёлтого изменялся до слабо коричневого. К полученному катализатору при комнатной температуре добавляли 0.0139 ммоль C_{60} -фуллерена в 2 мл хлорбензола, при этом раствор приобретал тёмно-зелёную окраску. К полученному комплексу фуллерена добавляли 0.02085 ммоль соответствующего гидразона в 0.5 мл хлорбензола и небольшими порциями 0.2 ммоль MnO_2 . Через 1 час реакционную массу обрабатывали водным раствором HCl , добавляли 7 мл толуола и органический слой пропускали через колонку с небольшим количеством силикагеля. Продукты реакции и C_{60} -фуллерен разделяли с помощью препаративной ВЭЖХ, элюент – толуол.

1а-Метил-1аH-1(9)а-гомо($\text{C}_{60}\text{-I}_h$)[5,6]фуллерен (3)

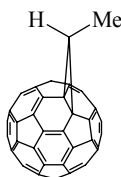


ИК-спектр, v/cm^{-1} : 540, 820, 1040, 1110, 1270, 1460. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 332. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 2.89 (к, 1H, CH, $J = 5$),

2.93 (к, 3H, CH_3 , $J = 5$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 19.19, 43.15, 134.02,

134.46, 138.21, 138.58, 138.98, 140.10, 140.71, 141.64, 142.07, 142.14, 142.74, 142.92, 143.11, 143.19, 143.37, 143.50, 143.71, 143.78, 143.93, 144.89, 144.98. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 748.643; вычислено 748.695.

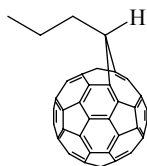
3'-Метил-3'*H*-циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (5)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 540, 820, 1040, 1110, 1270, 1460. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 332, 427. Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 2.30 (д, 3H, CH₃, $J=7.2$), 4.20 (к, H, CH,

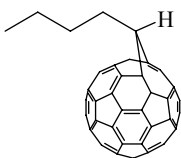
$J=7.2$). Спектр ЯМР ¹³C (δ , м.д.): 20.82, 30.04, 77.64, 136.04, 138.09, 141.05, 141.09, 142.18, 142.49, 142.77, 143.04, 143.15, 143.78, 144.20, 144.31, 144.82, 145.02, 145.17, 145.96, 147.90, 150.37. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 748.680; вычислено 748.695.

1а-Пропил-1а*H*-1(9)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (6)



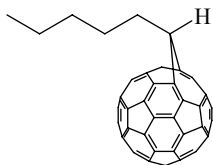
ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 1145, 1213, 1438. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262, 333. Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.26 (т, 3H, CH₃, $^3J=7.6$), 1.95 (м, 2H, CH₂), 2.78 (т, H, CH, $^3J=$

7.6), 3.49(к, 2H, CH₂, $^3J=7.6$). Спектр ЯМР ¹³C (δ , м.д.): 14.68, 22.37, 36.02, 49.06, 134.03, 134.62, 136.71, 138.17, 138.61, 138.89, 140.08, 140.28, 141.63, 142.04, 142.18, 142.60, 142.74, 142.92, 143.20, 143.40, 143.56, 143.71, 143.97, 144.36, 144.92, 145.00, 147.98. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 776.780, вычислено 776.748.

1а-Бутил-1аН-1(9)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (7)

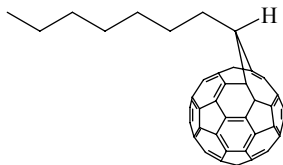
ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 1155, 1213, 1438. УФ спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262, 331. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.12 (т, 3H, CH_3 , $^3J=7.2$), 1.66 (м,

2H, CH_2), 1.89 (м, 2H, CH_2), 2.75 (т, H, CH, $^3J=7.6$), 3.50 (к, 2H, CH_2 , $^3J=7.6$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.60, 23.41, 31.17, 33.76, 49.27, 134.02, 134.60, 138.14, 138.60, 138.89, 140.06, 140.34, 141.62, 141.99, 142.04, 142.17, 142.25, 142.60, 142.73, 142.91, 143.11, 143.17, 143.20, 143.47, 143.55, 143.69, 143.71, 143.75, 143.96, 144.36, 144.91, 144.99, 145.51, 147.97. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 790.808, вычислено 790.775.

1а-Амил-1аН-1(9)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (8)

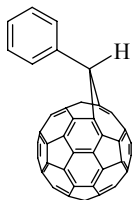
ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 1140, 1213, 1437, 1461. УФ спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262, 333. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.04 (т, 3H, CH_3 , $^3J=7.2$), 1.51 (м, 2H, CH_2), 1.63 (м, 2H, CH_2),

1.91 (м, 2H, CH_2 , $^3J=7.2$), 2.75 (т, H, CH, $^3J=7.6$), 3.50 (к, 2H, CH_2 , $^3J=7.6$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.56, 23.28, 28.74, 32.31, 34.01, 49.30, 134.02, 134.60, 138.14, 138.60, 138.89, 140.06, 140.35, 141.62, 142.04, 142.18, 142.26, 142.60, 142.74, 142.92, 143.11, 143.18, 143.20, 143.47, 143.56, 143.62, 143.69, 143.72, 143.75, 143.96, 144.36, 144.91, 145.00, 147.98. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 804.849, вычислено 804.802.

1а-Гептил-1аH-1(9)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (9)

ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 1145, 1213, 1437. УФ спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262, 333. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.98 (т, 3H, CH_3 , $^3J = 7.6$), 1.40 (м, 4H, 2CH_2), 1.50 (м, 2H, CH_2), 1.64

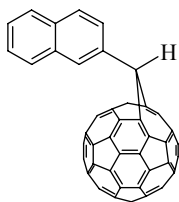
(м, 2H, CH_2), 1.91 (м, 2H, CH_2), 2.76 (т, H, CH , $^3J = 7.6$), 3.51 (к, 2H, CH_2 , $^3J = 7.6$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.57, 23.25, 29.05, 29.77, 30.12, 32.27, 34.03, 49.31, 134.03, 134.62, 138.15, 138.17, 138.61, 138.89, 140.07, 140.38, 141.63, 142.04, 142.18, 142.26, 142.60, 142.74, 142.92, 143.12, 143.18, 143.21, 143.47, 143.55, 143.70, 143.73, 143.76, 143.97, 144.36, 144.92, 145.00, 147.99. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 832.879, вычислено 832.935.

1а-Фенил-1аH-1(9)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (10)

ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 1145, 1213, 1438. УФ спектр, λ_{max} , нм: 260, 329.

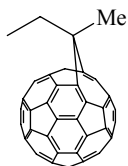
Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.19 с (H, CH), 7.48 т (H, CH , $J = 7.6$), 7.56 т (2H, 2CH , $J = 7.6$), 8.00 д (2H, 2CH ,

$J = 7.6$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 54.03, 128.47, 129.24, 129.43, 130.64, 131.35, 131.61, 132.01, 132.11, 134.25, 135.54, 138.37, 138.50, 138.69, 138.78, 139.62, 140.34, 141.86, 142.11, 142.68, 142.77, 143.01, 143.15, 143.27, 143.31, 143.53, 143.64, 143.77, 143.93, 143.98, 144.34, 144.45, 144.97, 145.02, 147.96. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 810.809; вычислено 810.765.

1а-(Нафт-2'-ил)-1аH-1(9)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (11)

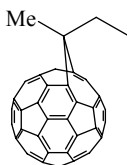
ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 1140, 1213.19, 1437, 1460. УФ спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 263, 333. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.56 (с, H, CH), 7.57 (т, 2H, 2CH, $^3J=6.8$), 7.69 (д, H, CH, $^3J=8.0$), 7.98 (д, 2H, 2CH, $^3J=7.2$),

8.14 (с, H, CH), 8.62 (д, H, CH, $^3J=6.8$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 52.38, 124.30, 125.29, 126.30, 127.11, 128.10, 128.58, 129.24, 129.44, 132.75, 132.92, 133.85, 134.35, 134.66, 135.71, 137.83, 138.15, 138.63, 138.68, 138.70, 140.48, 141.93, 141.99, 142.03, 142.66, 142.83, 143.03, 143.09, 143.30, 143.52, 143.56, 143.78, 143.96, 144.46, 145.02, 145.11, 147.91. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 860.781, вычислено 860.802.

1а-Метил-1а-этил-1(9)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (12а)

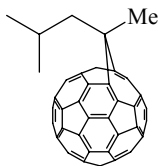
ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 528, 1131, 1178, 1207, 1434, 1462. УФ спектр (CHCl_3), λ_{max} , нм: 262, 333. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.16 (с, 3H, CH_3),

1.54 (т, 3H, CH_3 , $^3J=7.2$), 3.72 (к, 2H, CH_2 , $^3J=7.2$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 10.21, 19.15, 35.45, 49.49, 135.09, 136.70, 137.85, 138.78, 139.72, 140.22, 141.06, 141.50, 141.96, 142.00, 142.21, 142.33, 142.65, 142.78, 142.97, 143.04, 143.15, 143.24, 143.56, 143.69, 143.82, 143.95, 144.11, 144.84, 145.20, 147.54. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 776.748, рассчитано 776.802.

1а-Метил-1а-этил-1(9)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (13а)

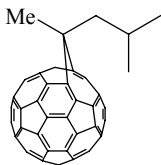
ИК спектр, см⁻¹: 528, 1131, 1178, 1207, 1434, 1462. УФ спектр (CHCl₃), λ_{max}, нм: 262, 333. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.00 (т, 3H, CH₃, ³J= 7.2), 1.50 (к, 2H, CH₂, ³J= 7.2), 3.12

(с, 3H, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 8.81, 26.84, 27.42, 48.93, 134.98, 135.95, 137.16, 137.83, 138.78, 139.63, 141.44, 141.91, 142.02, 142.18, 142.21, 142.59, 142.85, 143.15, 143.69, 143.75, 144.48, 145.22. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 776.748, рассчитано 776.802.

1а-Метил-1а-изо-бутил-1(9)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (12б)

ИК спектр, ν/см⁻¹ 527, 1105, 1178, 1260, 1430, 1462. УФ спектр (CHCl₃), λ_{max}, нм: 262, 330. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.19 (с, 3H, CH₃),

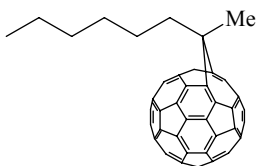
1.27 (д, 6H, 2CH₃, ³J= 7.2), 2.34-2.46 (м, 1H, CH), 3.70 (д, 2H, CH₂, ³J= 7.6). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 19.46, 24.23, 26.75, 47.78, 50.78, 135.16, 137.05, 137.83, 138.82, 139.87, 140.28, 140.95, 141.27, 141.47, 141.97, 142.18, 142.34, 142.77, 142.98, 143.08, 143.17, 143.24, 143.60, 143.76, 143.84, 143.99, 144.17, 144.89, 145.25, 147.58. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 804.837, рассчитано 804.801.

1а-Метил-1а-изо-бутил-1(9)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (13б)

ИК спектр, см⁻¹: 527, 1105, 1178, 1260, 1430, 1462. УФ спектр (CHCl₃), λ_{max}, нм: 262, 330. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.99 (д, 6H, 2CH₃, ³J= 7.2), 1.39 (д, 2H, CH₂, ³J= 7.2),

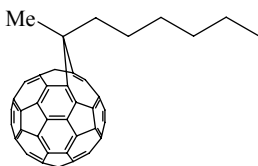
1.95-2.07 (м, 1H, CH), 3.17 (с, 3H, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 24.23, 25.43, 26.78, 42.46, 48.15, 134.96, 135.87, 136.83, 137.83, 138.61, 139.87, 141.27, 141.47, 141.80, 141.86, 141.97, 142.18, 142.29, 142.34, 142.63, 142.77, 143.17, 143.60, 143.76, 144.46, 145.25. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено: 804.837, рассчитано 804.801.

1а-Метил-1а-гексил-1(9)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (12в)

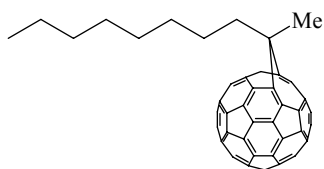


ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 1027, 1102, 1186, 1261, 1428, 1461. УФ спектр (CHCl₃), λ_{max} , нм: 260, 326. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.99 (т, 3H, CH₃, ³J=7.2), 1.17 (с, 3H, CH₃), 1.43-1.53 (м, 4H, 2CH₂), 1.65 (м, 2H, CH₂), 1.95 (м, 2H, CH₂), 3.66 (т, 2H, CH₂, ³J=7.2). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 14.46, 19.82, 23.13, 25.93, 30.43, 32.22, 42.72, 48.99, 135.11, 137.85, 138.79, 139.73, 140.23, 141.03, 141.51, 141.99, 142.21, 142.30, 142.84, 142.92, 143.15, 143.26, 143.84, 143.96, 144.12, 144.86, 145.22, 147.56. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено: 832.914, рассчитано 832.855.

1а-Метил-1а-гексил-1(9)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (13в)

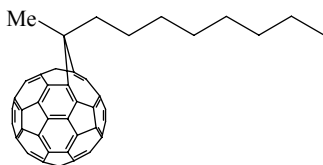


ИК спектр, см^{-1} : 526, 1027, 1102, 1186, 1261, 1428, 1461. УФ спектр (CHCl₃), λ_{max} , нм: 260, 326. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.94 (т, 3H, CH₃, ³J=7.6), 1.27-1.38 (м, 8H, 4CH₂), 1.42 (т, 2H, CH₂, ³J=7.6), 3.13 (с, 3H, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.46, 23.05, 24.31, 27.56, 30.12, 31.98, 34.74, 48.56, 135.00, 135.96, 137.13, 137.85, 138.79, 139.73, 141.44, 141.99, 142.21, 142.30, 142.59, 142.80, 142.90, 143.06, 143.16, 143.65, 143.75, 143.80, 144.48, 144.61, 145.22. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено: 832.914, рассчитано 832.855.

1а-Метил-1а-октил-1(9)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (12г)

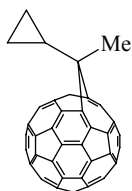
ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$ 526, 1027, 1102, 1186, 1261, 1428, 1461. УФ спектр (CHCl_3), λ_{max} , нм: 260, 327. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.95 (т, 3H, CH_3 , $^3J=$

6.8), 1.17 (с, 3H, CH_3), 1.30-1.50 (м, 10H, 5CH_2), 1.95 (м, 2H, CH_2), 3.66 (т, 2H, CH_2 , $^3J= 8.0$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 14.52, 19.84, 23.18, 25.98, 29.74, 30.06, 30.81, 32.29, 42.73, 48.92, 135.10, 135.97, 136.75, 137.85, 138.79, 139.72, 140.23, 141.04, 141.50, 141.99, 142.21, 142.34, 142.76, 142.80, 142.99, 143.05, 143.15, 143.25, 143.56, 143.70, 143.75, 143.83, 143.96, 144.12, 144.86, 145.21, 147.55. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено: 860.975, рассчитано 860.908.

1а-Метил-1а-октил-1(9)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (13г)

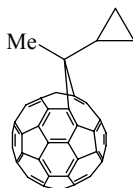
ИК спектр, см^{-1} : 526, 1027, 1102, 1186, 1261, 1428, 1461. УФ спектр (CHCl_3), λ_{max} , нм: 260, 327. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.22 (т, 3H, CH_3 , $^3J=$

6.8), 1.3-1.5 (м, 10H, 5CH_2), 1.90 (м, 2H, CH_2), 1.42 (т, 2H, CH_2 , $^3J= 8.0$), 3.14 (с, 3H, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 15.62, 24.36, 25.70, 27.55, 29.67, 29.82, 30.49, 32.26, 34.70, 48.63, 135.00, 136.02, 137.11, 137.85, 138.76, 139.70, 141.45, 141.99, 142.21, 142.34, 142.76, 142.80, 142.99, 143.05, 143.14, 143.70, 143.75, 143.83, 144.47, 145.21. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено: 860.975, рассчитано 860.908.

1а-Метил-1а-циклопропил-1(9)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (12д)

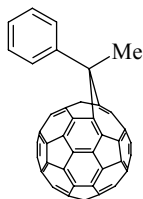
ИК спектр, см⁻¹: 530, 1028, 1130, 1180, 1260, 1430, 1461. УФ спектр (CHCl₃), λ_{max}, нм: 260, 328. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.63 (м, 4H, 2CH₂), 0.89 (с, 3H, CH₃), 1.15 (м, 1H, CH).

Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 5.08, 22.58, 24.43, 49.41, 135.12, 136.71, 137.93, 138.78, 139.72, 140.24, 141.06, 141.52, 141.97, 142.03, 142.19, 142.33, 142.65, 142.77, 142.97, 143.03, 143.17, 143.21, 143.56, 143.70, 143.82, 143.96, 144.10, 144.88, 145.21, 147.54. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено: 788.699, рассчитано 788.759.

1а-Метил-1а-циклопропил-1(9)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (13д)

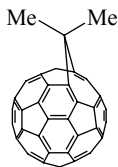
ИК спектр, см⁻¹: 530, 1028, 1130, 1180, 1260, 1430, 1461. УФ спектр (CHCl₃), λ_{max}, нм: 260, 328. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.54 (м, 4H, 2CH₂), 1.01 (м, 1H, CH), 2.79 (с, 3H, CH₃).

Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 3.98, 15.99, 16.33, 48.31, 135.01, 135.93, 137.13, 137.88, 138.81, 139.75, 141.40, 141.99, 142.21, 142.34, 142.60, 142.82, 142.90, 143.09, 143.14, 143.67, 143.75, 143.80, 144.48, 144.61, 145.21. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 788.662, рассчитано 788.759.

1а-Метил-1а-фенил-1(9)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (12е)

ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 1105, 1178, 1260, 1430, 1462. УФ спектр (CHCl₃), λ_{max} , нм: 260, 330. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 1.39 (с, 3H, CH₃), 7.44 (m, 1H), 7.58 (m, 2H), 8.00 (2H,

$J = 7.4$). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 25.64, 56.92, 125.41, 127.52, 128.20, 128.67, 129.02, 129.41, 135.13, 136.80, 136.98, 138.01, 138.25, 138.75, 139.66, 141.39, 141.98, 142.26, 143.09, 143.64, 143.77, 144.00, 145.12, 146.32, 146.67, 146.88, 147.50, 147.91, 148.41, 148.91, 149.69.

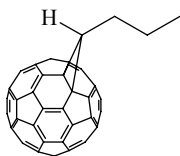
1а,1а-Диметил-1(9)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (12ж)

ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 1027, 1102, 1186, 1261, 1428, 1461. УФ спектр (CHCl₃), λ_{max} , нм: 260, 327. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 1.20 (с, 3H, CH₃),

3.11 (с, 3H, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 22.49, 30.36, 44.51, 134.02, 134.60, 138.14, 138.60, 138.89, 140.06, 140.34, 141.62, 141.99, 142.04, 142.17, 142.25, 142.60, 142.73, 142.91, 143.11, 143.17, 143.20, 143.47, 143.55, 143.69, 143.71, 143.75, 143.96, 144.36, 144.91, 144.99, 145.51, 147.97. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 762.670, вычислено 762.722.

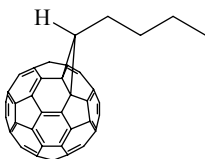
Термическая изомеризация открытых 5,6-аддуктов фуллерена в 6,6-закрытые [2+1]-циклоаддукты

В стеклянном реакторе растворяли 10 мг гомофуллерена в 10 мл *o*-дихлобензола, раствор кипятили в течение 15 часов, при температуре 180 °С. После отгонки растворителя остаток сушили на вакуумном насосе и анализировали спектральными методами.

3'-Пропил-3'H-циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (17)

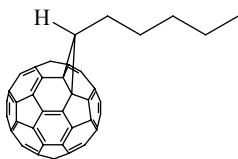
ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 1035, 1185, 1427, 1461. УФ спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 325, 429. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.36 (т, 3H, CH_3 , $^3J=7.2$), 2.07 (м, 2H, CH_2 , $^3J=7.2$), 2.59

(к, 2H, CH_2 , $^3J=7.2$), 4.14 (т, H, CH, $^3J=7.2$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 14.45, 22.76, 28.75, 39.44, 77.63, 134.03, 134.62, 136.71, 138.17, 138.61, 138.89, 140.08, 140.28, 141.63, 142.04, 142.18, 142.60, 142.74, 142.92, 143.20, 143.40, 143.56, 143.71, 143.97, 144.36, 144.92, 145.00, 147.98. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 776.775; вычислено 776.748.

3'-Бутил-3'H-циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (18)

ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 528, 1178, 1207, 1434, 1462. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 327, 429. ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.19 (т, 3H, CH_3 , $^3J=7.2$), 1.62 (м, 2H, CH_2), 2.06 (м, 2H,

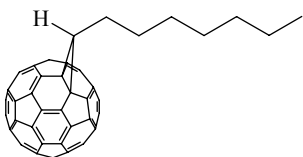
CH_2), 2.62 (к, 2H, CH_2 , $^3J=7.2$), 4.13 (т, H, CH, $^3J=7.2$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 14.50, 23.19, 31.50, 34.15, 39.37, 77.58, 136.12, 138.12, 141.04, 141.09, 142.18, 142.49, 142.76, 143.08, 143.18, 143.70, 144.20, 144.33, 144.83, 145.01, 145.17, 145.96, 147.95, 150.30. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 790.780, вычислено 790.775.

3'-Амил-3'H-циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (19)

ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 1105, 1178, 1260, 1430, 1462. УФ спектр (CHCl_3), λ_{max} , нм: 261, 323, 427. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.08 (т,

3H, CH₃, $^3J=7.2$), 1.4-1.6 (м, 4H, 2CH₂), 2.06 (м, 2H, CH₂), 2.61 (к, 2H, CH₂, $^3J=7.2$), 4.13 (т, H, CH, $^3J=7.2$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 14.60, 23.29, 24.03, 30.10, 32.37, 39.73, 77.62, 136.04, 138.09, 141.05, 141.09, 142.18, 142.49, 142.77, 143.04, 143.15, 143.78, 144.20, 144.31, 144.82, 145.02, 145.17, 145.96, 147.90, 150.37. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 804.796, рассчитано 804.802

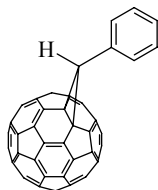
3'-Гептил-3'*H*-циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (20)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 1140, 1260, 1437, 1461. УФ спектр (CHCl₃), λ_{max} , нм: 260, 325, 429. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.99 (т, 3H, CH₃, $^3J=7.2$), 1.35-1.45 (м, 4H,

2CH₂), 1.56 (м, 2H, CH₂), 1.73 (м, 2H, CH₂), 2.06 (м, 2H, CH₂), 2.61 (к, 2H, CH₂, $^3J=7.2$), 4.13 (т, H, CH, $^3J=7.2$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 14.49, 23.13, 26.77, 29.30, 29.74, 29.81, 32.24, 39.69, 77.46, 136.02, 138.09, 141.04, 141.09, 142.18, 142.46, 142.78, 143.04, 143.16, 143.73, 144.20, 144.30, 144.79, 145.04, 145.17, 145.96, 147.91, 150.37. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено: 832.863, рассчитано 832.853.

3'-Фенил-3'*H*-циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (21)

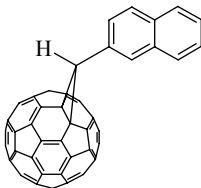


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 1030, 1180, 1427, 1461. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 327, 430. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 5.43 (с, 1H, CH), 7.46 т (H, CH, $J=7.6$), 7.56 т (2H,

2CH, $J=7.6$), 7.98 д (2H, 2CH, $J=7.6$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 43.81, 75.44, 128.58, 128.96, 131.31, 133.05, 136.58, 138.60, 141.00, 141.24, 142.19, 142.24, 142.35, 142.79, 143.03, 143.08, 143.20, 143.79, 143.83,

144.33, 144.50, 144.65, 144.77, 144.84, 145.17, 145.21, 145.27, 145.56, 145.64, 147.51, 149.68. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 810.780; вычислено 810.765.

3'-Нафтил-3'*H*-циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (22)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 525, 1020, 1180,

1240, 1420, 1460. УФ-спектр

(CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 327, 429.

Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д., J/Гц): 5.40

(с, 1H, CH), 7.60 (т, 2H, 2CH, ³J=

6.8), 7.71 (д, H, CH, ³J = 8.0), 7.86 (д, 2H, 2CH, ³J= 7.2), 8.15 (с, H,

CH), 8.67 (д, H, CH, ³J= 6.8). Спектр ЯМР ¹³C (δ , м.д.): 43.78, 75.51,

124.45, 125.31, 126.30, 127.75, 127.95, 128.64, 129.24, 129.43, 131.29,

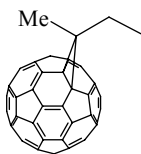
133.07, 136.58, 138.97, 140.00, 141.20, 142.15, 142.24, 142.35, 142.83,

143.03, 143.12, 143.21, 143.73, 143.80, 144.36, 144.46, 144.51, 144.65,

144.79, 144.81, 145.17, 145.22, 145.27, 145.59, 145.64, 147.47, 149.62.

Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 860.793, вычислено 860.802.

3'-Метил-3'-этил-3'*H*-циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (23)



ИК спектр, см^{-1} : 527, 1102, 1186,

1260, 1384, 1428, 1463. УФ

спектр (CHCl₃), λ_{max} , нм: 260,

327, 429. Спектр ЯМР ¹H (δ ,

м.д.): 1.60 (т, 3H, CH₃, ³J= 7.2),

2.32 (с, 3H, CH₃), 2.72 (к, 2H, CH₂, ³J= 7.2). Спектр ЯМР ¹³C (δ , м.д.):

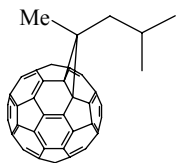
11.68, 16.25, 25.90, 41.97, 82.56, 137.55, 137.63, 140.96, 140.99,

142.22, 142.24, 142.28, 142.30, 143.06, 143.18, 143.75, 144.20, 144.35,

144.80, 145.11, 145.24, 145.69, 145.75, 148.52, 148.68. Масс-спектр

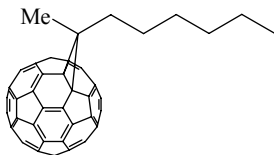
(MALDI-TOF), найдено 776.742, рассчитано 776.780.

3'-Метил-3'-*изо*-бутил-3'*H*-циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (24)

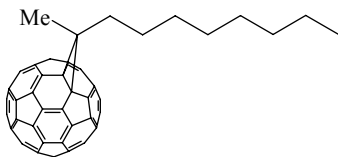


ИК спектр, см^{-1} : 526, 1101, 1186, 1261, 1384, 1427, 1463. УФ спектр (CHCl_3), λ_{max} , нм: 259, 327, 432. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.35 (д, 6H, 2CH_3 , $^3J=7.2$), 2.33 (с, 3H, CH_3), 2.45-2.55 (м, 1H, CH), 2.63 (д, 2H, CH_2 , $^3J=7.2$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 16.45, 22.84, 26.71, 39.25, 39.90, 81.59, 137.56, 137.67, 140.97, 142.20, 142.25, 143.04, 143.14, 143.78, 144.15, 144.26, 144.42, 144.78, 145.12, 145.25, 145.54, 145.83, 148.81, 149.24. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 804.825, рассчитано 804.801

3'-Метил-3'-гексил-3'*H*-циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (25)



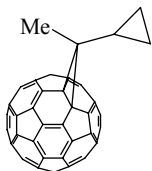
ИК спектр, см^{-1} : 526, 1101, 1187, 1260, 1385, 1426, 1464. УФ спектр (CHCl_3), λ_{max} , нм: 260, 327, 427. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.01 (т, 3H, CH_3 , $^3J=7.2$), 1.40-1.50 (м, 4H, 2CH_2), 1.65 (м, 2H, CH_2), 2.05 (м, 2H, CH_2), 2.32 (с, 3H, CH_3), 2.66 (т, 2H, CH_2 , $^3J=7.2$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.44, 16.82, 23.11, 27.35, 29.68, 32.22, 32.57, 41.06, 82.49, 137.56, 140.95, 142.21, 142.28, 143.04, 143.13, 143.73, 144.16, 144.34, 144.77, 144.86, 145.08, 145.21, 145.67, 148.71. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 832.886, рассчитано 832.855.

3'-Метил-3'-октил-3'-H-циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (26)

ИК спектр, см⁻¹: 526, 1033, 1186, 1261, 1384, 1427, 1463.

УФ спектр (CHCl₃), λ_{max}, нм: 261, 327, 432. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 0.96 (т, 3H, CH₃,

³J = 7.2), 1.35-1.45 (м, 6H, 3CH₂), 1.52 (м, 2H, CH₂), 1.65 (м, 2H, CH₂), 2.05 (м, 2H, CH₂), 2.32 (с, 3H, CH₃), 2.65 (т, 2H, CH₂, ³J = 7.2). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.56, 16.85, 23.24, 27.44, 29.77, 30.11, 30.31, 32.31, 32.62, 41.04, 82.45, 137.57, 140.97, 142.22, 142.28, 143.06, 143.15, 143.74, 144.19, 144.35, 144.78, 144.95, 145.10, 145.23, 145.67, 145.74, 148.67. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 860.973, рассчитано 860.908.

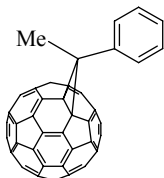
3'-Метил-3'-циклопропил-3'-H-циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (27).

ИК-спектр, ν/см⁻¹: 520, 1120, 1180, 1260, 1385, 1464. УФ-спектр

(CHCl₃), λ_{max}/нм: 262, 327, 429.

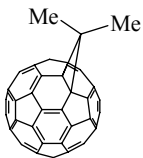
Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.54 (м, 4H, 2CH₂), 1.01 (м, 1H, CH), 2.79

(с, 3H, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 4.29, 13.05, 13.69, 30.15, 41.88, 80.79, 137.53, 137.82, 141.03, 141.84, 142.21, 143.06, 143.15, 143.22, 143.77, 143.82, 144.22, 144.77, 145.24, 145.76, 148.28, 148.57. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено: 788.782, рассчитано 788.759.

3'-Метил-3'-фенил-3'-H-циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (28)

ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 529, 1032, 1180, 1427, 1460. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262, 327, 427. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.51 (с, 3H, CH₃), 7.40 (м, 1H, CH), 7.63 (м, 2H,

2CH), 7.98 (d, 2H, 2CH, $J = 7.4$). Спектр ЯМР ¹³C (δ , м.д.): 22.76, 27.88, 82.03, 135.29, 135.64, 137.77, 138.21, 138.79, 139.48, 140.25, 140.91, 142.31, 142.49, 143.03, 143.70, 143.90, 144.07, 144.46, 144.52, 144.76, 144.90, 145.15, 145.20, 145.26, 145.30, 146.17, 148.35, 149.50. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено: 788.763, рассчитано 788.759.

3',3'-Диметил-3'-H-циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (29)

ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 520, 1030, 1182, 1420, 1467. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 330, 429. Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д.): 2.30 (с, 6H, 2CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (δ , м.д.): 22.82,

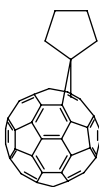
30.02, 81.25, 135.70, 137.60, 138.88, 139.56, 140.20, 142.25, 142.49, 143.09, 143.79, 143.93, 144.06, 144.52, 144.76, 144.93, 145.18, 145.26, 146.11, 148.17, 149.14. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 762.770, вычислено 762.722.

3.3 Взаимодействие C₆₀-фуллерена с циклическими диазосоединениями

В стеклянный реактор загружали раствор, содержащий 0.0139 ммоль (4.2 мг) Pd(асас)₂ в 2 мл толуола и 0.0278 ммоль (7.3 мг) PPh₃ в 2 мл толуола. В токе сухого аргона при -5 °С и перемешивании добавляли 0.0556 ммоль Et₃Al в 0.3 мл толуола, при этом цвет от слабо желтого изменялся до слабо коричневого. К полученному катализатору при

комнатной температуре добавляли 0.0695 ммоль (50 мг) C_{60} -фуллерена в 50 мл толуола, при этом раствор приобретал темно-зеленую окраску. К полученному комплексу фуллерена добавили 0.104 ммоль соответствующего гидразона в 1 мл толуола и небольшими порциями 1.0 ммоль MnO_2 . Через 90 мин реакционную массу обрабатывали 5%-ным водным раствором HCl и органический слой пропускали через колонку с небольшим количеством силикагеля. Продукты реакции и C_{60} -фуллерена разделяли с помощью полупрепаративной ВЭЖХ, элюент–толуол.

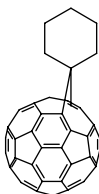
Спиро[циклопентан-1а,1'-[1(2)а]гомо(C_{60} -I_h)]5,6[фуллерен] (30).



ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 530, 780, 920, 1080, 1120, 1430. УФ-спектр ($CHCl_3$), λ_{max}/nm : 260, 330. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., $J/Гц$): 1.69 (т, 2H, CH_2 , $^3J = 7.2.Гц$), 1.85 (п, 2H, CH_2 ,

$^3J = 7.2.Гц$), 2.16 (п, 2H, CH_2 , $^3J = 7.2.Гц$), 3.99 (т, 2H, CH_2 , $^3J = 7.2.Гц$)
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 26.45, 26.57, 35.88, 43.08, 57.49, 137.36(2C) 137.95(2C), 138.87(2C), 138.94(4C), 139.48(2C), 140.22(2C), 141.13(1C) 141.39 (2C), 141.76(4C), 141.80 (2C), 142.30(4C), 142.49(2C) 142.89(2C), 143.00(2C), 143.09(2C), 143.19(2C), 143.43(6C), 143.63(4C) 143.87(4C), 143.99(4C), 144.38(1C), 144.54(2C), 144.84(1C), 147.78(1C)
Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано: 788.759, найдено 788.724.

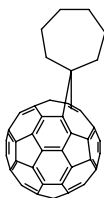
Спиро[циклогексан-1а,1'-[1(2)а]гомо(C_{60} -I_h)]5,6[фуллерен] (31).



ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 530, 750, 1100, 1220, 1470. УФ-спектр ($CHCl_3$), λ_{max}/nm : 264, 336. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., $J/Гц$): 1.58 (м, 4H, $2CH_2$),

1.76 (м, 2Н, CH₂), 2.18 (м, 2Н, CH₂), 3.83 (м, 2Н, CH₂). Спектр ЯМР ¹³С (δ, м.д.): 23.48, 24.98, 27.16, 30.96, 39.26, 50.29, 135.06(2C), 135.89(1C), 136.51(2C), 137.82(2C), 138.79(2C), 138.98(2C), 139.55(2C), 140.18(2C), 141.10(2C), 141.53(2C), 141.67(2C), 141.98(2C), 142.00(2C), 142.22(4C), 142.29(2C), 142.76(2C), 142.97(2C), 143.05(2C), 143.23(1C), 143.28(2C), 143.54(2C), 143.70(2C), 143.78(1C), 143.86(2C), 143.99 (2C), 144.08(2C), 144.49(1C), 144.90(2C), 145.25(2C), 147.56(2C). Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано 802.786, найдено 802.720.

Спиро[циклогептан-1а,1'-[1(2)а]гомо(С₆₀-I_h)]5,6[фуллерен] (32).



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 520, 720, 1220, 1380, 1470. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 336. Спектр ЯМР ¹Н (δ, м.д., J/Гц): 1.62 (м, 2Н, CH₂), 1.68 (м, 4Н, 2CH₂), 1.82 (м, 2Н, CH₂), 2.28 (м, 2Н, CH₂), 4.03 (м,

2Н, CH₂). Спектр ЯМР ¹³С (δ, м.д.): 24.40, 26.08, 28.28, 28.70, 34.46, 41.84, 53.37, 135.18(2C), 135.97(1C), 137.25(4C), 137.86(2C), 138.71(1C), 138.86(1C), 139.90(2C), 140.31(2C), 140.85(2C), 141.38(2C), 141.67(2C), 141.88(2C), 142.06(6C), 142.35(2C), 142.69(2C), 142.91(2C), 143.17(6C), 143.58(2C), 143.79(6C), 143.97(2C), 144.19(2C), 144.58(1C), 144.89(2C), 145.26(2C), 147.23(2C). Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано 816.812, найдено 816.770.

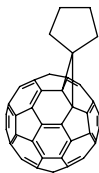
Спиро[циклооктан-1а,1'-[1(2)а]гомо(С₆₀-I_h)[5,6]фуллерен] (33).



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 520, 720, 1080, 1120, 1430. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 330. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.62 (м, 4H, 2CH_2), 1.70 (м, 2H, CH_2), 1.77 (м, 2H, CH_2), 1.82 (м, 2H, CH_2), 2.28 (м, 2H, CH_2),

4.07 (м, 2H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 22.83, 25.25, 26.25, 27.90, 28.57, 30.68, 37.45, 53.59, 135.22(2C), 135.83(1C), 137.38(2C), 137.82(2C), 138.60(2C), 138.83(2C), 139.96(2C), 140.28(2C), 140.80(2C), 141.33(2C), 141.74(2C), 141.77(2C), 142.06(4C), 142.14(2C), 142.30(2C), 142.66(2C), 142.89(2C), 142.96(1C), 143.08(2C), 143.13(2C), 143.16(2C), 143.64(2C), 143.77(2C), 143.79(1C), 143.81(2C), 144.00(2C), 144.20(2C), 144.52(1C), 144.86(2C), 145.30(2C), 147.48(2C). Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано 830.839, найдено 830.788.

Спиро[циклопропа[1,9](С₆₀-I_h)[5,6]фуллерен-1а,1'циклопентан] (36).

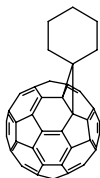


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 510, 720, 1080, 1250, 1430. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262, 333, 430. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 2.33 (м, 4H, 2CH_2), 2.91 (м, 4H, 2CH_2). Спектр

ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 27.32(2C), 32.30(2C), 49.05, 82.61(2C), 137.11(4C), 141.13(4C), 141.56(2C), 142.26(4C), 142.41(4C), 143.06(4C), 143.21(4C), 143.66(4C), 144.04(4C), 144.53(2C), 144.68(4C), 144.92(4C), 145.11(4C), 145.65(4C), 148.65(4C), 148.77(2C). Масс-

спектр (MALDI-TOF), рассчитано 788.759, найдено 788.719.

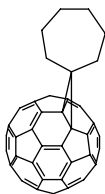
Спиро[циклопропа[1,9](C₆₀-I_b)[5,6]фуллерен-1а,1'циклогексан]
(37)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 510, 730, 1080, 1280, 1420. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 330, 427. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 2.02 (м, 2H, CH₂), 2.11 (м, 4H, 2CH₂), 2.74 (т, 4H,

2CH₂, $^3J=5.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 26.07(2C), 26.76, 29.31(2C), 44.15, 82.30(2C), 137.69(4C), 141.04(4C), 142.24(2C), 142.31(6C), 143.07(6C), 143.20(4C), 143.75(4C), 144.25(4C), 144.36(2C), 144.81(4C), 144.97(2C), 145.13(4C), 145.24(4C), 145.84(4C), 148.28(4C). Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано 802.786, найдено 802.762.

Спиро[циклопропа[1,9](C₆₀-I_b)[5,6]фуллерен-1а,1'циклогептан]
(38)

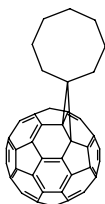


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 520, 1180, 1410. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262, 333, 430. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 2.05 (м, 4H, 2CH₂), 2.17 (м, 4H, 2CH₂), 2.94 (т, 4H, 2CH₂, $^3J=6.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 27.25

(2C), 28.59(2C), 31.79(2C), 46.25, 82.40(2C), 137.60(4C), 140.99(4C), 142.21(4C), 142.26(4C), 143.05(4C), 143.11(4C), 143.20(2C), 143.77(4C), 144.22(4C), 144.40(2C), 144.78(4C), 144.99(2C), 145.11(4C), 145.24(4C), 145.72(4C), 148.74(4C). Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано 816.812, найдено 816.776.

Спиро[циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен-1а,1'циклооктан]

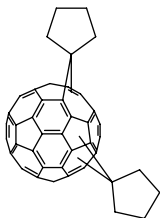
(39)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 520, 710, 1070, 1140, 1240, 1420. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 333, 429. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J/Гц): 1.99 (м, 6H, 3CH₂), 2.20 (м, 4H, 2CH₂), 2.96 (м, 4H, 2CH₂). Спектр ЯМР ^{13}C : (δ , м.д.):

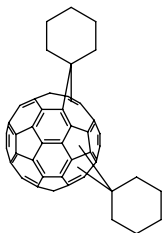
26.11(2C), 26.33, 27.48(2C), 29.87(2C), 46.53, 82.81(2C), 137.66(4C), 140.92(4C), 142.20(8C), 143.04(4C), 143.08(4C), 143.21(2C), 143.78(4C), 144.21(4C), 144.41(2C), 144.78(4C), 144.99(2C), 145.11(4C), 145.24(4C), 145.70(4C), 148.94(4C). Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано 830.839, найдено 830.792.

Смесь региоизомерных бис-аддуктов (40)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 510, 720, 1090, 1240, 1480. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262, 330. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J/Гц): 1.55-1.9 м, 2.05-2.25 м, 3.65-4.08 м. Спектр ЯМР ^{13}C (δ ,

м.д.): 26.50, 35.60, 35.67, 35.78, 35.90, 35.96, 36.00, 42.36, 42.55, 42.67, 42.79, 42.90, 43.26, 43.32, 43.43, 56.34, 56.44, 56.59, 56.78, 57.11, 57.19, 132.31, 132.82, 132.95, 134.71, 135.08, 135.51, 135.75, 135.95, 136.66, 137.43, 138.02, 138.21, 139.05, 139.66, 139.87, 140.41, 140.95, 141.14, 141.39, 141.57, 142.12, 142.26, 142.61, 143.16, 143.39, 143.70, 143.88, 144.11, 144.35, 144.86, 144.97, 145.18, 145.54, 145.77, 147.55. Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано 856.876, найдено 856.878

Смесь региоизомерных бис-аддуктов (41)

ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 510, 720, 1080, 1440, 1480. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 333. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.51-1.64 м, 1.70-1.83 м, 2.01-2.27 м, 3.38-4.39 м. Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 23.53, 27.64,

29.98, 30.15, 30.58, 30.73, 30.81, 30.89, 31.00, 31.03, 31.18, 31.34, 38.70, 38.72, 38.76, 38.95, 39.15, 39.30, 39.32, 39.43, 39.56, 48.82, 49.32, 49.58, 49.68, 49.76, 49.87, 49.95, 50.17, 50.25, 134.61, 134.97, 135.18, 135.64, 135.76, 135.98, 136.28, 136.63, 136.73, 136.81, 137.25, 137.69, 137.79, 138.09, 138.19, 138.45, 138.81, 138.96, 139.24, 139.66, 139.78, 140.02, 140.16, 140.31, 140.48, 140.69, 140.77, 140.96, 141.21, 141.31, 141.67, 142.00, 142.14, 142.21, 142.34, 142.58, 142.82, 142.95, 143.11, 143.42, 143.53, 143.63, 143.79, 143.96, 144.06, 144.14, 144.32, 144.44, 144.55, 144.66, 144.87, 145.30, 145.55, 145.68, 145.78, 145.97, 146.09, 146.22.

Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано 884.929, найдено 884.863.

***trans*-1-Бис-спироаддукт (42)**

ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 520, 720, 1220, 1440. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262, 336. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.52 (м, 4H, 2CH_2), 1.65 (м,

8H, 4CH_2), 1.80 (м, 4H, 2CH_2), 2.26 (м, 4H, 2CH_2), 4.00 (м, 4H, 2CH_2).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 24.42, 26.03, 28.29, 28.68, 34.54, 41.72, 53.29, 136.17, 137.63, 138.79, 139.04, 139.69, 139.99, 140.99, 141.29, 142.05, 147.32. Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано 912.982,

найдено 912.875

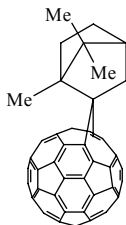
***trans*-1-Бис-спироаддукт (43)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 520, 720, 1080, 1440, 1480. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 268, 334. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.67 (м, 8H, 4CH_2), 1.72 (м, 4H, 2CH_2), 1.74 (м, 4H, 2CH_2),

1.83 (м, 4H, 2CH_2), 2.26 (м, 4H, 2CH_2), 4.03 (м, 4H, 2CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 22.91, 25.22, 26.28, 27.99, 28.65, 30.63, 37.44, 53.49, 135.03, 136.82, 137.56, 137.76, 137.92, 138.61, 139.32, 139.58, 139.94, 140.14, 140.63, 141.24, 141.73, 142.01, 142.51, 143.16, 144.43. Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано 941.036, найдено 940.940.

Спиро[2',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептан-1а,1'-[1(2)а]гомо($\text{C}_{60}\text{-I}_h$)[5,6]фуллерен] (44)



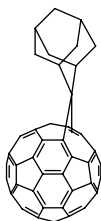
ИК спектр, см^{-1} : 527, 755, 1189, 1389, 1463, 1514. УФ спектр (CHCl_3), λ_{max} , нм: 263, 335. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.07 (с, 3H, $\text{C}(10')\text{H}_3$), 1.13 (с, 3H, $\text{C}(9')\text{H}_3$), 1.27 (м, H, $\text{C}(4')\text{H}_2$), 1.32 (м,

H, $\text{C}(6')\text{H}_2$), 1.82 (м, H, $\text{C}(5')\text{H}$), 1.84 (м, H, $\text{C}(6')\text{H}_2$), 1.96 (м, H, $\text{C}(3')\text{H}_2$), 1.98 (м, H, $\text{C}(4')\text{H}_2$), 2.18 (с, 3H, $\text{C}(8')\text{H}_3$), 2.44 (дд, H, $\text{C}(3')\text{H}_2$, $^2J=12.0$, $^3J=2.4$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 20.33, 21.09, 21.32, 28.72, 34.02, 45.74, 46.43, 50.47, 56.57, 62.89, 132.99, 133.97, 134.29, 135.78, 137.38, 137.52, 137.78, 138.04, 138.20, 138.57, 138.77, 139.09,

140.17, 140.33, 140.38, 140.71(2C), 140.83, 141.00, 141.51, 141.57, 141.60, 141.92, 141.99, 142.11, 142.19, 142.49, 142.60, 142.63, 142.69, 142.80, 142.88, 143.16, 143.21, 143.42, 143.57, 143.77, 143.83, 143.94, 144.05, 144.36, 144.40, 144.95, 144.99, 145.30, 146.15, 147.77, 147.88.

Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано 856.794, найдено 856.745

Спиро[2'-адамантан-1а,1'-[1(2)а]гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен] (45)

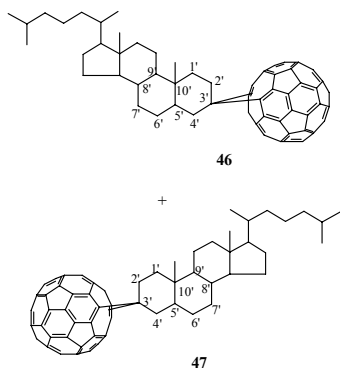


ИК спектр, см⁻¹: 527, 747, 1034, 1175, 1435, 1455. УФ спектр (CHCl₃), λ_{max}, нм: 262, 335. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.68 (дд, 2H, C(7')H₂ и C(10')H₂, ²J= 13.0, ³J= 2.0), 1.82 (м, 1H, C(8')H),

1.90 (д, 2H, C(7')H₂ и C(10')H₂, ²J= 13.0), 1.98 (м, 2H, C(5')H₂), 2.11 (м, 2H, C(4')H и C(6')H), 2.25 (дд, 2H, C(3')H₂ и C(9')H₂, ²J= 13.0, ³J= 2.0), 2.59 (д, 2H, C(3')H₂ и C(9')H₂, ²J= 13.0), 5.02 (уш.с, 1H, C(2')H).

Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 28.07(2C), 30.89(1C), 34.07(2C), 35.25(2C), 36.97(1C), 38.43(1C), 56.80(1C), 135.22, 135.72, 136.24, 137.75, 138.91, 139.25, 139.48, 140.22, 140.85, 141.08, 141.41, 141.75, 142.01, 142.04, 142.30, 142.85, 143.04, 143.14, 143.17, 145.56, 143.78, 143.82, 144.02, 144.11, 144.52, 144.93, 145.32. Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано 854.752, найдено 854.746.

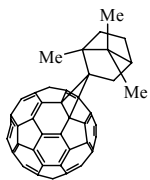
Смесь стереоизомерных спиро[3'-холестан-1а,1'-[1(2)а]гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллеренов] (46) и (47)



ИК спектр, см^{-1} : 528, 733, 1176, 1365, 1443, 1464. УФ спектр (CHCl_3), λ_{max} , нм: 263.37, 334.50. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.73 (с, 3H, CH_3), 0.91 (д, 3H, CH_3 , $^2J=7.0$), 0.92 (д, 3H, CH_3 , $^2J=7.0$), 1.03 (с, 3H, CH_3), 1.18 (м, 2H, CH_2), 1.24 (м, H, CH_2), 1.78 (м, H, $\text{C}(1'')\text{H}_2$), 1.94 (м, H, $\text{C}(5')\text{H}$), 2.04 (м,

H, CH_2), 2.14 (м, H, $\text{C}(1'')\text{H}_2$), 2.85 (дд, H, $\text{C}(4')\text{H}_2$, $^2J=13.3$, $^3J=13.3$), 3.01 (ддд, H, $\text{C}(2'')\text{H}_2$, $^2J=14.4$, $^2J=14.4$, $^3J=3.0$), 4.42 (дд, H, $\text{C}(4')\text{H}_2$, $^2J=13.3$, $^3J=13.3$), 4.76 (д, H, $\text{C}(2'')\text{H}_2$, $^2J=14.4$), 0.8-1.7 (м, 66H, CH, CH_2 , CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 12.33, 12.60, 12.64, 18.90, 21.31, 21.37, 22.77, 23.03, 24.16, 24.53, 24.55, 26.46, 28.30, 28.59, 29.06, 29.30, 29.40, 30.04, 32.07, 32.38, 33.02, 34.87, 35.74, 36.03, 36.44, 38.24, 38.80, 39.75, 40.25, 40.29, 41.16, 42.79, 43.29, 44.69, 44.77, 50.63, 50.75, 54.02, 54.46, 56.48, 134.87, 135.34, 135.38, 135.42, 135.83, 136.47, 136.63, 136.73, 137.73, 137.85, 138.73, 138.77, 138.85, 139.07, 139.22, 139.35, 139.44, 139.75, 139.78, 140.14, 141.06, 141.12, 141.43, 141.49, 141.58, 141.80, 141.90, 142.00, 142.15, 142.21, 142.28, 142.75, 142.94, 142.97, 143.04, 143.14, 143.24, 143.33, 143.49, 143.54, 143.67, 143.70, 143.76, 143.82, 143.86, 143.99, 144.06, 144.47, 144.88, 145.21, 145.28, 145.74, 147.44, 147.67. Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано 1090.938, найдено 1090.949.

**Спиро[циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен-1a,1'-(2',7',7'-
триметилби-цикло[2.2.1]гептан)] (48)**



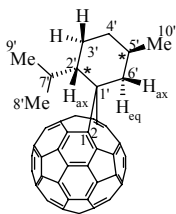
ИК спектр, см⁻¹: 527, 756, 1187, 1388, 1428, 1453. УФ спектр (CHCl₃), λ_{max}, нм: 260.38, 328.10, 433.27. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.20 (с, 3H, C(10')H₃), 1.52 (с, 3H, C(9')H₃), 1.75 (с, 3H, C(8')H₃), 1.79 (м, H, C(4')H₂), 1.95 (м, H, C(3')H₂), 2.20 (м, H, C(4')H₂), 2.23 (м, H, C(5')H), 2.62 (м, H, C(3')H₂), 2.66 (д, H, C(6')H₂, ²J= 13.2), 3.21 (д, H, C(6')H₂, ²J= 13.2). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 16.30, 20.14, 20.32, 28.82, 34.46, 40.68, 45.03, 51.37, 54.72, 55.54, 79.74(sp³), 84.98(sp³), 136.58, 137.48, 139.00, 140.84, 140.88, 141.07, 141.62, 141.93, 142.03, 142.10, 142.15, 142.25, 142.95, 142.99, 143.04, 143.06, 143.09, 143.12, 143.15, 143.22, 143.28, 143.59, 143.72, 143.78, 143.82, 143.98, 144.13, 144.26, 144.32, 144.57, 144.62, 144.78, 144.82, 144.99, 145.05, 145.09, 145.14, 145.17, 145.49, 145.54, 146.31, 148.53, 148.74, 148.82, 151.28. Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано 856.794, найдено 856.766.

3.4 Каталитическое циклоприсоединение оптически активных диазоалканов к C₆₀-фуллерену

В стеклянный реактор загружали раствор, содержащий 0.0139 ммоль (4.2 мг) Pd(асас)₂ в 2 мл толуола и 0.0278 ммоль (7.3 мг) PPh₃ в 2 мл толуола. В токе сухого аргона при -5 °C и перемешивании добавляли 0.0556 ммоль Et₃Al в 0.3 мл толуола, при этом цвет от слабо желтого изменялся до слабо коричневого. К полученному катализатору при комнатной температуре добавляли 0.0695 ммоль (50 мг) C₆₀-фуллерена в 50 мл толуола, при этом раствор приобретал темно-зеленую окраску. К полученному комплексу фуллерена добавили

0.104 ммоль соответствующего гидразона в 1 мл толуола и небольшими порциями 1.0 ммоль MnO_2 . Через 90 мин реакционную массу обрабатывали 5%-ным водным раствором HCl и органический слой пропускали через колонку с небольшим количеством силикагеля. Продукты реакции и C_{60} -фуллерена разделяли с помощью полупрепаративной ВЭЖХ, элюент–толуол.

**(-)-Спиро[2'-изо-пропил-5'-метилциклогексан-1а,1'-
[1(2)а]гомо(C_{60} - I_h)[5,6]фуллерен] (49)**

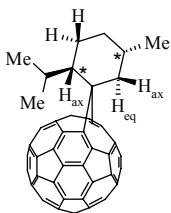


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 723, 755, 1377, 1461. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262.07, 334.82. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.08 (д, 3H, $\text{C}(10')\text{H}_3$, $^3J=7.2$), 1.30 (д, 3H, $\text{C}(9')\text{H}_3$, $^3J=7.2$), 1.32 (д, 3H, $\text{C}(8')\text{H}_3$,

$^3J=7.2$), 1.37-2.04 (м, 2H, $\text{C}(4')\text{H}_2$), 1.46 (дд, H, $\text{C}(6')\text{H}_2$, $^2J=14.8$, $^3J=6.4$), 1.68 (дд, H, $\text{C}(6')\text{H}_2$, $^2J=14.8$, $^3J=3.0$), 2.13 (м, H, $\text{C}(5')\text{H}$), 2.16-2.40 (м, 2H, $\text{C}(3')\text{H}_2$), 2.53 (м, H, $\text{C}(7')\text{H}$), 4.64 (дт, H, $\text{C}(2')\text{H}$, $^3J=14.0$, $^3J=7.0$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 22.46, 22.67, 23.56, 24.00, 25.56, 27.83, 28.58, 29.63, 48.41, 53.38, 134.77, 135.58, 135.67, 136.44, 136.61, 137.53, 137.60, 137.81, 137.96, 139.02, 139.25, 139.78, 139.83, 140.09, 140.37, 140.42, 140.53, 140.60, 140.92, 141.13, 141.31, 141.35, 141.70, 141.77, 142.10, 142.46, 142.52, 142.55, 142.60, 142.67, 142.72, 142.88, 142.90, 143.00, 143.06, 143.08, 143.17, 143.20, 143.66, 143.69, 143.74, 143.79, 143.85, 143.99, 144.06, 144.11, 144.32, 144.48, 144.90, 145.42, 147.40, 147.49. Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано 858.783, найдено 858.850.

(+)-Спиро[2'-изо-пропил-5'-метилциклогексан-1а,1'-

[1(2)а]гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен] (50)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 755, 1189,

1389, 1463, 1514 УФ-спектр (CHCl₃),

$\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 263.94, 335.11 Спектр ЯМР

¹H (δ, м.д., J/Гц): 1.07 (с, 3H,

C(10')H₃), 1.13 (с, 3H, C(9')H₃), 1.27

(м, H, C(4')H₂), 1.32 (³J = 7.2), 1.37-

2.04 (м, 2H, C(4')H₂), 1.46 (дд, H, C(6')H₂, ²J = 14.8, ³J = 6.4), 1.68 (дд, H,

C(6')H₂, ²J = 14.8, ³J = 3.0), 2.13 (м, H, C(5')H), 2.16-2.40 (м, 2H,

C(3')H₂), 2.53 (м, H, C(7')H), 4.64 (дт, H, C(2')H, ³J = 14.0, ³J = 7.0).

Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 22.46, 22.67, 23.56, 24.00, 25.56, 27.83, 28.58,

29.63, 48.41, 53.38, 134.77, 135.58, 135.67, 136.44, 136.61, 137.53,

137.60, 137.81, 137.96, 139.02, 139.25, 139.78, 139.83, 140.09, 140.37,

140.42, 140.53, 140.60, 140.92, 141.13, 141.31, 141.35, 141.70, 141.77,

142.10, 142.46, 142.52, 142.55, 142.60, 142.67, 142.72, 142.88, 142.90,

143.00, 143.06, 143.08, 143.17, 143.20, 143.66, 143.69, 143.74, 143.79,

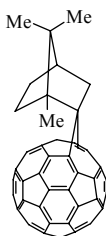
143.85, 143.99, 144.06, 144.11, 144.32, 144.48, 144.90, 145.42, 147.40,

147.49. Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано 858.783, найдено

858.850.

D-(+)-Спиро[2',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептан-1а,1'-

[1(2)а]гомо-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен] (51)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 755, 1189,

1389, 1463, 1514 УФ-спектр (CHCl₃),

$\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 263.94, 335.11 Спектр ЯМР

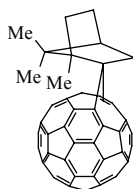
¹H (δ, м.д., J/Гц): 1.07 (с, 3H,

C(10')H₃), 1.13 (с, 3H, C(9')H₃), 1.27

(м, H, C(4')H₂), 1.32 (м, H, C(6')H₂),

1.82 (м, H, C(5')H), 1.84 (м, H, C(6')H₂), 1.96 (м, H, C(3')H₂), 1.98 (м, H, C(4')H₂), 2.18 (с, 3H, C(8')H₃), 2.44 (дд, H, C(3')H₂, ²J= 12.0, ³J= 2.4). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 20.33, 21.09, 21.32, 28.72, 34.02, 45.74, 46.43, 50.47, 56.57, 62.89, 132.99, 133.97, 134.29, 135.78, 137.38, 137.52, 137.78, 138.04, 138.20, 138.57, 138.77, 139.09, 140.17, 140.33, 140.38, 140.71(2C), 140.83, 141.00, 141.51, 141.57, 141.60, 141.92, 141.99, 142.11, 142.19, 142.49, 142.60, 142.63, 142.69, 142.80, 142.88, 143.16, 143.21, 143.42, 143.57, 143.77, 143.83, 143.94, 144.05, 144.36, 144.40, 144.95, 144.99, 145.30, 146.15, 147.77, 147.88. Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано 856.794, найдено 856.745.

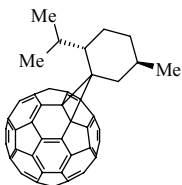
L-(-)-Спиро[2',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептан-1а,1'-[1(2)а]гомо-(C₆₀-I_h)[5,6]фулерен] (52)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 755, 1189, 1389, 1463, 1514 УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 263.94, 335.11 Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J/Гц): 1.07 (с, 3H, C(10')H₃), 1.13 (с, 3H, C(9')H₃), 1.27

(м, H, C(4')H₂), 1.32 (м, H, C(6')H₂), 1.82 (м, H, C(5')H), 1.84 (м, H, C(6')H₂), 1.96 (м, H, C(3')H₂), 1.98 (м, H, C(4')H₂), 2.18 (с, 3H, C(8')H₃), 2.44 (дд, H, C(3')H₂, ²J= 12.0, ³J= 2.4). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 20.33, 21.09, 21.32, 28.72, 34.02, 45.74, 46.43, 50.47, 56.57, 62.89, 132.99, 133.97, 134.29, 135.78, 137.38, 137.52, 137.78, 138.04, 138.20, 138.57, 138.77, 139.09, 140.17, 140.33, 140.38, 140.71(2C), 140.83, 141.00, 141.51, 141.57, 141.60, 141.92, 141.99, 142.11, 142.19, 142.49, 142.60, 142.63, 142.69, 142.80, 142.88, 143.16, 143.21, 143.42, 143.57, 143.77, 143.83, 143.94, 144.05, 144.36, 144.40, 144.95, 144.99, 145.30, 146.15, 147.77, 147.88. Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано 856.794, найдено 856.745.

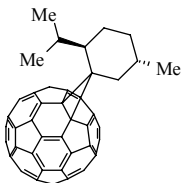
(-)-Спиро[циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен-1а,1'-(2'-изо-пропил-5'-метилциклогексан)] (53)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 755, 1385, 1458. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262.46, 333.88, 427.45. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J/Гц): 1.28 (д, 3H, C(9')H₃, ³J= 6.0), 1.54 (д, 3H, C(10')H₃, ³J= 8.0), 1.52 (д, 3H, C(8')H₃, ³J= 8.0),

1.68 (м, H, C(4')H₂), 2.10 (м, H, C(3')H₂), 2.37 (м, H, C(4')H₂), 2.41 (м, H, C(3')H₂), 2.61 (м, H, C(5')H), 2.69 (м, H, C(2')H), 2.70 (м, H, C(7')H), 2.84 (дд, H, C(6')H₂, ²J= 14.4, ³J= 4.0), 2.91 (дд, H, C(6')H₂, ²J= 14.4, ³J= 5.2). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 21.35, 22.00, 22.10, 23.11, 26.06, 28.07, 28.51, 29.12, 40.76, 44.09, 78.89(sp³), 80.01(sp³), 136.60, 136.81, 138.02, 138.09, 140.98, 141.03, 141.08, 142.15, 142.27, 142.31, 142.58, 142.94, 142.98, 143.07, 143.16, 143.25, 143.80, 144.08, 144.12, 144.48, 144.64, 144.68, 144.72, 144.75, 144.91, 144.89, 145.02, 145.06, 145.19, 145.24, 145.29, 145.41, 146.22, 148.88, 149.11, 151.05, 151.35. Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано 858.783, найдено 858.768.

(+)-Спиро[циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен-1а,1'-(2'-изо-пропил-5'-метилциклогексан)] (54)

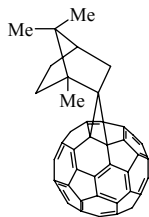


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 755, 1385, 1458. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262.46, 333.88, 427.45. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J/Гц): 1.28 (д, 3H, C(9')H₃, ³J= 6.0), 1.54 (д, 3H, C(10')H₃, ³J= 8.0), 1.52 (д, 3H, C(8')H₃, ³J= 8.0),

1.68 (м, H, C(4')H₂), 2.10 (м, H, C(3')H₂), 2.37 (м, H, C(4')H₂), 2.41 (м,

H, C(3')H₂), 2.61 (м, H, C(5')H), 2.69 (м, H, C(2')H), 2.70 (м, H, C(7')H), 2.84 (дд, H, C(6')H₂, ²J= 14.4, ³J= 4.0), 2.91 (дд, H, C(6')H₂, ²J= 14.4, ³J= 5.2). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 21.35, 22.00, 22.10, 23.11, 26.06, 28.07, 28.51, 29.12, 40.76, 44.09, 78.89(sp³), 80.01(sp³), 136.60, 136.81, 138.02, 138.09, 140.98, 141.03, 141.08, 142.15, 142.27, 142.31, 142.58, 142.94, 142.98, 143.07, 143.16, 143.25, 143.80, 144.08, 144.12, 144.48, 144.64, 144.68, 144.72, 144.75, 144.91, 144.89, 145.02, 145.06, 145.19, 145.24, 145.29, 145.41, 146.22, 148.88, 149.11, 151.05, 151.35. Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано 858.783, найдено 858.768.

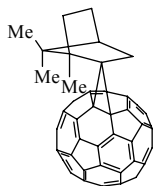
D-(+)-Спиро[циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен-1a,1'-(2',7',7'-три-метилбицикло[2.2.1]гептан)] (55)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 756, 1187, 1388, 1428, 1453. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260.38, 328.10, 433.27. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J/Гц): 1.20 (с, 3H, C(10')H₃), 1.52 (с, 3H, C(9')H₃), 1.75 (с, 3H, C(8')H₃), 1.79

(м, H, C(4')H₂), 1.95 (м, H, C(3')H₂), 2.20 (м, H, C(4')H₂), 2.23 (м, H, C(5')H), 2.62 (м, H, C(3')H₂), 2.66 (д, H, C(6')H₂, ²J= 13.2), 3.21 (д, H, C(6')H₂, ²J= 13.2). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 16.30, 20.14, 20.32, 28.82, 34.46, 40.68, 45.03, 51.37, 54.72, 55.54, 79.74(sp³), 84.98(sp³), 136.58, 137.48, 139.00, 140.84, 140.88, 141.07, 141.62, 141.93, 142.03, 142.10, 142.15, 142.25, 142.95, 142.99, 143.04, 143.06, 143.09, 143.12, 143.15, 143.22, 143.28, 143.59, 143.72, 143.78, 143.82, 143.98, 144.13, 144.26, 144.32, 144.57, 144.62, 144.78, 144.82, 144.99, 145.05, 145.09, 145.14, 145.17, 145.49, 145.54, 146.31, 148.53, 148.74, 148.82, 151.28. Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано 856.794, найдено 856.756.

L-(-)-Спиро[циклопропа[1,9](C60-Ih)[5,6]фуллерен-1а,1'-(2',7',7'-три-метилбисцикло[2.2.1]гептан)] (56)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 756, 1187, 1388, 1428, 1453. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260.38, 328.10, 433.27. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $\text{J}/\text{Гц}$): 1.20 (с, 3H, $\text{C}(10'')\text{H}_3$), 1.52 (с, 3H, $\text{C}(9'')\text{H}_3$), 1.75 (с, 3H, $\text{C}(8'')\text{H}_3$), 1.79

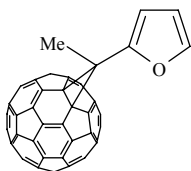
(м, H, $\text{C}(4'')\text{H}_2$), 1.95 (м, H, $\text{C}(3'')\text{H}_2$), 2.20 (м, H, $\text{C}(4'')\text{H}_2$), 2.23 (м, H, $\text{C}(5'')\text{H}$), 2.62 (м, H, $\text{C}(3'')\text{H}_2$), 2.66 (д, H, $\text{C}(6'')\text{H}_2$, $^2J = 13.2$), 3.21 (д, H, $\text{C}(6'')\text{H}_2$, $^2J = 13.2$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 16.30, 20.14, 20.32, 28.82, 34.46, 40.68, 45.03, 51.37, 54.72, 55.54, 79.74(sp^3), 84.98(sp^3), 136.58, 137.48, 139.00, 140.84, 140.88, 141.07, 141.62, 141.93, 142.03, 142.10, 142.15, 142.25, 142.95, 142.99, 143.04, 143.06, 143.09, 143.12, 143.15, 143.22, 143.28, 143.59, 143.72, 143.78, 143.82, 143.98, 144.13, 144.26, 144.32, 144.57, 144.62, 144.78, 144.82, 144.99, 145.05, 145.09, 145.14, 145.17, 145.49, 145.54, 146.31, 148.53, 148.74, 148.82, 151.28. Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано 856.794, найдено 856.766.

3.5 Циклоприсоединение гетероатомсодержащих диазоалканов к C_{60} -фуллерену под действием комплексов Pd

В стеклянный реактор загружали раствор, содержащий 0.00278 ммоль $\text{Pd}(\text{асас})_2$ в 0.4 мл хлорбензола и 0.00556 ммоль PPh_3 в 0.42 мл хлорбензола. В токе сухого аргона при -5°C и перемешивании добавляли 0.01112 ммоль Et_3Al в 0.1 мл толуола, при этом цвет от слабо жёлтого изменялся до слабо коричневого. К полученному катализатору при комнатной температуре добавляли 0.0139 ммоль C_{60} -фуллерена в 2 мл хлорбензола, при этом раствор приобретал тёмно-зелёную окраску. К полученному комплексу фуллерена добавляли 0.02085 ммоль соответствующего гидразона в 0.5 мл

хлорбензола и небольшими порциями 0.2 ммоль MnO_2 . Через 1 час реакционную массу обрабатывали водным раствором HCl , добавляя 7 мл толуола и органический слой пропускали через колонку с небольшим количеством силикагеля. Продукты реакции и C_{60} -фуллерен разделяли с помощью препаративной ВЭЖХ, элюент – толуол.

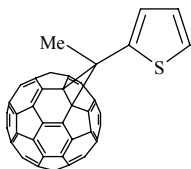
3'-Метил-3'-фурил-3'*H*-циклопропа[1,9](C_{60} - I_h)[5,6]фуллерен (57)



ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 1102, 1186, 1260, 1384, 1428, 1463. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 258, 327, 429. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 2.61 (с, 3H, CH_3), 6.55 (дд, 1H, CH, $J = 3$, $J = 2$),

6.79 (д, 1H, CH, $J = 3$), 7.62 (д, 1H, CH, $J = 2$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 19.08, 39.29, 79.02, 110.38, 111.16, 128.46, 128.58, 130.58, 131.92, 132.11, 132.21, 138.13, 138.32, 140.86, 141.07, 142.20, 142.25, 142.30, 142.85, 143.05, 143.09, 143.20, 143.82, 143.88, 144.28, 144.39, 144.56, 144.59, 144.75, 144.84, 145.20, 145.27, 145.37, 145.63, 145.76, 147.76, 148.22, 151.02. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 814.675, вычислено 814.753.

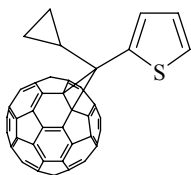
3'-Метил-3'-тиенил-3'*H*-циклопропа[1,9](C_{60} - I_h)[5,6]фуллерен (58)



ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 1102, 1180, 1240, 1380, 1420, 1461. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 259, 327, 431. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 2.67 (с, 3H, CH_3), 7.14 (дд, 1H, CH, $J = 5$, $J = 3$),

7.45 (д, 1H, CH, $J = 5$), 7.51 (д, 1H, CH, $J = 3$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 23.28, 41.45, 80.88, 126.07, 126.43, 130.35, 138.24, 138.34, 140.87, 141.10, 141.90, 142.23, 143.04, 143.11, 143.20, 143.84, 143.87, 144.28, 144.56, 144.61, 144.73, 144.81, 144.87, 145.15, 145.21, 145.24, 145.27, 145.30, 145.74, 147.69, 148.22. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 830.676, вычислено 830.819.

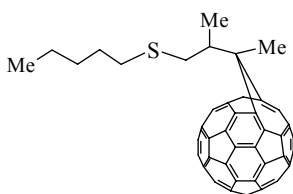
3'-Циклопропил-3'-тиенил-3'-H-циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (59).



ИК спектр, v/cm^{-1} : 527, 755, 1172, 1187, 1429. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 259, 328, 433. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 0.86 (м, 2H, CH₂), 0.95 (м, 2H, CH₂), 2.58 (м, 1H, CH), 7.14 (дд,

1H, CH, $J = 5$, $J = 3$), 7.39 (д, 1H, CH, $J = 3$), 7.46 (д, 1H, CH, $J = 5$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 4.87, 14.69, 46.73, 81.20, 126.06, 126.68, 133.09, 135.88, 138.18, 138.41, 140.87, 141.06, 142.21, 143.03, 143.08, 143.12, 143.21, 143.90, 143.92, 144.25, 144.59, 144.65, 144.69, 144.84, 145.09, 145.19, 145.26, 145.32, 145.85, 148.11, 148.61. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 856.811, вычислено 856.857.

1a-Метил-1a-(1'-тиопентилпроп-2'-ил)-1(2)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (60)

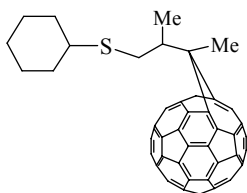


ИК-спектр, v/cm^{-1} : 527, 573, 727, 1118, 1384, 1462, 1627, 2118, 2853, 2923. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262, 333. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д. $J/\text{Гц}$: 0.94 (т, 3H, CH₃, $J = 6.8$), 1.04 (с,

3H, CH₃), 1.30-1.37 (м, 6H, 3CH₂), 1.59 (д, 3H, CH₃, $J = 6.8$), 2.58-2.66 (м, 2H, CH₂), 2.78 (дд, 1H^a, CH₂, $J = 9.2$, $J = 12.8$), 3.16 (дд, 1H^b, CH₂, J

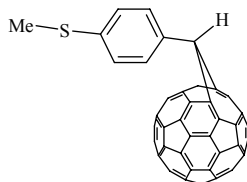
= 4.8, $J = 12.8$), 5.21 (ддд, H, CH, $J = 4.8$, $J = 6.08$, $J = 9.2$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д.: 13.96, 14.32, 15.94, 22.71, 29.96, 31.47, 33.30, 36.51, 42.31, 52.88, 135.13, 135.45, 135.57, 135.98, 137.80, 137.83, 138.80, 138.87, 138.97, 139.85, 140.18, 140.29, 140.93, 141.31, 141.36, 141.81, 141.94, 142.04, 142.15, 142.27, 142.33, 142.70, 142.75, 142.92, 142.97, 143.03, 143.15, 143.18, 143.20, 143.61, 143.72, 143.77, 143.79, 143.98, 144.15, 144.17, 144.48, 144.86, 144.88, 145.20. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 892.984, вычислено 892.128.

1а-Метил-1а-(1'-тиоциклогексилпроп-2'-ил)-1(2)а-гомо($\text{C}_{60}\text{-I}_h$)-[5,6]-фуллерен (61)



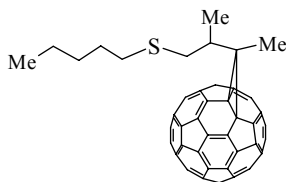
ИК-спектр, v/cm^{-1} : 527, 572, 753, 1118, 1385, 1445, 1463, 1630, 2850, 2925. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 262, 332. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 1.05 (с, 3H, CH_3), 1.32 (м, 2H, CH_2), 1.36 (к, 2H, CH_2 , J

= 9.2), 1.59 (д, 3H, CH_3 , $J = 6.8$), 1.65-1.68 (м, 2H, CH_2), 1.82 (м, 2H, CH_2), 2.04 (к, 2H, CH_2 , $J = 9.2$), 2.71 (м, H, CH), 2.76 (дд, 1H^a , CH_2 , $J = 9.2$ и 13.2), 3.21 (дд, H^b , CH_2 , $J = 4.8$ и 13.2), 5.15-5.23 (м, H, CH). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д.: 13.96, 15.89, 26.25, 26.61, 26.73, 33.94, 34.00, 34.37, 42.59, 44.18, 52.95, 135.16, 135.44, 135.56, 136.00, 136.04, 137.83, 138.70, 138.84, 138.89, 138.99, 139.84, 140.10, 140.19, 140.30, 140.94, 141.37, 141.44, 141.88, 141.96, 142.05, 142.13, 142.17, 142.29, 142.33, 142.67, 142.75, 142.79, 142.93, 142.98, 143.04, 143.16, 143.22, 143.62, 143.73, 143.79, 143.84, 143.99, 144.18, 144.49, 144.88, 145.21, 145.24, 147.42, 147.50. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 905.032, вычислено 904.128.

1а-(4'-(Метилтио)-фенил)-1аH-1(2)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (62)

ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 525, 577, 814, 1099, 1429, 1495, 1628, 2854, 2922. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 329. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , CS_2) δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 2.59 (с, 3H, CH_3S), 4.10 (с, 1H, CH), 7.22 (дд, 2H, 2CH, $J =$

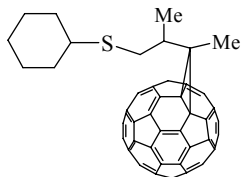
3.6, 2CH, $J = 3.2$, $J = 6.0$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д.: 15.76, 53.23, 126.75, 127.42, 129.47, 130.32, 133.95, 135.05, 136.15, 137.80, 138.09, 138.18, 138.43, 138.54, 140.08, 141.59, 141.79, 141.84, 142.35, 142.51, 142.52, 142.72, 142.90, 143.01, 143.04, 143.05, 143.24, 143.37, 143.45, 143.50, 143.67, 143.72, 144.00, 144.18, 144.65, 144.75, 147.63. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 856.039, вычислено 856.035.

3'-Метил-3'-(1''-тиопентилпроп-2''-ил)-циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)-[5,6]фуллерен (63)

ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 806, 1043, 1098, 1186, 1261, 1384, 1436, 1629, 2853, 2924. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262, 329, 431. Спектр ЯМР

^1H (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 0.93 (т, 3H, CH_3 , $J = 6.8$), 1.30-1.37 (м, 6H, 3CH₂), 1.68 (д, 3H, CH_3 , $J = 6.4$), 2.22 (с, 3H, CH_3), 2.61 (т, 2H, CH₂, $J = 7.0$), 2.98 (дд, $J = 9.2$, 13.6, 1H^a, CH₂), 3.23 (дд, 1H^b, CH₂, $J = 8.8$, $J = 13.6$), 3.25 (ддд, 1H, CH, $J = 4.8$, $J = 6.8$, $J = 9.2$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д.: 11.48, 14.49, 17.21, 23.16, 29.73, 32.28, 33.41, 33.98, 36.89, 44.20, 79.40, 82.83, 140.95, 142.03, 142.18, 142.25, 142.67, 142.75, 142.93, 143.04, 143.09, 143.15, 143.62, 143.73, 143.79, 143.98, 144.16, 144.28, 144.43, 144.81, 144.90, 144.95, 145.16, 145.20, 145.26, 147.41. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 893.009, вычислено 892.128.

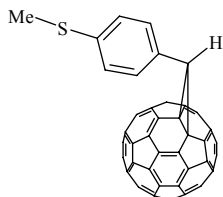
3'-Метил-3'-(1''-тиоциклогексилпроп-2''-ил)-циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)-[5,6]фуллерен (64)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 754, 807, 875, 1102, 1052, 1186, 1262, 1386, 1447, 1461, 1629, 2854, 2924. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262, 329, 431. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, CS₂), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 1.32 (м, 2H, CH₂), 1.67 (д, 3H, CH₃, $J = 6.4$), 1.73-1.85 (м, 4H, 2CH₂),

2.04 (м, 4H, 2CH₂), 2.22 (с, 3H, CH₃), 2.97 (дд, 1H^a, CH₂, $J = 9.2$, $J = 13.6$), 3.23 (дд, 1H^b, CH₂, $J = 9.2$, $J = 13.6$), 3.24 (ддд, H, C, $J = 4.8$, $J = 6.8$, $J = 9.2$). ¹³C ЯМР (CDCl₃, CS₂), δ , м.д.: 11.45, 17.17, 26.21, 26.42, 26.55, 33.80, 33.87, 34.23, 34.53, 43.95, 44.45, 80.53, 133.36, 134.35, 135.87, 136.07, 137.66, 139.71, 141.02, 142.20, 143.14, 143.17, 143.73, 144.26, 144.82, 145.24, 145.66, 145.87, 145.95. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 904.997, вычислено 904.128.

3'-(4''-(Метилтио)-фенил)-3'H-циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)-[5,6]фуллерен (65)

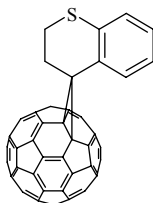


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 578, 814, 1098, 1185, 1428, 1495, 1630, 2853, 2922. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262, 328, 427. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, CS₂), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 2.60 (с, 3H, CH₃S), 5.39 (с, 1H, CH), 7.22 (дд,

2H, 2CH, $J = 3.6$, $J = 6.0$), 7.43 (дд, 2H, 2CH, $J = 3.6$, $J = 6.0$). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, CS₂), δ , м.д.: 14.70, 43.33, 75.42, 126.5, 131.68, 132.62, 133.08, 136.60, 138.64, 139.81, 141.01, 141.24, 142.19, 142.24, 142.37, 142.79, 143.04, 143.09, 143.20, 143.80, 143.83, 144.36, 144.50, 144.67,

144.78, 144.83, 145.18, 145.23, 145.28, 145.54, 145.63, 147.42, 149.61.
Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 856.089, вычислено 856.035.

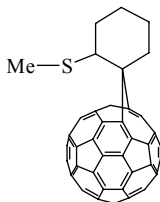
**Спиро[циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен-3'-(4''-тиохроман)]
(66)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 576, 728, 751, 2855, 2924. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 261, 329, 427. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 3.29 (т, 2H, CH_2 , $J = 7$), 3.57 (т, 2H, CH_2 , $J = 7$), 7.37 (тд, 1H, CH, $J = 8$, $J = 2$),

7.44 (тд, 1H, CH, $J = 8$, $J = 2$), 7.65 (д, 1H, CH, $J = 8$), 8.01 (д, 1H, CH, $J = 8$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д.: 27.46, 28.77, 47.11, 78.97, 125.45, 128.72, 129.01, 130.48, 135.64, 137.74, 137.9, 142.21, 142.24, 143.01, 143.03, 143.10, 143.23, 143.80, 143.89, 144.28, 144.61, 144.63, 144.78, 144.83, 144.87, 145.21, 145.28, 145.32, 145.65, 145.72, 148.36, 148.42. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 868.032, вычислено 868.034.

Спиро[(2'-(метилтио)-циклогексан-1а,1'-[1(2)а]гомо(C₆₀-I_h)[5,6]-фуллерен (67)

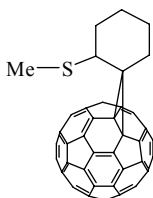


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 576, 1184, 1210, 1380, 1429, 1629, 2854, 2925. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 261, 330. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 1.41 (м, H_{ax} , CH_2), 1.62 (м,

2H, CH_2), 1.63 (м, H_{eq} , CH_2), 1.72 (м, H_{eq} , CH_2), 2.06 (кт, H_{ax} , CH_2 , $J = 13$, $J = 4$), 2.36 (м, H_{eq} , CH_2), 2.43 (с, 3H, CH_3), 2.47 (тт, H_{ax} , CH_2 , $J = 13$, $J = 4$), 5.96 (уш. с, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д.: 17.06, 21.46, 22.86, 26.02, 28.84, 55.40, 55.57, 134.58, 135.64, 135.78, 135.88,

136.04, 137.69, 138.26, 138.75, 138.89, 138.97, 139.23, 139.77, 139.87, 140.19, 140.32, 140.79, 141.10, 141.24, 141.29, 141.56, 141.66, 141.70, 141.95, 141.99, 142.00, 142.01, 142.12, 142.14, 142.26, 142.27, 142.28, 142.35, 142.42, 142.49, 142.96, 142.98, 143.01, 143.06, 143.18, 143.20, 143.23, 143.32, 143.58, 143.61, 143.69, 143.79, 143.83, 143.88, 143.94, 143.98, 144.07, 144.15, 144.23, 144.54, 144.82, 144.97, 145.10, 145.35, 147.27, 147.53. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 847.044, вычислено 848.066.

Спиро[циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен-3',1''-(2''-(метилтио)-цикло-гексан] (68)

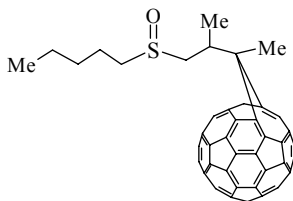


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 574, 755, 1185, 1211, 1380, 1429, 1628, 2852, 2926.

УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 258, 333, 427. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, CS₂), δ , м.д., J/Гц: 1.95 и 2.2 (все м, 4H, CH₂), 2.36 (оба м, 2H, CH₂), 2.39 (с, 3H,

CH₃S), 2.7 (оба м, 2H, CH₂), 4.14 (уш. с, H, CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, CS₂), δ , м.д.: 16.50, 21.04, 24.93, 25.68, 29.44, 46.23, 47.43, 81.03, 81.59, 138.03, 138.06, 141.03, 141.13, 141.19, 142.14, 142.22, 142.27, 142.35, 142.45, 143.11, 143.20, 143.74, 143.87, 144.35, 144.48, 144.80, 144.85, 144.94, 145.22, 145.29, 145.69, 145.79, 145.91. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 849.139, вычислено 848.066.

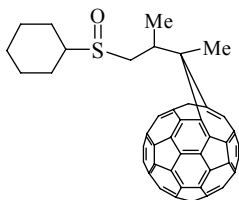
1а-Метил-1а-(1'-пентилсульфинилпроп-2'-ил)-1(2)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (69)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 525, 573, 1044, 1097, 1186, 1385, 1438, 1596, 1667, 2854, 2926. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 261, 333. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, CS₂), δ , м.д., J/Гц: 1.08 (с, 3H, CH₃), 1.01 (т, 3H, CH₃, $J = 7$), 1.40-1,58 (м, 4H, 2CH₂), 1.70 (д, 3H, CH₃,

$J = 7$), 1.88 (м, 2H, CH₂), 2.74(м, 1H^a, CH₂), 2.88 (м, 1H^b, CH₂), 2.81 (дд, 1H^a, CH₂, $J = 12.4$, $J = 10.8$), 3.30 (дд, H^b, CH₂, $J = 12.4$, $J = 3.2$), 5.60 (м, 1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, CS₂), δ , м.д.: 14.33, 14.67, 15.77, 22.93, 23.08, 31.50, 37.19, 52.99, 53.95, 57.31, 134.96, 135.08, 135.52, 136.22, 137.92, 137.98, 139.01, 139.09, 139.20, 139.30, 139.89, 139.92, 140.34, 140.75, 141.07, 141.17, 141.36, 141.45, 142.06, 142.15, 142.18, 142.33, 142.57, 142.71, 142.76, 142.95, 143.10, 143.17, 143.20, 143.69, 143.85, 143.99, 144.04, 144.25, 144.48, 144.91, 145.22, 147.31, 147.36. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 908.747, вычислено 908.123.

1а-Метил-1а-(1'-циклогексилсульфинилпроп-2'-ил)-1(2)а-гомо(C₆₀-I_h)-[5,6]фуллерен (70)

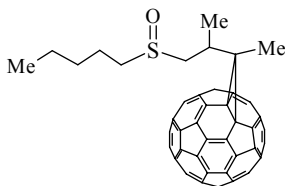


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 528, 580, 1045, 1096, 1184, 1387, 1430, 1595, 1667, 2854, 2923. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 261, 333. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, CS₂), δ , м.д., J/Гц: 1.08 (с, 3H, CH₃), 1.58 (м, 2H, CH₂), 1.70 (д, 3H, CH₃, $J = 6.8$), 1.80 (м, 4H, 2CH₂),

1.95 (м, 2H, CH₂), 2.25 (м, 2H, CH₂), 2.70 (м, H, CH), 2.78 (дд, 1H^a, CH₂, $J = 3$, $J = 12.4$), 3.24 (дд, 1H^b, CH₂, $J = 2.8$, $J = 12.4$), 5.61 (м, 1H,

CH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д.: 14.73, 15.13, 25.67, 25.80, 26.08, 26.35, 27.04, 37.17, 53.13, 53.44, 60.38, 135.02, 135.07, 135.61, 136.20, 137.91, 137.97, 139.02, 139.09, 139.18, 139.25, 139.89, 139.92, 140.34, 140.87, 141.16, 141.25, 141.34, 141.46, 142.04, 142.13, 142.20, 142.31, 142.54, 142.70, 142.76, 143.02, 143.09, 143.19, 143.68, 143.84, 143.88, 143.98, 144.03, 144.20, 144.25, 144.48, 144.90, 145.23, 147.31, 147.36. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 920.812, вычислено 920.123.

**3'-Метил-3'-(1''-пентилсульфинилпроп-2''-ил)-
циклопропа[1,9](C_{60} -I_h)-[5,6]фуллерен (71)**

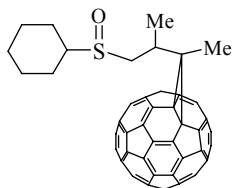


ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 526, 576, 1045, 1386, 1438, 1593, 1662, 2856, 2925.

УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 262, 327, 430. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 1.01 (т, 3H, CH_3 , $J = 7.2$), 1.50 (м, 4H, 2CH_2), 1.79 (д, 3H, CH_3 ,

$J = 6.8$), 1.90 (м, 2H, CH_2), 2.29 (с, 3H, CH_3), 2.80 (м, 1H^{a} , CH_2), 2.90 (м, 1H^{b} , CH_2), 3.05 (дд, 1H^{a} , CH_2 , $J = 6.8$, $J = 12.4$), 3.38 (дд, 1H^{b} , CH_2 , $J = 7.2$, $J = 12.4$), 3.65 (м, 1H, CH). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д.: 12.09, 14.34, 17.29, 22.96, 23.00, 30.45, 31.53, 43.57, 54.17, 57.46, 80.99, 81.96, 137.67, 137.75, 138.14, 140.97, 141.06, 141.12, 142.02, 142.11, 142.19, 142.25, 142.27, 142.30, 143.10, 143.13, 143.17, 143.22, 143.26, 143.73, 143.78, 143.82, 144.33, 144.38, 144.45, 144.49, 144.82, 144.86, 144.97, 145.18, 145.27, 145.30, 145.47, 145.52, 147.23, 147.28, 148.12, 148.15. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 908.115, вычислено 908.123.

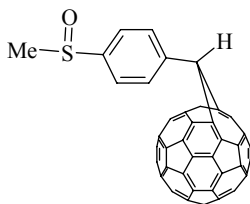
**3'-Метил-3'-(1''-циклогексилсульфинилпроп-2''-ил)-
циклопропа[1,9]-(C₆₀-I_h)-[5,6]фуллерен (72)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 578, 1050, 1095, 1186, 1429, 1596, 1668, 2854, 2923. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 258, 327, 430. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 1.6 и 2.3 (м, 4, H, 2CH₂), 1.76 (д, 3H, CH₃, $J =$

6.8), 2.0 (м, 6H, 3CH₂), 2.27 (с, 3H, CH₃), 2.75 (м, H, CH), 3.13 (дд, 1H^a, CH₂, $J = 2.8$, $J = 6.8$), 3.30 (дд, 1H^b, CH₂, $J = 5.2$, $J = 12.8$), 3.69 (м, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д.: 12.08, 17.23, 25.22, 25.47, 25.79, 26.94, 30.25, 43.80, 53.65, 60.18, 81.16, 82.01, 137.64, 137.70, 138.13, 138.16, 140.28, 140.90, 140.97, 140.99, 141.08, 142.10, 142.16, 142.22, 142.27, 142.31, 142.37, 142.42, 143.05, 143.14, 143.17, 143.22, 143.70, 143.77, 144.26, 144.30, 144.42, 144.46, 144.78, 144.82, 144.97, 145.13, 145.22, 145.26, 145.49, 145.53, 145.60, 145.76, 147.34, 147.39, 148.19, 148.27. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 921.732, вычислено 920.123.

**1а-(4'-(Метилсульфинил)-фенил)-1аH-1(2)а-гомо(C₆₀-
I_h)[5,6]фуллерен (73)**

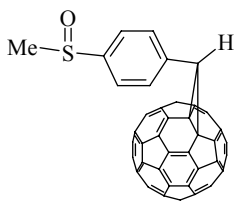


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 577, 752, 816, 953, 1054, 1087, 1148, 1187, 1317, 1376, 1399, 1437, 1461, 1597, 1627, 2850, 2921. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262, 329. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , CS_2) δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 2.84 (с,

3H, CH₃S), 4.18 (с, 1H, CH), 7.88 (м, 2H, 2CH), 8.21 (м, 2H, 2CH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д.: 44.08, 53.54, 124.29, 130.24, 132.20, 134.20, 134.54, 134.82, 136.19, 136.91, 137.33, 137.43, 138.41,

138.45, 138.73, 138.99, 139.07, 140.43, 140.81, 141.62, 141.79, 141.91, 142.01, 142.23, 142.29, 142.55, 142.86, 142.90, 142.95, 143.13, 143.24, 143.33, 143.38, 143.52, 143.67, 143.78, 143.81, 143.97, 144.05, 144.47, 144.60, 144.75, 144.87, 145.07, 145.29, 145.91, 146.33, 147.83. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 872.074, вычислено 872.029.

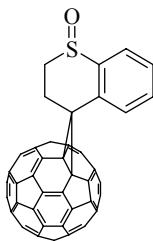
3'-(4''-(Метилсульфинил)-фенил)-3'*H*-циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]-фуллерен (74)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 547, 578, 955, 1014, 1088, 1149, 1186, 1185, 1293, 1317, 1395, 1428, 1495, 1630, 2922, 2969. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 259, 328, 429. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, CS₂), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 2.85 (с,

3H, CH₃S), 5.44 (с, 1H, CH), 7.84 (д, 2H, 2CH, $J = 8.0$), 8.18 (д, 2H, 2CH, $J = 8.0$). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, CS₂), δ , м.д.: 42.84, 44.02, 74.88, 124.16, 132.17, 136.12, 136.66, 138.52, 141.12, 141.32, 142.19, 142.25, 142.28, 143.10, 143.15, 143.18, 143.21, 143.78, 143.84, 144.45, 144.50, 144.58, 144.83, 145.23, 145.28, 145.33, 145.38, 145.53, 146.87, 149.17. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 872.102, вычислено 872.029.

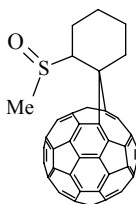
Спиро[циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен-3',4''-(тиохроман-1''-оксид)] (75)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 573, 668, 1126, 1148, 1216, 1427. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262, 330, 426. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, CS₂), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 3.03 (м, 1H^a, CH₂), 3.22 (м, 1H^a, CH₂), 3.65 (м, 1H^b, CH₂), 4.22 (м,

1H^b , CH_2), 7.72 (м, 1H, CH), 8.12 (м, 2H, CH), 8.18 (д, 1H, CH, $J = 8$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д.: 23.23, 42.62, 50.50, 71.65, 124.91, 129.58, 129.84, 130.58, 137.83, 138.26, 140.81, 141.23, 141.30, 141.45, 142.02, 142.08, 142.18, 142.23, 142.29, 143.08, 143.13, 143.18, 143.24, 143.33, 143.69, 143.82, 143.95, 144.48, 144.58, 148.63, 144.72, 144.76, 144.78, 144.86, 144.89, 144.98, 145.23, 145.37, 145.42, 145.45, 145.62, 145.68, 145.77, 145.88, 146.38, 146.65, 147.78. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 884.038, вычислено 884.029.

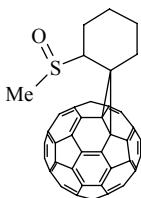
Спиро[2'-(метилсульфинил)-циклогексан-1а,1'-[1(2)а]гомо(C_{60} - I_h)[5,6]-фуллерен] (76)



ИК-спектр, v/cm^{-1} : 525, 576, 755, 1139, 1217, 1302, 2856. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 261, 328. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 1.80 (оба м, 2H, CH_2), 2,2 (оба м, 2H, CH_2), 2.30

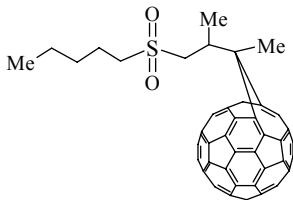
(оба м, 2H, CH_2), 2.80 (оба м, 2H, CH_2), 2.98 (с, 3H, CH_3), 6.30 (м, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д.: 21.14, 22.10, 25.49, 25.71, 38.75, 52.35, 66.60, 132.95, 133.08, 133.98, 134.62, 136.32, 137.43, 138.37, 138.47, 138.64, 138.98, 139.05, 139.31, 140.37, 140.50, 140.58, 141.11, 141.39, 141.53, 141.75, 142.05, 142.09, 142.17, 142.89, 143.16, 143.22, 143.35, 143.65, 143.77, 143.80, 144.02, 144.11, 144.13, 144.31, 144.48, 144.90, 144.95, 145.38, 145.45, 147.44, 147.53. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 865.120, вычислено 864.877.

Спиро[циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен-3',1''-(2''-(метил-сульфинил)циклогексан] (77)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 578, 756, 1138, 1217, 1303, 2855. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 258, 328, 432. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, CS₂), δ , м.д., J/Гц: 2.20-2.22 (м, 2H, CH₂), 2.44-2.46 (м, 2H, CH₂), 2.57-2.60 (м, 2H, CH₂), 3.0-3.02 (м, 2H, CH₂), 2.96 (с, 3H, CH₃S), 4.30 (уш. с, H, CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, CS₂), δ , м.д.: 21.91, 24.98, 25.61, 26.70, 38.47, 44.42, 58.94, 79.90, 135.94, 136.94, 137.71, 138.13, 138.17, 138.40, 140.95, 141.10, 141.17, 141.22, 141.30, 141.49, 142.05, 142.23, 142.64, 143.02, 143.08, 143.18, 143.31, 143.37, 143.79, 143.86, 143.94, 144.59, 144.62, 144.86, 144.92, 144.97, 145.36, 145.44, 145.47, 145.53. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 864.042, вычислено 864.061.

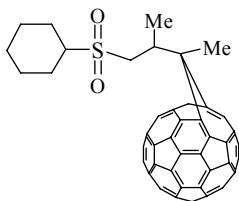
1а-Метил-1а-(1'-пентилсульфонилпроп-2'-ил)-1(2)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]-фуллерен (78)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 543, 723, 972, 1116, 1141, 1298, 1428, 1649, 2859, 2931. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 332. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, CS₂), δ , м.д., J/Гц: 1.00 (т, 3H, CH₃, J = 7), 1.05 (с, 3H, CH₃), 1.38-1.53 (м, 4H, 2CH₂), 1.78 (д, 3H, CH₃, J = 7), 1.90 (м, 2H, CH₂), 3.07 (т, 2H, CH₂), 3.19 (дд, 1H^a, CH₂, J = 10.4, J = 13.6), 3.56 (дд, 1H^b, CH₂, J = 1.0, J = 13.6), 5.61 (м, 1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, CS₂), δ , м.д.: 14.20, 14.63, 16.52, 22.32, 23.23, 31.01, 37.07, 53.52, 54.13, 56.31, 134.90, 135.03, 135.10, 135.16, 136.28, 137.86, 138.13, 138.98, 139.07, 139.14, 139.36, 139.93, 140.00, 140.03, 140.41, 140.43, 140.88, 141.24, 141.27,

141.35, 141.45. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 924.748, вычислено 924.118.

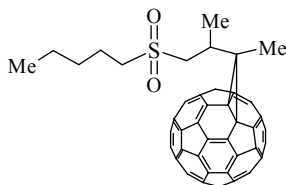
1а-Метил-1а-(1'-циклогексилсульфонилпроп-2'-ил)-1(2)а-гомо(C₆₀-I_h)-[5,6]фуллерен (79)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 726, 1183, 1302, 1377, 1438, 1479, 1741, 2856, 2925. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262, 332. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, CS₂), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 1.08 (с, 3H, CH₃), 1.58 (м, 2H, CH₂), 1.70 (д, 3H, CH₃, $J = 6.8$), 1.80 (м, 4H, 2CH₂), 1.95 (м,

2H, CH₂), 2.25 (м, 2H, CH₂), 2.70 (м, H, CH), 2.78 (дд, 1H^а, CH₂, $J = 3$, $J = 12.4$), 3.24 (дд, 1H^б, CH₂, $J = 2.8$, $J = 12.4$), 5.61 (м, 1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, CS₂), δ , м.д.: 14.73, 15.13, 25.67, 25.80, 26.08, 26.35, 27.04, 37.17, 53.13, 53.44, 60.38, 135.02, 135.07, 135.61, 136.20, 137.91, 137.97, 139.02, 139.09, 139.18, 139.25, 139.89, 139.92, 140.34, 140.87, 141.16, 141.25, 141.34, 141.46, 142.04, 142.13, 142.20, 142.31, 142.54, 142.70, 142.76, 143.02, 143.09, 143.19, 143.68, 143.84, 143.88, 143.98, 144.03, 144.20, 144.25, 144.48, 144.90, 145.23, 147.31, 147.36. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 920.812, вычислено 920.123.

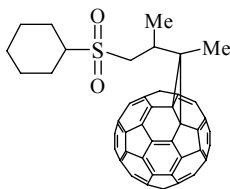
3'-Метил-3'-(1''-циклогексилсульфонилпроп-2''-ил)-циклопропа[1,9]-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (80)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 573, 726, 969, 1133, 1299, 1429, 1715, 2861. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262, 327, 429. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, CS₂), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 0.98 (т, 3H, CH₃, $J = 7.2$),

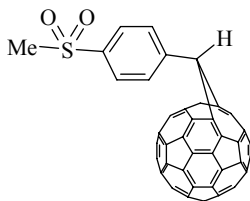
1.35-1.45 (м, 4H, 2CH₂), 1.86 (д, 3H, CH₃, $J = 6.8$), 1.89 (м, 2H, CH₂), 2.26 (с, 3H, CH₃), 3.05 (т, 2H, CH₂, $J = 7$), 3.07 (м, 1H, CH), 3.44 (дд, 1H^a, CH₂, $J = 8.4$, $J = 14$), 3.67 (дд, 1H^b, CH₂, $J = 7.6$, $J = 14$). ¹³C ЯМР (CDCl₃, CS₂), δ , м.д.: 12.08, 14.25, 17.56, 22.36, 22.84, 29.87, 31.04, 44.17, 54.27, 56.14, 81.26, 137.90, 137.76, 137.90, 141.07, 141.11, 141.18, 142.12, 142.17, 142.24, 143.16, 143.75, 144.35, 144.40, 144.51, 144.87, 145.23, 145.27, 145.23, 145.27, 145.32, 145.39, 145.44, 145.48, 146.90, 147.04, 147.65, 147.77. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 924.117, вычислено 924.118.

**3'-Метил-3'-(1''-циклогексилсульфонилпроп-2''-ил)-
циклопропа[1,9]-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (81)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 723, 1133, 1184, 1304, 1376, 1437, 1653, 1743, 2855, 2930. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 259, 328, 430. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, CS₂), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 1.8 (м, 4H, 2CH₂), 1.86 (д, 3H, CH₃, $J = 6.8$), 2.0 (м, 2H, CH₂), 2.26 (с, 3H, CH₃), 2.20 (м, 4H, 2CH₂), 2.98 (м, 1H, CH), 3.36 (дд, 1H^a, CH₂, $J = 10.4$, $J = 14.4$), 3.65 (м, H, CH), 3.66 (дд, 1H^b, CH₂, $J = 2.8$, $J = 14.0$). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, CS₂), δ , м.д.: 12.08, 17.64, 24.55, 25.49, 25.54, 25.67, 26.38, 29.70, 44.32, 52.84, 61.42, 81.37, 81.66, 137.65, 137.75, 137.78, 137.89, 137.93, 141.05, 141.09, 141.13, 141.17, 142.12, 142.18, 142.23, 142.27, 143.17, 143.73, 143.80, 144.38, 144.47, 144.50, 144.86, 144.92, 144.97, 145.23, 145.27, 145.31, 145.41, 145.46, 145.51, 146.98, 147.11, 147.67, 147.86. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 936.740, вычислено 936.118.

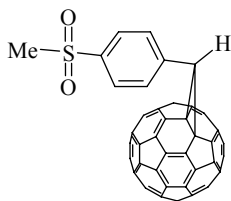
1а-(4'-(Метилсульфонил)-фенил)-1аH-1(2)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (82)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 581, 732, 769, 907, 956, 1091, 1149, 1250, 1315, 1425, 1598, 1629, 1731, 2852, 2923. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 326. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , CS_2) δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 3.15 (с, 3H, CH_3S), 4.18 (с, 1H, CH), 8.17 (м, 2H, 2CH), 8.26

(м, 2H, 2CH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д.: 44.43, 53.45, 128.19, 130.18, 130.58, 132.13, 132.18, 134.10, 134.19, 134.53, 136.20, 137.42, 138.42, 138.45, 138.73, 139.06, 140.46, 140.70, 141.92, 141.98, 142.28, 142.50, 142.89, 142.92, 142.95, 143.26, 143.35, 143.39, 143.42, 143.52, 143.67, 143.81, 143.98, 144.08, 144.48, 144.74, 144.83, 145.08, 147.78. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 888.031, вычислено 888.024.

3'-(4''-(Метилсульфонил)-фенил)-3'H-циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]-фуллерен (83)

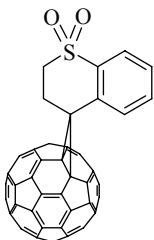


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 579, 732, 1090, 1148, 1251, 1317, 1426, 1598, 1630, 1731, 2853, 2922. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 331, 430. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 2.39 (с, 3H, CH_3S), 3.11 (с, 1H,

CH), 7.19-7.25 (м, 2H, 2CH), 7.45-7.46 (м, 2H, 2CH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д.: 21.80, 44.30, 44.30, 74.55, 127.66, 129.13, 137.56, 140.46, 140.50, 141.08, 141.13, 141.66, 141.97, 142.02, 142.21, 142.24, 142.27, 142.32, 142.53, 142.94, 143.00, 143.16, 143.30, 143.40, 143.45, 143.55,

143.71, 143.85, 144.02, 144.12, 144.51. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 888.015, вычислено 888.024.

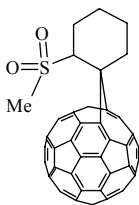
Спиро[циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен-3',4''(тиохроман-1'',1''-диоксид)] (84)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 525, 572, 669, 1126, 1147, 1216, 1310, 1427. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262, 330, 426. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, CS₂), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 7.23 (м, 1H, CH), 7.46 (м, 1H, CH), 7.60 (м, 1H, CH), 8.39 (д,

1H, CH, $J = 8$). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, CS₂), δ , м.д.: 27.21, 39.65, 50.88, 127.69, 129.36, 129.53, 132.74, 137.88, 139.94, 141.03, 141.31, 142.03, 142.07, 142.22, 142.27, 143.08, 143.15, 143.20, 143.25, 143.86, 143.95, 144.52, 144.69, 144.61, 144.91, 145.37, 145.40, 145.44, 145.49, 145.90, 147.42, 147.98. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 900.018, вычислено 900.024.

Спиро[(2'-(метилсульфонил)-циклогексан-1а,1'-[1(2)а]гомо(C₆₀-I_h)[5,6]-фуллерен] (85)

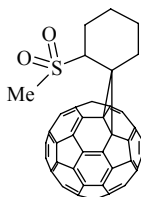


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 523, 574, 753, 1034, 1138, 1148, 1316, 2853, 2923. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262, 335. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, CS₂), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 1.48 и 1.75 (оба м, 2H,

CH₂), 1.63 и 2.2 (оба м, 2H, CH₂), 2.35 (оба м, 2H, CH₂), 2.53 и 2.80 (оба м, 2H, CH₂), 3.20 (с, 3H, CH₃), 6.34 (м, 1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, CS₂), δ , м.д.: 20.83, 21.66, 25.38, 25.49, 43.98, 52.52, 66.72, 133.77, 133.90, 134.93, 135.21, 135.47, 136.41, 137.82, 138.36, 138.67, 138.73, 138.96, 139.60, 139.66, 140.39, 140.47, 140.88, 140.97, 141.15,

141.24, 141.35, 141.94, 142.02, 142.11, 142.18, 142.35, 142.84, 143.00, 143.19, 143.30, 143.66, 143.75, 143.85, 144.00, 144.10, 144.28, 144.45, 144.63, 144.95, 145.30, 145.43, 147.24, 147.39. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 880.061, вычислено 880.055.

Спиро[циклопропа[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен-3',1''-(2'')-(метил-сульфонил)циклогексан] (86)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 524, 574, 755, 1034, 1139, 1147, 1315, 2854, 2924. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 258, 326, 426. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, CS₂), δ , м.д., J/Гц: 2.09-2.10 (м, 2H, CH₂), 2.46-2.53 (м, 2H, CH₂), 2.90- 2.94 (м,

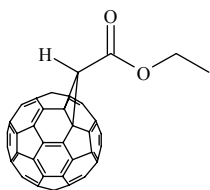
2H, CH₂), 3.10-3.13 (м, 2H, CH₂), 3.18 (с, 3H, CH₃S), 4.35 (уш. с, H, CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, CS₂), δ , м.д.: 24.35, 25.14, 26.24, 41.76, 42.53, 59.63, 81.03, 81.59, 137.98, 137.32, 138.43, 138.46, 139.54, 139.74, 141.16, 142.11, 142.14, 143.17, 143.78, 144.71, 144.78, 144.83, 144.91, 145.44, 145.86, 145.88, 146.69, 146.72, 147.01, 147.08, 147.83. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 880.094, вычислено 880.056.

3.6 Каталитическое циклоприсоединение диазоацетатов к C₆₀-фуллерену

В стеклянный реактор загружали 0.00139 ммоль Pd(асас)₂ в 0.2 мл *o*-ДХБ, 0.0056 ммоль PPh₃ в 0.21 мл *o*-ДХБ и охладили до -5-0°C. В токе сухого аргона при перемешивании добавили 0.0056 ммоль Et₃Al в 0.1 мл толуола, цвет от слабо желтого изменился до слабо коричневого. К полученному катализатору при комнатной температуре добавили 0.0139 ммоль C₆₀-фуллерена в 1 мл *o*-ДХБ, смесь нагревали до 80°C, прикапывали 0.0695 ммоль диазоацетата в 0.5 мл *o*-ДХБ в течение 5 мин, перемешивали 1 ч при 80°C. Реакционную массу охладили до

комнатной температуры, добавили 8 мл толуола и пропустили через колонку с небольшим количеством силикагеля. Продукты реакции и C_{60} -фуллерен разделяли с помощью препаративной ВЭЖХ, элюент – толуол.

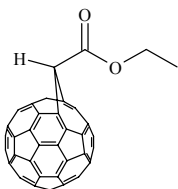
1'-Этилформил-(C_{60} - I_h)[5,6]фуллеро[2',3':1,9]циклопропан (87)



ИК спектр, cm^{-1} : 540, 820, 1040, 1110, 1270, 1660. УФ спектр ($CHCl_3$), λ_{max} , нм: 260, 327, 424. Спектр ЯМР 1H (D_6 -ацетон : $CS_2 = 1:10$ (v/v)), δ , м.д.: 1.55 т (3H, CH_3 , J 7 Гц), 4.50 к (2H,

CH_2 , J 7 Гц), 4.80 с (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (D_6 -ацетон : $CS_2 = 1:10$ (v/v)), δ , м.д.: 14.82, 39.48, 62.28, 70.95(sp^3), 136.48, 140.84, 140.99, 141.26, 142.06, 142.18, 142.31, 142.52, 142.88, 143.04, 143.11, 143.13, 143.40, 143.79, 144.04, 144.48, 144.67, 144.70, 144.86, 145.12, 145.21, 145.29, 145.62, 145.86, 148.39, 164.83(CO_2Et). Масс-спектр ES TOF, m/z ($I_{отн}$, %): 720 (87) [C_{60}], 806 (100) [M], 828 (100) [$M-H+Na$].

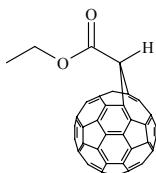
1'-а-Этилформил-1'-а-карба-1'(2')а-гомо(C_{60} - I_h)[5,6]фуллерен (88)



Спектр ЯМР 1H (D_6 -ацетон : $CS_2 = 1:10$ (v/v)), δ , м.д.: 1.39 т (3H, CH_3 , J 7 Гц), 4.25 к (2H, CH_2 , J 7 Гц), 7.48 с (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (D_6 -ацетон : $CS_2 = 1:10$ (v/v)), δ , м.д.: 14.59, 51.83, 61.96, 131.33, 134.13, 137.19,

138.76, 138.82, 140.82, 142.01, 142.33, 142.36, 142.65, 143.55, 143.92, 144.35, 144.45, 144.73, 144.93, 145.03, 145.64, 147.70, 164.25(CO_2Et).

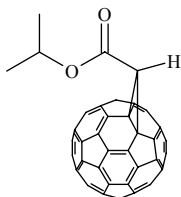
1'-Этилформил-1'-карба-1'(2')а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (89)



Спектр ЯМР ^1H (D₆-ацетон : CS₂ = 1:10 (v/v)), δ , м.д.: 1.51 т (3H, CH₃, J 7 Гц), 4.55 к (2H, CH₂, J 7 Гц), 3.82 с (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (D₆-ацетон : CS₂ = 1:10 (v/v)), δ , м.д.: 14.77,

54.17, 62.60, 133.56, 134.03, 135.29, 137.90, 138.07, 138.30, 138.52, 138.54, 140.23, 141.82, 142.05, 142.21, 142.45, 142.63, 142.89, 143.03, 143.09, 143.27, 143.31, 143.40, 143.70, 143.79, 144.04, 144.66, 144.72, 144.95, 145.21, 145.27, 147.90, 168.83(CO₂Et).

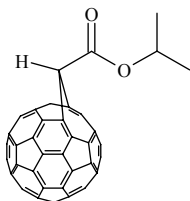
1'-*изо*-Пропилформил-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллоро[2',3':1,9]циклопропан (90а)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 540, 820, 1040, 1110, 1270, 1670. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 327, 424. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.54 (д, 6H, 2Me, J = 6.0), 4.74 (с, H, CH), 5.38 (септ, 1H, CH, J = 6.0). Спектр ЯМР ^{13}C (δ ,

м.д.): 22.14, 39.61, 70.36, 70.84(sp^3), 136.64, 140.67, 140.99, 141.23, 142.00, 142.18, 142.32, 142.50, 142.87, 143.04, 143.11, 143.13, 143.40, 143.78, 144.02, 144.47, 144.68, 144.72, 144.92, 145.13, 145.23, 145.28, 145.63, 145.83, 148.36, 165.43(CO₂*i*-Pr). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 820.787, вычислено 820.758.

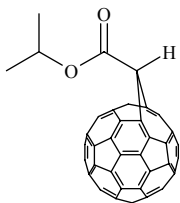
1'-*изо*-Пропилформил-1'-а-карба-1'(2')а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (91а)



Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J/Гц): 1.36 (д, 6H, 2Me, J = 6.0), 5.12 (септ, 1H, CH, J = 6.0), 7.40 (с, H, CH). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 22.03, 52.10, 69.83, 131.16, 134.13, 136.64, 138.76, 138.82,

140.82, 142.00, 142.33, 142.36, 142.87, 143.56, 143.87, 144.35, 144.46, 144.72, 144.92, 145.03, 145.63, 147.74, 165.23(CO₂i-Pr)

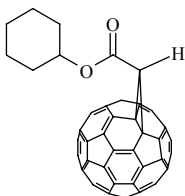
1'-*изо*-Пропилформил-1'-а-карба-1'(2')а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (92а)



Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J/Гц): 1.49 (д, 6H, 2Me, J = 6.0), 3.75 (с, H, CH), 5.47 (септ, 1H, CH, J = 6.0). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 21.82, 54.45, 70.55, 133.46, 134.04, 135.22, 137.87,

138.07, 138.30, 138.53, 138.54, 140.23, 141.81, 142.00, 142.21, 142.45, 142.63, 142.87, 143.05, 143.09, 143.28, 143.31, 143.42, 143.69, 143.78, 144.07, 144.68, 144.72, 144.92, 145.21, 145.28, 169.09(CO₂i-Pr).

**1'-Циклогексилформил-(C₆₀-
I_h)[5,6]фуллоро[2',3':1,9]циклопропан (906)**

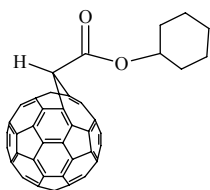


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 570, 1040, 1060, 1220, 1480, 1660, 1750. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262, 326, 427.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.20-2.20 (м, 10H, 5CH_2), 4.75 (с, H, CH), 5.05-5.16 (м, 1H, CH). Спектр ЯМР

^{13}C (δ , м.д.): 24.27, 25.93, 32.15, 39.79, 70.91(sp^3), 75.25, 136.64, 140.69, 140.99, 141.25, 142.02, 142.19, 142.31, 142.50, 142.88, 143.03, 143.13, 143.40, 143.79, 144.03, 144.47, 144.69, 144.72, 144.93, 145.16, 145.23, 145.28, 145.63, 145.87, 148.36, 164.80(CO_2Cy). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 860.770; вычислено 860.822.

**1'-а-Циклогексилформил-1'-а-карба-1'(2')а-гомо(C₆₀-
I_h)[5,6]фуллерен (916)**

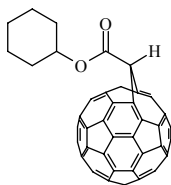


Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.20-2.20 (м, 10H, 5CH_2), 4.76-4.83 (м, 1H, CH), 7.40 (с, H, CH). Спектр

ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 24.46, 25.93, 31.81, 52.15, 74.55, 131.33, 137.19,

138.74, 138.82, 140.99, 142.02, 142.31, 142.36, 142.63, 143.55, 143.92, 144.37, 144.45, 144.72, 144.93, 145.03, 145.63, 147.68, 164.38.

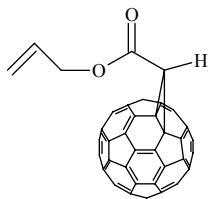
1'-Циклогексилформил-1'-а-карба-1'(2')а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (92б)



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.20-2.20 (м, 10H, 5CH₂), 3.76 (с, H, CH), 5.16-5.26 (м, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 24.30, 25.93, 31.99, 54.54, 75.30, 133.50, 134.04, 135.17,

137.87, 138.07, 138.30, 138.53, 138.53, 140.24, 141.81, 142.02, 142.19, 142.44, 142.63, 142.88, 143.03, 143.09, 143.30, 143.40, 143.70, 143.79, 144.03, 144.68, 144.72, 144.93, 145.21, 145.27, 147.87, 168.45(CO₂Cy).

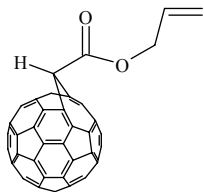
1'-Аллилформил-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллоро[2',3':1,9]циклопропан (90в)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 520, 760, 1080, 1160, 1180, 1420, 1640, 1740. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262, 330, 427. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 4.80 (с, 1H, CH), 4.96 (д, 2H, CH₂, J

= 5.6 Гц), 5.44 (д, 2H, CH₂, J = 10.4 Гц), 6.08-6.20 (м, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 39.80, 66.89, 70.63, 119.65, 131.61, 137.65, 138.09, 140.92, 141.16, 142.09, 142.20, 142.27, 142.96, 143.02, 143.10, 143.22, 143.76, 143.94, 144.35, 144.59, 144.67, 144.69, 144.85, 145.22, 145.25, 145.27, 145.35, 145.52, 146.82, 148.08, 165.87(CO₂allyl). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 818.648; вычислено 818.742.

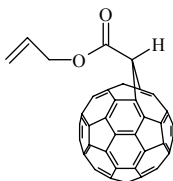
1'-Аллилформил -1'-карба-1'(2')а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (91в)



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.36 (с, 1H, CH), 4.71 (д, 2H, CH_2 , $J = 5.6$), 5.38 (д, 2H, CH_2 , $J = 10.8$), 5.93-6.04 (м, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 51.92, 66.63, 119.14, 131.43,

134.11, 136.57, 138.76, 138.83, 140.82, 142.01, 142.33, 142.37, 142.87, 143.57, 143.87, 144.33, 144.48, 144.70, 144.89, 145.10, 145.68, 147.74, 165.18.

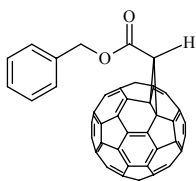
1'-Аллилформил -1'-карба-1'(2')а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (92в)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 520, 760, 1080, 1160, 1180, 1420, 1640, 1740. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 333. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 3.18 (с, 1H, CH), 5.00 (д, 2H, CH_2 , $J = 5.6$

Гц), 5.53 (д, 2H, CH_2 , $J = 10.4$ Гц), 5.93-6.08 (м, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 54.16, 67.10, 119.49, 131.53, 135.14, 135.23, 136.55, 137.21, 138.04, 140.46, 141.68, 142.17, 142.36, 142.45, 142.97, 143.17, 143.19, 143.46, 143.57, 143.71, 144.16, 144.54, 144.79, 145.23, 147.64, 168.99 (CO_2allyl).

1'-Бензилформил-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллоро[2',3':1,9]циклопропан (90г)



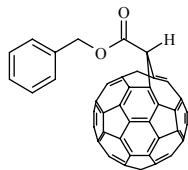
ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 540, 820, 1040, 1110, 1270, 1670. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 327, 425.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 4.81 (с, 1H, CH), 5.53 (с, 2H, CH₂), 7.22 (т,

н, CH, $J = 7.2$), 7.43 (т, 2H, 2CH, $J = 7.2$), 7.56 (д, 2H, 2CH, $J = 7.6$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 39.06, 68.33, 70.72(sp^3), 127.67(Ph), 129.03(Ph), 130.56(Ph), 136.46(Ph), 136.64, 140.67, 140.99, 141.23, 142.00, 142.18, 142.32, 142.50, 142.87, 143.04, 143.11, 143.13, 143.40, 143.78, 144.02, 144.47, 144.68, 144.72, 144.92, 145.13, 145.23, 145.28, 145.63, 145.83, 148.36, 165.43(CO₂Bn). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 868.813; вычислено 868.801.

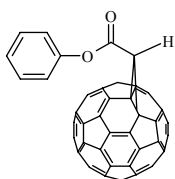
1'-а-Бензилформил -1'-а-карба-1'(2')а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (92г)



Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 3.82 (с, 1H, CH), 5.48 (с, 2H, CH₂), 7.27 (т, H, CH, $J = 7.2$), 7.40 (т, 2H, 2CH, $J = 7.2$), 7.45 (д, 2H, 2CH, $J = 7.6$).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 54.21, 68.16, 128.82(Ph), 128.91

(Ph), 130.56 (Ph), 134.96(Ph), 135.49, 136.55, 137.07, 138.04, 138.27, 138.97, 139.29, 140.46, 141.54, 142.24, 142.30, 142.50, 142.97, 143.21, 143.25, 143.49, 143.51, 143.62, 143.70, 144.20, 144.60, 144.73, 145.14, 147.59, 169.09(CO₂Bn).

1'-Фенилформил-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллоро[2',3':1,9]циклопропан (90д)


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 570, 1040, 1060,

1220, 1480, 1660, 1750. УФ-спектр

(CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 330, 430.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 4.77

(с, 1H, CH), 7.27 (т, H, CH, $J = 7.2$),

7.38 (т, 2H, 2CH, $J = 7.2$), 7.43 (д, 2H, 2CH, $J = 7.6$). Спектр ЯМР ^{13}C

(δ , м.д.): 39.82, 70.72, 127.43(Ph), 129.17(Ph), 129.56(Ph), 136.64,

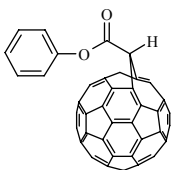
140.67, 140.99, 141.23, 141.55(Ph), 142.00, 142.18, 142.32, 142.50,

142.87, 143.04, 143.11, 143.13, 143.40, 143.78, 144.02, 144.47, 144.68,

144.72, 144.92, 145.13, 145.23, 145.28, 145.63, 145.83, 148.36,

164.75(CO₂-Ph). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 854.723;

вычислено 854.774.

1'-а-Фенилформил -1'-а-карба-1'(2')а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (92д)


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 530, 720, 1140,

1380, 1430, 1640, 1720. УФ-спектр

(CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262, 330. Спектр

ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 3.83 (с, 1H,

CH), 7.21 (т, H, CH, $J = 7.2$), 7.49 (т,

2H, 2CH, $J = 7.2$), 7.56 (д, 2H, 2CH,

$J = 7.6$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 54.43, 126.72(Ph), 128.56(Ph),

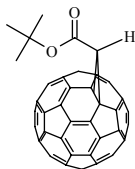
129.62(Ph), 134.54, 134.82, 134.93, 135.49, 137.90, 138.67, 138.76,

139.41, 140.27, 140.73(Ph), 141.57, 141.75, 141.97, 142.13, 142.39,

142.56, 142.93, 143.25, 143.32, 143.49, 143.72, 143.89, 144.05, 144.06,

144.88, 147.64, 169.03(CO₂Ph).

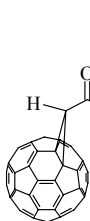
1'-трет-Бутил-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллера[2',3':1,9]циклопропан (90e)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 520, 720, 1140, 1360, 1420, 1640, 1730. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 333, 430. Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д., J/Гц): 1.51 (с, 9H), 4.38 (с, 1H). Спектр ЯМР ¹³C (δ ,

м.д.): 28.58, 41.21, 71.74, 83.28, 136.78, 141.10, 141.32, 141.61, 142.41, 142.58, 142.70, 142.94, 143.27, 143.41, 143.47, 143.55, 143.76, 144.17, 144.41, 144.82, 144.98, 145.01, 145.09, 145.27, 145.49, 145.57, 145.63, 145.64, 145.65, 146.12, 146.58, 149.07, 164.33 (CO).

1'-Холестерилформил-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллера[2',3':1,9]циклопропан (93)

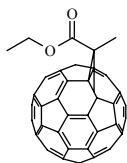


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 756, 1186, 1436, 1464, 1629, 1737, 2865, 2931. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 259, 327, 426.. Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д., J/Гц): 0.74 (с, 3H, Me), 0.90 (д, 3H, Me, $J = 6.8$), 0.91 (д, 3H, Me, $J = 6.8$),

0.99-2.05 (м, 27H, 6CH, 9CH₂, Me), 1.14 (с, 3H, Me), 2.06-2.11 (м, 2H, CH₂), 2.60 (д, 2H, CH₂, $J = 8.0$), 4.74 (с, H, CH), 4.96 (м, 1H, CH), 5.49 (м, 1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C (δ , м.д.): 12.17, 19.03, 19.60, 21.43, 22.87, 23.12, 24.24, 24.77, 28.42, 28.73, 30.16, 32.06, 32.39, 36.10, 36.55, 36.81, 37.36, 38.48, 39.65, 39.83, 40.11, 42.49, 50.25, 56.42, 56.95, 70.87, 76.40, 123.66, 139.09, 140.70, 140.95, 141.24, 142.07, 142.50, 142.81, 143.03, 143.37, 143.78, 144.02, 144.65, 144.68, 145.13, 145.22, 145.29, 145.83, 148.58, 164.79. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено

1147.542; вычислено 1146.349.

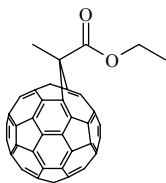
**1'-Метил-1'-этилформил-(C₆₀-
I_h)[5,6]фуллоро[2',3':1,9]циклопропан (94)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 540, 820, 1040, 1110, 1270, 1660. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 327, 424. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.53 (т, 3 H, Me, $J = 7.2$), 2.54 (с, 3H, CH_3), 4.53 (к, 2 H,

CH_2 , $J = 7.2$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 14.39, 15.50, 44.19, 62.24, 76.47(sp^3), 138.17, 138.35, 140.92, 141.15, 142.08, 142.14, 142.24, 142.30, 142.97, 143.05, 143.12, 143.31, 143.71, 143.93, 144.29, 144.60, 144.62, 144.70, 144.83, 145.20, 145.23, 145.25, 145.58, 146.31, 147.60, 167.60(CO_2Et). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 819.970; вычислено 820.758.

**1'-Метил-1'-этилформил-1'-карба-1'(2')а-гомо(C₆₀-
I_h)[5,6]фуллерен (95)**

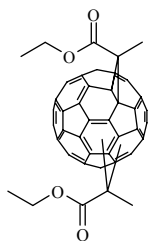


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 520, 1080, 1120, 1200, 1740. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262, 333. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.36 (т, 3H, CH_3 , $J = 7.2$), 3.22 с (3H, CH_3), 4.23 (к, 2H, CH_2 , $J =$

7.2). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 14.08, 25.52, 53.44, 61.50, 134.06, 134.64, 135.41, 136.61, 137.65, 138.31, 138.67, 138.72, 139.91, 140.56, 141.41, 141.58, 141.75, 141.90, 142.21, 142.56, 142.59, 142.69, 142.88, 142.95, 143.15, 143.29, 143.48, 143.65, 143.83, 144.51, 144.73, 147.26,

168.88(CO₂Et).

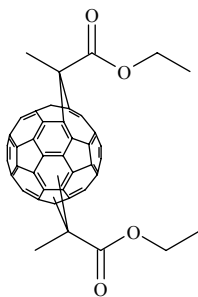
Бис-аддукт (96)



Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J/Гц): 1.47-1.55 м, 2.43 с, 2.46 с, 2.47 с, 2.48 с, 2.49 с, 2.51 с, 2.55 с, 2.56 с, 2.58 с, 4.45-4.55 м. Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 14.39, 15.35, 15.53, 15.66, 44.26,

44.49, 45.26, 45.55, 50.02, 62.20, 138-147, 167.54(CO₂Et), 167.61(CO₂Et), 167.63(CO₂Et), 167.76(CO₂Et). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 919.764; вычислено 920.874.

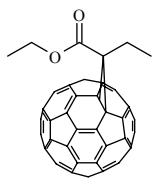
Бис-аддукт (97)



ЯМР ¹H (δ, м.д., J/Гц): 1.29-1.38 м, 3.03 с, 3.05 с, 3.12 с, 3.17 с, 3.19 с, 3.21 с, 3.25 с, 4.18-4.29 м. Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 14.12, 14.29, 25.08, 25.27, 25.34, 25.38, 25.60, 25.67, 25.93, 52.78, 52.89, 52.96, 53.23, 53.46, 53.44, 53.51, 61.39, 61.49, 128-147, 169.09

(CO₂Et), 169.11(CO₂Et), 169.23(CO₂Et), 169.34 (CO₂Et).

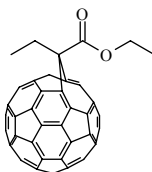
**1'-Этил-1'-этилформил-(C₆₀-
I_h)[5,6]фуллоро[2',3':1,9]циклопропан (98a)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 530, 1130, 1180, 1200, 1230, 1730. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 261, 327, 425. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.53 (т, 3H, CH_3 , $J = 7.2$), 1.58 (т, 3H, CH_3 ,

$J = 7.2$), 2.96 (к, 2H, CH_2 , $J = 7.2$), 4.54 (к, 2H, CH_2 , $J = 7.2$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 11.63, 14.44, 23.18, 50.93, 62.13, 76.20(sp^3), 137.36, 137.79, 140.53, 140.79, 141.71, 141.84, 141.87, 141.92, 142.60, 142.66, 142.74, 142.87, 143.33, 143.53, 143.92, 144.23, 144.32, 144.47, 144.83, 144.85, 144.87, 144.90, 145.27, 145.81, 147.78, 166.75(CO_2Et). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 833.676; вычислено 834.784.

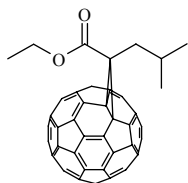
**1'-а-Этил-1'-а-этилформил-1'-а-карба-1'(2')а-гомо(C₆₀-
I_h)[5,6]фуллерен (99a)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 520, 1200, 1220, 1730. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262, 333. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.35 (т, 3H, CH_3 , $J = 7.2$), 1.46 (т, 3H, CH_3 , $J = 7.2$), 3.89 (к, 2H, CH_2 ,

$J = 7.2$), 4.25 (к, 2H, CH_2 , $J = 7.2$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 10.58, 14.34, 32.18, 59.13, 61.40, 134.23, 134.85, 135.44, 137.73, 138.42, 138.70, 139.04, 139.99, 141.28, 141.88, 142.00, 142.07, 142.21, 142.65, 142.74, 142.80, 142.88, 142.94, 143.02, 143.19, 143.68, 144.04, 144.34, 144.96, 147.38, 168.84(CO_2Et).

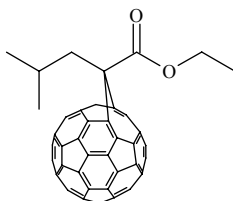
**1'-изо-Бутил-1'-этилформил-(C₆₀-
I_h)[5,6]фуллоро[2',3':1,9]циклопропан (18в)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 520, 1120, 1170, 1220, 1460, 1620, 1730. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 328, 425. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.36 (д, 6H, 2CH_3 , $J = 6.4$), 1.52 (т, 3H, CH_3 , $J = 7.2$), 2.25-2.31 (м, 1H, CH),

2.84 (д, 2H, CH_2 , $J = 7.2$), 4.52 (к, 2H, CH_2 , $J = 7.2$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 14.88, 22.94, 28.03, 37.71, 49.27, 62.39, 75.88(sp^3), 137.65, 138.09, 140.92, 141.16, 142.09, 142.20, 142.27, 142.96, 143.02, 143.10, 143.22, 143.76, 143.94, 144.35, 144.59, 144.67, 144.69, 144.85, 145.22, 145.25, 145.27, 145.35, 145.52, 146.82, 148.08, 166.96(CO_2Et). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 861.847; вычислено 862.838.

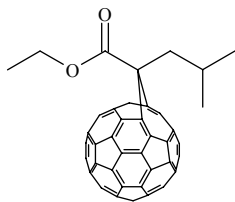
**1'-а-Бутил-1'-этилформил-1'-а-карба-1'(2')а-гомо(C₆₀-
I_h)[5,6]фуллерен (99в)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 520, 740, 1120, 1200, 1430, 1460, 1620. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 263, 330. ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.23 (д, 6H, 2CH_3 , $J = 6.8$), 1.36 (т, 3H, CH_3 , $J = 7.2$), 1.94-2.02 (м, 1H, CH), 3.79 (д, 2H, CH_2 , J

$= 7.2$), 4.21 (к, 2H, CH_2 , $J = 7.2$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 14.59, 23.89, 27.71, 47.27, 57.81, 61.62, 134.51, 134.98, 135.14, 135.23, 137.91, 138.67, 138.75, 139.34, 140.27, 141.34, 141.76, 141.92, 142.17, 142.42, 142.61, 142.88, 143.17, 143.19, 143.46, 143.71, 143.86, 143.99, 144.03, 144.89, 147.64, 168.82(CO_2Et).

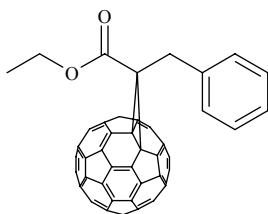
1'-изо-Бутил-1'-этилформил-1'-а-карба-1'(2')а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (100в)



ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.05 (д, 6H, 2CH_3 , $J = 6.4$), 1.69 (т, 3H, CH_3 , $J = 7.2$), 1.75-1.81 (м, 1H, CH), 2.93 (д, 2H, CH_2 , $J = 7.2$), 4.59 (к, 2H, CH_2 , $J = 7.2$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.):

14.79, 23.89, 26.63, 46.18, 54.25, 62.13, 135.14, 135.23, 136.55, 137.21, 138.04, 140.46, 141.68, 142.17, 142.36, 142.45, 142.97, 143.17, 143.19, 143.46, 143.57, 143.71, 144.16, 144.54, 144.79, 145.23, 147.64

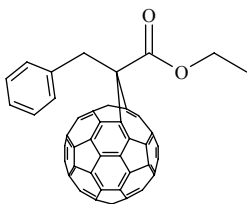
1'-Бензил-1'-этилформил-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллере[2',3':1,9]циклопропан (98г)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 520, 1180, 1210, 1430, 1630, 1730. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 329, 425. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.34 (т, 3H, CH_3 , $J = 7.2$), 4.25 (с, 2H, CH_2), 4.37 (к, 2H, CH_2 , $J = 7.2$), 7.21

(т, H, CH, $J = 7.2$), 7.43 (т, 2H, 2CH , $J = 7.2$), 7.60 (д, 2H, 2CH , $J = 7.6$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 14.53, 35.26, 50.20, 62.45, 76.01(sp^3), 127.67(Ph), 129.03(Ph), 129.23(Ph), 136.55(Ph), 138.09, 140.27, 141.16, 141.57, 142.08, 142.21, 142.27, 142.96, 143.06, 143.14, 143.21, 143.74, 143.96, 144.38, 144.61, 144.68, 144.71, 144.88, 145.25, 145.27, 145.30, 145.35, 145.51, 146.82, 147.88, 166.31(CO_2Et). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 895.875; вычислено 896.854.

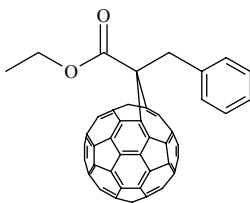
1'-а-Бензил-1'-а-этилформил-1'-а-карба-1'(2')а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (99г)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 510, 680, 720, 1180, 1720. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 262, 333. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.12 (т, 3H, CH_3 , $J = 7.2$), 3.98 (к, 2H, CH_2 , $J = 7.2$), 5.16 (с, 2H, CH_2), 7.22 (т, H, CH, $J = 7.2$), 7.44 (т,

2H, 2CH, $J = 7.2$), 7.46 (д, 2H, 2CH, $J = 7.6$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 14.15, 44.61, 60.39, 61.56, 127.73(Ph), 128.71(Ph), 129.62(Ph), 134.54, 134.82, 134.93, 135.49, 135.86(Ph), 137.90, 138.67, 138.76, 139.41, 140.27, 141.57, 141.75, 141.97, 142.13, 142.39, 142.56, 142.93, 143.25, 143.32, 143.49, 143.72, 143.89, 144.05, 144.06, 144.88, 147.64, 167.30(CO_2Et).

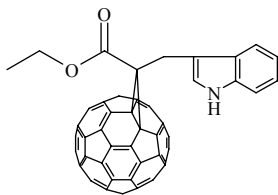
1'-а-Бензил-1'-а-этилформил-1'-а-карба-1'(2')а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (100г)



ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.23 (т, 3H, CH_3 , $J = 7.2$), 3.09 (с, 2H, CH_2), 4.32 (к, 2H, CH_2 , $J = 7.2$), 7.24 (т, H, CH, $J = 7.2$), 7.32 (т, 2H, 2CH, $J = 7.2$), 7.35 (д, 2H, 2CH, $J = 7.6$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 14.32, 36.94, 62.32,

64.89, 127.55(Ph), 128.46(Ph), 130.01 (Ph), 136.91(Ph), 135.49, 136.55, 137.07, 138.04, 138.27, 138.97, 139.29, 140.46, 141.54, 142.24, 142.30, 142.50, 142.97, 143.21, 143.25, 143.49, 143.51, 143.62, 143.70, 144.20, 144.60, 144.73, 145.14, 147.59, 171.25(CO_2Et).

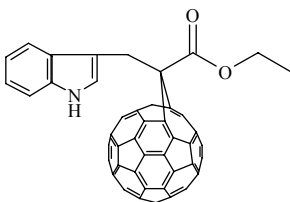
1'-(3-1*H*-Индолметил)-1'-этилформил-(C₆₀-*I_h*)[5,6]фуллоро[2',3':1,9]цикло-пропан (101)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 500, 710, 1180, 1410, 1440, 1620, 1720. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 329, 425. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.28 (т, 3H, CH_3 , $J = 7.2$), 4.31 (к, 2H,

CH_2 , $J = 7.2$), 4.39 (с, 2H, CH_2), 7.16 (т, H, CH, $J = 6.8$), 7.21 (д, H, CH, $J = 6.0$), 7.22 (д, H, CH, $J = 6.0$), 7.43 (д, H, CH, $J = 8.0$), 7.55 (т, H, CH, $J = 8.0$), 9.81 (с, H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 14.49, 25.86, 50.83, 62.55, 76.61(sp^3), 111.30, 111.41, 119.00, 120.20, 122.93, 127.65, 133.07, 137.92, 138.25, 140.96, 141.26, 141.58, 142.09, 142.18, 142.25, 142.32, 143.01, 143.06, 143.15, 143.22, 143.29, 143.75, 143.93, 144.04, 144.35, 144.66, 144.73, 144.87, 145.23, 145.27, 145.59, 146.49, 147.80, 166.75(CO_2Et). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 934.858; вычислено 935.890.

1'-а-(3-1*H*-Индолметил)-1'-а-этилформил-1'-а-карба-1'(2')а-гомо(C₆₀-*I_h*)[5,6]фуллерен (102)

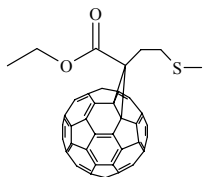


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 520, 1180, 1210, 1430, 1630, 1730. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 263, 330. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.03 (т, 3H, CH_3 , $J = 7.2$), 3.87 (к, 2H, CH_2 , $J = 7.2$), 5.35 (с, 2H, CH_2), 7.11 (т, H, CH,

$J = 6.8$), 7.21 (д, H, CH, $J = 6.0$), 7.37 (д, H, CH, $J = 6.0$), 7.43 (д, H, CH, $J = 8.0$), 7.55 (т, H, CH, $J = 8.0$), 9.76 (с, H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 14.05, 35.04, 61.73, 62.43, 111.59, 111.22, 118.82, 120.10, 122.69, 130.60, 135.20, 135.72, 135.93, 136.20, 137.92, 138.09, 138.75.

138.96, 139.42, 140.24, 141.58, 141.80, 141.95, 142.18, 142.32, 142.50, 142.56, 143.48, 143.60, 143.71, 143.88, 144.04, 144.87, 147.62, 167.83(CO₂Et).

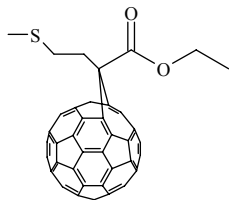
1'-[2-(Метилсульфанил)-этил]-1'-этилформил-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллеро-[2',3':1,9]циклопропана (103)



ИК спектр, см⁻¹: 520, 1180, 1440, 1660, 1720. УФ спектр (CHCl₃), λ_{max}, нм: 260, 330, 427. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.53 т (3H, CH₃, *J* 7.2 Гц), 2.30 с (3H, CH₃), 3.11 т (2H, CH₂, *J* 8.0 Гц), 3.20 т (2H, CH₂, *J* 8.0 Гц), 4.54 к (2H,

CH₂, *J* 7.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.75, 16.48, 29.60, 32.16, 48.84, 62.73, 75.64, 136.48, 140.84, 140.99, 141.26, 142.06, 142.18, 142.31, 142.52, 142.88, 143.04, 143.11, 143.13, 143.40, 143.79, 144.04, 144.48, 144.67, 144.70, 144.86, 145.12, 145.21, 145.29, 145.62, 145.86, 148.39, 166.70(CO₂Et). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 880.726; вычислено 880.877.

1'-а-[2-(Метилсульфанил)этил]-1'-этилформил-1'-а-карба-1'(2')а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерена (104)

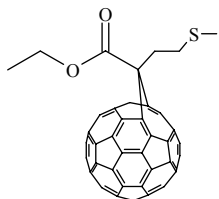


ИК спектр, см⁻¹: 520, 1180, 1440, 1660, 1740. УФ спектр (CHCl₃), λ_{max}, нм: 262, 333. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.37 т (3H, CH₃, *J* 7.2 Гц), 2.25 с (3H, CH₃), 2.94 т (2H, CH₂, *J* 8.0 Гц), 4.06 т (2H, CH₂, *J* 8.0 Гц), 4.24 к (2H,

CH₂, *J* 7.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.50, 16.37, 31.04, 38.45, 58.33, 61.99, 134.37, 134.59, 136.84, 137.90, 138.08, 138.12, 138.52, 138.72,

140.28, 141.76, 142.08, 142.23, 142.53, 142.59, 142.96, 143.06, 143.15, 143.22, 143.26, 143.49, 143.73, 143.88, 144.04, 144.69, 144.74, 144.88, 145.11, 145.25, 147.56, 167.79(CO₂Et).

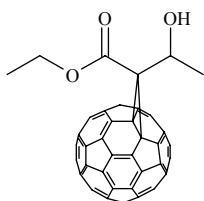
1'-[2-(Метилсульфанил)этил]-1'-этилформил-1'-карба-1'(2')а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерена (105)



Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.50 т (3H, CH₃, *J* 7.2 Гц), 2.07 т (2H, CH₂, *J* 8.0 Гц), 2.12 с (3H, CH₃), 2.53 т (2H, CH₂, *J* 8.0 Гц), 4.61 к (2H, CH₂, *J* 7.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.73,

16.27, 29.61, 31.04, 61.48, 62.83, 131.33, 134.13, 137.19, 138.76, 138.82, 140.82, 142.01, 142.33, 142.36, 142.65, 143.55, 143.92, 144.35, 144.45, 144.73, 144.93, 145.03, 145.64, 147.70, 168.25(CO₂Et).

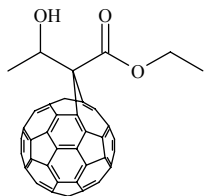
1'-[1-Гидрокси-1-этил]-1'-этилформил(C₆₀-I_h)[5,6]фуллере[2',3':1,9]-циклопропан (106)



ИК спектр, см⁻¹: 520, 1180, 1440, 1660, 1740, 3400. УФ спектр (CHCl₃), λ_{max}, нм: 260, 330, 429. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.55 т (3H, CH₃, *J* 7.2 Гц), 1.90 д (3H, CH₃, *J* 6.4 Гц), 4.60 к (2H, CH₂, *J* 7.2 Гц), 5.16 к (1H, CH, *J* 6.4

Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.82, 20.89, 54.55, 62.97, 66.51, 74.74, 75.65, 136.50, 140.88, 141.03, 141.33, 142.01, 142.17, 142.31, 142.52, 142.88, 143.03, 143.12, 143.15, 143.67, 143.83, 144.41, 144.47, 144.69, 144.70, 144.85, 144.98, 145.26, 145.29, 145.61, 145.86, 147.19, 166.07(CO₂Et). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 850.651; вычислено 850.784.

1'-[1-Гидрокси-1-этил]-1'-а-этилформил-1'-а-карба-1'(2')а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (107)

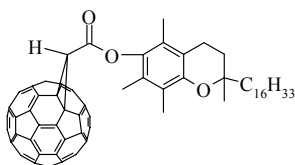


ИК спектр, см⁻¹: 520, 1220, 1440, 1660, 1720, 3400. УФ спектр (CHCl₃), λ_{max}, нм: 262, 333. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.39 т (3H, CH₃, J 7.2 Гц), 1.73 д (3H, CH₃, J 6.5 Гц),

4.28 к (2H, CH₂, J 7.2 Гц), 6.93 к (1H, CH, J 6.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.60, 20.07, 59.57, 62.14, 72.76, 134.39, 134.58, 136.88, 137.59, 138.10, 138.15, 138.42, 138.73, 140.88, 141.99, 142.01, 142.22, 142.51, 142.59, 142.96, 143.08, 143.15, 143.21, 143.27, 143.49, 143.67, 143.88, 144.41, 144.69, 144.74, 144.88, 145.26, 145.29, 147.19, 166.49(CO₂Et).

3.7 Каталитическое циклоприсоединение диазоацетатов на основе фармакозначимых соединений к C₆₀

1'-[2'',5'',7'',8''-Тетраметил-2''-(4''',8''',12'''-триметилтридецил)-3'',4''-дигидро-2H-1''-бензопиран-6''-ил]формил-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллеро[2',3':1,9]циклопропан (108)

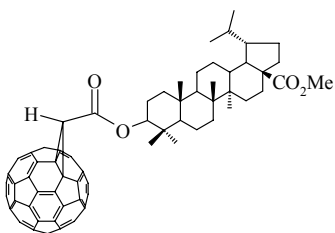


ИК-спектр, ν/см⁻¹: 527, 756, 1142, 1378, 1452, 1760. УФ-спектр (CHCl₃), λ_{max}/нм: 260, 326, 426. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J/Гц): 0.89-0.93 (м, 12 H, 4Me), 1.12-2.05(м, 23 H, 10CH₂, 3CH

в остатке токоферола), 1.32 (с, 3 H, Me), 2.17, 2.20, 2.26 (все с, по 3 H, 3 Me), 2.69 (т, 2 H, CH₂, J=6), 5.08 (с, 1 H, CH). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 12.15, 12.82, 13.64, 19.97, 20.00, 20.06, 21.01, 21.37, 22.92, 24.01, 24.85, 28.37, 31.52, 33.13, 37.64, 37.75, 37.85, 39.09, 39.67,

39.70, 40.34, 70.54, 75.06, 117.56, 123.52, 124.96, 126.75, 136.57, 137.97, 138.62, 140.84, 140.89, 141.05, 141.29, 141.88, 142.11, 142.18, 142.52, 142.90, 143.07, 143.12, 143.17, 143.33, 143.39, 143.77, 143.82, 144.03, 144.54, 144.66, 144.76, 145.17, 145.28, 145.33, 145.50, 145.52, 148.17, 149.88, 164.25 (CO₂). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 1190.810; вычислено 1190.375.

**1'-[Метил
I_h][5,6]фуллера[2',3':1,9]
циклопропан (109)**

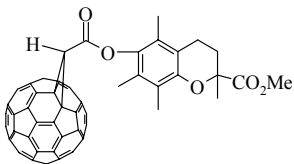


лупан-28"-оат-3"-ил]формил-(C₆₀-

ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 524, 756, 1140, 1380, 1460, 1762. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 261, 328, 426.. Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д., J/Гц): 0.80, 0.90 (все д, по 3 H, 2 Me J=7), 0.91, 0.98, 1.09, 1.12, 1.29 (все с, по 3 H, 5

Me), 0.93-2.27 (м, 26 H, 10 CH₂, 5 CH в остатке бетулиновой кислоты), 3.67 (с, 3 H, Me), 4.80 (с, CH), 4.87 (дд, H, CH, J=5, J=9). Спектр ЯМР ¹³C (δ , м.д.): 14.81, 14.89, 16.19, 16.39, 17.13, 18.51, 21.23, 23.01, 23.17, 27.14, 28.43, 29.92, 29.95, 30.05, 32.24, 34.57, 37.28, 37.50, 38.10, 38.79, 39.73, 40.84, 42.66, 44.31, 48.99, 50.40, 51.03, 55.71, 56.94, 70.90, 83.79, 136.44, 140.55, 140.59, 140.99, 141.09, 141.21, 142.10, 142.15, 142.49, 142.88, 142.96, 143.03, 143.08, 143.15, 143.36, 143.37, 144.00, 144.47, 144.64, 144.68, 144.72, 144.83, 145.13, 145.16, 145.21, 145.27, 145.29, 145.62, 145.81, 145.88, 148.36, 148.40, 165.60 (CO), 176.34 (CO). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 1233.277; вычислено 1232.386.

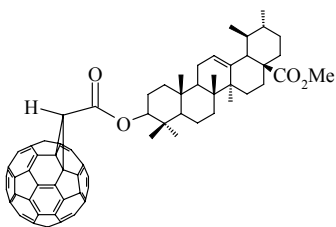
1'-[Метил 2'',5'',7'',8''-тетраметил-3'',4''-дигидро-2H-1''-бензопиран-2''-оат-6''-ил]формил-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллоро[2',3':1,9]циклопропан (110)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 520, 760, 1180, 1340, 1450, 1730. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 261, 328, 427. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.68 (с, 3 H, Me), 2.19,

2.24, 2.28 (все с, 9 H, 3 Me), 2.59-2.71 (м, 4 H, 2CH₂), 3.72 (с, 3 H, Me), 5.08 (с, 1 H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 12.19, 12.78, 13.65, 21.17, 25.59, 30.47, 39.00, 52.18, 70.48, 77.00, 117.33, 123.56, 125.02, 127.12, 136.58, 140.32, 140.83, 141.06, 141.30, 141.35, 141.55, 141.88, 142.00, 142.10, 142.18, 142.31, 142.51, 142.76, 142.81, 142.91, 142.98, 143.07, 143.12, 143.17, 143.38, 143.47, 143.55, 143.71, 143.74, 143.82, 144.02, 144.55, 144.65, 144.77, 144.90, 145.14, 145.18, 145.29, 145.33, 145.43, 145.50, 148.11, 149.77, 164.17 (CO), 173.46 (CO). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 1024.092; вычислено 1024.131.

1'-[Метилурс-12''-ен-28''-оат-3''-ил]формил-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллоро[2',3':1,9]циклопропан (111)

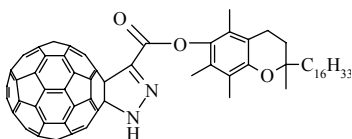


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 723, 1143, 1181, 1737. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 261, 327, 426. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.81, 1.07, 1.11, 1.14, 1.15, (все с, 15 H, 5Me), 0.93, 1.00 (все д, 6 H, 2Me, $J=6.0$), 0.98-2.04

(м, 21 H, 9 CH₂, 3 CH в остатке урсоловой кислоты), 2.27 (д, H, CH, $J=11.2$), 3.63 (с, 3 H, Me), 4.81 (с, H, CH), 4.91 (дд, H, CH, $J=10.8$, $J=6.0$), 5.28 (т, H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 15.74, 17.06, 17.29, 17.36, 18.51, 21.41, 23.56, 23.77, 24.10, 28.23, 28.55, 30.91, 33.10,

36.81, 37.06, 37.99, 38.61, 39.14, 39.20, 39.65, 39.71, 42.07, 47.64, 48.06, 51.35, 52.96, 55.59, 70.88, 83.79, 125.47, 136.40, 138.28, 140.44, 140.58, 140.96, 141.00, 141.21, 142.10, 142.12, 142.15, 142.29, 142.49, 142.88, 143.03, 143.08, 143.15, 143.35, 143.77, 144.00, 144.47, 144.64, 144.68, 144.72, 144.82, 145.13, 145.16, 145.22, 145.27, 145.30, 145.62, 145.63, 145.83, 145.86, 148.36, 148.40, 165.64 (CO), 177.61 (CO). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 1230.856; вычислено 1230.379.

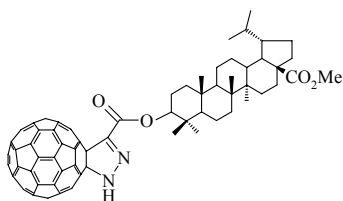
5'-[2'',5'',7'',8''-Тетраметил-2''-(4''',8''',12'''-триметилтридецил)-3'',4''-дигидро-2Н-1''-бензопиран-6''-ил]формил-1аН,2'Н-[1,2]пиразолино-[3',4':1,9](C₆₀-I_h)-[5,6]фуллерен (112)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 756, 1140, 1170, 1245, 1378, 1461, 1527, 1715, 3320. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 316, 424. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J/Гц): 0.88-0.94 (м, 12 Н, 4Ме),

1.17-1.82 (м, 23 Н, 10 CH₂, 3CH в остатке токоферола), 1.28 (с, 3 Н, Ме), 2.12, 2.16 (все с, 9 Н, 3Ме), 2.64 (т, 2 Н, CH₂, J=6.8), 8.39 (с, 1 Н, NH). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 12.04, 12.57, 13.40, 19.83, 19.97, 22.84, 22.9, 20.87, 21.28, 23.99, 24.75, 25.11, 28.27, 31.37, 33.05, 37.56, 37.67, 37.71, 37.84, 39.62, 40.33, 77.44, 88.84, 75.00, 117.43, 123.29, 125.09, 126.88, 135.89, 136.40, 140.21, 140.39, 141.87, 142.22, 142.33, 142.37, 142.59, 142.81, 142.90, 143.06, 143.16, 143.68, 144.10, 144.12, 144.37, 145.20, 145.25, 145.52, 145.71, 145.96, 145.97, 146.05, 146.27, 146.34, 147.48, 147.66, 149.71, 160.34 (CO₂). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 1218.871; вычислено 1218.382.

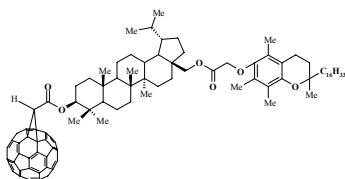
5'-[Метил лупан-28"-оат-3"-ил]формил-1аН,2'Н-[1,2]пиразолино[3',4': 1,9](C₆₀-I_h)-[5,6]фуллерен (113)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 580, 770, 1180, 1200, 1420, 1480, 1660, 1760. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 257, 310, 426. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J/Гц): 0.80, 0.91 (все д, 6 H, 2 Me, J=7), 0.91, 0.95, 1.05, 1.06, 1.30 (все с, 15 H, 5 Me),

0.76-2.28 (м, 25 H, 10 CH₂, 5 CH в остатке бетулиновой кислоты), 3.66 (с, 3 H, Me), 4.84 (т, H, CH, J=8), 8.26 (с, 1 H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 14.81, 14.91, 16.20, 16.39, 17.05, 18.53, 21.24, 23.07, 23.19, 27.17, 28.41, 29.93, 29.96, 30.08, 32.26, 34.60, 37.24, 37.53, 38.10, 38.83, 40.84, 42.66, 44.32, 48.98, 50.39, 51.00, 55.70, 56.92, 77.28, 82.80, 88.41, 135.86, 140.16, 140.34, 141.83, 141.86, 142.20, 142.24, 142.35, 142.60, 142.79, 142.89, 143.06, 143.16, 144.11, 144.17, 144.21, 144.40, 144.47, 145.18, 145.21, 145.69, 145.53, 145.74, 145.89, 145.94, 146.02, 146.25, 146.30, 147.14, 147.63, 161.66 (CO), 176.25 (CO). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 1260.274; вычислено 1260.392.

1'-(28"-{2'',5'',7'',8''-тетрамethyl-2''-(4'',8'',12''-триметилтридецил)-3'',4''-дигидро-2Н-1''-бензопиран-6''-илокси}ацетонил}лупан-3''ил)формил-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллере[2',3':1,9]циклопропан (114)



ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 755, 1095, 1182, 1194, 1457, 1736, 2866, 2926, 2949. УФ спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 230, 269, 326, 425. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J/Гц): 0.84-0.98 (м, 12 H,

Me(4''), Me(8''), Me(12'')); 0.98, 1.00, 1.12 (все с, по 3 H, H(23'), H(24'), H(25'), H(26'), H(27'')); 1.20-2.17 (м, 24 H, 10 CH₂, 4 CH в остатке бетулина и 25 H, Me-C(2), 11 CH₂, 3 CH в остатке токоферола); 1.70 (с, 3 H, H(30'')); 2.09, 2.16, 2.18 (все с, по 3 H, Me-Ar); 2.50 (м, 1 H, H(19'')); 2.52 (т, 2 H, H(4), $J=6.5$); 3.20 (дд, 1 H, H(3'')); 4.12-4.45 (оба д, по 1 H, C(28'), $J=11.2$); 4.32 (д, 2 H, CH₂-O, $J=3.2$); 4.81 (с, 1 H). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 12.00, 12.02, 12.87; 14.88; 15.09; 16.20; 16.24; 16.31, 16.37, 17.14, 18.51; 19.83; 19.87, 19.90; 20.00; 20.90, 21.28; 22.86, 22.96; 23.98; 24.77; 25.14; 25.16; 27.10; 27.17; 28.30; 28.44; 29.70; 30.07; 31.56, 31.59, 33.01, 33.03, 33.07, 34.42; 34.92; 37.36; 37.57; 37.68; 37.73; 38.10; 39.64; 40.18; 40.22; 43.02; 44.76, 46.74; 48.22; 50.14; 55.65; 63.24; 70.01; 70.88, 74.68; 83.04; 117.49; 123.02; 125.62; 127.62; 136.35, 140.25, 140.57, 140.62, 141.00, 141.22, 141.82, 142.11, 142.16, 142.30, 142.50, 142.88, 143.03, 143.08, 143.16, 143.31, 143.36, 143.41, 143.71, 143.78, 144.01, 144.05, 144.48, 144.65, 144.68, 144.73, 144.91, 145.13, 145.17, 145.22, 145.30, 145.64, 145.79, 145.87, 146.05, 147.85, 148.00, 148.23, 148.35, 148.40, 165.57, 169.40. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 1674.303, вычислено 1674.768.

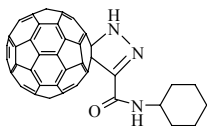
3.8 Циклоприсоединение диазоамидов к C₆₀-фуллерену, катализируемое Pd(acac)₂-PPh₃-Et₃Al

В стеклянный реактор загружали раствор, содержащий 0.84 мг (0.00278 ммоль) Pd(acac)₂ в 0.4 мл *o*-ДХБ и 1.46 мг (0.00556 ммоль) или 2.92 мг (0.01112 ммоль) PPh₃ в 0.42 мл *o*-ДХБ. В токе сухого аргона при -5 °C и перемешивании добавляли 0.01112 ммоль Et₃Al в 0.1 мл толуола, при этом цвет от слабо желтого изменялся до слабо коричневого. К полученному катализатору при комнатной температуре добавляли 10 мг (0.0139 ммоль) C₆₀ в 1 мл *o*-ДХБ, при этом раствор приобретал темно-зеленую окраску, смесь нагревали до 80°C, прикапывали 0.0695 ммоль диазоамида в 0.5 мл *o*-ДХБ в течение

5 мин, перемешивали 1 ч при соответствующей температуре. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, обрабатывали водным раствором HCl, добавляли 7 мл толуола и органический слой пропускали через колонку с небольшим количеством силикагеля. Продукты реакции и не прореагировавший C₆₀ разделяли с помощью полупрепаративной ВЭЖХ, элюент–толуол.

***N*-Циклогексилкарбоамидил-1'*H*-[1,2]пиразолино[4',5':1,9](C₆₀-I_h)[5,6]**

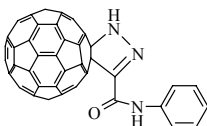
Фуллерен (115)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 750, 1179, 1457, 1523, 1633. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 316, 427. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J/Гц): 1.37 и 1.78 (оба м, 2H, CH₂), 1.46 и 2.16

(оба м, 4H, 2CH₂), 1.88 (м, 4H, 2CH₂), 4.01 (м, 1H, CH), 6.78 (уш.с, 1H, NH), 8.08 (уш.с, 1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 25.38, 26.05, 33.31, 49.08, 80.09, 136.23, 137.11, 140.28, 141.87, 141.94, 142.29, 142.41, 142.52, 142.67, 142.87, 142.93, 143.17, 144.18, 144.38, 144.67, 145.23, 145.41, 145.76, 146.02, 146.06, 146.36, 146.45, 147.17, 147.53, 147.86, 148.39, 157.61. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 888.027; вычислено 887.105.

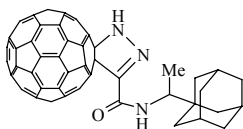
***N*-Фенилкарбоамидил-1'*H*-[1,2]пиразолино[4',5':1,9](C₆₀-I_h)[5,6] фуллерен(116)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 756, 1180, 1364, 1480, 1635. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 330, 430. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J/Гц): 7.23

(м, 1H, CH), 7.43 (м, 2H, 2CH), 7.73 (м, 2H, 2CH), 8.81 (уш.с, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 62.90, 88.18, 119.92, 125.28, 127.67, 136.36, 137.06, 137.17, 140.33, 140.35, 141.93, 141.94, 142.27, 142.44, 142.56, 142.65, 142.69, 142.91, 142.96, 142.98, 143.19, 144.08, 144.20, 144.40, 144.64, 145.26, 145.29, 145.40, 145.85, 146.06, 146.61, 146.43, 146.49, 147.21, 147.57, 147.89, 148.69, 156.09. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 881.065; вычислено 881.059.

***N*-(1-[1-Адамантил]этил)карбоамидил-1'-*H*-[1,2]пиразолино[4',5':1,9](*C*₆₀-*I*_h)[5,6]фуллерен (117)**

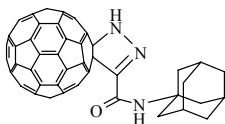


ИК-спектр, v/cm^{-1} : 526, 752, 1180, 1448, 1520, 1671. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 257, 316, 427.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.29

(д, 3H, Me, $J = 5.6$), 1.55 (м, 6H, 3CH_2), 1.79 (м, 6H, 3CH_2), 2.13 (м, 3H, 3CH), 6.94 (д, 1H, NH, $J = 9.6$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 14.76, 29.01, 36.40, 37.46, 38.79, 53.81, 76.14, 136.24, 136.31, 137.08, 137.19, 140.28, 140.30, 141.86, 141.89, 141.95, 141.97, 142.23, 142.26, 142.41, 142.53, 142.68, 142.87, 142.88, 142.90, 142.93, 142.94, 143.18, 144.18, 144.37, 144.41, 144.43, 145.67, 144.69, 145.23, 145.25, 145.41, 145.43, 145.77, 146.02, 146.05, 146.06, 146.37, 146.38, 146.45, 147.17, 147.54, 147.62, 147.86, 148.47, 158.20. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 968.221; вычислено 967.168.

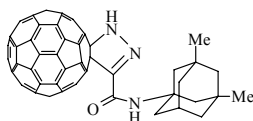
***N*-(1-Адамантил)карбоамидил-1'-*H*-[1,2]пиразолино[4',5':1,9](*C*₆₀-*I*_h)[5,6]-фуллерен (118)**



ИК-спектр, v/cm^{-1} : 523, 750, 1181, 1455, 1519, 1672. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 257, 327, 424.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.76 (м, 6H, 3CH_2), 2.05 (м, 6H, 3CH_2), 2.21 (м, 3H, 3CH), 6.84 (с, 1H, NH), 8.08 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 30.10, 36.66, 41.86, 53.16, 66.09, 80.03, 136.22, 140.27, 140.32, 141.89, 141.94, 142.25, 142.41, 142.52, 142.67, 142.86, 142.93, 142.99, 144.19, 144.39, 144.48, 144.68, 145.22, 145.24, 145.42, 145.75, 146.01, 146.05, 146.36, 146.45, 147.16, 147.57, 147.84, 148.71, 157.25. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 940.147; вычислено 939.137.

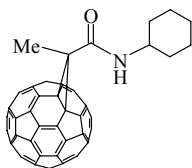
***N*-(3,5-Диметил-1-адамантил)карбоамидил-1'-*H*-
[1,2]пиразолино[4',5': 1,9] ($\text{C}_{60}\text{-I}_h$)[5,6]фуллерен (119)**



ИК-спектр, $\text{v}/\text{см}^{-1}$: 526, 754, 1180, 1454, 1518, 1674. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 326, 427.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.13 (с, 6H, 2 Me), 1.3-1.5 (м, 10H, 5CH_2), 2.06 (м, 1H, CH), 2.21 (м, 2H, CH_2), 6.86 (с, 1H, NH), 8.08 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 30.46, 31.38, 32.36, 38.35, 40.49, 42.83, 47.52, 48.59, 50.71, 66.21, 79.98, 136.30, 140.29, 140.31, 141.73, 141.93, 142.16, 142.40, 142.48, 142.59, 142.86, 142.94, 143.18, 144.11, 144.34, 144.49, 144.72, 145.15, 145.31, 145.74, 146.15, 146.21, 147.16, 147.31, 147.69, 148.13, 148.95, 149.40, 158.70. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 967.208; вычислено 967.168.

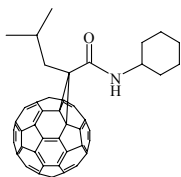
1'-Метил-1'-[N-циклогексиламидил](C₆₀-I_h)[5,6]фуллоро[2',3':1,9]циклопропан (120)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 577, 722, 748, 1021, 1182, 1431, 1456, 1685. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 259, 328, 426. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.39 и 2.18 (оба м, 4H, 2CH₂),

1.52 и 1.93 (оба м, 4H, 2CH₂), 1.77 (м, 2H, CH₂), 2.54 (с, 3H, Me), 4.29 (м, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 17.32, 25.46, 26.05, 33.53, 49.69, 62.00, 78.30, 138.07, 138.82, 139.33, 141.19, 141.54, 141.69, 142.04, 142.24, 142.31, 142.48, 142.83, 143.04, 143.18, 143.56, 143.71, 143.84, 143.90, 144.01, 144.13, 144.33, 144.54, 144.87, 145.23, 145.55, 146.39, 147.65, 148.32, 165.95. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 873.120; вычислено 873.115.

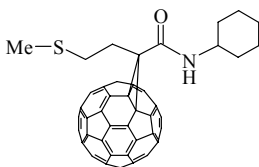
1'-изо-Бутил-1'-[N-циклогексиламидил](C₆₀-I_h)[5,6]фуллоро[2',3':1,9]циклопропан (121)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 573, 1093, 1176, 1448, 1508, 1636. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 261, 329, 427. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.99 (д, 6H, 2 Me, $J = 6.0 \text{ Hz}$), 1.30 (м, H, CH), 1.38 и 2.15 (оба м, 4H, 2CH₂), 1.51 и 1.83 (оба м, 4H, 2CH₂), 1.60 (м, 2H, CH₂), 1.72 (м, 2H, CH₂), 4.23 (м, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 24.12, 25.30, 25.97, 26.20, 33.47, 40.34, 49.23, 63.98, 79.32, 137.95, 138.14, 138.71, 138.41, 140.51, 141.42, 141.56, 142.11, 142.19, 142.27, 142.29, 142.52, 142.90, 143.13, 143.18, 143.24, 143.51, 143.63, 143.87, 144.22, 144.78, 144.87, 145.17, 145.28, 147.32, 147.61, 148.87, 165.88. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 915.169;

вычислено 915.162.

**1'-[2''-(Метилтио)этил]-1'-[N-циклогексиламидил](C₆₀-
I_h)[5,6]фуллоро[2',3':1,9]циклопропан (122)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 525, 578, 735, 1028, 1182, 1428, 1675. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 328, 426.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J/Гц): 1.39 и 2.74 (оба м, 4H, 2CH₂), 1.54 и 1.88

(оба м, 4H, 2CH₂), 1.78 (м, 2H, CH₂), 2.14 (с, 3H, Me), 3.12 (т, 2H, CH₂, $J = 7.2$ Hz), 3.25 (т, 2H, CH₂, $J = 7.2$ Hz), 4.27 (м, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 16.20, 25.64, 25.73, 30.17, 31.33, 33.31, 49.35, 63.82, 79.07, 137.09, 137.87, 138.10, 138.16, 139.19, 140.53, 141.44, 141.79, 142.15, 142.20, 142.26, 142.37, 142.44, 142.99, 143.16, 143.26, 143.48, 143.74, 143.90, 144.23, 144.35, 144.53, 144.80, 144.88, 145.13, 145.25, 145.39, 145.53, 146.57, 147.30, 147.53, 147.85, 165.93. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 933.193; вычислено 933.118.

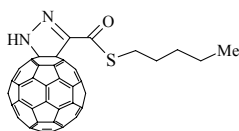
3.9 Термическое и каталитическое циклоприсоединение диазотиоатов к C₆₀-фуллерену

Термическое циклоприсоединение диазотиоатов к C₆₀. В стеклянный реактор загружали 0.0139 ммоль C₆₀-фуллерена в 2 мл хлорбензола и нагревали до 40 °С (80 °С), после чего прикапывали 0.0556 ммоль соответствующего диазотиоата в 0.5 мл хлорбензола в течение 5 мин. Полученную реакционную массу перемешивали 4 часа (1 час) при 40 °С (80 °С). Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, добавляли 8 мл толуола и пропускали через колонку с небольшим количеством силикагеля. Продукты реакции и C₆₀-фуллерен разделяли с помощью препаративной ВЭЖХ, элюент – толуол.

Каталитическое циклоприсоединение диазотииатов к C_{60} . В стеклянный реактор загружали раствор, содержащий 0.00278 ммоль $Pd(асас)_2$ в 0.4 мл хлорбензола и 0.00556 ммоль PPh_3 в 0.42 мл хлорбензола. В токе сухого аргона при $-5\text{ }^{\circ}C$ и перемешивании добавляли 0.01112 ммоль Et_3Al в 0.1 мл толуола, при этом цвет от слабо жёлтого изменялся до слабо коричневого. К полученному катализатору при комнатной температуре добавляли 0.0139 ммоль C_{60} -фуллерена в 2 мл хлорбензола, при этом раствор приобретал тёмно-зелёную окраску. Реакционную массу нагревали до $40\text{ }^{\circ}C$. К полученному комплексу фуллерена добавляли 0.02085 ммоль соответствующего диазотииата в 0.5 мл хлорбензола. Через 1 час реакционную массу обрабатывали водным раствором HCl , добавляли 7 мл толуола и органический слой пропускали через колонку с небольшим количеством силикагеля. Продукты реакции и C_{60} -фуллерен разделяли с помощью препаративной ВЭЖХ, элюент – толуол.

Термическая изомеризация [2+3]- и [2+1]-циклоаддуктов фуллерена в 6,6-закрытый [2+1]-циклоаддукт. В стеклянном реакторе растворяли 10 мг гомо- либо пиразолинофуллерена в 10 мл *o*-дихлобензола, раствор нагревали до $80^{\circ}C$ или кипятили в течение 5 часов, при температуре $180\text{ }^{\circ}C$. После отгонки растворителя остаток сушили на вакуумном насосе и анализировали спектральными методами.

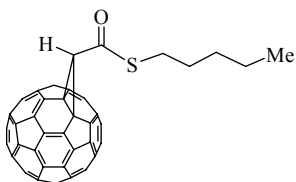
S-Пентилкарботиоил-1*a*H,2'*H*-[1,2]пиразолино[3',4':1,9](C_{60} -I_h)-[5,6]-фуллерен (124)



ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 525, 751, 841, 1023, 1181, 1429, 1456, 1620, 1644, 2854, 2926. УФ-спектр ($CHCl_3$), λ_{max}/nm : 260, 328, 427. Спектр ЯМР

^1H (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 0.98 (т, 3H, CH_3 , $J = 6.8$), 1.50 (м, 4H, 2CH_2), 1.75 (м, 2H, CH_2), 3.11 (т, 2H, CH_2 , $J = 7.2$), 8.09 (с, H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д.: 14.41, 22.81, 28.89, 29.74, 31.57, 88.69, 98.30, 139.68, 140.34, 140.38, 141.92, 142.18, 142.25, 142.31, 142.37, 142.69, 142.80, 142.91, 143.08, 143.83, 144.00, 144.08, 144.37, 144.44, 145.22, 145.24, 145.57, 145.69, 145.98, 146.05, 146.25, 146.34, 147.12, 147.48, 147.65, 183.80(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 892.080, вычислено 892.067.

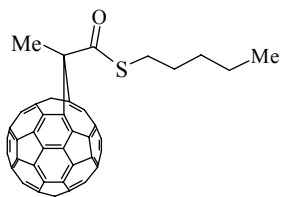
1'-(S-Пентилкарботионил)-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллера[2',3':1,9]циклопропан (125)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 577, 722, 748, 1021, 1120, 1182, 1431, 1456, 1685, 2852, 2923. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 261, 329, 403, 424. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 1.04 (т, 3H, CH_3 , $J = 7.2$), 1.40 (м, 4H,

2CH_2), 1.83 (м, 2H, CH_2), 3.22 (т, 2H, CH_2 , $J = 7.2$), 5.01 (с, H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д.: 14.59, 22.99, 29.83, 30.58, 31.63, 46.36, 71.98, 136.53, 140.76, 141.03, 141.33, 141.98, 142.18, 142.35, 142.49, 142.87, 143.06, 143.22, 143.44, 143.79, 144.07, 144.51, 144.71, 144.73, 145.12, 145.17, 145.25, 145.27, 145.32, 145.51, 145.63, 146.08, 147.87, 188.98(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 864.079, вычислено 864.061.

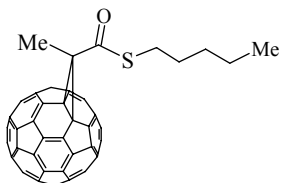
1а-Метил-1а-(S-пентилкарботионил)-1(2)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен (126)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 578, 1029, 1428, 1628, 1680, 2855, 2924. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 259, 328, 426. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , CS_2), δ ,

м.д., $J/\text{Гц}$: 1.00 (т, 3H, CH_3 , $J = 7.2$), 1.40-1.60 (м, 6H, 3CH_2), 2.93 (т, 2H, CH_2S , $J = 7.2$), 3.24 (с, 3H, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д.: 14.5, 22.94, 27.50, 29.62, 29.75, 31.50, 60.62, 134.21, 135.07, 135.22, 138.13, 138.77, 139.16, 139.37, 140.38, 141.72, 141.75, 142.02, 142.15, 142.50, 142.58, 142.97, 143.00, 143.25, 143.27, 143.48, 143.54, 143.74, 143.92, 144.03, 144.11, 144.53, 144.87, 145.12, 147.69, 194.14(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 878.123, вычислено 878.077.

1'-Метил-1'-[S-пентилкарботионил]-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллеро[2',3':1,9]-циклопропан (127)

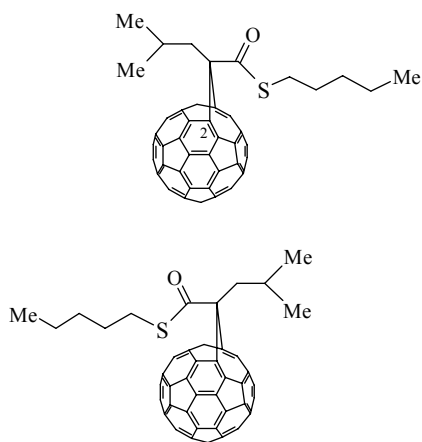


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 577, 1031, 1428, 1629, 1681, 2853, 2926. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 259, 327, 428. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 1.01 (т, 3H, CH_3 , $J = 7.2$), 1.47-1.80 (м, 6H, 3CH_2), 2.62

(с, 3H, CH_3), 3.21 (т, 2H, CH_2S , $J = 7.2$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д.: 14.22, 17.16, 22.90, 29.70, 30.47, 31.49, 51.81, 77.23, 137.93, 138.16, 140.98, 141.21, 142.24, 142.33, 142.96, 143.05, 143.13, 143.26, 143.32, 143.71, 143.95, 144.31, 144.66, 144.70, 144.86, 144.93,

145.14, 145.20, 145.22, 145.25, 145.28, 145.67, 145.97, 147.56, 193.27(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 878.100, вычислено 878.077.

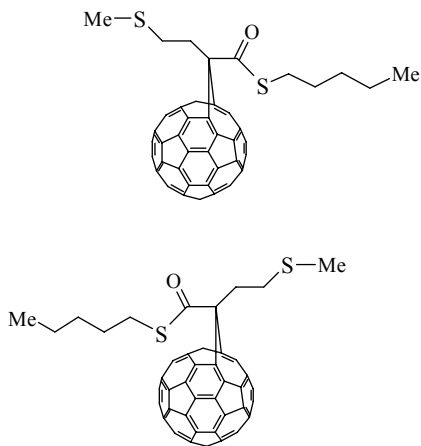
Смесь стереоизомерных 1а-изо-бутил-1а-[S-пентилкарботионил]-1(2)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллеренов 128а и 129а



Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 1.05 (д, 6H, 2Me, $J = 6.4$), 1.23 (д, 6H, 2CH₃), 1.75-2.02 (оба м, 2H, 2CH), 2.7-3.30 (все м, 18H, 6CH₂, 2CH₃), 2.87 (м, 2H, CH₂S), 2.93 (д, 2H, CH₂, $J = 6.8$), 2.98 (м, 2H, CH₂S), 3.79 (д, 2H, CH₂, $J = 7.2$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д.: 23.89, 26.63, 27.71, 46.18, 47.27, 54.25, 57.81, 14.40, 22.65, 22.66, 30.42, 31.03, 32.10,

32.15, 134.51, 134.98, 135.14, 135.23, 136.55, 137.21, 137.91, 138.04, 138.67, 138.75, 139.34, 140.27, 140.46, 141.34, 141.68, 141.76, 141.92, 142.17, 142.36, 142.42, 142.45, 142.61, 142.88, 142.97, 143.17, 143.19, 143.46, 143.57, 143.71, 143.86, 143.99, 144.03, 144.16, 144.54, 144.79, 144.89, 145.23, 147.64, 189.04(CO), 193.89(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 920.968, вычислено 920.984.

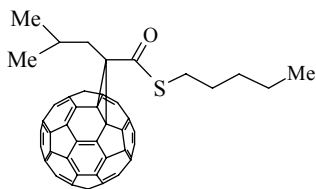
Смесь стереоизомерных 1а-[(S-метил)этил]-1а-[S-пентилкарботионил]-1(2)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллеренов 1286 и 1296



Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, CS₂), δ, м.д., J/Гц: 0.96 и 1.38 (оба м, 6H, 2CH₃), 1.56, 2.2, 2.5-3.2 (все м, 22H, 11CH₂), 2.12 и 2.24 (оба с, 6H, 2CH₂S), 4.11 (м, 2H, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, CS₂), δ, м.д.: 14.43, 22.82, 28.49, 29.54, 29.60, 30.79, 31.43, 31.53, 31.98, 32.03, 37.77, 39.47, 49.43, 133.71, 134.20, 134.61, 138.12, 139.14, 140.38, 141.67, 141.73, 142.13, 142.50, 142.56, 142.98,

143.45, 143.56, 143.74, 143.94, 144.04, 144.73, 144.82, 144.88, 145.16, 145.27, 145.60, 145.64, 146.32, 147.62, 154.04, 190.02(CO), 194.87(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 938.065, вычислено 938.080.

1'-[изо-Бутил]-1'-[S-пентилкарботионил]-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллеро-[2',3':1,9]-циклопропан (130а)



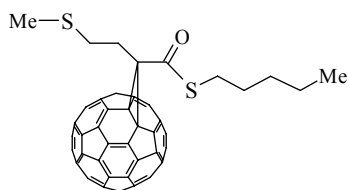
ИК-спектр, ν/cm⁻¹: 526, 1007, 1187, 1429, 1462, 1633, 1683, 2854, 2925, 2954. УФ-спектр (CHCl₃), λ_{max}/нм: 259, 327, 429.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, CS₂), δ, м.д., J/Гц: 0.99 (т, 3H, CH₃, J

= 7.2), 1.35 (д, 6H, 2CH₃, J = 7.2), 1.45-1.80 (м, 6H, 3CH₂), 2.36 (м, 1H, CH), 3.21 (д, 2H, CH₂, J = 7.2), 3.22 (т, 2H, CH₂S, J = 7.2). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, CS₂), δ, м.д.: 22.48, 22.65, 29.38, 31.17, 32.41, 38.78, 56.15,

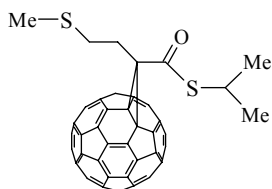
76.83, 137.41, 138.06, 140.94, 141.15, 142.08, 142.16, 142.21, 142.24, 142.36, 142.88, 142.98, 143.07, 143.18, 143.73, 143.95, 144.31, 144.59, 144.67, 144.71, 144.35, 145.19, 145.24, 145.27, 145.62, 146.51, 174.35, 148.02, 193.40(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 920.136, вычислено 920.123.

1'-[2''-(Метилтио)этил]-1'-[S-пентилкарботионил]-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллере-[2',3':1,9]циклопропан (130б)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 577, 1048, 1103, 1182, 1429, 1656, 1735, 2853, 2923. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 259, 328, 426. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 1.01 (т, 3H, CH_3 , $J = 6.8$), 1.40-1.55 (м, 4H, 2CH_2), 1.81 (м, 2H, CH_2), 2.30(с, 3H, CH_3S), 3.12 (т, 2H, CH_2 , $J = 7.2$), 3.23 (т, 2H, CH_2 , $J = 7.2$), 3.25 (т, 2H, CH_2 , $J = 7.2$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д.: 14.32, 16.39, 22.64, 29.50, 30.41, 30.86, 31.29, 31.56, 56.03, 75.97, 137.60, 138.08, 140.97, 141.24, 142.10, 142.14, 142.19, 142.28, 142.93, 143.03, 143.13, 143.25, 143.72, 143.94, 144.37, 144.71, 144.88, 145.14, 145.24, 145.26, 145.29, 145.31, 145.60, 145.62, 147.51, 192.60(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 864.079, вычислено 938.080.

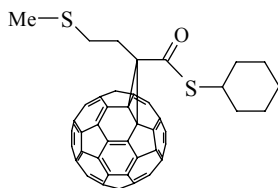
1'-[2''-(Метилтио)этил]-1'-[S-изо-пропилкарботионил](C₆₀-I_h)[5,6]фуллере-[2',3':1,9]циклопропан (131)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 1102, 1429, 1462, 1632, 2852, 2924. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 259, 327, 423. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д.,

$J/\text{Гц}$: 1.58 (д, 6H, 2CH_3 , $J = 7.2$), 2.30 (с, 3H, CH_3S), 3.11 (т, 2H, CH_2 , $J = 7.2$), 3.23 (т, 2H, CH_2 , $J = 7.2$), 3.98 (м, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д.: 16.56, 23.17, 30.94, 31.72, 36.71, 56.12, 76.01, 137.59, 138.06, 140.98, 141.27, 142.11, 142.16, 142.22, 142.31, 142.94, 143.05, 143.15, 143.27, 143.73, 143.96, 144.38, 144.72, 144.89, 145.16, 145.24, 145.26, 145.30, 145.32, 145.61, 145.65, 147.61, 192.02(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 910.023, вычислено 910.048.

1'-[2''-(Метилтио)этил]-1'-[S-циклогексилкарботионил](C_{60} - I_h)[5,6]фулле-ро[2',3':1,9]циклопропан (132)

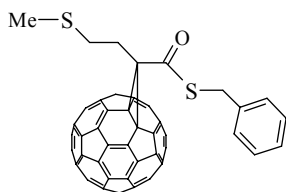


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 525, 579, 753, 1102, 1428, 1539, 1634, 1676, 2851, 2926.

УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 328, 426. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 1.43 и 1.73 (м, 2H, CH_2), 1.63-1.67 (м, 4H, 2CH_2), 1.85 (м, 2H,

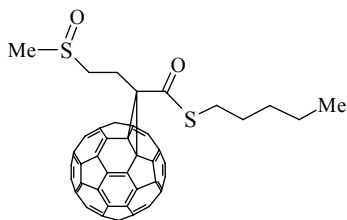
CH_2), 2.15 (м, 2H, CH_2), 2.30 (с, 3H, CH_3S), 3.10 (т, 2H, CH_2 , $J = 6.4$), 3.24 (т, 2H, CH_2 , $J = 6.4$), 3.86 (м, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д.: 16.53, 26.60, 26.14, 30.92, 31.68, 33.39, 44.29, 56.19, 76.05, 137.57, 138.06, 140.96, 141.25, 142.11, 142.16, 142.21, 142.30, 142.93, 143.04, 143.14, 143.26, 143.73, 143.95, 144.36, 144.71, 144.89, 145.16, 145.23, 145.25, 145.29, 145.62, 145.66, 147.63, 192.50(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 950.029, вычислено 950.080.

**1'-[2''-(Метилтио)этил]-1'-[S-бензилкарботионил]-(C₆₀-
I_h)[5,6]фуллоро- [2',3':1,9]циклопропан (133)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 699, 751, 1033, 1186, 1430, 1453, 1494, 1631, 1678, 2853, 2926. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 261, 328, 423. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 2.21 (с, 3H, CH_3S), 3.02 (т, 2H, CH_2 , $J = 7.2$), 3.18 (т, 2H, CH_2 , $J = 7.2$), 4.45 (с, 2H, CH_2), 7.28-7.40 (м, 5H, 5CH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д.: 16.41, 30.83, 31.53, 34.73, 55.71, 75.86, 127.88, 128.88, 129.17, 136.87, 137.64, 138.11, 140.98, 141.26, 142.08, 142.12, 142.20, 142.29, 142.94, 143.03, 143.14, 143.18, 143.26, 143.72, 143.95, 144.38, 144.72, 144.85, 144.89, 145.10, 145.24, 145.26, 145.30, 145.52, 145.56, 147.27, 191.95(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 958.001, вычислено 958.048.

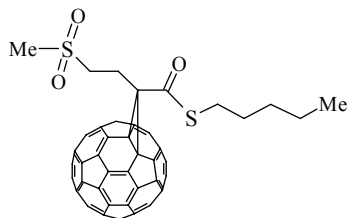
**1'-[2''-(Метилсульфинил)этил]-1'-[S-пентилкарботионил](C₆₀-
I_h)[5,6]-фуллоро[2',3':1,9]циклопропан (134)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 587, 740, 940, 1048, 1055, 1186, 1207, 1428, 1679, 2853, 2924. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 259, 327, 428. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 0.99 (т, 3H, CH_3 , $J = 7.2$), 1.45-1.45 (м, 4H, 2CH_2), 1.81 (м, 2H, CH_2), 2.77(с, 3H, CH_3S), 3.24 (т, 2H, CH_2 , $J = 7.2$), 3.35 (м, 2H, CH_2), 3.45 (т, 2H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д.: 14.42, 22.74, 24.62, 29.49, 30.65, 31.37, 39.16, 51.42, 55.27, 75.83, 137.55, 138.37, 141.02, 141.34, 142.08, 142.14, 142.17, 142.24, 142.28, 143.01, 143.07, 143.17, 143.26, 143.71, 143.93, 144.44, 144.69, 144.77,

144.85, 144.90, 144.94, 145.27, 145.30, 145.33, 145.43, 145.49, 147.10, 147.17, 192.75(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 954.125, вычислено 954.075.

1'-[2''-(Метилсульфонил)этил]-1'-[S-пентилкарботионил](C₆₀-I_h)[5,6]-фуллера[2',3':1,9]циклопропан (135)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 587, 739, 939, 1048, 1143, 1313, 1186, 1215, 1428, 1679, 2853, 2924. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 326, 428. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, CS₂), δ , м.д., J/Гц: 0.96 (т, 3H, CH₃, $J = 7.2$), 1.45-1.45 (м, 4H, 2CH₂),

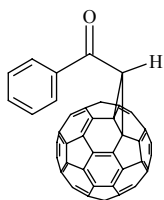
1.80 (м, 2H, CH₂), 3.12 (с, 3H, CH₃S), 3.26 (т, 2H, CH₂, $J = 7.2$), 3.50 (м, 2H, CH₂), 3.73 (м, 2H, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, CS₂), δ , м.д.: 14.02, 22.21, 23.86, 29.03, 30.50, 31.93, 41.24, 52.04, 54.15, 76.71, 137.56, 138.27, 141.01, 141.30, 142.05, 142.12, 142.17, 142.22, 142.95, 143.04, 143.11, 143.15, 143.22, 143.65, 143.88, 144.41, 144.44, 144.75, 144.78, 144.82, 144.88, 145.25, 145.29, 145.32, 145.34, 145.37, 146.80, 193.40(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 970.120, вычислено 970.069.

3.10 Каталитическое циклоприсоединение диазокетонов к C₆₀-фуллерену

В стеклянный реактор загружали раствор, содержащий 0.00278 ммоль Pd(асас)₂ в 0.4 мл *o*-ДХБ и 0.00556 ммоль PPh₃ в 0.42 мл *o*-ДХБ. В токе сухого аргона при -5 °С и перемешивании добавляли 0.01112 ммоль Et₃Al в 0.1 мл толуола, при этом цвет от слабо желтого изменялся до слабо коричневого. К полученному катализатору при комнатной температуре добавляли 0.0139 ммоль C₆₀ в 1 мл *o*-ДХБ, при этом раствор приобретал темно-зеленую окраску, смесь нагревали до 80 °С,

прикапывали 0.0695 ммоль соответствующего диазокетона в 0.5 мл CH_2Cl_2 в течение 5 мин, перемешивали 1 ч при соответствующей температуре. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, обрабатывали водным раствором HCl , добавляли 7 мл толуола и органический слой пропускали через колонку с небольшим количеством силикагеля. Продукты реакции и фуллерен C_{60} разделяли с помощью полупрепаративной ВЭЖХ, элюент–толуол.

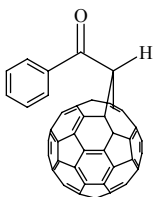
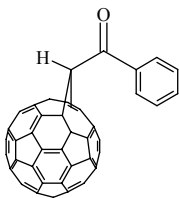
($\text{C}_{60}\text{-I}_h$)[5,6]фуллоро[2',3':1,9]циклопропан-1'-ил(фенил)метанон (136).



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 540, 820, 1040, 1110, 1270, 1670. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 333, 423. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 5.65 (с, 1H, CH), 7.70 (т, 2H, 2CH, $J = 7.6$), 7.72 (т, 1H, CH, $J = 7.6$), 8.48 (д,

2H, 2CH, $J = 7.6$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 44.35, 72.40(sp^3), 127.67, 129.24, 130.60, 135.97, 136.64, 140.67, 140.99, 141.23, 142.00, 142.18, 142.32, 142.50, 142.87, 143.04, 143.11, 143.13, 143.40, 143.78, 144.02, 144.47, 144.68, 144.72, 144.92, 145.13, 145.23, 145.28, 145.63, 145.83, 148.00 190.76 (CO). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 838.577; вычислено 838.775.

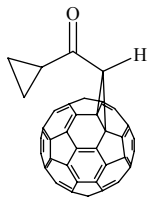
Смесь стереоизомерных 1'-а-карба-1(2)а-гомо(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен-1'-ил(фенил)метанонов (137 и 138)



137: Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.57 (т, 2H, 2CH, $J = 7.6$), 7.66 (т, 1H, 1CH, $J = 7.6$), 8.14 (с, 1H, CH), 8.22 (д, 2H, 2CH, $J = 7.6$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 55.47, 128.98, 129.37, 129.59, 136.13, 137.19, 138.74, 138.82, 140.99, 142.02, 142.31, 142.36, 142.63, 143.55, 143.92, 144.37, 144.45, 144.72, 144.93, 145.03, 145.63, 147.68, 190.85 (CO).

138: Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 4.53 (с, 1H, CH), 7.61 (т, 2H, 2CH, $J = 7.6$), 7.71 (т, 1H, 1CH, $J = 7.6$), 8.17 (д, 2H, 2CH, $J = 7.6$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 57.33, 127.67, 129.51, 130.60, 135.65, 137.19, 138.07, 138.30, 138.53, 138.54, 140.23, 141.81, 142.00, 142.21, 142.45, 142.63, 142.87, 143.05, 143.09, 143.28, 143.31, 143.42, 143.69, 143.78, 144.07, 144.68, 144.72, 144.92, 145.21, 145.28, 191.03 (CO).

(C₆₀-I_h)[5,6]фуллере[2',3':1,9]циклопропан-1'-ил(циклопропил)метанон (139)

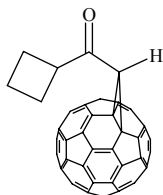


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 540, 820, 1040, 1110, 1270, 1660. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 327, 424. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.15-1.40 (м, 4H, 2CH₂), 2.62-2.71 (м, 1H, CH), 5.19 (с, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.):

12.99, 22.66, 46.60, 72.42(sp^3), 138.17, 138.35, 140.29, 141.23, 142.08,

142.14, 142.24, 142.57, 142.81, 143.02, 143.12, 143.46, 143.75, 143.99, 144.37, 144.60, 144.70, 144.83, 145.20, 145.23, 145.25, 145.51, 146.31, 148.24, 190.02(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано: 802.743, найдено: 802.734.

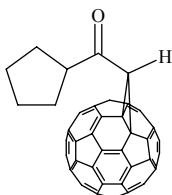
(C₆₀-I_h)[5,6]фуллере[2',3':1,9]циклопропан-1'-ил(циклобутил)метанон (140).



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 520, 1080, 1120, 1200, 1660. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 330, 427. Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д., J/Гц): 2.00-2.80 (м, 6H, 3CH₂), 3.96-4.09 (м, 1H, CH), 4.94

(с, 1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C (δ , м.д.): 18.73, 25.08, 43.86, 47.52, 72.07, 139.70, 140.47, 140.99, 141.23, 142.03, 142.13, 142.31, 142.48, 142.78, 143.03, 143.40, 143.71, 143.78, 144.01, 144.11, 144.39, 144.59, 144.67, 145.06, 145.17, 145.45, 145.51, 145.60, 146.38, 147.99, 154.52, 155.34, 190.06(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано: 816.769, найдено: 816.734.

(C₆₀-I_h)[5,6]фуллере[2',3':1,9]циклопропан-1'-ил(циклопентил)метанон (141).

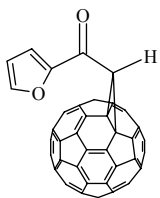


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 530, 1130, 1180, 1200, 1230, 1670. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 261, 327, 425. Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д., J/Гц): 1.50-2.35 (м, 8H, 4CH₂), 3.30-3.45 (м, 1H, CH), 5.06 (с, 1H, CH). Спектр ЯМР

¹³C (δ , м.д.): 26.65, 29.29, 45.29, 47.39, 72.39, 136.39, 138.20, 140.19,

140.51, 140.60, 140.89, 140.98, 141.23, 141.80, 142.04, 142.12, 142.33, 142.50, 142.80, 143.01, 143.22, 143.43, 143.71, 144.05, 144.59, 144.70, 145.07, 145.17, 145.51, 146.17, 146.48, 147.10, 148.29, 190.53(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано: 830.796, найдено: 830.812.

(C₆₀-I_h)[5,6]фуллоро[2',3':1,9]циклопропан-1'-ил(фуран-2-ил)метанон (142).

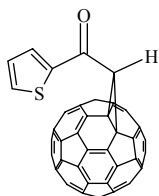


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 520, 780, 1220, 1380, 1460, 1670. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 333, 430.

Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J/Гц): 5.65 (с, 1H, CH), 6.81 (д, 1H, CH, ³J=3.5, ³J=1.7), 7.63 (д, 1H, CH, ³J=3.5), 7.86

(т, 1H, CH, $\Delta w_{1/2}$ =4.3Гц). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 42.45, 72.09, 113.46, 118.43, 140.87, 140.97, 141.25, 142.00, 142.20, 142.35, 142.66, 142.83, 143.03, 143.08, 143.34, 143.80, 144.05, 144.44, 144.63, 144.69, 144.95, 145.07, 145.19, 145.22, 145.70, 146.35, 147.10, 148.65, 148.97, 149.51, 152.89, 190.30(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано: 828.737, найдено: 828.724

(C₆₀-I_h)[5,6]фуллоро[2',3':1,9]циклопропан-1'-ил(тиофен-2-ил)метанон (143).

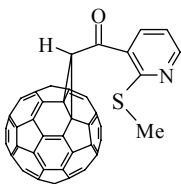


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 540, 750, 1220, 1380, 1480, 1660. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 261, 326, 425.

Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J/Гц): 5.54 (с, 1H, CH), 7.39 (т, 1H, CH, J = 4.4), 7.90 (д, 1H, CH, J = 3.2), 8.32

(д, 1H, CH, $J = 4.4$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 44.06, 72.11, 128.83, 132.98, 135.36, 140.27, 141.06, 141.31, 142.13, 142.17, 142.35, 142.50, 142.83, 142.96, 143.04, 143.10, 143.19, 143.22, 143.40, 143.46, 143.75, 144.04, 144.47, 144.69, 144.77, 144.95, 145.10, 145.26, 145.33, 145.53, 146.20, 190.56(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано: 844.803, найдено: 844.744.

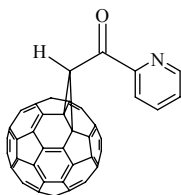
(C₆₀-I_h)[5,6]фуллере[2',3':1,9]циклопропан-1'-ил-(2''-метилпиридин-3-ил)метанон (144)



ИК-спектр, v/cm^{-1} : 527, 578, 753, 1182, 1303, 1418, 1463, 1581, 1631, 1670, 2852, 2978. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 313, 433. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 2.40 (с, 3H, CH_3), 5.19 (с,

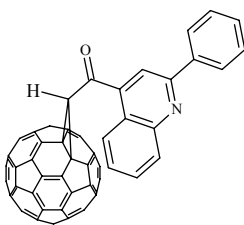
H, CH), 7.7 (дд, 1H, CH, $J = 8$, $J = 2$), 8.61 (дд, H, CH, $J = 8$, $J = 2$), 9.07 (д, H, CH, $J = 2$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , CS_2), δ , м.д.: 17.39, 61.48, 64.11, 66.00, 123.23, 132.50, 135.40, 135.63, 136.21, 136.26, 139.20, 140.32, 140.33, 140.54, 141.16, 141.37, 141.59, 141.70, 141.86, 141.88, 141.94, 142.16, 142.33, 142.39, 142.66, 142.70, 142.80, 142.83, 142.95, 143.34, 144.05, 144.42, 144.77, 144.99, 145.02, 145.33, 145.52, 145.60, 145.63, 145.73, 145.94, 146.03, 146.15, 146.33, 146.40, 146.64, 146.79, 147.96, 148.02, 150.10, 153.17, 153.34, 156.38, 159.85, 191.75(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), найдено 885.022, вычислено 885.025.

(C₆₀-I_h)[5,6]фуллоро[2',3':1,9]циклопропан-1'-ил(пиридин-2-ил)метанон (145).



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 580, 800, 1250, 1470, 1670. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 330, 427. ЯМР ¹H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 6.62 (с, 1H, CH), 7.68 (т, 1H, CH, $J = 7.2$), 8.06 (т, 1H, CH, $J = 7.2$), 8.34 (д, 1H, CH, $J = 7.6$), 8.95 (д, 1H, CH, $J = 7.6$). Спектр ЯМР ¹³C (δ , м.д.): 41.45, 73.25, 122.64, 127.86, 137.21, 140.89, 140.96, 141.24, 141.99, 142.19, 142.35, 142.65, 142.85, 143.03, 143.07, 143.38, 143.79, 144.05, 144.41, 144.63, 144.69, 144.95, 145.05, 145.19, 145.26, 145.69, 146.30, 148.97, 149.51, 152.89, 192.02(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано: 839.763, найдено: 839.724.

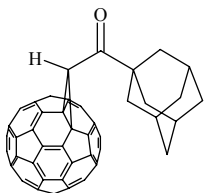
(C₆₀-I_h)[5,6]фуллоро[2',3':1,9]циклопропан-1'-ил(2-фенилхинолин-4-ил)метанон (146).



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 520, 1180, 1210, 1430, 1630. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 329, 425. ЯМР ¹H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 5.67 (с, 1H, CH), 7.45 (т, 1H, CH, Ph, $J = 7.2$), 7.58 (т, 2H, 2CH, Ph, $J = 7.2$), 7.87 (т, 1H, CH, C₉H₅N, $J = 7.2$), 8.32 (д, 2H, 2CH, Ph, $J = 7.2$), 8.30-8.38 (м, 2H, 2CH, C₉H₅N), 8.75 (с, 1H, CH, C₉H₅N), 8.80 (д, 1H, CH, C₉H₅N, $J = 7.2$). Спектр ЯМР ¹³C (δ , м.д.): 45.74, 72.44, 118.47, 125.38, 128.70, 129.21, 130.17, 130.58, 132.08, 132.18, 136.79, 138.55, 140.60, 141.14, 141.38, 142.05, 142.13, 142.31, 142.45, 142.85, 143.06, 143.23, 143.42, 143.75, 144.03, 144.28, 144.57, 144.75, 145.11, 145.28, 145.34, 145.40, 145.61, 146.24, 146.38,

146.65, 147.60, 149.66, 156.72, 196.55(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано: 965.917, найдено: 965.858.

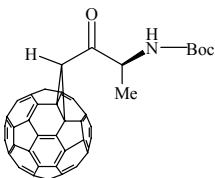
(C₆₀-I_h)[5,6]фуллере[2',3':1,9]циклопропан-1'-ил(адамантан-1-ил)метанон (147).



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 520, 800, 1250, 1430, 1670. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 260, 320, 427. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.40-2.00 (м, 15H, 6CH₂, 3CH), 5.26 (с, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 28.50, 36.85, 38.61, 42.29, 47.45,

72.10(sp^3), 138.09, 140.24, 140.97, 141.22, 142.10, 142.30, 142.77, 142.98, 143.17, 143.39, 143.71, 144.00, 144.34, 144.61, 145.08, 145.18, 145.29, 145.45, 145.97, 146.71, 148.36, 196.30(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF), рассчитано: 896.897, найдено: 896.848.

L-1''-(1''-N-трет-бутилоксикарбонил)этил(C60-I_h)[5,6]фуллере[2',3':1,9]-циклопропан-1'-илкетон (148)

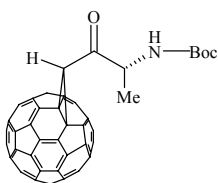


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 576, 1037, 1162, 1247, 1429, 1450, 1628, 1709, 2852, 2923. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 313, 327, 428. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.54 (с, 6H, 3

Me), 1.78 (д, 3H, Me, $J=6.8$), 4.95 (м, 1H, CH), 5.42(д, NH, $J=6.8$), 5.19 (с, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 17.43, 28.44, 42.64, 56.41, 71.73, 71.97, 80.20, 140.98, 141.01, 141.24, 141.98, 142.12, 142.15, 142.31, 142.48, 142.81, 11142.83, 143.03, 143.08, 143.16, 143.38, 143.74, 143.77, 144.03, 144.44, 144.48, 144.57, 144.65, 144.70, 144.87, 145.09, 145.22,

145.26, 146.31, 147.95, 148.22, 155.20(CO), 190.84(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 905.156; вычислено 905.105.

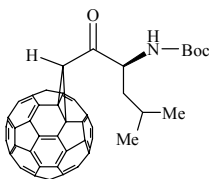
***D*-1''-(1''-N-трет-бутилоксикарбонил)этил(C₆₀-I_h)[5,6]фуллоро[2',3':1,9]-циклопропан-1'-илкетон (149)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 576, 1035, 1162, 1247, 1430, 1450, 1628, 1707, 2852, 2923. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 313, 326, 428. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.54 (с, 6H, 3 Me),

1.78 (д, 3H, Me, $J=6.8$), 4.93 (м, 1H, CH), 5.42(д, NH, $J=6.8$), 5.20 (с, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 17.43, 28.44, 42.63, 56.41, 71.73, 71.99, 80.19, 140.98, 141.03, 141.24, 141.98, 142.12, 142.15, 142.31, 142.48, 142.81, 11142.83, 143.03, 143.06, 143.16, 143.38, 143.76, 143.77, 144.02, 144.43, 144.48, 144.57, 144.65, 144.71, 144.87, 145.09, 145.22, 145.26, 146.31, 147.95, 148.21, 155.22(CO), 190.80(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 905.159; вычислено 905.105.

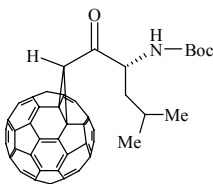
***L*-1''-(1''-N-трет-бутилоксикарбонил)изо-пентил(C₆₀-I_h)[5,6]фуллоро[2',3': 1,9]циклопропан-1'-илкетон (150)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 525, 574, 752, 1162, 1705, 2868, 2924, 2955. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 326, 427. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.17(д, 3H, Me, $J=6.8$), 1.19 (д, 3H,

Me, $J=6.8$), 1.54 (с, 9H, 3 Me), 1.80 и 2.08 (м, 2H, CH₂), 1.98(H, CH), 4.94(м, H, CH), 5.17(с, H, CH), 5.21(д, NH, $J=7.2$). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 22.18, 23.56, 25.38, 28.40, 40.44, 42.94, 59.30, 71.95, 80.19, 136.45, 136.57, 140.61, 140.96, 141.00, 141.25, 141.95, 141.97, 142.12, 142.16, 142.12, 142.32, 142.49, 142.82, 143.04, 143.09, 143.19, 143.40, 143.74, 143.77, 144.05, 144.07, 144.43, 144.48, 144.57, 144.66, 144.70, 144.90, 145.08, 145.20, 145.31, 145.43, 145.54, 145.67, 146.00, 147.97, 148.25, 155.50(CO), 199.83(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено: 947.236; вычислено 947.152.

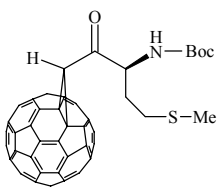
***D*-1''-(1''-N-трет-бутилоксикарбонил)изо-пентил(C₆₀-I_h)[5,6]фуллере[2',3': 1,9]циклопропан-1'-илкетон (151)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 525, 752, 1163, 1700, 2869, 2924, 2956. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 326, 429. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J/Гц): 1.16(д, 3H, Me, $J=6.8$), 1.19(д, 3H, Me, $J=6.8$),

1.53 (с, 9H, 3 Me), 1.80 и 2.09 (м, 2H, CH₂), 1.98(H, CH), 4.95(м, H, CH), 5.16(с, H, CH), 5.21(д, NH, $J=7.2$). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 22.18, 23.57, 25.38, 28.42, 40.44, 42.94, 59.28, 71.95, 80.19, 136.45, 136.57, 140.61, 140.98, 141.00, 141.25, 141.95, 141.97, 142.12, 142.16, 142.12, 142.32, 142.49, 142.82, 143.03, 143.09, 143.19, 143.40, 143.74, 143.77, 144.04, 144.06, 144.43, 144.47, 144.57, 144.65, 144.70, 144.89, 145.08, 145.21, 145.31, 145.43, 145.54, 145.66, 146.00, 147.98, 148.25, 155.52(CO), 199.87(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 947.163; вычислено 947.152.

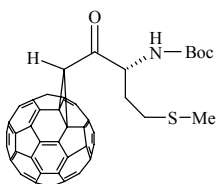
***L*-1''-(1''-N-трет-бутилоксикарбонил-3''-метилтио)пропил(C₆₀-I_h)[5,6]-фуллеро[2',3':1,9]циклопропан-1'-илкетон (152)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 1051, 1162, 1248, 1437, 1497, 1634, 1707, 2340, 2853, 2924. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 239, 257, 323, 426. ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.54(с, 9H, 3CH₃), 2.22

(с, 3H, Me), 2.79(т, 2H, CH₂, $J = 7.2$), 3.03(м, 2H, CH₂), 3.48 (м, 1H, CH), 5.23(с, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 16.07, 28.43, 30.68, 39.25, 43.07, 59.79, 80.41, 140.99, 141.24, 141.94, 142.16, 142.30, 142.49, 142.83, 143.04, 143.09, 143.17, 143.39, 143.77, 144.03, 144.49, 144.70, 145.09, 145.22, 145.56, 155.45(CO), 199.80(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 965.165; вычислено 965.108.

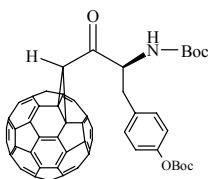
***D*-1''-(1''-N-трет-бутилоксикарбонил-3''-метилтио)пропил(C₆₀-I_h)[5,6]-фуллеро[2',3':1,9]циклопропан-1'-илкетон (153)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 1050, 1160, 1249, 1437, 1499, 1634, 1707, 2342, 2853, 2920. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 256, 324, 427. ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.54(с, 9H, 3CH₃), 2.24(с,

3H, Me), 2.80(т, 2H, CH₂, $J=7.2$), 3.03(м, 2H, CH₂), 3.48(м, 1H, CH), 5.25(с, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 16.04, 28.43, 30.68, 39.25, 43.09, 59.80, 80.41, 141.01, 141.24, 142.04, 142.18, 142.30, 142.49, 142.83, 143.04, 143.10, 143.17, 143.40, 143.77, 144.03, 144.51, 144.70, 145.11, 145.22, 145.58, 155.42(CO), 199.89(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 965.149; вычислено 965.108.

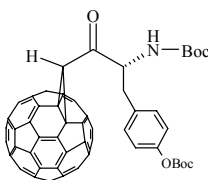
***L*-1''-(1''-N-трет-бутилоксикарбонил-2''-(4-О-третбутилоксикарбонилфенил)этил(С₆₀-I_h)[5,6]фуллере[2',3':1,9]циклопропан-1'-илкетон (154)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 575, 823, 1019, 1049, 1103, 1149, 1221, 1255, 1274, 1393, 1456, 1508, 1635, 1716, 1758, 2338, 2929, 2978. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 258, 325, 426.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.54 (с, 9H, Me), 1.58 (с, 9H, Me), 3.2 (м, 2H, CH_2), 4.94 (м, 1H, CH), 5.12 (с, H, CH), 7.26 (д, 2H, CH, $J=6.8$), 7.49 (д, 2H, CH, $J=6.8$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 27.99, 28.44, 40.08, 44.12, 58.62, 80.24, 80.69, 120.95, 126.23, 134.52, 140.98, 141.18, 141.90, 142.12, 142.29, 142.47, 142.79, 143.03, 143.13, 143.34, 143.73, 144.02, 144.45, 144.59, 144.67, 144.83, 145.05, 145.17, 145.27, 145.43, 145.64, 155.36(CO), 156.84, 199.80(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 1097.359; вычислено 1097.183.

***D*-1''-(1''-N-трет-бутилоксикарбонил-2''-(4-О-третбутилоксикарбонилфенил)этил(С₆₀-I_h)[5,6]фуллере[2',3':1,9]циклопропан-1'-илкетон (155)**

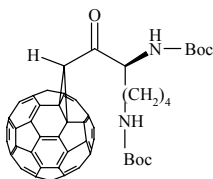


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 576, 1021, 10520, 11043, 1153, 1220, 1257, 1277, 1389, 1456, 1508, 1636, 1719, 1760, 2338, 2930, 2979. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 326, 428. Спектр

ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.53 (с, 9H, Me), 1.59 (с, 9H, Me), 3.2 (м, 2H, CH_2), 4.94 (м, 1H, CH), 5.102 (с, H, CH), 7.26 (д, 2H, CH, $J=6.8$), 7.50 (д, 2H, CH, $J=6.8$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 28.01, 28.43, 40.09, 44.12, 58.62, 80.23, 80.68, 120.97, 126.23,

134.52, 140.97, 141.18, 142.02, 142.11, 142.30, 142.47, 142.81, 143.05, 143.13, 143.34, 143.74, 144.03, 144.45, 144.60, 144.67, 144.82, 145.08, 145.15, 145.27, 145.43, 145.64, 155.39(CO), 156.84, 199.79(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 1097.371; вычислено 1097.183.

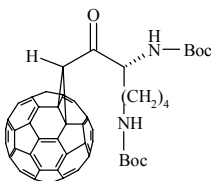
***L*-1''-(1'',5''-N,N-дитретбутилоксикарбонил)пентил(C₆₀-I_h)[5,6]фуллоро[2',3' : 1,9]циклопропан-1'-илкетон (156)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 565, 1025, 1099, 1167, 1260, 1395, 1456, 1635, 1684, 2927, 2964. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 326, 428. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.54 (с, 18H, 6 Me), 1.7-1.8 (м, 6H, 3 Me), 3.8 (м,

2H, CH_2), 4.89 (м, 1H, CH), 5.23(с, H, CH), 5.37(д, H, $J=6.8$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 24.17, 28.45, 28.52, 21.42, 34.62, 42.73, 47.03, 59.34, 71.86, 80.19, 80.23, 140.59, 140.99, 141.22, 141.93, 142.16, 142.32, 142.49, 142.80, 143.01, 143.07, 143.17, 143.40, 143.40, 143.74, 144.04, 144.40, 144.45, 144.67, 145.07, 145.20, 145.29, 146.19, 148.14, 148.38, 156.87(CO), 199.80(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 1062.321; вычислено 1062.215.

***D*-1''-(1'',5''-N,N-дитретбутилоксикарбонил)пентил(C₆₀-I_h)[5,6]фуллоро [2',3' : 1,9]циклопропан-1'-илкетон (157)**

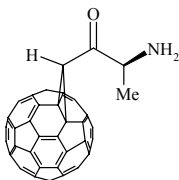


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 562, 806, 1023, 1096, 1168, 1262, 1394, 1456, 1506, 1635, 1684, 2926, 2962. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 327, 426. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.53 (с, 18H, 6 Me), 1.7-1.8 (м, 6H, 3 Me),

3.78 (м, 2H, CH₂), 4.90 (м, 1H, CH), 5.24 (с, H, CH), 5.38(д, H, $J=6.8$). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 24.17, 28.45, 28.52, 21.42, 34.63, 42.72, 47.00, 59.34, 71.86, 80.19, 80.23, 140.57, 141.09, 141.20, 141.95, 142.16, 142.33, 142.51, 142.78, 143.01, 143.05, 143.15, 143.40, 143.73, 144.03, 144.40, 144.45, 144.66, 145.07, 145.23, 145.28, 146.20, 148.16, 148.37, 156.89(CO), 199.82(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 1062.322; вычислено 1062.215.

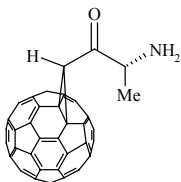
Общая методика снятия третбутилоксикарбонильной защиты. К раствору 0.01ммоль соответствующего соединения **148-157** в 1 мл безводного CH₂Cl₂ прибавили 0.2 ммоль CF₃COOH, перемешивали при комнатной температуре 2 часа (контроль по MALDI-TOF). Затем реакционную смесь упарили, промыли Et₂O и получили соответствующие соединения **158-167**.

***L*-1''-аминоэтил(C₆₀-I_h)[5,6]фуллера[2',3':1,9]-циклопропан-1'-илкетон (**158**)**



ИК-спектр, ν/см⁻¹: 526, 576, 723, 1035, 1076, 1141, 1377, 1460, 1618, 1678. УФ-спектр (C₅H₅N), λ_{max}/нм: 313, 429. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 804.059; вычислено 805.053.

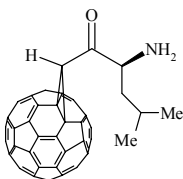
***D*-1''-аминоэтил(C₆₀-I_h)[5,6]фуллеро[2',3':1,9]-циклопропан-1'-илкетон (159)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 680, 722, 752, 1132, 1182, 1429, 1487, 1636, 1680.
УФ-спектр (C₅H₅N), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 432.
Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено

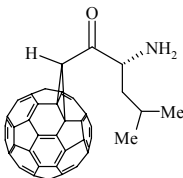
804.036; вычислено 805.053.

***L*-1''-амино-1''-изо-пентил(C₆₀-I_h)[5,6]фуллеро[2',3':1,9]циклопропан-1'-илкетон (160)**



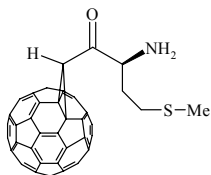
ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 798, 1095, 1436, 1457, 1635. УФ-спектр (C₅H₅N), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 318, 326, 428.
Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 846.084; вычислено 847, 099.

***D*-1''-амино-1''-изо-пентил(C₆₀-I_h)[5,6]фуллеро[2',3':1,9]циклопропан-1'-илкетон (161)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 798, 1095, 1436, 1457, 1635. УФ-спектр (C₅H₅N), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 318, 326, 428.
Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 846.089; вычислено 847, 099.

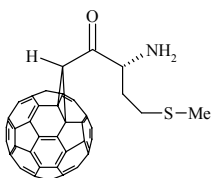
***L*-1''-(3''-метилтио)пропил(C₆₀-I_h)[5,6]-
фуллоро[2',3':1,9]циклопропан-1'-илкетон (162)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 722, 1052, 1132, 1183, 1205, 1430, 1635, 1682, 2853, 2923. УФ-спектр (C₅H₅N), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 326, 428. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 864.059;

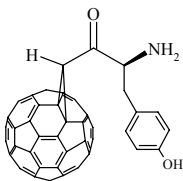
вычислено 865.056.

***D*-1''-(3''-метилтио)пропил(C₆₀-I_h)[5,6]-
фуллоро[2',3':1,9]циклопропан-1'-илкетон (163)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 10590, 1134, 1181, 1205, 1430, 1640, 1682, 2854, 2923. УФ-спектр (C₅H₅N), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 327, 426. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 864.079; вычислено 865.056.

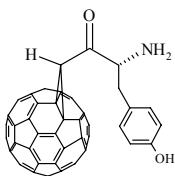
***L*-1''-(1''-амино-2''-(4-гидроксифенил))этил(C₆₀-
I_h)[5,6]фуллоро[2',3':1,9]-циклопропан-1'-илкетон (164)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 527, 576, 681, 722, 753, 799, 1136, 1202, 1435, 1515, 1636, 1678, 2852, 2924, 3096. УФ-спектр (C₅H₅N), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 315, 327, 717. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено

896.064; вычислено 897.079.

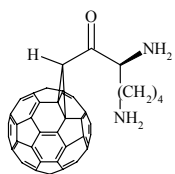
***D*-1''-(1''-амино-2''-(4-гидроксифенил)этил(C₆₀-
I_h)[5,6]фуллере[2',3':1,9]-циклопропан-1'-илкетон (165)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 576, 681, 722, 753, 799, 1135, 1435, 1515, 1637, 1677, 2852, 2924, 3071. УФ-спектр (C₅H₅N), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 315, 327, 715. Масс-спектр (MALDI-TOF),

найдено 896.071; вычислено 897.079.

***L*-1''-(1'',5''-диамино)пентил(C₆₀-
I_h)[5,6]фуллере[2',3':1,9]циклопропан-1'-илкетон (166)**

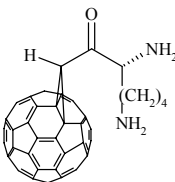


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 606, 681, 723, 752, 800, 837, 1136, 1204, 1399, 1436, 1488, 1539, 1681, 2853, 2925, 3106.

УФ-спектр (C₅H₅N), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$:

300, 316, 326. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 861.124; вычислено 862.112.

***D*-1''-(1'',5''-диамино)пентил(C₆₀-
I_h)[5,6]фуллере[2',3':1,9]циклопропан-1'-илкетон (167)**

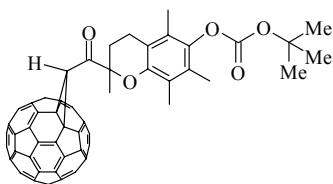


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 525, 681, 723, 753, 801, 837, 1137, 1205, 1400, 1436, 1488, 1539, 1683, 2853, 2923, 3106.

УФ-спектр (C₅H₅N), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$:

316, 327. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 861.109; вычислено 862.112.

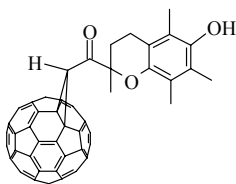
**1'-[2'',5'',7'',8''-Тетраметил-6''-гидрокси-трет-
бутилоксикарбонил-3'',4''-дигидро-2Н-бензопиран-2''-
ил]карбонил(C₆₀-I_h)[5,6]фуллера[2',3': 1,9]циклопропан (169)**



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 756, 1260, 1427, 1679. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 327, 425. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.51 (с, 9H, 3 Me), 1.83(с, 3H, Me), 1.92(с, 3H, Me), 1.95(с, 3H,

Me), 2.39 (с, 3H, Me), 2.05 и 2.85 (м, 2H, CH_2), 2.6 (м, 2H, CH_2), 5.43 (с, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 11.80, 12.49, 12.76, 21.33, 25.42, 27.68, 29.52, 42.02, 70.42, 72.32, 82.10, 83.28, 118.03, 123.16, 126.97, 128.80, 142.62, 149.82, 132.05, 132.95, 134.99, 135.61, 136.27, 139.21, 139.25, 140.03, 140.38, 140.80, 141.06, 141.70, 141.98, 142.04, 142.11, 142.16, 142.25, 142.34, 142.42, 142.57, 147.72, 142.84, 142.87, 142.90, 142.95, 143.01, 143.07, 143.21, 143.29, 143.66, 143.74, 143.88, 144.03, 144.18, 144.23, 144.26, 144.57, 144.60, 144.69, 144.83, 145.01, 145.10, 145.17, 145.24, 145.70, 147.50, 147.69, 148.75, 149.80, 151.64(CO), 204.03(CO). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 1066.102; вычислено 1066.178.

**1'-[2'',5'',7'',8''-Тетраметил-6''-гидрокси-3'',4''-дигидро-2Н-
бензопиран-2'-ил]карбонил(C₆₀-
I_h)[5,6]фуллера[2',3':1,9]циклопропан (170)**

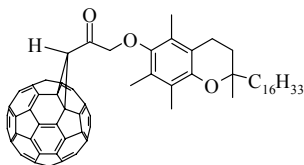


ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 755, 1261, 1429, 1682, 2925, 2953. УФ-спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 326, 423. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.86 (с, 3H,

Me), 1.94 (с, 3H, Me), 1.95 (с, 3H, Me), 2.39 (с, 3H, Me), 2.05 и 2.85 (м,

2H, CH₂), 2.6 (м, 2H, CH₂), 5.40 (с, H, CH). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 11.22, 12.30, 12.59, 21.73, 25.56, 30.20, 42.12, 70.27, 72.63, 117.95, 119.73, 122.59, 122.93, 139.10, 139.21, 139.73, 140.81, 141.13, 141.71, 141.94, 142.06, 142.20, 142.27, 142.36, 142.43, 142.75, 142.91, 142.98, 143.03, 143.07, 143.11, 143.27, 143.69, 143.93, 144.05, 144.24, 144.50, 144.55, 144.66, 144.91, 145.06, 145.18, 145.27, 145.75, 146.52, 146.6, 147.79, 147.89, 148.96. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 966.103; вычислено 966.102.

1'-[2'',5'',7'',8''-Тетраметил-2''-(4''',8''',12'''-триметилтридецил)-3'',4''-дигидро-2H-1''-бензопиран-6''-илоксиметиленил]карбонил(C₆₀-I_h)[5,6]-фуллере[2',3':1,9]циклопропан (171)



ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 526, 757, 1090, 1256, 1456, 1725, 2865, 2924. УФ-спектр (CHCl₃), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 258, 325, 430. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J/Гц): 0.88-0.92(м, 12H, 3 Me), 1.19 (м, 2H,

2CH), 1.29(с, 3H, Me), 1.41 (м, 2H, CH₂), 1.59 (м, 2H, CH₂), 1.84 (м, 2H, CH₂), 2.14(с, 3H, Me), 2.37(с, 3H, Me), 2.14(с, 3H, CH₃), 2.66 (т, 2H, CH₂, $J=6.4$), 4.76 (с, 2H, CH₂), 5.72 (с, H, CH). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 12.09, 12.46, 13.31, 19.92, 19.99, 20.98, 21.29, 22.95, 24.00, 24.77, 25.13, 28.28, 31.54, 33.02, 37.56, 37.67, 37.72, 37.86, 39.63, 40.23, 42.75, 74.91, 77.03, 117.92, 123.66, 125.48, 127.44, 140.28, 148.64, 72.06, 136.68, 141.03, 141.27, 142.08, 142.16, 142.32, 142.53, 142.88, 143.03, 143.08, 143.37, 143.75, 144.00, 144.46, 144.63, 144.68, 144.72, 145.10, 145.17, 145.20, 145.23, 145.29, 145.54, 145.96, 147.35, 148.24, 198.12 (CO). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено 1204.716; вычислено 1204.391.

ВЫВОДЫ

1. Выполнена программа фундаментальных и прикладных исследований в области химии углеродных кластеров, направленных на разработку эффективных каталитических методов синтеза практически важных функциональнозамещенных гомо-, метано- и пиразолинофуллеренов циклоприсоединением диазосоединений различной структуры к C_{60} -фуллерену с участием металлокомплексных катализаторов.

2. Выполнено систематическое исследование по применению в качестве катализаторов циклоприсоединения диазосоединений к C_{60} -фуллерену солей и соединений Cu, Rh и Pd. Показано, что трехкомпонентные палладий содержащие катализаторы, включающие $Pd(acac)_2$, PPh_3 и $AlEt_3$, являются наиболее активными и селективно действующими катализаторами в указанной реакции, приводя в зависимости от структуры ключевого интермедиата (палладафуллерокарбен или фуллеропалладациклобутан) к гомо- или метанофуллеренам.

3. Впервые реализовано каталитическое циклоприсоединение диазометана, растворенного в эфире, к C_{60} -фуллерену (соотношение 1:1) в присутствии в качестве катализатора $Pd(acac)_2$, взятого в количестве 10-20 мол.% (20°C, толуол, 1 час). Установлено, что в выбранных условиях присоединение CH_2N_2 к C_{60} происходит по 1,3-диполярному механизму с получением фуллеропиразолина, который легко распадаясь *in situ*, дает с практически количественным выходом моноаддукт – гомофуллерен. При проведении данной реакции в хлорбензоле (40°C, 1 час) в условиях генерирования CH_2N_2 *in situ* из нитрозометилмочевины под действием 40%-го водного раствора NaOH в двухфазной системе наблюдается образование исключительно 6,6-закрытого моноаддукта – метанофуллерена, что свидетельствует об образовании первоначально карбенового комплекса палладия,

координированного с молекулой C_{60} , который в результате последовательных превращений дает метанофуллерен.

4. Впервые установлено, что при взаимодействии C_{60} -фуллерена с ациклическими алифатическими диазоалканами, генерируемых *in situ* окислением с помощью MnO_2 гидразонов, полученных из соответствующих альдегидов и кетонов, с применением в качестве катализатора данной реакции $Pd(acac)_2 \cdot 2PPh_3 \cdot 4Et_3Al$, наблюдается образование исключительно 5,6-открытых аддуктов – гомофуллеренов с достаточно высокими выходами (40-70%). Показано, что при введении в молекулу диазоалканов гетероциклических фрагментов с атомами кислорода и серы удается направить циклоприсоединение последних к C_{60} -фуллерену, катализируемое системой $Pd(acac)_2 \cdot 2PPh_3 \cdot 4Et_3Al$, в сторону формирования метанофуллеренов, что связано, вероятно, стабилизацией образующихся в ходе данной реакции интермедиатных карбеновых комплексов за счет комплексообразования с гетероатомами.

5. Впервые осуществлено селективное циклоприсоединение циклических диазоалканов различной структуры к C_{60} -фуллерену, катализируемое комплексами $Pd(Pd(acac)_2 \cdot PPh_3 \cdot Et_3Al)$, что позволило разработать общий эффективный метод синтеза *спиро*-гомофуллеренов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в условиях данной реакции происходит первоначально образование фуллеропалладакарбенового интермедиата, последовательные превращения которого приводят к *спиро*-гомофуллеренам.

6. Впервые обнаружено, что при замене диазоалканов на функциональнзамещенные диазосоединения в реакции с C_{60} -фуллереном направление циклоприсоединения строго зависит от соотношения компонентов катализатора. В условиях применения трехкомпонентного катализатора $Pd(acac)_2 \cdot PPh_3 \cdot Et_3Al$, взятых в

соотношении 1:2:4, циклоприсоединение диазоацетатов к C_{60} -фуллерену осуществляется с образованием первоначально карбеновых комплексов, которые далее трансформируются в гомофуллерены. Изменение соотношения компонентов катализатора с 1:2:4 на 1:4:4 соответственно способствует формированию π -фуллеренового комплекса, который через стадию образования фуллеропалладациклобутанового интермедиата дает соответствующие метанофуллерены.

7. По аналогии с диазоацетатами впервые осуществлено циклоприсоединение диазоамидов различной структуры к C_{60} -фуллерену, катализируемое системой $Pd(acac)_2-PPh_3-Et_3Al$, взятых в соотношении 1:2:4 соответственно в условиях ($80^\circ C$, 1 час, хлорбензол), с получением термически стабильных пиразолинофуллеренов с приемлемыми выходами (30-40%). При введении в молекулу исходных диазоамидов заместителей в α -положение к диазогруппе наблюдается образование исключительно метанофуллеренов, что указывает на формирование в выбранных условиях фуллеропалладациклобутанового интермедиата, ответственного за получение 6,6-закрытых ($2\pi+1\pi$)-циклоаддуктов.

8. Впервые изучено взаимодействие C_{60} -фуллерена с диазотиоатами в условиях термической и каталитической реакций. Установлено, что термическое циклоприсоединение диазотиоатов к C_{60} -фуллерену осуществляется по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения с образованием первоначально пиразолинофуллеренов, которые легко превращаются в гомофуллерены. Применение 20 мол.% трёхкомпонентного катализатора $Pd(acac)_2-2PPh_3-4Et_3Al$ направляет указанную реакцию в сторону формирования исключительно метанофуллеренов.

9. Разработанные каталитические методы синтеза гомо-, метано- и пиразолинофуллеренов циклоприсоединением

дiazосоединений к C_{60} -фуллерену в условиях металлокомплексного катализа легли в основу синтеза практически важных потенциальных биологически активных производных C_{60} ковалентным связыванием углеродного кластера с фармакозначимыми соединениями, в структуре которых содержатся гидроксильные, amino и карбоксильные группы. Показано, что синтезированные таким образом гибридные молекулы на основе фуллерена и бетулиновой кислоты проявляют цитотоксическое действие по отношению к клеткам опухоли Р-815.

10. На основе синтезированных серасодержащих гомо- и метанофуллеренов разработаны новые составы масел и изучены их трибологические свойства. Установлено, что аддукты C_{60} с тиаотной группой обеспечивают высокие противозадирные и противоизносные свойства при введении их в индустриальные масла в количестве 0.005 мас.%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kratschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R. Solid C_{60} : a new form of carbon // Nature.- 1990.- V.347.- P.354–358.
2. Фуллерены: Учебное пособие / Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я., Трушков И. В., Иоффе И. Н. – М.: Издательство «Экзамен».-2005.- 688 С.
3. Болтали́на О. В.; Галева Н. А. Прямое фторирование фуллеренов // Усп. хим.- 2000.- Т.69.-Вып.7.- С. 661–674.
4. Сидоров Л. Н., Болтали́на О. В. Эндоэдральные металлопроизводные и экзоэдральные фторпроизводные фуллеренов // Усп. хим.- 2002.- Т.71.-Вып.7.- С. 611–640.
5. Chilingarov N. S., Nikitin A. V., Rau J. V., Golyshevsky I. V., Kerpan A. V., Spiridonov F. M., Sidorov L. N. Selective formation of $C(60)F(18)$ and $C(60)F(36)$ by reaction of [60]fullerene with molecular fluorine // J. Fluor. Chem.- 2002.- V.113.- P. 219–226.
6. Boltalina O. V., Taylor R., Street J. M. Formation of triumphene, $C_{60}F_{15}Ph_3$: first member of a new trefoil-shaped class of phenylated [60]fullerenes // Chem. Commun.- 1998.- P. 1827–1828.
7. Olah G. A., Bucsí I., Lambert C., Aniszföld R., Trivedi N. J., Sensharma D. K., Prakash G. K. S. Chlorination and bromination of fullerenes. Nucleophilic methoxylation of polychlorofullerenes and their aluminum trichloride catalyzed Friedel-Crafts reaction with aromatics to polyarylfullerenes // J. Am. Chem. Soc.- 1991.- V.113.- P. 9385–9387.
8. Avent A. G., Birkett P. R., Crane J. D., Darwish A. D., Langley G. J., Kroto H. W., Taylor R., Walton D. R. M. The structure of $C_{60}Ph_5Cl$ and $C_{60}Ph_5H$, formed *via* electrophilic aromatic substitution // J. Chem. Soc., Chem. Commun.- 1994.- P. 1463–1464.

9. Avent A. G., Birkett P. R., Darwish A. D., Houlton S., Taylor R., Thomson K. S. T., Wei X.-W. Formation and characterisation of alkoxy derivatives of [60]fullerene // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.*- 2001.- P. 782–786.
10. Birkett P. R., Avent A. G., Darwish A. D., Hahn I., Kroto H. W., Langley G. J., O'Loughlin J., Taylor R., Walton D. R. M. Arylation of [60]fullerene via electrophilic aromatic substitution involving the electrophile $C_{60}Cl_6$: frontside nucleophilic substitution of fullerenes // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.*- 1997.- P. 1121–1126.
11. Birkett P. R., Avent A. G., Darwish A. D., Kroto H. W., Taylor R., Walton D. R. M. Preparation and characterisation of unsymmetrical $C_{60}Ph_4$ and symmetrical $C_{60}Ph_2$: the effect of regioselective nucleophilic attack upon $C_{60}Cl_6$ // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.*- 1997.- P. 457–461.
12. Birkett P. R., Avent A. G., Darwish A. D., Kroto H. W., Taylor R., Walton D. R. M. Preparation and characterisation of $C_{70}Ph_9OH$; the first fullerene with a single hydroxy group attached to the cage // *Chem. Commun.*- 1996.- P. 1231–1232.
13. Avent A. G., Birkett P. R., Darwish A. D., Kroto H. W., Taylor R., Walton D. R. M. Formation of $C_{70}Ph_{10}$ and $C_{70}Ph_8$ from the electrophile $C_{70}Cl_{10}$ // *Tetrahedron.*- 1996.- V.52.- P. 5235–5246.
14. Djordjevic A., Vojinovic-Miloradov M., Petranovic N., Devecerski A., Lazar D., Ribar B. Catalytic Preparation and Characterization of $C_{60}Br_{24}$ // *Fullerene Sci. Technol.*- 1998.- V.6.- P. 689–694.
15. Соколов В. И. Проблема фуллеренов: химический аспект // *Изв. АН, Сер. хим.*- 1993.- С. 10–19.
16. Diederich F., Thilgen C. Covalent Fullerene Chemistry // *Science.*- 1996.- V.271.- P. 317–324.

17. Караулова Е. Н., Багрий Е. И. Фуллерены: методы функционализации и перспективы применения производных // Усп. хим.- 1999.- Т.68.- Вып.11.- С. 889–907.
18. Smith III A. B., Tokuyama H., Strongin R. M., Furst G. T., Romanov W. J., Chait B. T., Mirza U. A., Haller I. J. Synthesis of Oxo- and Methylene-Bridged C_{60} Dimers, the First Well-Characterized Species Containing Fullerene-Fullerene Bonds // J. Am. Chem. Soc.- 1995.- V.117.- P. 9359–9360.
19. Lebedkin S., Ballenweg S., Gross J., Taylor R., Kratschmer W. Synthesis of $C_{120}O$: A new dimeric [60]fullerene derivative // Tetrahedron Lett.- 1995.- V.36.- P. 4971–4974.
20. Fedurco M., Costa D. A., Balch A. L., Fawcett W. R. Electrochemical Synthesis of a Redox-Active Polymer Based on Buckminsterfullerene Epoxide // Angew. Chem., Int. Ed. Engl.- 1995.- V.34.- P. 194–196.
21. Creegan K. M., Robbins J. L., Robbins W. K., Millar J. M., Sherwood R. D., Tindall P. J., Cox D. M., Smith III A. B., McCauley Jr J. P., Jones D. R., Gallagher R. T. Synthesis and characterization of $C_{60}O$, the first fullerene epoxide // J. Am. Chem. Soc.- 1992.- V. 114.- P.1103–1105.
22. Balch, A. L.; Costa, D. A.; Noll, B. C.; Olmstead, M. M. Oxidation of Buckminsterfullerene with m-Chloroperoxybenzoic Acid. Characterization of a Cs Isomer of the Diepoxide $C_{60}O_2$ // J. Am. Chem. Soc.- 1995.- V.117.- P. 8926–8932.
23. Elmes, Y.; Silverman, S. K.; Sheu, C.; Kao, M.; Foote, C. S.; Alvarez, M. M.; Whetten, R. L. Reaction of C_{60} with Dimethyldioxirane—Formation of an Epoxide and a 1,3-Dioxolane Derivative // Angew. Chem., Int. Ed. Engl.- 1992.- V. 31.- P.351–353.

24. Murray, R. W.; Iyanar, K. Oxidation of [60]fullerene by the methyltrioxorhenium-hydrogen peroxide system // *Tetrahedron Lett.*- 1997.- V.38.- P. 335–338.
25. Fusco, C.; Seraglia, R.; Curci, R.; Lucchini, V. Oxyfunctionalization of Non-Natural Targets by Dioxiranes. 3.(1) Efficient Oxidation of Buckminsterfullerene C(60) with Methyl(trifluoromethyl)dioxirane // *J. Org. Chem.*- 1999.- V. 64.- P. 8363–8368.
26. Deng, J. P.; Ju, D. D.; Her, G.-R.; Mou, C.-Y.; Chen, C.-J.; Lin, Y.-Y.; Han, C.-C. Odd-numbered fullerene fragment ions from C60 oxides // *J. Phys. Chem.*- 1993.- P. 11575–11577.
27. Hamano, T.; Mashino, T.; Hirobe, M. Oxidation of [60]fullerene by cytochrome P450 chemical models // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*- 1995.- P. 1537–1538.
28. Булгаков, Р. Г.; Кинзябаева, З. С.; Халилов, Л. М.; Яныбин, В. М. Синтез эпоксида C60O окислением фуллерепа C60 кислородом, катализируемым ацетилацетонатами Mn(III), Ni(II), Co(II) // *Журн. орг. хим.*- 2010.- Т.46.- Вып. 12.- С. 1776–1779.
29. Karfunkel, H. R.; Hirsch, A. Produktvoraussagen bei nucleophilen Additionen an C₇₀ // *Angew. Chem.* -1992.- V.104.- P. 1529–1531.
30. Henderson, C. C.; Rohlfing, C. M.; Cahill, P. A. Theoretical studies of selected C₆₀H₂ and C₇₀H₂ isomers // *Chem. Phys. Lett.*- 1993.- V.213.- P.383–388.
31. Shigematsu, K.; Abe, K. // *Chem. Express.*- 1992.- V.7.- P. 905–908.
32. Shigematsu, K.; Abe, K.; Mitani, M.; Tanaka, K. // *Chem. Express.*- 1992.- V.7.- P.957–960.
33. Shigematsu, K.; Abe, K.; Mitani, M.; Tanaka, K. // *Chem. Express.*- 1993.- V.8.- P. 37–40.
34. Shigematsu, K.; Abe, K.; Mitani, M.; Tanaka, K. // *Chem. Express.*- 1993.- V.8.- P. 483.

35. Shigematsu, K.; Abe, K.; Mitani, M.; Nakao, M.; Tanaka, K. // Chem. Express.- 1993.- V.8.- P. 669.
36. Shigematsu, K.; Abe, K.; Mitani, M.; Tanaka, K. Catalytic Hydrogenation of Fullerenes in the Presence of Metal Catalysts in Toluene Solution // Fullerene Sci. Technol.- 1993.- V.1.- P. 309–318.
37. Drelinkiewicz, A.; Byszewski, P.; Bielanski, A. Catalytic hydrogenation of C₆₀ fullerene // React. Kinet. Catal. Lett.- 1996.- V.59.- P. 19–27.
38. Osaki, T.; Tanaka, T.; Tai, Y. Hydrogenation of C₆₀ on alumina-supported nickel and thermal properties of C₆₀H₃₆ // Phys. Chem. Chem. Phys.- 1999.- V.1.- P. 2361–2366.
39. Osaki, T.; Hamada, T.; Tai, Y. Catalytic hydrogenation of C₆₀ on transition metals // React. Kinet. Catal. Lett.- 2003.- V.78.- P. 217–223.
40. Becker, L.; Evans, T. P.; Bada, J. L. Synthesis of [hydrogenated fullerene] C₆₀H₂ by rhodium-catalyzed hydrogenation of C₆₀ // J. Org. Chem.- 1993.- V.58.- P. 7630–7631.
41. Avent, A. G.; Darwish, A. D.; Heimbach, D. K.; Kroto, H. W.; Meidine, M. F.; Parsons, J. P.; Remars, C.; Roers, R.; Ohashi, O.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. Formation of hydrides of fullerene-C₆₀ and fullerene-C₇₀ // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1994, 15–22.
42. Тарасов, Б. П.; Фокин, В. Н.; Моравский, А. П.; Шульга, Ю. М. Реакции фуллеренов с дейтерием в присутствии палладия // Изв. АН, Сер. хим.- 1996.- Вып.7.- С. 1867–1868.
43. Тарасов, Б. П.; Фокин, В. Н.; Моравский, А. П.; Шульга, Ю. М. Гидрирование фуллеритов в присутствии интерметаллидов и металлов // Изв. АН, Сер. хим.- 1997.- Вып. 4.- С.679–683.
44. Джемилев, У. М.; Ибрагимов, А. Г.; Яковлева, Л. Г.; Хафизова, Л. О.; Борисова, А. Л.; Якупова, Л. Р. Прямое алюминирование

- олефинов, сопряженных диенов и ацетиленов с помощью алкилгалогеналанов, катализируемое комплексами Zr и Ti // Изв. АН, Сер. хим.- 2003.- Вып. 7.- С.1490-1499.
45. Джемилев У.М., Туктаров А.Р., Ахметов А.Р., Хафизова Л.О., Дьяконов В.А., Ибрагимов А.Г. Способ получения полигидро[60]фуллеренов / Патент РФ. №2348604.- Б.И.-2009.- № 7.
 46. Джемилев У.М., Туктаров А.Р., Ахметов А.Р., Дьяконов В.А., Ибрагимов А.Г. Способ получения полигидро[60]фуллеренов / Патент РФ. №2348602.- Б.И.-2009.- № 7.
 47. Джемилев У.М., Туктаров А.Р., Ахметов А.Р., Дьяконов В.А., Ибрагимов А.Г. Способ получения полигидро[60]фуллеренов / Патент РФ. №2348603.- Б.И.-2009.- № 7.
 48. Джемилев У.М., Туктаров А.Р., Ахметов А.Р., Дьяконов В.А., Ибрагимов А.Г. Способ получения полигидро[60]фуллеренов / Патент РФ. №2348601.- Б.И.-2009.- № 7.
 49. Джемилев У.М., Туктаров А.Р., Ахметов А.Р., Дьяконов В.А., Ибрагимов А.Г. Способ получения полигидро[60]фуллеренов / Патент РФ. №2348605.- Б.И.-2009.- № 7.
 50. Kintigh, J.; Briggs, J. B.; Letourneau, K.; Miller, G. P. Fullerenes produced *via* efficient polyamine hydrogenations of [60]fullerene, [70]fullerene and giant fullerenes // J. Mater. Chem.- 2007.- V.17.- P. 4647–4651.
 51. Kim, E.; Weck, P. F.; Berber, S.; Tomanek, D. Mechanism of fullerene hydrogenation by polyamines: *Ab initio* density functional calculations // Phys. Rev. B.- 2008.- V.78.- P.113404-113407.
 52. Zhang, J.-P.; Wang, N.-X.; Yang, Y.-X.; Yu, A.-G. Hydrogenation of [60]fullerene with lithium in aliphatic amines // Carbon.- 2004.- V.42.- P. 675–676.

53. Wang, N.-X.; Zhang, J.-P. Preparation and Decomposition of $C_{60}H_{36}$ // J. Phys. Chem. A.- 2006.- V.110.- P. 6276–6278.
54. Olah, G. A.; Bucsí, I.; Lambert, C.; Aniszföld, R.; Trivedi, N. J.; Sensharma, D. K.; Prakash, G. K. S. Polyarenefullerenes, $C_{60}(H-Ar)_n$, obtained by acid-catalyzed fullereneation of aromatics // J. Am. Chem. Soc.- 1991.- V.113.- P. 9387–9388.
55. Коган, Я. Л.; Белов, М. Ю.; Фокеева, Л. С.; Фогель, В. Р.; Давыдова, Г. И.; Волков, Ю. А. Каталитическое присоединение бензола к фуллерену и свойства продуктов реакции // Изв. АН, Сер. хим.- 1997.- №6.- 1219–1221.
56. Olah, G. A.; Bucsí, I.; Aniszföld, R.; Prakash, G. K. S. Chemical reactivity and functionalization of C_{60} and C_{70} fullerenes // Carbon.- 1992.- V.30.- P. 1203–1211.
57. Tang, B. Z.; Peng, H.; Leung, S. M.; Au, C. F.; Poon, W. H.; Chen, H.; Wu, X.; Fok, M. W.; Yu, N.-T.; Hiraoka, H.; Song, C.; Fu, J.; Ge, W.; Wong, G. K. L.; Monde, T.; Nemoto, F.; Su, K. C. Synthesis and Optical Properties of Fullerene-Functionalized Polycarbonates // Macromolecules.- 1998.- V.31.- P. 103–108.
58. Iwashita, A.; Matsuo, Y.; Nakamura, E. $AlCl_3$ -Mediated Mono-, Di-, and Trihydroarylation of [60]Fullerene // Angew. Chem. Int. Ed.- 2007.- V.46.- P. 3513–3516.
59. Taylor, R.; Langley, G. J.; Meidine, M. F.; Parsons, J. P.; Abdul-Sada, A. K.; Dennis, T. J.; Hare, J. P.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M. Formation of $C_{60}Ph_{12}$ by electrophilic aromatic substitution // J. Chem. Soc., Chem. Commun.- 1992.- P. 667–668.
60. Kochkanyan, R. O.; Nechitailov, M. M.; Byszewski, P.; Zaritovskii, A. N.; Popov, A. F. Synthesis of New Iron-Containing Carbon Cages by Reaction of C_{60} Fullerene with Ferrocene // Russ. J. Org. Chem.- 2004.- V.40.- P. 957–961.

61. Kitagawa, T.; Sakamoto, H.; Takeuchi, K. Electrophilic Addition of Polychloroalkanes to C_{60} : Direct Observation of Alkylfullerenyl Cation Intermediates // J. Am. Chem. Soc.- 1999.- V.121.- P. 4298–4299.
62. Sawamura, M.; Iikura, H.; Nakamura, E. The First Pentahaptofullerene Metal Complexes // J. Am. Chem. Soc.- 1996.- V.118.- P. 12850–12851.
63. Sawamura, M.; Toganoh, M.; Kuninobu, Y.; Kato, S.; Nakamura, E. Synthesis of Pentamethyl-monohydro[60]fullerene $C_{60}Me_5H$ and Its Use as Cyclopentadienyl-Type Ligand Precursor // Chem. Lett.- 2000.- P. 270–271.
64. Nakamura, E.; Tahara, K.; Matsuo, Y.; Sawamura, M. Synthesis, Structure and Aromaticity of a Hoop-shaped Cyclic Benzenoid [10]Cyclophenacene // J. Am. Chem. Soc.- 2003.- V.125.- P. 2834–2835.
65. Zhong, Y.-W.; Matsuo, Y.; Nakamura, E. Convergent Synthesis of Polyfunctionalized Fullerene by Regioselective Five-Fold Addition of a Functionalized Organocopper Reagent to C_{60} // Org. Lett.- 2006.- V.8.- P. 1463–1466.
66. Matsuo, Y.; Tahara, K.; Morita, K.; Matsuo, K.; Nakamura, E. Regioselective Eightfold and Tenfold Additions of Pyridine-modified Organocopper Reagent to [60]Fullerene // Angew. Chem. Int. Ed.- 2007.- V.46.- P. 2844–2847.
67. Sawamura, M.; Iikura, H.; Hirai, A.; Nakamura, E. Synthesis of π -Indenyl-type Fullerene Ligand and Its Metal Complexes via Quantitative Trisarylation of C_{70} // J. Am. Chem. Soc.- 1998.- V.120.- P.8285–8286.
68. Matsuo, Y.; Zhang, Y.; Nakamura, E. Addition of Tetrahydrofuran to [60]Fullerene through C-H Bond Activation Induced by Arylzinc Reagents // Org. Lett. -2008.- V.10.- P.1251–1254.

69. Nakae, T.; Matsuo, Y.; Nakamura, E. Synthesis of C_5 -Symmetric Functionalized [60]Fullerenes by Copper-Mediated 5-Fold Addition of Reformatsky Reagents // *Org. Lett.*- 2008.- V.10.- P. 621–623.
70. Nambo, M.; Noyori, R.; Itami, K. Rh-Catalyzed Arylation and Alkenylation of C_{60} Using Organoboron Compounds // *J. Am. Chem. Soc.*- 2007.- V.129.- P. 8080–8081.
71. Nambo, M.; Segawa, Y.; Wakamiya, A.; Itami, K. Selective Introduction of Organic Groups to C_{60} and C_{70} Using Organoboron Compounds and Rhodium Catalyst: A New Synthetic Approach to Organo(hydro)fullerenes // *Chem. Asian J.*- 2011.- V.6.- P. 590–598.
72. Mori, S.; Nambo, M.; Chi, L.-C.; Bouffard, J.; Itami, K. A Bench-Stable Pd Catalyst for the Hydroarylation of Fullerene with Boronic Acids // *Org. Lett.*- 2008.- V.10. P. 4609–4612.
73. Nambo, M.; Itami, K. Palladium-Catalyzed Carbon–Carbon Bond Formation and Cleavage of Organo(hydro)fullerenes // *Chem. Eur. J.*- 2009.- V.15.- P. 4760–4764.
74. Nambo, M.; Wakamiya, A.; Yamaguchi, S.; Itami, K. Regioselective Unsymmetrical Tetraallylation of C_{60} through Palladium Catalysis // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009.- V.131.- P. 15112–15113.
75. Abdul-Sada, A. K.; Avent, A. G.; Birkett, P. R.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. A hexaallyl[60]fullerene, $C_{60}(CH_2CH=CH_2)_6$ // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.*- 1998.- P. 393–395.
76. Mikami, K.; Matsumoto, S.; Tono, T.; Suenobu, T.; Ishida, A.; Fukuzumi, S. Addition Reaction of Allylic Stannanes to the Triplet Excited State of C_{60} via Photoinduced Electron Transfer Process Leading to Asymmetric Hybridization Chemistry for Fullerene Terpenoid // *Synlett.*- 1997.- P. 85–87.

77. Meier, M. S.; Bergosh, R. G.; Gallagher, M. E.; Spielmann, H. P.; Wang, Z. Alkylation of Dihydrofullerenes // *J. Org. Chem.*- 2002.- V.67.- P. 5946–5952.
78. Wang, Z.; Meier, M. S. Monoalkylation of C₆₀ and C₇₀ with Zn and Active Alkyl Halides // *J. Org. Chem.*- 2003.- V.68.- P. 3043–3048.
79. Kokubo, K.; Tochika, S.; Kato, M.; Sol, Y.; Oshima, T. AlCl₃-Catalyzed Tandem Acetylation of Hydroarylated [60]Fullerenes // *Org. Lett.*- 2008.- V.10.- P. 3335–3338.
80. Seshadri, R.; Govindaraj, A.; Nagarajan, R.; Pradeep, T.; Rao, C. N. R. Addition of amines and halogens to fullerenes C₆₀ and C₇₀ // *Tetrahedron Lett.*- 1992.- V.33.- P.2069–2070.
81. Kampe, K.-D.; Egger, N.; Vogel, M. Diamino and Tetraamino Derivatives of Buckminsterfullerene C₆₀ // *Angew. Chem. Int. Ed.*- 1993.- V.32.- P. 1174–1176.
82. Романова, В. С.; Цыряпкин, В. А.; Ляховетский, Ю. И.; Парнес, З. Н.; Вольпин, М. Е. Присоединение аминокислот и дипептидов к фуллерену C₆₀, приводящее к моноаддуктам // *Изв. АН, Сер. хим.*- 1994.- С. 1154–1155.
83. Balch, A. L.; Ginwalla, A. S.; Olmstead, M. M.; Herbstirmer, R. Structural analysis of products from the C₆₀-piperazine reaction. Consistent geometric distortions of the fullerene core upon adduct formation // *Tetrahedron.*- 1996.- V.52.- P. 5021–5032.
84. Вольпин, М. Е.; Парнес, З. Н.; Романова, В. С. Аминокислотные и пептидные производные фуллерена // *Изв. АН, Сер. хим.*- 1998.- 1050–1054.
85. Isobe, H.; Tomita, N.; Nakamura, E. One-step multiple-addition of amine to [60]fullerene. Synthesis of tetra(amino)fullerene epoxide under photochemical aerobic conditions // *Org. Lett.*- 2000.- V.2.- P.3663–3665.

86. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Туктаров А.Р., Дьяконов В.А., Pudas M., Bergman U. Каталитическое гидроаминирование C_{60} -фуллерена первичными и вторичными аминами // Журн. орг. хим.-2007.-Т.43.-С.377-380
87. Беспалова, Н. В.; Бовина, М. А.; Ребров, А. И.; Ходжаева, В. Л.; Семенов, О. Б. Гидросилилирование фуллерена C_{60} // Изв. АН, Сер. хим.- 1997.- С. 1697–1699.
88. Miller, M. L.; West, R. Platinum-catalyzed hydrosilylation of C_{60} : synthesis of a novel fullerene–siloxane polymer // Chem. Commun.- 1999.- P. 1797–1798.
89. Туманский, Б. Л. ЭПР изучение радикальных реакций C_{60} и C_{70} // Изв. АН, Сер. хим.- 1996.- С. 2396–2406.
90. Соколов, В. И. Химия фуллеренов – новой аллотропной модификации углерода // Изв. АН, Сер. хим.- 1999.- С. 1211–1218.
91. Krusic, P. J.; Wasserman, E.; Keizer, P.; Morton, J. R.; Preston, K. F. Radical Reactions of C_{60} // Science.- 1991.- V.254.- P. 1183–1185.
92. Gan, L.; Huang, S.; Zhang, X.; Zhang, A.; Cheng, B.; Cheng, H.; Li, X.; Shang, G. Fullerenes as a *tert*-Butylperoxy Radical Trap, Metal Catalyzed Reaction of *tert*-Butyl Hydroperoxide with Fullerenes, and Formation of the First Fullerene Mixed Peroxides $C_{60}(O)(OO^tBu)_4$ and $C_{70}(OO^tBu)_{10}$ // J. Am. Chem. Soc.- 2002.- V.124.- P. 13384–13385.
93. Xiao, Z.; Wang, F.; Huang, S.; Gan, L.; Zhou, J.; Yuan, G.; Lu, M.; Pan, J. Regiochemistry of [70]Fullerene: Preparation of $C_{70}(OO^tBu)_n$ ($n = 2, 4, 6, 8, 10$) through Both Equatorial and Cyclopentadienyl Addition Modes // J. Org. Chem.- 2005.- V.70.- P. 2060–2066.
94. Zhang, T.-H.; Lu, P.; Wang, F.; Wang, G.-W. Reaction of [60]fullerene with free radicals generated from active methylene

- compounds by manganese(III) acetate dihydrate // *Org. Biomol. Chem.*- 2003.- V.1.- P. 4403–4407.
95. Wang, G.-W.; Zhang, T.-H.; Cheng, X.; Wang, F. Selective addition to [60]fullerene of two different radicals generated from Mn(III)-based radical reaction // *Org. Biomol. Chem.*- 2004.- V.2.- P. 1160–1163.
 96. Li, F.-B.; Liu, T.-X.; Huang, Y.-S.; Wang, G.-W. Synthesis of Fullerene-Fused Lactones and Fullerenyl Esters: Radical Reaction of [60]Fullerene with Carboxylic Acids Promoted by Manganese(III) Acetate and Lead(IV) Acetate // *J. Org. Chem.*- 2009.- V.74.- P. 7743–7749.
 97. Wolff, D. J.; Barbieri, C. M.; Richardson, C. F.; Schuster, D. I.; Wilson, S. R. Trisamine C₆₀-Fullerene Adducts Inhibit Neuronal Nitric Oxide Synthase by Acting as Highly Potent Calmodulin Antagonists// *Arch. Biochem. Biophys.*- 2002.- V.399.- P.130–141.
 98. Dugan, L. L.; Turetsky, D. M.; Du, C.; Lobner, D.; Wheeler, M.; Almlı, C. R.; Shen, C. K. F.; Luh, T.-Y.; Choi, D. W.; Lin, T.-S. Carboxyfullerenes as neuroprotective agents // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*- 1997.- V.94.- P. 9434–9439.
 99. Huang, Y. L.; Shen, C. K.; Luh, T. Y.; Yang, H. C.; Hwang, K. C.; Chou, C. K. Inhibition of Group A Streptococcus Infection by Carboxyfullerene // *Eur. J. Biochem.*- 1998.- V.254.- P. 38–43.
 100. Tsao, N.; Luh, T. Y.; Chou, C. K.; Chang, T. Y.; Wu, J. J.; Liu, C. C.; Lei, H. Y. *In vitro* action of carboxyfullerene // *J. Antimicrob. Chemother.*- 2002.- V.49.- P. 641–649.
 101. Shu, C.; Cai, T.; Xu, L.; Zuo, T.; Reid, J.; Harich, K.; Dorn, H. C.; Gibson, H. W. Manganese(III)-Catalyzed Free Radical Reactions on Trimetallic Nitride Endohedral Metallofullerenes // *J. Am. Chem. Soc.*- 2007.- V.129.- P. 15710–15717.

102. Туктаров, А. Р.; Джемилев, У. М. Дيازосоединения в химии фуллеренов // Усп. хим.- 2010.- Т.79.- С. 645–671.
103. Suzuki, T.; Li, Q.; Khemani, K. C.; Wudl, F. Dihydrofulleroid H_2C_{61} : synthesis and properties of the parent fulleroid // J. Am. Chem. Soc.- 1992.- V.114.- P. 7301–7302.
104. Smith III, A. B.; Strongin, R. M.; Brard, L.; Furst, G. T.; Romanov, W. J. 1,2-Methanobuckminsterfullerene ($C_{61}H_2$), the parent fullerene cyclopropane: synthesis and structure // J. Am. Chem. Soc.- 1993.- V.115.- P. 5829–5830.
105. Smith III, A. B.; Strongin, R. M.; Brard, L.; Furst, G. T.; Romanov, W. J.; Owens, K. G.; Goldschmidt, R. J.; King, R. C. Synthesis of Prototypical Fullerene Cyclopropanes and Annulenes. Isomer Differentiation via NMR and UV Spectroscopy // J. Am. Chem. Soc.- 1995.- V.117.- P. 5492–5502.
106. Isaacs, L.; Wehrsig, A.; Diederich, F. Improved Purification of C_{60} and Formation of σ - and π -Homoaromatic methano-bridged fullerenes by reaction with alkyl diazoacetates // Helv. Chim. Acta.- 1993.- V.76.- P. 1231–1250.
107. R.Pellicciari, D.Annibali, G.Constantino, M.Marinozzi, B.Natalini. Dirhodium(II) Tetraacetate-Mediated Decomposition of Ethyldiazoacetate and Ethyldiazomalonate in the Presence of Fullerene. A New Procedure for the Selective Synthesis of [6-6]-Closed Methanofullerenes// Synlett.- 1997.-P.1196
108. Feng, L.; Zhang, X.; Yu, Z.; Wang, J. B.; Gu, Z. Chemical Modification of $Tb@C_{82}$ by Copper(I)-Catalyzed Cycloadditions // Chem. Mater.- 2002.- V.14.- P. 4021–4022.
109. Cao, B.; Nikawa, H.; Nakahodo, T.; Tsuchiya, T.; Maeda, Y.; Akasaka, T.; Sawa, H.; Slanina, Z.; Mizorogi, N.; Nagase, S. Addition of Adamantylidene to $La_2@C_{78}$: Isolation and Single-

- Crystal X-ray Structural Determination of the Monoadducts // J. Am. Chem. Soc.- 2008.- V.130.- P. 983–989.
110. Yamada, M.; Someya, C.; Wakahara, T.; Tsuchiya, T.; Maeda, Y.; Akasaka, T.; Yoza, K.; Horn, E.; Liu, M. T. H.; Mizorogi, N.; Nagase, S. Metal Atoms Collinear with the Spiro Carbon of 6,6-Open Adducts, $M_2@C_{80}(Ad)$ ($M = La$ and Ce , $Ad = Adamantylidene$) // J. Am. Chem. Soc.- 2008.- V.130.- P. 1171–1176.
 111. Lu, X.; Nikawa, H.; Nakahodo, T.; Tsuchiya, T.; Ishitsuka, M. O.; Maeda, Y.; Akasaka, T.; Toki, M.; Sawa, H.; Slanina, Z.; Mizorogi, N.; Nagase, S. Chemical Understanding of a Non-IPR Metallofullerene: Stabilization of Encaged Metals on Fused-Pentagon Bonds in $La_2@C_{72}$ // J. Am. Chem. Soc.- 2008.- V.130.- P. 9129–9136.
 112. Shu, C.; Xu, W.; Slebodnick, C.; Champion, H.; Fu, W.; Reid, J. E.; Azurmendi, H.; Wang, C.; Harich, K.; Dorn, H. C.; Gibson, H. W. Syntheses and Structures of Phenyl- C_{81} -Butyric Acid Methyl Esters (PCBMs) from $M_3N@C_{80}$ // Org. Lett.- 2009.- V.11.- P. 1753–1756.
 113. Sokolov, V. I.; Nefedova, M. N.; Potolokova, T. V.; Bashilov, V. V. Fullerenes covalently linked to transition metals with organic ligands // Pure Appl. Chem.- 2001.- V.73.- P. 275–278.
 114. Nefedova, M. N.; Mukha, T. V.; Sokolov, V. I. Reaction of fullerene C_{60} with diazoacetylcymanthrene: the first C_{60} derivative containing a manganese π -complex // Russ. Chem. Bull.- 1999.- V.48.- P. 1594–1595.
 115. Pellicciari, R.; Natalini, B.; Potolokova, T. V.; Marinozzi, M.; Nefedova, M. N.; Peregudov, A. S.; Sokolov, V. I. Thermal and Catalytic Reactions of Diazoacetylmetallocenes with [60]Fullerene // Synthetic Commun.- 2003.- V.33.- P. 903–914.

116. Nair, V.; Sethumadhavan, D.; Sheela, K. C.; Nair, S. M.; Eigendorf, G. K. Dipolar cycloaddition of carbonyl ylides with [60]fullerene: formation of novel heterocycle fused fullerene derivatives // *Tetrahedron*.- 2002.- V.58.- P. 3009–3013.
117. Gonzalez, R.; Knight, B. W.; Wudl, F. The Reversible Cycloaddition of Isomunchnones to C_{60} // *J. Org. Chem.*- 1994.- V.59.- P. 7949–7951.
118. Roberti, M.; Natalini, B.; Andrisano, V.; Seraglia, R.; Gioiello, A.; Pellicciari, R. Thermal and catalytic reactions of ethyl diazopyruvate with [60]fullerene // *Tetrahedron*.- 2010.- V.66.- P. 7329–7332.
119. Kuwashima, S.; Kubota, M.; Kushida, K.; Ishida, T.; Ohashi, M.; Nogami, T. Synthesis and structure of nitrene- C_{60} adduct $C_{60}NPhth$ (Phth = Phthalimido) // *Tetrahedron Lett.*- 1994.- V.35.- P. 4371–4374.
120. Duczek, W.; Niclas, H.-J.; Radeck, W. / German Patent.- 1998.- DE19645374
121. Nambo, M.; Segawa, Y.; Itami, K. Aziridinofullerene: A Versatile Platform for Functionalized Fullerenes // *J. Am. Chem. Soc.*- 2011.- V.133.- P. 2402–2405.
122. Fong, R.; Schuster, D. I.; Wilson, S. R. Synthesis and Photophysical Properties of Steroid-Linked Porphyrin–Fullerene Hybrids // *Org. Lett.*- 1999.- V.1.- P. 729–732.
123. Da Ros, T.; Prato, M. Medicinal chemistry with fullerenes and fullerene derivatives // *Chem. Commun.* - 1999.- P. 663–669.
124. Hirsch, A.; Brettreich, M. Fullerenes // *Wiley-VCH: Weinheim*.- 2005.- P. 426.
125. Troshin, P. A.; Lyubovskaya, R. N.; Razumov, V. F. Organic solar cells: Structure, materials, critical characteristics, and outlook // *Nanotechnol. in Russia*.- 2008.- V.3.- P. 242–271.

126. Prato, M.; Maggini, M.; Giacometti, C.; Scorrano, G.; Sandona, G.; Farnia, G. Synthesis and electrochemical properties of substituted fulleropyrrolidines // *Tetrahedron*.- 1996.- V.52.- P. 5221–5234.
127. Orfanopoulos, M.; Kambourakis, S. Fullerene C₆₀ and C₇₀ photosensitized oxygenation of olefins // *Tetrahedron Lett.*- 1994.- V.35.- P. 1945–1948.
128. Lawson, G. E.; Kitaygorodskiy, A.; Ma, B.; Bunker, C. E.; Sun, Y.-P. Photoinduced inter- and intra-molecular electron transfer reactions of [60]fullerene and a tertiary amine. Formation of the cycloadduct *N*-ethyl-*trans*-2',5'-dimethylpyrrolidino[3',4':1,2][60]fullerene // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*- 1995.- P. 2225.
129. Wu, S.-H.; Wang, G.-W.; Shu, L.-H.; Wu, H.-M.; Kai, S.-J.; Xu, J.-F. Reaction of [60]Fullerene with 4-Nitro-*N*-benzylbenzimidoyl Chloride and Triethylamine: A New Method for the Synthesis of [60]Fullerene-Fused Pyrroline // *Synth. Commun.*- 1997.- V.27.- P. 1415–1422.
130. Bernstein, R.; Foote, C. S. Singlet Oxygen Involvement in the Photochemical Reaction of C₆₀ and Amines. Synthesis of an Alkyne-containing Fullerene // *J. Phys. Chem. A*.- 1999.- V.103.- P. 7244–7247.
131. Gao, L.-W.; Gao, X.; Zhang, D.-W.; Wu, S.-H.; Wu, H.-M.; Li, Y.-J. Alkaloid–Fullerene Systems through Photocycloaddition Reactions // *J. Org. Chem.*- 2000.- V.65.- P. 3804–3810.
132. Джемилев, У. М.; Ибрагимов, А. Г.; Рудас, М.; Дьяконов, В. А.; Туктаров, А. Р. Циклоприсоединение третичных аминов к C₆₀-фуллерену, катализируемое комплексами Ti, Zr, Hf // *Журн. орг. хим.*-2007.- Т.43.- С. 373-376.
133. Troshina, O. A.; Troshin, P. A.; Peregudov, A. S.; Lyubovskaya, R. N. Lead(IV) acetate: an efficient reagent for the synthesis of

- pyrrolidinofullerenes *via* oxidative coupling of C₆₀ with amino acids esters // *Mendeleev Commun.*- 2007.- V.17.- P. 113–115.
134. Gan, L.; Jiang, J.; Zhang, W.; Su, Y.; Shi, Y.; Huang, C. H.; Pan, J. Q.; Lu, M. J.; Wu, Y. Synthesis of Pyrrolidine Ring-Fused Fullerene Multicarboxylates by Photoreaction // *J. Org. Chem.*- 1998.- V.63.- P. 4240–4247.
 135. Filippone, S.; Maroto, E. E.; Martín-Domenech, A.; Suarez, M.; Martín, N. An efficient approach to chiral fullerene derivatives by catalytic enantioselective 1,3-dipolar cycloadditions // *Nat. Chem.*- 2009.- V.1.- P. 578–582.
 136. Zhu, B.; Wang, G.-W. Synthesis of [60]Fulleroindolines: Palladium-Catalyzed Heteroannulations of [60]Fullerene with *o*-Iodoanilines // *J. Org. Chem.*- 2009.- V.74.- P. 4426–4428.
 137. Zhu, B.; Wang, G.-W. Palladium-Catalyzed Heteroannulation of [60]Fullerene with Anilides via C–H Bond Activation // *Org. Lett.*- 2009.- V.11.- P. 4334–4337.
 138. Tsunenishi, Y.; Ishida, H.; Itoh, K.; Ohno, M. Heterocyclization of [60]Fullerene with Isocyanides // *Synlett.*- 2000.- P. 1318–1320.
 139. Wang, G.-W.; Yang, H.-T.; Miao, C.-B.; Xu, Y.; Liu, F. Radical reactions of [60]fullerene with β -enamino carbonyl compounds mediated by manganese(III) acetate // *Org. Biomol. Chem.*- 2006.- V.4.- P. 2595–2599.
 140. Wang, G.-W.; Li, F.-B.; Zhang, T.-H. [60]Fullerene-Fused Lactones: Manganese(III) Acetate-Mediated Synthesis and Novel Reductive Ring Opening // *Org. Lett.*- 2006.- V.8.- P. 1355–1358.
 141. Li, F.-B.; Zhu, S. E.; Wang, G.-W. Manganese(III) acetate-mediated radical reaction of [60]fullerene with bromoacetic acid, 3-chloropropionic acid or 1-naphthylacetic acid // *Chin. Sci. Bull.*- 2010.- V.55.- P. 2909–2914.

142. Li, C.; Zhang, D.; Zhang, X.; Wu, S.; Gao, X. Manganese(III) acetate-mediated free radical reactions of [60]fullerene with β -dicarbonyl compounds // *Org. Biomol. Chem.*- 2004.- V.2.- P. 3464–3469.
143. Wang, G.-W.; Li, F.-B. Cu(II) acetate- and Mn(III) acetate-mediated radical reactions of [60]fullerene with ketonic compounds // *Org. Biomol. Chem.*- 2005.- V.3.- P. 794–797.
144. Jagerovic, N.; Elguero, J.; Aubagnac, J.-L. Cycloaddition of tetracyanoethene oxide with [60]fullerene // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.*- 1996.- P. 499.
145. Shen, C. K. F.; Chien, K.-M.; Liu, T.-I.; Her, G.-R.; Luh, T.-Y. Palladium-Catalyzed [3+2] Cycloaddition of 60-Fullerene with *cis*-HOCH₂CH=CHCH₂OCO₂Et // *Tetrahedron Lett.*- 1995.- V.36.- P. 5383–5384.
146. Li, F.-B.; Liu, T.-X.; You, X.; Wang, G.-W. A Facile Access to [60]Fullerene-Fused 1,3-Dioxolanes: Reaction of [60]Fullerene with Aldehydes/Ketones Promoted by Ferric Perchlorate // *Org. Lett.*- 2010.- V.12.- P. 3258–3261.
147. Li, F.-B.; Liu, T.-X.; Wang, G.-W. Synthesis of Fullerooxazoles: Novel Reactions of [60]Fullerene with Nitriles Promoted by Ferric Perchlorate // *J. Org. Chem.*- 2008.- V.73.- P. 6417–6420.
148. Ishida, H.; Ohno, M. The first 1,3-dipolar cycloaddition reaction of [60]fullerene with thiocarbonyl ylide // *Tetrahedron Lett.*- 1999.- V.40.- P. 1543–1544.
149. Ishida, H.; Itoh, K.; Ohno, M. 1,3-Dipolar cycloaddition reaction of [60]fullerene with thiocarbonyl ylide and synthetic application of the cycloadduct // *Tetrahedron.*- 2001.- V.57.- P. 1737–1740.
150. Туктаров, А. Р.; Ахметов, А. Р.; Рудас, М.; Ибрагимов, А. Г.; Джемилев, У.М. Каталитическое [3+2]-циклоприсоединение

- диалкил(аллил,бензил)сульфидов к фуллерену[60] // Журн. орг. хим. -2007.- Т.43.- С. 1870-1871.
151. Джемилев У.М., Кириченко Г.Н., Глазунова В.И., Ибрагимов А.Г., Туктаров А.Р., Пудас М., Десяткин А.А., Поподько Н.Р., Королев В.В. Противозадирные и противоизносные присадки к маслам, работающим при высоких давлениях / Патент РФ. №2382816.- Б.И.- 2010.- №6.
 152. Джемилев У.М., Кириченко Г.Н., Глазунова В.И., Ибрагимов А.Г., Туктаров А.Р., Пудас М., Десяткин А.А., Поподько Н.Р., Ахметов А.Р. Технологическая смазка для холодной объемной штамповки металла / Патент РФ. №2400532.- Б.И.- 2010.- №27.
 153. Hoke II, S. H.; Molstad, J.; Yang, S.-S.; Carlson, D.; Kahr, B. Pyrolytic Syntheses of a C₆₀ Derivative of Naphthalene and Some Congeners // J. Org. Chem.- 1994.- V.59.- P. 3230–3231.
 154. Shiu, L.-L.; Lin, T.-I; Peng, S.-M.; Her, G.-R.; Ju, D. D.; Lin, S.-K.; Hwang, J.-H.; Mou, C. Y.; Luh, T.-Y. Palladium-catalyzed [3+2] cycloaddition of trimethylenemethane (TMM) and fullerene. Observation of the room-temperature fluorescence spectrum of the TMM-C₆₀ adduct // J. Chem. Soc., Chem. Commun.- 1994.- P. 647–648.
 155. Martín, N.; Altable, M.; Filippone, S.; Martín-Domenec, Á. Highly efficient Pauson–Khand reaction with C₆₀: regioselective synthesis of unprecedented *cis-I* biscycloadducts // Chem. Commun.- 2004.- P. 1338–1339.
 156. Martín, N.; Altable, M.; Filippone, S.; Martín-Domenec, Á.; Poater, A.; Sola, M. Regioselective Intramolecular Pauson–Khand Reactions of C₆₀: An Electrochemical Study and Theoretical Underpinning // Chem. Eur. J.- 2005.- V.11.- P. 2716–2729.

157. Ducek, W.; Radeck, W.; Niclas, H.-J.; Ramm, M.; Costisella, B. Diels-Alder Cycloaddition of Substituted Norcaradienes with [60]Fullerene // *Tetrahedron Lett.*- 1997.- V.38.- P. 6651–6654.
158. Hsiao, T.-Y.; Santhosh, K. C.; Liou, K.-F.; Cheng, C.-H. Nickel-Promoted First Ene–Diyne Cycloaddition Reaction on C₆₀: Synthesis and Photochemistry of the Fullerene Derivatives // *J. Am. Chem. Soc.*- 1998.- V.120.- P. 12232–12236.
159. Inoue, H.; Yamaguchi, H.; Suzuki, T.; Akasaka, T.; Murata, S. A Novel and Practical Synthesis of Alkoxy carbonyl-Substituted Bis(fulleroid) // *Synlett.*- 2000.- P. 1178–1180.
160. Muraoka, T.; Asaji, H.; Yamamoto, Y.; Matsuda, I.; Itoh, K. Rhodium-catalyzed silylative carbocyclization on C₆₀ // *Chem. Commun.*- 2000.- P. 199–200.
161. Xiao, Z.; Matsuo, Y.; Nakamura, E. Copper-Catalyzed Formal [4 + 2] Annulation between Alkyne and Fullerene Bromide // *J. Am. Chem. Soc.*- 2010.- V.132.- P. 12234–12236.
162. Джемилев, У. М.; Ибрагимов, А. Г. Металлокомплексный катализ в синтезе алюминийорганических соединений // *Усп. хим.*- 2000.- Т.69.- С. 134-149.
163. Толстиков, Г. А.; Джемилев, У. М.; Толстиков, А. Г. Алюминийорганические соединения в органическом синтезе // *Academic Publishing House «Geo».*- 2009.- С. 645.
164. D'yakonov, V. A. Dzhemilev reaction in organic and organometallic synthesis // *Nova Science Publishers.*- 2010.- P. 96.
165. Махаматханова, А. Л. Селективная функционализация C₆₀-фуллере́на с помощью Al-органических соединений, катализируемая комплексами Cu, Zr и Ti // *Дисс. канд. хим. наук.*- Уфа.- 2005.

166. Борисова, А. Л.; Хафизова Л. О.; Ибрагимов, А. Г.; Джемилев, У. М. Всероссийская научная молодежная конференция “под знаком Сигма” Омск.- 2003.- С. 55-56.
167. Парфенова, Л. В.; Печаткина, С. В.; Халилов, Л. М.; Джемилев, У. М. Механизм гидроалюминирования олефинов алкилаланами, катализируемого Cp_2ZrCl_2 // Изв. АН, Сер. хим.- 2005.-С. 311-322.
168. Pankratyev, E. Yu.; Tyumkina, T. V.; Parfenova, L. V.; Khalilov, L. M.; Khursan, S. L., Dzhemilev, U. M. Simulation of Intermediate Formation in the Reaction HAlBu_2 with Cp_2ZrCl_2 // Organometallics.- 2009.- V.28.- P. 968–977.
169. Голубев В. К., Смагин В. М., Румянцева М. Р., Гавриленко В. Э., Захаркин Л. И. Способ получения высших диалкилалюминийхлоридов // А.с.687076. – Б.И.-1979.- 35.- С. 108.
170. Ibragimov, A. G.; Borisova, A. L.; Khafizova, L. O.; Tuktarov, R. F.; Dzhemilev, U. M. *Book of abstracts 6-th Biennial International Workshop in Russia “Fullerenes and atomic clusters” IWFAC’2003.* St. Petersburg, Russia.- 2003.- P. 131.
171. Parfenova, L. V.; Gabdrakhmanov, V. Z.; Khalilov, L. M.; Dzhemilev, U. M. On study of chemoselectivity of reaction of trialkylalanes with alkenes, catalyzed with Zr π -complexes // J. Organomet. Chem.- 2009.- V.694.- P. 3725–3731.
172. Джемилев, У. М.; Ибрагимов, А. Г.; Хафизова, Л. О.; Халилов, Л. М.; Васильев, Ю. В.; Туктаров, Р. Ф.; Томилов, Ю. В.; Нефедов, О. М. Синтез и трансформации металлоциклов // Изв. АН, Сер. хим.- 1999.- С. 572-574.
173. Хафизова, Л. О.; Ибрагимов, А. Г.; Ялалова, Д. Ф.; Борисова, А. Л.; Халилов, Л. М.; Джемилев, У. М. Алюминациклопентаны в

- синтезе вторичных и третичных спиртов // Изв. АН, Сер. хим.- 2003.- С. 2012-2016.
174. Джемилев, У. М.; Ибрагимов, А. Г.; Хафизова, Л. О.; Борисова А. Л., Туктаров Р. Ф., Абзалимов Р. Р., Халилов Л. М. Способ получения 1-[3'-гидрокси-3'-алкил(3',3'-диалкил)]-Н-пропил-2-гидро[60]фуллеренов // Патент РФ № 2238929.- Б.И.- 2004.- № 30.
 175. Джемилев, У. М.; Ибрагимов, А. Г.; Хафизова, Л. О.; Борисова А. Л., Халилов Л. М., Томилов Ю. В., Нефедов О. М. Способ получения 1-этил-3-алкил(фенил)-6,7-фуллерено[60]циклогепта-2-окс-1-аланов // Патент РФ № 2220969.- Б.И.- 2004.- № 1.
 176. Джемилев, У. М.; Ибрагимов, А. Г.; Хафизова, Л. О.; Борисова А. Л., Поподько Н. Р., Халилов Л. М. Способ получения 1-этил-3,3-диалкил-6,7-фуллерено[60]циклогепта-2-окс-1-аланов // Патент РФ № 2206570.- Б.И.- 2003.- №17
 177. Джемилев, У. М.; Ибрагимов, А. Г.; Хафизова, Л. О.; Гилязов, Р. Р.; Дьяконов, В. А. Новый метод синтеза цикlopентанолов из алюминачикlopентанов // Изв. АН, Сер. хим.- 2004.- С. 130-133.
 178. Dzhemilev, U. M.; Ibragimov, A. G.; Gilyazev, R. R.; Khafizova, L. O. Zirconium-catalyzed preparation of aluminacyclopentanes and synthesis of five-membered carbo- and heterocycles // Tetrahedron.- 2004.- V.60.- P. 1281-1286.
 179. Джемилев, У. М.; Ибрагимов, А. Г.; Хафизова, Л. О.; Борисова А. Л., Туктаров Р. Ф., Абзалимов Р. Р. Способ получения 2,3-фуллерено[60]циклопентанолов // Патент РФ № 2238262.- Б.И.- 2004.- № 29.
 180. Dzhemilev, U. M.; Ibragimov, A. G.; Khafizova, L. O.; Khalilov, L. M.; Vasil'ev, Yu. V.; Tomilov, Yu. V. Cr_2TiCl_2 -Катализируемое циклометаллирование фуллерена C_{60} с помощью EtAlCl_2 // Изв. АН, Сер. хим.- 2001.- С. 285-287.

181. Джемилев, У. М.; Ибрагимов, А. Г.; Хафизова, Л. О.; Борисова А. Л., Поподько Н. Р., Томилов Ю. В., Нефедов О. М. Способ получения 1-этил-3-алкил(фенил)-4,5-фуллерено[60]циклопента-2-окс-1-аланов // Патент РФ № 2220970.- Б.И.- 2004.- № 1.
182. Джемилев, У. М.; Ибрагимов, А. Г.; Хафизова, Л. О.; Борисова А. Л., Туктаров Р. Ф., Абзалимов Р. Р., Халилов Л. М. Способ получения 1-[1'-гидрокси-1'-алкил(1',1'-диалкил)]метил-2-гидро[60]фуллеренов // Патент РФ № 2238263.- Б.И.- 2004.- № 29.
183. Ю.В.Томилов, В.А.Докичев, У.М.Джемилев, О.М.Нефедов. Каталитическое разложение диазометана как общий метод метиленирования химических соединений // Усп. химии.-1993.- Т.62.-847.
184. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys.Rev.Lett.-1996.-V.77.-P.3865.
185. Laikov D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules // Chem.Phys.Lett.- 2005.-V.416.- Is. 1-3.- P.116-120
186. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. Система квантово-химических программ «ПРИРОДА-04». Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений // Изв. АН, Сер. хим.-2005.- С.804-810.
187. Skiebe A., Hirsch A. A facile method for the synthesis of amino acid and amino derivatives of C₆₀ // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1994. – P. 335-336.
188. Nakamura Y., Inamura K., Oomuro R., Laurencio R., Tidwell T.T., Nishimura J. Formation of fulleroids as major products and application of solid state reaction in the functionalization of

- [60]fullerene by aromatic diazoketones // *Org. Biomol. Chem.*-2005.-V.3.-P.3032
189. Джемилев У.М., Поподько Н.Р., Козлова Е.В.. Металлокомплексный катализ в органическом синтезе. Алициклические соединения - М.: Химия, 1999.
190. Loncle C., Brunel J.M., Vidal N., Dherbomez M., Letourneux Y. Synthesis and antifungal activity of cholesterol-hydrazone derivatives // *Eur. J. Med. Chem.*-2004.-V.39.- Is.12.- P.1067-1071.
191. Newman M.S., Ottmann G.F., Grundmann C.F.. Ethyl diazoacetate // *Org. Synth. Coll.* – 1963.-V.4.- P.424.
192. Arndt F., Eistert B. Ein Verfahren zur Überführung von Carbonsäuren in ihre höheren Homologen bzw. deren Derivate // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* - 1935. - V. - 68. - P. 200-208.
193. Tokuyama H., Yokoshima S., Lin S.-C., Li L., Fukuyama T. Reduction of Ethanethiol Esters to Aldehydes // *Synthesis.* - 2002. - P. 1121-1123.
194. Neises B., Steglich W. Simple Method for Esterification of Carboxylic Acids // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 1978. - V. 17. - P. 522-524.
195. Burger A., Avakian S. Some derivatives of homoanisic acid. // *J. Org. Chem.* – 1940. – V.5. – P.606.

Данная работа связана с фундаментальными исследованиями, направленными на разработку перспективных для практического применения методов синтеза практически важных функциональнозамещенных гомо-, метано- и пиразолинофуллеренов циклоприсоединением диазоалканов и функциональных диазосоединений различной структуры к C60-фуллерену с участием металлокомплексных катализаторов, представляющих интерес в качестве нового поколения лекарственных препаратов для лечения наиболее опасных заболеваний человека, новых уникальных материалов для электроники, конкурентоспособных присадок к маслам и других ценных веществ и продуктов для различных областей промышленности.



Айрат Туктаров

Туктаров Айрат Рамилевич - кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа РАН, специалист в области металлокомплексного катализа и органической химии фуллеренов.



978-3-659-53543-7