

УДК 547.537.9

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.20

СИНТЕЗ НОВЫХ ЛИПОФИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀© И. М. Сахаутдинов^{1*}, А. Ф. Исламова^{1,2}, Т. А. Мананов³, А. М. Гумеров^{2,3}¹Уфимский Институт химии УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 69.

²Республиканский инженерный лицей-интернат

Россия, Республика Башкортостан, 450032 г. Уфа, ул. Кольцевая, 74.

³Уфимский государственный нефтяной технический университет

Россия, Республика Башкортостан, 450064 г. Уфа, ул. Космонавтов 1.

Тел.: +7 (347) 235 55 60.

*Email: ioh039@mail.ru

В данной работе для функционализации ядра фуллера C₆₀ мы использовали реакцию [3+2]-циклоприсоединения на основе N-алкилзамещенного ангидрида янтарной кислоты. Аллены получали реакцией олефинирования кетенов фосфоранами, что в первую очередь связано с мягкими условиями проведения реакции. Для этого хлорангидриды карбоновых кислот вовлекали в реакцию олефинирования с метил(трифенилфосфоранилиден)ацетатом. Далее по реакции Morita–Baylis–Hillman [3+2]-циклоприсоединения алленоатов к фуллереновому каркасу нами впервые синтезированы монофуллерены, содержащие остатки N-алкилзамещенного ангидрида янтарной кислоты. Полученные конъюгаты фуллера C₆₀ показали хорошую растворимость как в органических растворителях, так и в ТВИНЕ-60.

Ключевые слова: фуллерены, ангидрид янтарной кислоты, алленоаты, циклопентенофуллерены.

Введение

Производные фуллера C₆₀ обладают обычно высокой способностью улавливать свободные радикалы, что может быть использовано при создании антиоксидантов [1–5]. Опыты на животных показывают, что соединения фуллера заметно повышают их устойчивость к оксидативным стрессам [6]. Основное внимание синтетиков приковано к получению водорастворимых производных фуллера, тогда как актуальной проблемой современной биохимии является синтез липофильных митохондриально-адресованных антиоксидантов, т.к. митохондрии являются основными источниками активных форм кислорода в клетке [7–10].

Экспериментальная часть

ИК-спектры записывали на приборе IR-Prestige-21 (Fourier Transform Spectrophotometer – Shimadzu) в тонком слое или вазелиновом масле. Спектры ЯМР получены на спектрометре Bruker-AM 500 с рабочей частотой 500.13 МГц (¹H), 125.76 МГц (¹³C), внутренний стандарт – тетраметилсилан (ТМС). Ход реакции контролировали методом тонкослойной хроматографии на пластинках Sorbfil ПТСХ-АФ-А, вещества обнаруживали с помощью паров йода. Температуру плавления определяли на нагревательном столике Voetius. Продукты реакции выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле «Chemapol» с размером частиц 40/100 и 100/160 мкм.

Методика получения алленоатов по реакции Виттига

К суспензии 6.25 ммоль кислоты в 10 мл обезвоженного хлористого метилена добавили пятикратный избыток оксалилхлорида и оставили на ночь. Растворитель и избыток оксалилхлорида упарили на роторном испарителе. Остаток, представляющий собой хлорангидрид, далее использовали без дополнительной очистки. К раствору, полученного при растворении 6.25 ммоль метил (трифенилфосфоранилиден)ацетата в 30мл CH₂Cl₂, прикапывали эквимольное количество Et₃N, раствор охлаждали до -5 °С. К этому раствору медленно по каплям добавили охлажденный раствор хлорангидрида N-замещенной аминокислоты. Реакционную массу перемешивали в течение 2 ч. Растворитель отогнали, продукт реакции выделили колоночной хроматографией на силикагеле (элюент: петролейный эфир:этилацетат, 4:1).

Метил-4-{3-[(2E)-долец-2-ен-1-ил]-2,4-диоксопирролин-1-ил}бута-2,3-диеноат (2a).

Выход 0.41г (35%). Желтое масло. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/cm⁻¹: 1229, 1462, 1680, 1738, 3163. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 0.81 (т, 3H), 1.21 (м, 14H), 1.9 (м, 2H), 1.92 (м, 1H^a), 2.28 (м, 1H^b), 2.42 (м, 1H^a), 2.5 (м, 1H^b), 2.75 (м, 1H), 2.82 (м, 1H^b), 3.63 (т, 3H), 5.21 (м, 2H), 5.5 (м, 1H), 5.52 (м, 1H), 7.02 (д, 1H J 6.0 Гц), Спектр ЯМР ¹³C: 14.15, 22.63, 29.08, 29.28, 29.46, 29.51, 31.84, 32.47, 33.45, 33.86, 39.77, 52.30, 91.69, 96.38, 123.86, 135.8, 172.88, 175.84, 178.88, 210.10.

Метил-5-{3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]-2,4-диоксопирролидин-1-ил}пента-2,3-диеноат (2b). Выход 0.75 г (60%). Желтое маслообразное вещество. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1229, 1462, 1680, 1738, 3163. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.81 (т, 3H), 1.2 (м, 14H), 1.92 (м, 2H), 2.15 (м, 1H^a), 2.33 (м, 1H^b), 2.64 (м, 1H^a), 2.63 (м, 1H^b), 2.70 (1H), 2.82 (1H^b), 3.67 (т, 3H), 4.14-4.15 (м, 2H), 5.48 (м, 1H), 5.66 (м, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C : 14.05, 22.62, 29.08, 29.27, 29.48, 29.51, 31.83, 32.45, 33.32, 34.00, 35.52, 39.74, 52.11, 90.2, 90.79, 124.07, 135.42, 165.25, 175.57, 178.48, 212.28

Метил-6-{3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]-2,4-диоксопирролидин-1-ил}гекса-2,3-диеноат (2c). Выход 0.5 г (52%). Прозрачное масло. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 724, 1162, 1263, 1398, 1437, 1698, 1763, 1959. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.85 (т, 3H), 1.23 (м, 14H), 1.96 (м, 2H), 2.02 м (2H), 2.26 м (1H^a), 2.36 м (1H^b), 2.72 (1H), 2.73 (1H^a), 2.75 (1H^b), 2.91 (1H^b), 3.61 м (2H), 3.69 с (3H), 5.22 м (1H), 5.52 м (1H), 5.56 м (2H). Спектр ЯМР ^{13}C : 14.09, 22.66, 29.1, 29.31, 29.33, 29.45, 29.5, 31.87, 32.52, 33.35, 33.84, 37.42, 39.69, 51.99, 88.37, 91.86, 123.54, 135.35, 166.07, 176.72, 179.59, 212.65

Метил-7-{3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]-2,4-диоксопирролидин-1-ил}гепта-2,3-диеноат (2d) Выход 1.03 г (83%). Прозрачное масло. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 728, 1162, 1263, 1398, 1439, 1688, 1763, 1975. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.82 (т, 3H), 1.20 (м, 14H), 1.67 м (2H), 1.95 (м, 2H), 2.08 м (2H), 2.23 м (1H^a), 2.32 м (1H^b), 2.68 (1H^a), 2.70 (1H^b), 2.72 (1H), 2.84 (1H^b), 3.49 т (2H), 3.67 т (3H), 5.19 м (1H), 5.50 м (1H), 5.58 м (1H). Спектр ЯМР ^{13}C : 14.06, 22.62, 28.26, 29.07, 29.26, 29.42, 29.46, 29.51, 31.84, 32.49, 33.39, 33.85, 37.90, 39.57, 60.32, 88.66, 94.25, 123.94, 135.54, 166.34, 176.59, 179.43, 212.21.

Метил-8-{3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]-2,4-диоксопирролидин-1-ил}окта-2,3-диеноат (2e). Выход 0.91 г (87%). Густое желтое масло. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 726, 1164, 1262, 1397, 1436, 1498, 1767, 1962. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.82 (т, 3H), 1.20 (м, 14H), 1.58 м (2H), 1.92 (м, 2H), 1.95 (м, 2H), 2.12 м (2H), 2.23 м (1H^a), 2.28 м (1H^b), 2.66 (1H^a), 2.71 (1H^b), 2.72 (1H), 2.82 (1H^b), 3.44 т (2H), 3.67 с (3H), 5.22 м (1H), 5.52 м (1H), 5.54 м (2H). Спектр ЯМР ^{13}C : 14.10, 22.57, 27.33, 28.23, 29.02, 29.21, 29.37, 29.46, 31.78, 32.43, 33.14, 33.33, 33.83, 38.24, 39.5, 60.24, 88.14, 94.7, 123.9, 135.4, 166.35, 176.5, 179.36, 212.25

Методика получения циклопентенофуллеренов C₆₀

Фуллерен C₆₀ 0.14 ммоль (100 мг) предварительно (за 12 ч) растворили в 35 мл толуола. Алленоаты 0.14 ммоль растворили при комнатной температуре в 5 мл толуола, добавили к фуллерену C₆₀. Затем добавили эквивалентное количество PPh₃ и кипятили с обратным холодильником на магнитной

мешалке в течение 4 ч. С помощью флэш-хроматографии (толуол-петролейный эфир, 4/1) выделили аддукт в индивидуальном виде.

Метил-5-(3-((додец-1-ил)-2,4-диоксопирролидин-1-ил)этил)-1'-циклопентено [4',5':1,2][60]фуллерен (3b). Выход 0.071 г (55%), Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.88 (т, 3H), 1.26 (м, 14H), 2.45 д (1H^a), 2.56 д (1H^b), 2.64 д (1H^b), 2.91 д (1H^a), 3.01 м (1H), 3.94 с (3H), 4.31 д (1H^b), 4.56 д (1H^a), 5.19 м (2H), 5.37 м (1H), 5.64 м (1H), 7.17 м (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.16, 22.71, 29.2, 29.37, 29.54, 29.62, 31.92, 32.62, 33.37, 33.88, 34.07, 39.82, 42.52, 52.32, 55.05, 72.27, 118.96, 123.01, 123.63, 123.82, 125.31, 128.23, 128.46, 129.04, 132.32, 134.34, 135.00, 135.60, 135.64, 136.15, 136.22, 136.64, 136.95, 139.36, 139.41, 139.72, 140.41, 141.62, 141.71, 141.92, 141.95, 142.03, 142.23, 142.46, 142.68, 142.72, 142.78, 143.10, 143.14, 144.32, 144.46, 144.57, 144.74, 144.86, 145.20, 145.35, 145.44, 145.54, 145.62, 145.79, 145.91, 145.98, 146.01, 146.05, 146.16, 146.26, 146.28, 146.33, 146.38, 146.48, 147.28, 147.41, 148.08, 150.43, 150.48, 150.71, 156.10, 163.79, 176.43, 179.30.

Метил-6-(3-((додец-1-ил)-2,4-диоксопирролидин-1-ил)пропил)-1'-циклопентено[4,5:1f,2f][60]фуллерен (3c). Выход 0.056 г (40%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.86 (т, 3H), 1.24 (м, 14H), 2.32 д (1H^a), 2.44 м (2H), 2.56 д (1H^b), 2.72 д (1H^b), 2.91 д (1H^a), 2.94 м (1H), 3.94 с (3H), 4.15 д (1H^b), 4.68 д (1H^a), 5.23 м (2H), 5.28 м (1H), 5.59 м (1H), 7.26 м (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.16, 22.69, 29.18, 29.39, 29.53, 29.61, 31.89, 32.61, 33.37, 33.87, 33.6, 37.42, 37.45, 39.75, 52.27, 55.17, 73.89, 123.55, 123.74, 124.27, 134.19, 135.38, 135.61, 135.64, 136.00, 136.21, 136.34, 139.27, 139.39, 139.81, 140.22, 141.58, 141.65, 141.92, 142.02, 142.20, 142.25, 142.44, 142.63, 142.69, 142.73, 143.07, 143.11, 144.39, 144.43, 144.48, 144.51, 145.15, 145.30, 145.36, 145.50, 145.59, 145.90, 145.95, 146.00, 146.12, 146.22, 146.25, 146.30, 146.35, 146.41, 147.26, 147.39, 148.06, 150.46, 150.77, 152.04, 156.45, 163.98, 176.74, 179.56.

Метил-7-(3-((додец-1-ил)-2,4-диоксопирролидин-1-ил)бутил)-1'-циклопентено[4',5':1f,2f][60]фуллерен (3d). Выход 0.1 г (70%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.87(т, 3H), 1.25 (м, 14H), 2.01 м (2H), 2.19 м (2H), 2.21 м (2H), 2.50 м (2H), 2.88 м (1H), 3.93 с (3H), 4.79 м (2H), 5.26 м (2H), 5.29 м (1H), 5.56 м (1H), 7.26 м (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.12, 22.65, 27.46, 29.12, 29.32, 29.47, 29.55, 31.86, 32.55, 33.34, 33.88, 34.05, 38.29, 38.36, 39.7, 52.14, 56.9, 74.15, 123.20, 123.98, 124.02, 128.17, 134.03, 135.59, 135.65, 135.92, 136.06, 139.20, 139.32, 139.67, 140.16, 141.53, 141.60, 141.83, 141.87, 141.91, 142.07, 142.16, 142.20, 142.39, 142.58, 142.63, 142.68, 143.04, 143.08, 144.15, 144.35, 144.42, 144.47, 144.68, 144.73, 145.02, 145.08, 145.19, 145.30,

145.34, 145.43, 145.53, 145.85, 145.93, 146.07, 146.16, 146.18, 146.24, 146.30, 146.34, 147.21, 147.32, 148.06, 150.55, 150.89, 152.39, 156.77, 163.94, 176.52, 179.39.

Метил-8-(3-(додец-1-ил)-2,4-диоксопирролидин-1-ил)пентил)-1'-циклопентено[4',5':1f,2f][60]фуллерен (3e).

Выход 0.136г (80%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.86 (т, 3H), 1.24 (м, 14H), 1.94 (м, 2H), 2.14 м (2H), 2.31 д (1H^a), 2.43 м (2H), 2.52 м (1H^b), 2.71 м (1H^b), 2.72 м (1H^b), 2.73 м (1H), 2.74 м (1H^a), 3.23 м (1H), 3.62 т (1H), 3.72 с (3H), 4.68 д (1H^b), 4.71 д (1H^a), 5.22 м (2H), 5.26 м (1H), 5.59 м (1H), 7.26 м (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.11, 22.67, 27.44, 28.33, 29.13, 29.32, 29.47, 29.56, 31.89, 32.54, 33.35, 33.95, 34.0, 38.22, 38.3, 39.7, 52.18, 57.67, 74.29, 119.5, 124.03, 134.02, 135.54, 135.59, 135.67, 135.93, 136.03, 139.23, 139.36, 139.70, 140.23, 141.57, 141.64, 141.88, 141.93, 142.12, 142.19, 142.24, 142.43, 142.61, 142.67, 142.72, 143.07, 143.12, 144.40, 144.47, 144.52, 144.76, 145.02, 145.11, 145.22, 145.35, 145.47, 145.57, 145.91, 145.98, 146.11, 146.11, 146.25, 146.28, 146.34, 146.38, 147.26, 147.36, 147.64, 148.12, 148.25, 150.70, 151.01, 152.71, 156.99, 164.11, 176.62, 179.54.

Результаты и их обсуждение

В данной работе для функционализации ядра фуллерена C_{60} мы использовали реакцию [3+2]-циклоприсоединения алленоатов на основе N-

алкенилзамещенного ангидрида янтарной кислоты. Аллены получают реакцией олефинирования кетенов фосфоранами, что в первую очередь связано с мягкими условиями проведения реакции [11–15]. Для этого хлорангидриды карбоновых кислот, которые при реакции с триэтиламинообразуют кетены, далее *in situ* вовлекают в реакцию олефинирования с метил(трифенилфосфоранилиден)ацетатом (схема 1).

Структура полученных алленоатов доказана физико-химическими методами анализа. Для синтезированных алленоатов в спектре ЯМР ^{13}C информативными являются сигналы двух терминальных алленовых углеродных атомов в области δ_c 88.17 и 96.38 м.д., а также центральных четвертичных углеродных атомов, которые проявляются в области δ_c 210.10–212.65 м.д.

В результате реакции [3+2]-циклоприсоединения алленоатов к фуллереновому каркасу, как диполарофилу, образуются циклопентенофуллерены [5]. Процесс начинается с нуклеофильной атаки четвертичного углерода алленоата трифенилфосфином, что приводит к фосфорану. Далее последний, выступающий в роли 1,3-диполя, атакует фуллерен C_{60} по двойной связи с образованием пятичленного цикла; элиминирование катализатора PPh_3 завершает получение целевого продукта (схема 2).

Схема 1

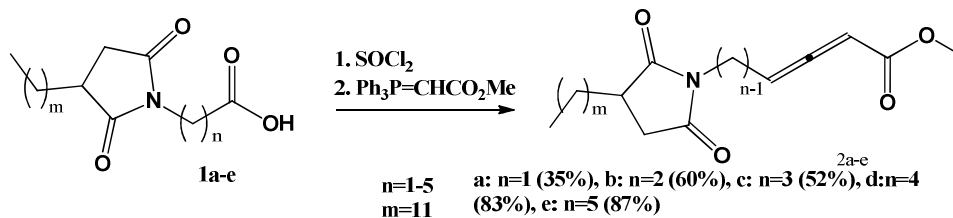


Схема 2

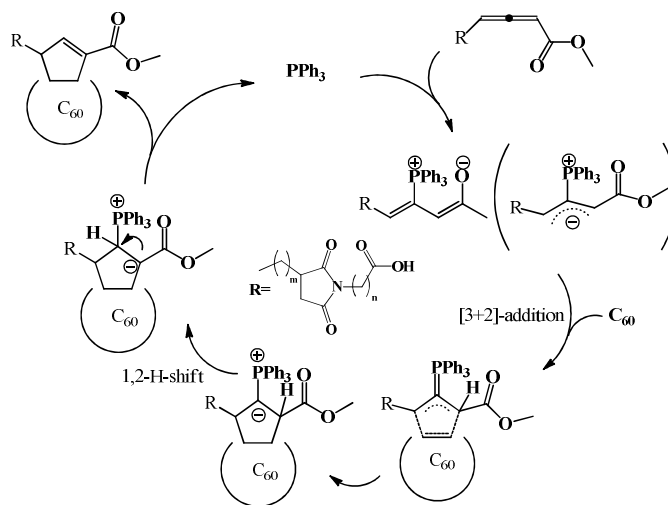
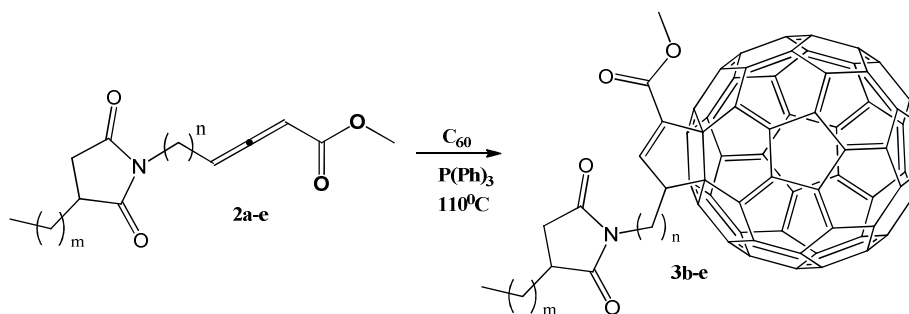


Схема 3



b: n=2 (60%), c: n=3 (52%), d: n=4 (83%), e: n=5 (87%)
m=11

Используя обозначенную методику, из алленатов **2a-d** синтезировали новые, хорошо растворимые в большинстве органических растворителей моноаддукты фуллерена **3a-d** (схема 3).

Полученные аддукты растворяются в ТВИНЕ-60 с образованием ~10% растворов. Структуры выделенных соединений доказаны комплексом физико-химических методов.

Выводы

Таким образом, нами впервые синтезированы монофуллерены, содержащие остатки N-алкенилзамещенного ангидрида янтарной кислоты путем реакции [3+2]-циклоприсоединения алленатов к фуллереновому каркасу C₆₀. Полученные конъюгаты фуллерена C₆₀ показали хорошую растворимость как в органических растворителях, так и в ТВИНЕ-60.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания №АААА-А20-120012090026-9 с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии УФИЦ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

- Monti D., Moretti L., Salvioli S., Straface E., Malorni W., Pellicciari R., Schettini G., Bisaglia M., Pincelli C., Fumelli C., Bonafe M., Franceschi C. C₆₀ carboxyfullerene exerts a protective activity against oxidative stress-induced apoptosis in human peripheral blood mononuclear cells // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 2000. Vol. 277. Pp. 711–717.
- Орлова М. А., Трофимова Т. П., Орлов А. П., Шатапов О. А., Свистунов А. А., Наполов Ю. К., Чехонин В. П. Фуллерены и оксидативный стресс // *Онкогематология*. 2012. Т. 4. С. 11–15.
- Каркищенко Н. Н. Нанобезопасность: новые подходы к оценке рисков и токсичности наноматериалов // *Биомедицина*. 2009. Т. 1. С. 5–27.
- Tripkovic A., Todorovic-Markovic B., Kleut D. et al. Oxidative stress-mediated hemolytic activity of solvent exchanged fullerene (C₆₀) nanoparticles // *Nanotechnol.* 2010. Vol. 21. No 37. Pp. 75–102.
- Hu Z., Guan W., Wang W. et al. Protective effects of a novel cystine C60 derivative on hydrogen peroxide-induced apoptosis in rat pheochromocytoma PC12 cells // *Chemico-Biological Interactions*. 2007. Vol. 167. Pp. 135–144.
- Malikova R. N., Sakhautdinov I. M., Ishbaeva S. M., Yunusov M. S. Fullerene C₆₀ Derivatives as Efficient Sensitizers of Oxidation under the Mild Conditions of Atmospheric Air // *Russ. J. of Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. No 10. Pp. 2497–2499.
- Sakhautdinov I. M., Malikova R. N., Akchurina O. V., Petrova S. F., Yunusov M. S. Synthesis of new lipophilic rosin-based methanofullerenes from bromo- and chloromethylketones N-substituted proteinogenic amino acids // *Lett. Org. Chem.* 2017. Vol. 14. Pp. 575–584.
- Сахутдинов И. М., Маликова Р. Н., Нугуманов Т. Р., Биглова Ю. Н., Атангулов А. Б., Юнусов М. С. Циклоприсоединение хлорметилкетонов п-малеопимаримидзамещенных аминокислот к фуллерену C₆₀ по Бингелю // *Химия природных соединений*. 2018. №3. С. 408–412.
- Bosi S., Da Ros T., Castellano S., Banfi E., Prato M. Antimycobacterial activity of ionic fullerene derivatives // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2000. Vol. 10. Pp. 1043–1045.
- Lin A. M., Fang S.-F., Lin S.-Z., Chou C.-K., Luh T.-Y., Ho L.-T. Local carboxyfullerene protects cortical infarction in rat brain // *Neurosci. Res.* 2002. Vol. 43. Pp. 317–321.
- Silveira C., Boeck P. and Braga A. A convenient synthesis of 4-phenylchalcogeno allenic esters from α-(phenylchalcogeno)acid chlorides // *Tetrahedron Lett.* 2000. Vol. 41. Pp. 1867–1869.
- Li C., Zhu B., Ye L.-Y., Jing Q., Sun X.-L., Tanga Y., Shen Q. Olefination of ketenes for the enantioselective synthesis of allenenes via an ylide route // *Tetrahedron*. 2007. Vol. 63. Pp. 8046–8053.
- Sakhautdinov I. M., Gumerov A. M., Gibadullina G. G., Zakiryanova O. V., Yunusov M. S. Synthesis of a 2,3-Dienoate Based on Methyl Maleopimarate // *Chem. Nat. Compd.* 2015. Vol. 2. Pp. 383–384.
- Marco-Martinez J., Marcos V., Reboredo S., Filippone S., Mart N., Stereodivergent-at-Metal Synthesis of [60]Fullerene Hybrids // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. Vol. 56. Pp. 1–5.
- Sakhautdinov I. M., Gumerov A. M., Batyrshin I. R., Fatykhov A. A., Yunusov M. S., Suponitsky K. Yu Synthesis of Pyrazoles Based on Functionalized Allenates // *Heterocycles*. 2014. Vol. 89. Pp. 641–651.

Поступила в редакцию 14.05.2021 г.

SYNTHESIS OF NEW LIPOPHILIC DERIVATIVES OF FULLERENE C₆₀

© I. M. Sakhautdinov^{1*}, A. F. Islamova^{1,2}, T. A. Mananov³,
A. M. Gymerov^{2,3}

¹Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS
71 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

²Republic Engineering Lyceum
74 Kol'tsevaya Street, 450032 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

³Ufa State Petroleum Technological University
1 Kosmonavtov Street, 450064 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

Phone: +7 (347) 235 55 60.

*Email: ioh039@mail.ru

Fullerene C₆₀ derivatives have an unusually high ability to scavenge free radicals, the so-called effect of “radical sponges”, which can be used to create antioxidants. Experiments on animals show that fullerene compounds markedly increase their resistance to oxidative stress. For the functionalization of the fullerene C₆₀ nucleus, the authors of the work used [3+2]-cycloaddition allenates based on N-alkenyl-substituted succinic acid anhydride. Allenes were obtained by the reaction of olefination of ketenes with phosphoranes, which is primarily associated with the mild conditions of the reaction. For this purpose, carboxylic acid chlorides, which form ketenes upon reaction with triethylamine, were in situ involved in the olefination reaction with methyl (triphenylphosphoranylidene) acetate. It is known that as a result of organocatalysis [3+2]-cycloaddition of allenates to the fullerene framework, like a dipolarophile, cyclopentenofullerenes are formed. The process begins with a nucleophilic attack on the quaternary carbon of the allenate with triphenylphosphine, resulting in phosphorane. Further, the latter, acting as a 1,3-dipole, attacks the C₆₀ fullerene at a double bond, and a five-membered cycle appears. Elimination of the PPh₃ catalyst completes the production of the target product. Using the indicated technique, new fullerene monoadducts, readily soluble in most organic solvents, were synthesized from allenates. Thus, the authors have synthesized for the first time monofullerenes containing residues of N-alkenylsubstituted succinic anhydride by [3+2]-cycloaddition of allenates to the C₆₀ fullerene framework. The obtained C₆₀ fullerene conjugates dissolve well not only in organic solvents, but also in TWIN-60.

Keywords: fullerenes, succinic acid anhydride, allenates, cyclopentenofullerenes.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Monti D., Moretti L., Salvioli S., Straface E., Malorni W., Pellicciari R., Schettini G., Bisaglia M., Pincelli C., Fumeli C., Bonafe M., Franceschi C. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 2000. Vol. 277. Pp. 711–717.
2. Orlova M. A., Trofimova T. P., Orlov A. P., Shatalov O. A., Svistunov A. A., Napolov Yu. K., Chekhonin V. P. *Onkologematologiya*. 2012. Vol. 4. Pp. 11–15.
3. Karkishchenko N. N. *Biomeditsina*. 2009. Vol. 1. Pp. 5–27.
4. Tripkovic A. *Nanotechnol.* 2010. Vol. 21. No 37. Pp. 75–102.
5. Hu Z., Guan W., Wang W. et al. *Chemico-Biological Interactions*. 2007. Vol. 167. Pp. 135–144.
6. Malikova R. N., Sakhautdinov I. M., Ishbaeva S. M., Yunusov M. S. *Russ. J. of Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. No 10. Pp. 2497–2499.
7. Sakhautdinov I. M., Malikova R. N., Akchurina O. V., Petrova S. F., Yunusov M. S. *Lett. Org. Chem.* 2017. Vol. 14. Pp. 575–584.
8. Sakhautdinov I. M., Malikova R. N., Nugumanov T. R., Biglova Yu. N., Atangulov A. B., Yunucov M. S. *Khimiya prirodnykh soedinenii*. 2018. No. 3. Pp. 408–412.
9. Bosi S., Da Ros T., Castellano S., Banfi E., Prato M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2000. Vol. 10. Pp. 1043–1045.
10. Lin A. M., Fang S.-F., Lin S.-Z., Chou C.-K., Luh T.-Y., Ho L.-T. *Neurosci. Res.* 2002. Vol. 43. Pp. 317–321.
11. Silveira C., Boeck P. and Braga A. *Tetrahedron Lett.* 2000. Vol. 41. Pp. 1867–1869.
12. Li C., Zhu B., Ye L.-Y., Jing Q., Sun X.-L., Tanga Y., Shen Q. *Tetrahedron*. 2007. Vol. 63. Pp. 8046–8053.
13. Sakhautdinov I. M., Gumerov A. M., Gibadullina G. G., Zakiryanova O. V., Yunusov M. S. *Chem. Nat. Compd.* 2015. Vol. 2. Pp. 383–384.
14. Marco-Martinez J., Marcos V., Reboredo S., Filippone S., Mart N. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. Vol. 56. Pp. 1–5.
15. Sakhautdinov I. M., Gumerov A. M., Batyrshin I. R., Fatykhov A. A., Yunusov M. S., Suponitsky K. *Heterocycles*. 2014. Vol. 89. Pp. 641–651.

Received 14.05.2021.