

М. В. Рейнов, М. А. Юровская, Д. В. Давыдов,
А. В. Стрелецкий

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

1. СИНТЕЗ НОВЫХ ФУЛЛЕРОПИРАЗОЛИНОВ ПО РЕАКЦИИ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ НИТРИЛИМИНОВ

Новые устойчивые [6,6]-закрытые циклоаддукты – фуллеропиразолины, содержащие в пятичленном цикле арильные, гетарильные, трифторметильные и другие заместители, получены по реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилиминов к C₆₀. Использовано два метода генерирования нитрилиминов *in situ* – дегидрогалогенирование соответствующих гидразоноилгалогенидов под действием триэтиламина и термическое разложение 2,5-диарилтетразолов.

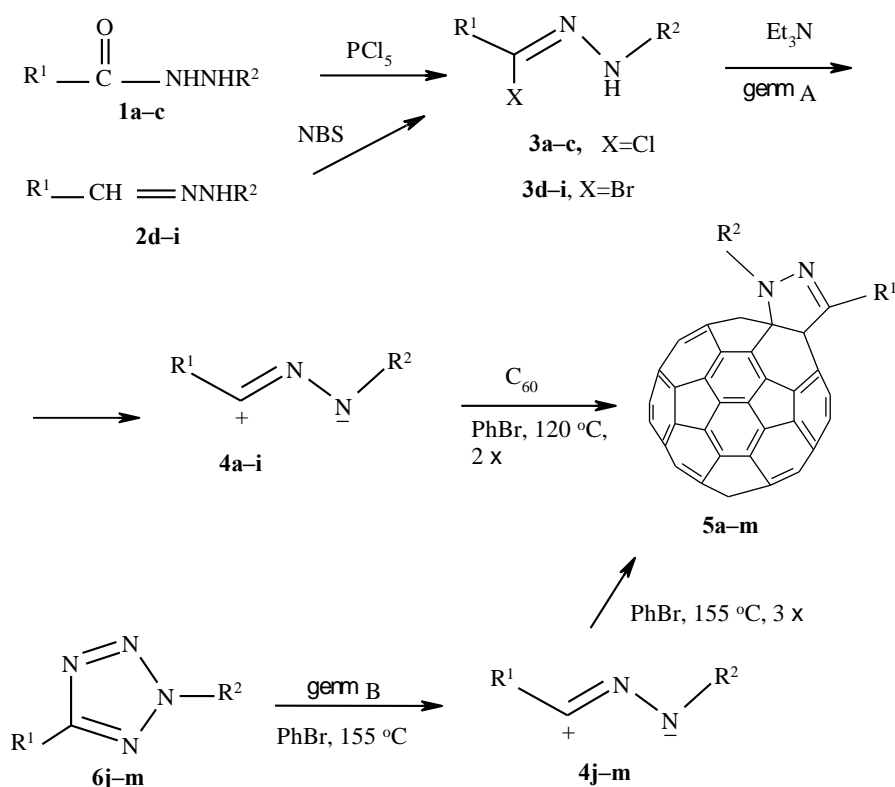
Ключевые слова: гидразоноилгалогениды, 2,5-диарилтетразолы, [6,6]-закрытые циклоаддукты, нитрилимины, фуллерен C₆₀, фуллеропиразолины, 1,3-диполярное циклоприсоединение.

Стандартным методом аннелирования пиразолинового цикла к фуллереновой сфере служит 1,3-диполярное циклоприсоединение нитрилиминов к C₆₀ (см. обзор [1] и цитированную литературу). Дальнейшее развитие исследований в этом направлении может быть связано, во-первых, с синтезом новых представителей этого класса соединений и, во-вторых, с применением новых методов генерирования нитрилиминов. Оба этих аспекта были изучены в данной работе.

Известный метод генерирования нитрилиминов *in situ* (путь А) – дегидрогалогенирование замещенных гидразоноилгалогенидов под действием триэтиламина – позволил существенно расширить ассортимент 1,3-дизамещенных фуллеропиразолинов.

Синтезированные циклоаддукты **5a–i** содержат в пятичленном гетероциклическом фрагменте арильные и трифторметильные заместители.

Исходные соединения для генерирования *in situ* нитрилиминов **4a–c** – гидразоноилхлориды **3a–c** – были получены при действии PCl₅ [2] на гидразиды соответствующих кислот **1a–c**. Получить этим способом предшественники нитрилиминов **4d–i** не удалось. Хорошие результаты были получены при генерировании нитрилиминов не из соответствующих гидразоноилхлоридов, а из бромидов **3d–i**, которые, в свою очередь, синтезируют бромированием гидразонов **2d–i** при действии NBS [3]. Следует отметить интересный факт, что при бромировании фенилгидразона *n*-этоксibenзальдегида (**2e**) в этих условиях параллельно образуется *n*-бромфенилгидразоноилбромид *n*-этоксibenзальдегида (**3f**), о чем свидетельствует выделение из реакционной смеси, полученной при взаимодействии неочищенного продукта бромирования, фуллерена и триэтиламина циклоаддукта **5f** наряду с фуллеропиразолином **5e**.

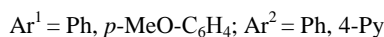
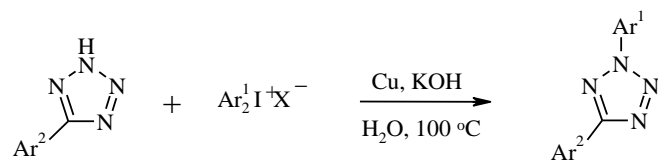


1-4 a $\text{R}^1 = p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$; **b** $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$; **c** $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = 2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$;
d $\text{R}^1 = \text{R}^2 = p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$; **e** $\text{R}^1 = p\text{-EtOC}_6\text{H}_4$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$; **f** $\text{R}^1 = p\text{-EtOC}_6\text{H}_4$, $\text{R}^2 = p\text{-BrC}_6\text{H}_4$;
g $\text{R}^1 = \text{CF}_3$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$; **h** $\text{R}^1 = \text{CF}_3$, $\text{R}^2 = p\text{-MeC}_6\text{H}_4$; **i** $\text{R}^1 = \text{CF}_3$, $\text{R}^2 = o\text{-MeOC}_6\text{H}_4$;
3-5 j $\text{R}^1 = \text{тиенил-2}$, $\text{R}^2 = p\text{-MeC}_6\text{H}_4$; **k** $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$; **l** $\text{R}^1 = 4\text{-Py}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$;
m $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$

Все синтезированные гидразоилгалогениды **3a-i** были использованы для генерирования *in situ* соответствующих нитрилиминов **4a-i** под действием триэтиламина непосредственно в реакционной смеси, уже содержащей C_{60} . Реакцию проводили в бромбензоле. Циклоприсоединение нитрилиминов **4a-i** гладко приводит к образованию устойчивых [6,6]-закрытых монофуллеропиразолинов **5a-i**. Литературные данные свидетельствуют о том, что в результате циклоприсоединения нитрилиминов в основном образуются моноаддукты [3]. Однако есть упоминание [4], что при взаимодействии 1,3-дифенилнитрилимина с C_{60} в сходных условиях моноаддукт не образуется, а основным выделенным соединением является бисаддукт. В нашем случае присоединение практически всех нитрилиминов **4a-i** ведет к образованию моноаддуктов в качестве главных продуктов, в случае использования нитрилимина **4h** в качестве побочного продукта реакции был зафиксирован бисаддукт (согласно данным масс-спектрометрии МАЛДИ).

Помимо описанного стандартного метода мы впервые применили простой в препаративном отношении способ (способ В) генерирования нитрилиминов термическим разложением 2,5-диарилтетразолов. Этим методом были синтезированы циклоаддукты **5j–m**, содержащие в пиразолиновом фрагменте арильные и гетарильные заместители, в частности, такие, как тиенил и пиридил. Доступность 2,5-диарилтетразолов различного строения создает большие возможности для функционализации фуллеренового сфероида, чем способ А, ограниченный доступностью соответствующих гидразоноилгалогенидов.

5-(Тиенил-2)-2-*n*-толилтетразол (**6j**) получен по известной методике [5]. Для синтеза остальных диарилтетразолов **6k–m** мы разработали новую оригинальную методику. Известно несколько методов получения 2,5-диарилтетразолов. Их можно синтезировать региоселективным арилированием 5-арилтетразолов под действием диарилиодониевых солей в присутствии палладиевых и медных катализаторов в ДМФА [6], при окислении станилированных 5-арилтетразолов ацетатом Cu(II) в присутствии $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{X}^-$ в CH_2Cl_2 [7]. Наша методика заключается в региоселективном арилировании 5-арилтетразолов различными диарилиодониевыми солями в воде с использованием катализа металлической медью.



Неоспоримым преимуществом предлагаемого метода синтеза диарилтетразолов **6** служит простота осуществления эксперимента (проведение реакции в воде), легкость выделения целевых соединений и достаточно высокие выходы (60–85%) в зависимости от строения соли иодония.

Термическое разложение тетразолов **6** при температуре порядка 150 °С в растворе бромбензола в присутствии фуллерена-60 приводит к промежуточному образованию *in situ* соответствующих нитрилиминов **4j–m** и их последующему циклоприсоединению. Оптимальным растворителем для проведения реакции служит бромбензол. Реакция идет также в хлорбензоле и толуоле, но выходы циклоаддуктов при этом гораздо ниже.

Отнесение синтезированных фуллеропиразолинов **5a–m** к [6,6]-закрытым изомерам было сделано на основании данных спектров ЯМР ^{13}C . В связи с трудностями получения спектров ЯМР ^{13}C , связанными с большим временем накопления сигналов из-за низкой растворимости аддуктов, провести анализ всех полученных аддуктов не удалось. В спектрах аддуктов **5b** и **5h** присутствуют два сигнала в области 75–110 м. д., которые соответствуют ядрам $\text{C}_{(3)}$ и $\text{C}_{(4)}$ пиразолинового цикла. В случае образования [5,6]-открытых фуллероидных структур сигналы ядер атомов $\text{C}_{(3)}$ и $\text{C}_{(4)}$ в алифатической области спектра должны отсутствовать. Данные спектров ЯМР ^1H свидетельствуют о наличии в аддуктах **5a–m** аннелированного пятичленного гетероциклического фрагмента. Основ-

ными характеристическими служат сигналы в области 7.6–8.3, относящиеся к *орто*-протонам N-арильного заместителя, и в области 8.1–8.4 м. д., относящиеся к *орто*-протонам C-арильного заместителя. Такое сильное смещение в область слабых полей по сравнению с исходными гидразоноилгалогенидами обусловлено внутримолекулярным переносом заряда между фуллереновым фрагментом и арильными заместителями фуллеро-пиразолинового цикла [3, 8]. Спектры МАЛДИ подтверждают, что в указанных условиях идет моноциклоприсоединение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на приборе Varian XL-400 (^1H – 400 и ^{13}C – 100 МГц), внутренний стандарт ТМС. Спектры ЯМР аддуктов фуллерена **5** получены для растворов в смеси CS_2 –ацетон- d_6 , 5:1. Масс-спектральный анализ методом МАЛДИ был выполнен на приборе Vision 2000 с N_2 лазером, длина волны излучения которого составляет 336 нм, и на времяпролетном масс-анализаторе. В качестве матрицы нами успешно использовалась орторомбическая сера, [3-(4-*трет*-бутилфенил)-2-метилпроп-2-енилиден]малононитрил (DCTB) и 9-нитроантрацен. Регистрировались как отрицательные, так и положительные ионы. Каждый масс-спектр был получен при суммировании сигналов от 20 до 50 импульсов лазера. Порядок подготовки проб веществ для анализа заключался в следующем: на металлическую мишень с помощью тонкого капилляра наносят несколько капель (менее 1 мкл) насыщенного толуольного раствора матрицы до образования, после испарения растворителя, тонкой пленки. Фракцию анализируемого вещества, полученную ТСХ, также растворяют в толуоле, после чего несколькими каплями этого раствора с помощью тонкого капилляра смачивают поверхность матричной пленки. Наилучшие условия для анализа были достигнуты при использовании описанной выше методики с использованием матрицы серы либо DCTB при регистрации отрицательных ионов. При этом в диапазоне масс анализируемого вещества молекулярный радикал-анион $[\text{M}]^-$ имел наибольшую интенсивность, в то время как интенсивность фрагментарного иона C_{60}^- была невысока.

Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Разделение и очистку веществ проводили на колонке с силикагелем L 40/100, элюируя смесью гексан–бензола, 3:1.

Гидразиды **1a–c** и гидразоноилгалогениды **2a–c** синтезированы по методикам [2].

Фенилгидразоноилхлорид *n*-нитробензальдегида (3a). Выход 55%. Т. пл. 184–188 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7.10 (1H, т, 4-Н); 7.35 (2H, м, 3-, 5-Н); 7.48 (2H, д, 2-, 6-Н); 8.23 (2H, д, 2'-, 6'-Н); 8.40 (2H, д, 3'-, 5'-Н); 10.56 (1H, с, NH). Найдено, %: С 56.76; Н 3.66; N 15.61. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: С 56.64; Н 3.66; N 15.24.

***n*-Нитрофенилгидразоноилхлорид бензальдегида (3b)**. Выход 70%. Т. пл. 190–195 °С. Найдено, % С 56.70; Н 3.64; N 15.35. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: С 56.64; Н 3.66; N 15.24.

2,4-Дихлорфенилгидразоноилхлорид бензальдегида (3c). Выход 47%. Т. пл. 90 °С. ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 1600 (C=N), 3330 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 7.16 (1H, д, д, $^oJ = 8.8$, $^mJ = 2.3$, 5-Н); 7.26 (1H, д, $^mJ = 2.3$, 3-Н); 7.35 (3H, м, 3'-, 4'-, 5'-Н); 7.45 (1H, д, $^oJ = 8.8$, 6-Н); 7.86 (2H, м, 2'-, 6'-Н); 8.63 (1H, с, NH).

Фенилгидразон *n*-этоксibenзальдегида (2d). К раствору 1 г (9.3 ммоль) фенилгидразина в 10 мл метанола добавляют 1.39 г (9.3 ммоль) *n*-этоксibenзальдегида и нагревают до начала выпадения осадка, после чего реакционную смесь охлаждают. Осадок отфильтровывают и сразу используют в следующей стадии.

***n*-Нитрофенилгидразон *n*-нитробензальдегида (2e)**. К горячему раствору 1 г (6.5 ммоль) *n*-нитрофенилгидразина в 20 мл метанола прибавляют раствор 0.99 г (6.5 ммоль) *n*-нитробензальдегида при перемешивании. Смесь нагревают несколько минут и охлаждают. Выпавший осадок отфильтровывают.

Фенилгидразон трифторуксусного альдегида (2g), ***n*-толилгидразон трифторуксусного альдегида (2h)**, ***o*-метоксифенилгидразон трифторуксусного альдегида (2i)**. К рас-

твору 10 ммоль свежеперегнанного арилгидразина в 10 мл метанола прибавляют 15 ммоль $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})_2$, полученного по методике [9], и перемешивают 1 ч при $\sim 20^\circ\text{C}$ в атмосфере инертного газа. После окончания реакции отгоняют метанол при $\sim 20^\circ\text{C}$, добавляют в реакционную смесь 20 мл бензола и сушат сульфатом натрия. Затем отгоняют большую часть бензола при $\sim 20^\circ\text{C}$, прибавляют 10 мл гексана и охлаждают. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают и используют в следующей стадии без дополнительной очистки.

Гидразоноилгалогениды (3d–i). К раствору 0.21 ммоль гидразона **2** в 10 мл бромбензола добавляют 36 мг (0.2 ммоль) NBS и перемешивают 20 мин. Синтез соединений **3e** и **3f** проводят при 0°C , соединения **3d** – при $70\text{--}80^\circ\text{C}$, синтез остальных гидразоноилгалогенидов – при комнатной температуре. Отфильтровывают выпавший сукцинимид и полученный раствор используют в следующей стадии.

5-(2-Тиенил)-2-(*n*-толил)тетразол (6j) получен по методике [5].

Диарилтетразолы (6k–m) (общая методика). К 1 ммоль 5-арилтетразола в 10 мл воды добавляют при перемешивании 1 ммоль КОН в виде аликвоты титрованного водного раствора и после гомогенизации раствора прибавляют 1.5 ммоль диарилиодониевой соли и 1.5 ммоль свежерактивированной металлической меди. Реакционную смесь кипятят 16 ч в токе аргона. После прекращения реакции раствор экстрагируют трижды хлороформом. Экстракт сушат Na_2SO_4 и пропускают через слой Al_2O_3 (отделение от исходного 5-арилтетразола и солей). Полученный раствор упаривают, а остаток кристаллизуют из CCl_4 или CHCl_3 .

2,5-Дифенилтетразол (6k). Выход 60%. Т. пл. 100°C . УФ спектр (EtOH), λ_{max} (lg ϵ): 272 нм (4.24). Масс-спектр, m/z (I , %): 223 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (2), 222 $[\text{M}]^+$ (<1), 194 $[\text{M}-\text{N}_2]^+$ (40), 103 $[\text{M}-\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_5\text{N}]^+$ (10), 91 $[\text{M}-\text{N}_2-\text{C}_7\text{H}_5\text{N}]^+$ (100). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м. д.: 7.54–7.62 (4H, м, *m*- H_{Ph}); 7.67–7.71 (2H, м, *p*- H_{Ph}); 8.20–8.24 (4H, м, *o*- H_{Ph}).

2-(*n*-Метоксифенил)-5-фенилтетразол (6l). Выход 85%. Т. пл. $101\text{--}102^\circ\text{C}$. УФ спектр (EtOH), λ_{max} (lg ϵ): 300 нм (4.10). Масс-спектр, m/z (I , %): 253 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (3), 252 $[\text{M}]^+$ (<1), 224 $[\text{M}-\text{N}_2]^+$ (20), 121 $[\text{M}-\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_5\text{N}]^+$ (100), 106 $[\text{M}-\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{CH}_3]^+$ (25), 103 $[\text{M}-\text{N}_2-\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}]^+$ (10). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м. д.: 3.88 (3H, с, CH_3O); 7.45 (2H, д, 2-, 6- H_{Ar}); 7.55–8.10 (5H, м, Ph); 8.20 (2H, д, 3-, 5- H_{Ar}).

5-(4-Пиридил)-2-фенилтетразол (6m). Выход 72%. Т. пл. 146°C . УФ спектр (EtOH), λ_{max} (lg ϵ): 270 нм (4.41). Масс-спектр, m/z (I , %): 224 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (1), 223 $[\text{M}]^+$ (<1), 195 $[\text{M}-\text{N}_2]^+$ (20), 104 $[\text{M}-\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_5\text{N}]^+$ (5), 91 $[\text{M}-\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2]^+$ (100), 64 $[\text{M}-\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2-\text{HCN}]^+$ (40). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 7.30–7.90 (5H, м, Ph); 7.60 (2H, д, 4- Py); 8.10 (2H, д, 4- Py).

Фуллеропиразолины (5a–i) (общая методика). К раствору 50 мг (0.07 ммоль) фуллерена C_{60} и 50 мкл триэтиламина в 20 мл бромбензола при $120\text{--}130^\circ\text{C}$ и перемешивании прибавляют раствор 0.21 ммоль гидразоноилгалогенида **3** в 10 мл бромбензола в течение 1.5 ч, перемешивают при указанной выше температуре еще 2 ч, растворитель отгоняют, остаток обрабатывают метанолом, образующийся осадок отфильтровывают, промывают несколько раз метанолом. Из полученной смеси с помощью колоночной хроматографии выделяют аддукт. Элюенты: бензол–гексан, 1:1 (для аддуктов **5a–c**), бензол–гексан, 1:3 (для соединений **5d–f**), бензол–гексан, 1:10 (для аддуктов **5g–i**).

Фуллеропиразолины (5j–m) (общая методика). Раствор 50 мг (0.07 ммоль) фуллерена C_{60} и 0.2 ммоль тетразола **6** в бромбензоле кипятят 3 ч. Затем обрабатывают аналогично предыдущей методике. Элюенты: бензол–гексан, 1:3 (для аддуктов **5j,k,m**), бензол–этил-ацетат, 10:1 (для – **5l**).

1-Фенил-3-(*n*-нитрофенил)пиразоло[4',5':1,2]фуллерен[60] (5a). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.47 (3H, м, 3-, 4-, 5- H_{Ph}); 7.93 (2H, д, 2-, 6- H_{Ph}); 8.30 (2H, д, $J = 9.1$, 2-, 6- $\text{H}_{p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4}$); 8.60 (2H, д, $J = 9.1$, 3-, 5- $\text{H}_{p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4}$). Масс-спектр МАЛДИ: $[\text{M}]^-$ 959.7.

1-(*n*-Нитрофенил)-3-фенилпиразоло[4',5':1,2]фуллерен[60] (5b). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.54 (3H, м, 3-, 4-, 5- H_{Ph}); 8.25 (6H, м, 2-, 3-, 5-, 6- $\text{H}_{p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4}$; 2-, 6- H_{Ph}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 75 (C_{sp^3}); 106 (C_{sp^3}); 129, 135, 138.5, 139, 140, 141, 145.5, 146.5, 149, 151.4, 152, 152.5, 152.6, 153, 153.8, 154, 154.5, 155, 155.2, 155.5, 155.7, 156, 156.8, 157.3, 159 (C_{sp^2}). Масс-спектр МАЛДИ: $[\text{M}]^-$ 960.

1-(2,4-Дихлорфенил)-3-фенилпиразоло[4',5':1,2]фуллерен[60] (5c). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.42 (1H, д, $^oJ = 8.47$, $^mJ = 2.36$, 5-H); 7.47 (3H, 3-, 4-, 5- H_{Ph}); 7.60 (1H, д, $^mJ = 2.36$, 3- $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2}$); 7.88 (1H, д, $^oJ = 8.47$, 6- $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2}$); 8.23 (2H, д, 2-, 6- H_{Ph}). Масс-спектр МАЛДИ: $[\text{M}]^-$ 983.7.

1-(*n*-Нитрофенил)-3-(*n*-нитрофенил)пиразоло[4',5':1,2]фуллерен[60] (5d). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.31 (2H, д, $J = 6.8$, 2-, 6- $\text{H}_{p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4}$); 8.33 (2H, д, $J = 6.8$, 3-, 5- $\text{H}_{p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4}$); 8.39 (2H, д, $J = 9$, 2'-, 6'- $\text{H}_{p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4}$); 8.62 (2H, д, $J = 9$, 3'-, 5'- $\text{H}_{p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4}$).

1-Фенил-3-(*n*-этоксифенил)пиразоло[4',5':1,2]фуллерен[60] (5e). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.46 (3H, т, $J = 6.9$, CH_2CH_3); 4.10 (2H, к, $J = 6.9$, CH_2CH_3); 6.95 (2H, д, $J = 8.6$, 3-, 5- $\text{H}_{p\text{-EtOC}_6\text{H}_4}$); 7.17 (1H, т, 4- H_{Ph}); 7.40 (2H, т, 3-, 5- H_{Ph}); 7.88 (2H, д, 2-, 6- H_{Ph}); 8.14 (2H, д, $J = 8.6$, 2-, 6- $\text{H}_{p\text{-EtOC}_6\text{H}_4}$). Масс-спектр МАЛДИ: $[\text{M}]^-$ 958.2.

1-(*n*-Бромфенил)-3-(*n*-этоксифенил)пиразоло[4',5':1,2]фуллерен[60] (5f). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.46 (3H, т, $J = 6.9$, CH_2CH_3); 4.10 (2H, к, $J = 6.9$, CH_2CH_3); 6.96 (2H, д, $J = 8.9$, 3-, 5- $\text{H}_{p\text{-EtOC}_6\text{H}_4}$); 7.52 (2H, д, $J = 9$, 3-, 5- H_{Ph}); 7.84 (2H, д, $J = 9$, 2-, 6- H_{Ph}); 8.14 (2H, д, $J = 8.9$, 2-, 6- $\text{H}_{p\text{-EtOC}_6\text{H}_4}$). Масс-спектр МАЛДИ: $[\text{M}]^-$ 1038.

1-Фенил-3-трифторметилпиразоло[4',5':1,2]фуллерен[60] (5g). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.29 (1H, м, 4- H_{Ph}); 7.38 (2H, м, 3-, 5- H_{Ph}); 7.56 (1H, д, 2-, 6- H_{Ph}). Масс-спектр МАЛДИ: $[\text{M}]^-$ 907.

1-(*n*-Толил)-3-трифторметилпиразоло[4',5':1,2]фуллерен[60] (5h). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.41 (3H, с, CH_3); 7.26 (2H, д, $J = 8.6$, 3-, 5- $\text{H}_{p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4}$); 7.69 (2H, д, $J = 8.6$, 2-, 6- $\text{H}_{p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 31.7 (CH_3); 83.8 (C_{sp^3}); 96.3 (C_{sp^3}); 129.5 (CF_3); группа сигналов 135–161 ($\text{C}_{\text{аром}}$ и $\text{C}_{\text{фул}}$); 179 ($\text{C}=\text{N}$). Масс-спектр МАЛДИ: $[\text{M}]^-$ 920.7.

1-(*o*-Метоксифенил)-3-трифторметилпиразоло[4',5':1,2]фуллерен[60] (5i). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.90 (3H, с, CH_3O); 7.06 (2H, м, 3-, 5- $\text{H}_{o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4}$); 7.41 (1H, м, 4- $\text{H}_{o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4}$); 7.65 (1H, м, 6- $\text{H}_{p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4}$). Масс-спектр МАЛДИ: $[\text{M}-\text{H}]^-$ 935.

3-(2-Тиенил)-1-(*n*-толил)пиразоло[4',5':1,2]фуллерен[60] (5j). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.10 (1H, м, 4- $\text{H}_{\text{Thienyl}}$); 7.22 (2H, д, $J = 8$, 3-, 5- H_{Ph}); 7.48 (1H, д, 3- $\text{H}_{\text{Thienyl}}$); 7.72 (2H, д, $J = 8$, 2-, 6- H_{Ph}); 7.91 (1H, д, 5- $\text{H}_{\text{Thienyl}}$). Масс-спектр МАЛДИ: $[\text{M}]^-$ 935.

1,3-Дифенилпиразоло[4',5':1,2]фуллерен[60] (5k). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.43 (6H, м, 3-, 4-, 5- H_{Ph} ; 3'-, 4'-, 5'- H_{Ph}); 7.89 (2H, д, 2-, 6- H_{Ph}); 8.23 (2H, д, 2'-, 6'- H_{Ph}). Масс-спектр МАЛДИ: $[\text{M}]^-$ 915.

1-Фенил-3-(4-пиридил)пиразоло[4',5':1,2]фуллерен[60] (5l). Масс-спектр МАЛДИ: $[\text{M}]^-$ 916.

1-(*n*-Метоксифенил)-3-фенилпиразоло[4',5':1,2]фуллерен[60] (5m). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.81 (3H, с, CH_3O); 6.94 (2H, д, $J = 9.5$, 3-, 5- $\text{H}_{p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4}$); 7.45 (3H, м, 3-, 4-, 5- H_{Ph}); 7.73 (2H, д, $J = 9.5$, 2-, 6- $\text{H}_{p\text{-EtOC}_6\text{H}_4}$); 8.23 (2H, д, 2-, 6- H_{Ph}). Масс-спектр МАЛДИ: $[\text{M}-\text{H}]^-$ 944.3.

Авторы признательны О. В. Болталиной за полезные замечания. А. В. Стрелецкий благодарит фонд Фольксваген (проект № I-77/855) и фонд РФФИ (проект № 03-03-32855) за материальную поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. А. Юровская, И. В. Трушков, *Изв. РАН, Сер. хим.*, 343 (2002).
2. Н. V. Pechmann, L. Seeberger, *Ber.*, **27**, 2122 (1894).
3. P. Cruz, A. Diaz-Ortiz, J. J. Garcia, M. J. Gomez-Escalonilla, A. Hoz, F. Langa, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 1587 (1999).
4. S. Muthu, P. Maruthamuthu, R. Ragunathan, P. R. Vasudeva Rao, C. K. Mathews, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 1763 (1994).
5. A. S. Shawali, A. A. Fahmi, *J. Heterocycl. Chem.*, **16**, 123 (1979).
6. D. V. Davydov, I. P. Beletskaya, M. S. Gorovoy, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 6221 (2002).
7. D. V. Davydov, I. P. Beletskaya, B. B. Semenov, Y. A. Smushkevich, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 6217 (2002).
8. Y. Matsubara, H. Tada, S. Nagase, Z. Yoshida, *J. Org. Chem.*, **60**, 5372 (1995).
9. K. Tanaka, H. Masuda, K. Mitsuhashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2184 (1984).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119234,
Россия
e-mail: yumar@org.chem.msu.su

Поступило в редакцию 01.11.2003