

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

## ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub>

### 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 C<sub>60</sub>. Использовано два метода генерирования нитрилиминов *in situ* – дегидрогалогенирование соответствующих гидразоноилгалогенидов под действием триэтиламина и термическое разложение 2,5-диарилтетразолов.

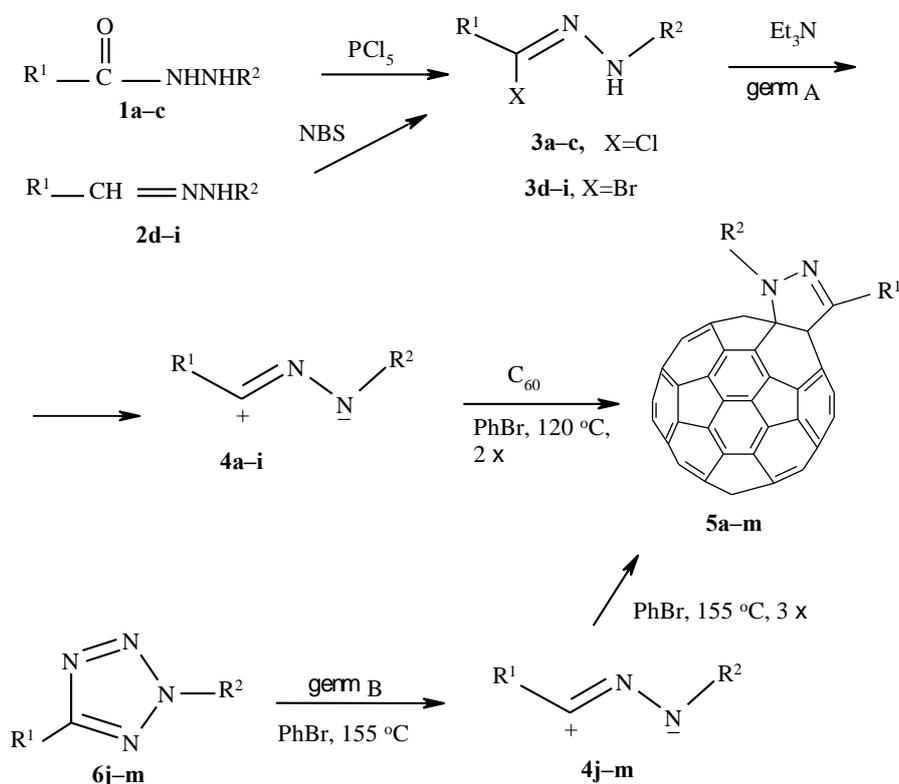
**Ключевые слова:** гидразоноилгалогениды, 2,5-диарилтетразолы, [6,6]-закрытые циклоаддукты, нитрилимины, фуллерен C<sub>60</sub>, фуллеропиразолины, 1,3-диполярное циклоприсоединение.

Стандартным методом аннелирования пиразолинового цикла к фуллереновой сфере служит 1,3-диполярное циклоприсоединение нитрилиминов к C<sub>60</sub> (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 PCl<sub>5</sub> [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**.

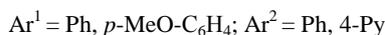
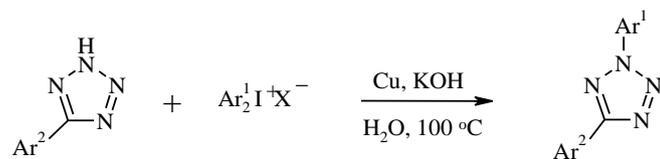


**1-4 a**  $\text{R}^1 = p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}^2 = \text{Ph}$ ; **b**  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ; **c**  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = 2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ;  
**d**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ; **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 гидразоноилгалогениды **3a-i** были использованы для генерирования *in situ* соответствующих нитрилиминов **4a-i** под действием триэтиламина непосредственно в реакционной смеси, уже содержащей  $\text{C}_{60}$ . 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  $\text{C}_{60}$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [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  $^{13}\text{C}$ . В связи с трудностями получения спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ , 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  $^1\text{H}$  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  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на приборе Varian XL-400 ( $^1\text{H}$  – 400 и  $^{13}\text{C}$  – 100 МГц), внутренний стандарт ТМС. Спектры ЯМР аддуктов фуллерена **5** получены для растворов в смеси  $\text{CS}_2$ –ацетон- $d_6$ , 5:1. Масс-спектральный анализ методом МАЛДИ был выполнен на приборе Vision 2000 с  $\text{N}_2$  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  $\text{C}_{60}^-$  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  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 7.10 (1H, т, 4-H); 7.35 (2H, м, 3-, 5-H); 7.48 (2H, д, 2-, 6-H); 8.23 (2H, д, 2'-, 6'-H); 8.40 (2H, д, 3'-, 5'-H); 10.56 (1H, с, NH). Найдено, %: C 56.76; H 3.66; N 15.61.  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 56.64; H 3.66; N 15.24.

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

**2,4-Дихлорфенилгидразоноилхлорид бензальдегида (3c)**. Выход 47%. Т. пл. 90 °С. ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1600 (C=N), 3330 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 7.16 (1H, д,  $^oJ = 8.8$ ,  $^mJ = 2.3$ , 5-H); 7.26 (1H, д,  $^mJ = 2.3$ , 3-H); 7.35 (3H, м, 3'-, 4'-, 5'-H); 7.45 (1H, д,  $^oJ = 8.8$ , 6-H); 7.86 (2H, м, 2'-, 6'-H); 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  $0^\circ\text{C}$ , 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и пропускают через слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (отделение от исходного 5-арилтетразола и солей). Полученный раствор упаривают, а остаток кристаллизуют из  $\text{CCl}_4$  или  $\text{CHCl}_3$ .

**2,5-Дифенилтетразол (6k).** Выход 60%. Т. пл.  $100^\circ\text{C}$ . УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ): 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  $^1\text{H}$  (ацетон- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 7.54–7.62 (4H, м, *m*- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 7.67–7.71 (2H, м, *p*- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 8.20–8.24 (4H, м, *o*- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ).

**2-(*n*-Метоксифенил)-5-фенилтетразол (6l).** Выход 85%. Т. пл.  $101\text{--}102^\circ\text{C}$ . УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ): 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  $^1\text{H}$  (ацетон- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 3.88 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 7.45 (2H, д, 2-, 6- $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.55–8.10 (5H, м, Ph); 8.20 (2H, д, 3-, 5- $\text{H}_{\text{Ar}}$ ).

**5-(4-Пиридил)-2-фенилтетразол (6m).** Выход 72%. Т. пл.  $146^\circ\text{C}$ . УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ): 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  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 7.30–7.90 (5H, м, Ph); 7.60 (2H, д, 4- $\text{Py}$ ); 8.10 (2H, д, 4- $\text{Py}$ ).

**Фуллеропиразолины (5a–i)** (общая методика). К раствору 50 мг (0.07 ммоль) фуллерена  $\text{C}_{60}$  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  $\text{C}_{60}$  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  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.47 (3H, м, 3-, 4-, 5- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 7.93 (2H, д, 2-, 6- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 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  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.54 (3H, м, 3-, 4-, 5- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 8.25 (6H, м, 2-, 3-, 5-, 6- $\text{H}_{p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4}$ ; 2-, 6- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 75 ( $\text{C}_{\text{sp}^3}$ ); 106 ( $\text{C}_{\text{sp}^3}$ ); 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 ( $\text{C}_{\text{sp}^2}$ ). Масс-спектр МАЛДИ:  $[\text{M}]^-$  960.

**1-(2,4-Дихлорфенил)-3-фенилпиразоло[4',5':1,2]фуллерен[60] (5c).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.42 (1H, д, д,  $^oJ = 8.47$ ,  $^mJ = 2.36$ , 5-H); 7.47 (3H, 3-, 4-, 5- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 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- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ). Масс-спектр МАЛДИ:  $[\text{M}]^-$  983.7.

**1-(*n*-Нитрофенил)-3-(*n*-нитрофенил)пиразоло[4',5':1,2]фуллерен[60] (5d).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , 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  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.46 (3H, т,  $J = 6.9$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 4.10 (2H, к,  $J = 6.9$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 6.95 (2H, д,  $J = 8.6$ , 3-, 5- $\text{H}_{p\text{-EtOC}_6\text{H}_4}$ ); 7.17 (1H, т, 4- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 7.40 (2H, т, 3-, 5- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 7.88 (2H, д, 2-, 6- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 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  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.46 (3H, т,  $J = 6.9$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 4.10 (2H, к,  $J = 6.9$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 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- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 7.84 (2H, д,  $J = 9$ , 2-, 6- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 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  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.29 (1H, м, 4- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 7.38 (2H, м, 3-, 5- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 7.56 (1H, д, 2-, 6- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ). Масс-спектр МАЛДИ:  $[\text{M}]^-$  907.

**1-(*n*-Толил)-3-трифторметилпиразоло[4',5':1,2]фуллерен[60] (5h).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.41 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 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  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 31.7 ( $\text{CH}_3$ ); 83.8 ( $\text{C}_{\text{sp}^3}$ ); 96.3 ( $\text{C}_{\text{sp}^3}$ ); 129.5 ( $\text{CF}_3$ ); 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  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 3.90 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 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- $\text{H}_{o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4}$ ). Масс-спектр МАЛДИ:  $[\text{M}-\text{H}]^-$  935.

**3-(2-Тиенил)-1-(*n*-толил)пиразоло[4',5':1,2]фуллерен[60] (5j).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.10 (1H, м, 4- $\text{H}_{\text{Thienyl}}$ ); 7.22 (2H, д,  $J = 8$ , 3-, 5- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 7.48 (1H, д, 3- $\text{H}_{\text{Thienyl}}$ ); 7.72 (2H, д,  $J = 8$ , 2-, 6- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 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  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.43 (6H, м, 3-, 4-, 5- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ; 3'-, 4'-, 5'- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 7.89 (2H, д, 2-, 6- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 8.23 (2H, д, 2'-, 6'- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ). 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  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.81 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 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- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 7.73 (2H, д,  $J = 9.5$ , 2-, 6- $\text{H}_{p\text{-EtOC}_6\text{H}_4}$ ); 8.23 (2H, д, 2-, 6- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ). 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