



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011129880/04, 20.07.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
20.07.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.07.2011

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2013 Бюл. № 3

(45) Опубликовано: 10.03.2014 Бюл. № 7

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Арбузов А.Е. Журнал русского физико-химического общества. - 1906, 38, 687-718. TUMANSKII V.L. et al. Mol. Mat. - 1998, vol. 11, pp.91-94. US 20090194158 A1, 06.08.2009. RU 2350619 C1, 27.03.2009.

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка,  
пр-кт Академика Семенова, 1, ИПХФ РАН,  
Директору ИПХФ РАН, академику С.М.  
Алдошину

(72) Автор(ы):

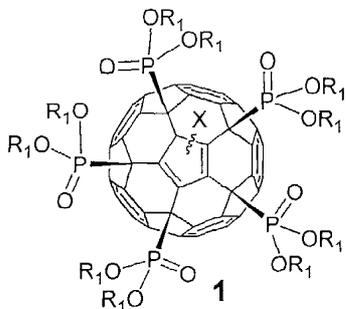
Трошин Павел Анатольевич (RU),  
Хакина Екатерина Александровна (RU),  
Разумов Владимир Федорович (RU),  
Юркова Анастасия Алексеевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Учреждение Российской академии наук  
Институт проблем химической физики РАН  
(ИПХФ РАН) (RU)(54) ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub> И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к фуллеренам формулы 1 и способам их получения, которые могут использоваться в химической промышленности и солнечной энергетике,



где X означает:

атом водорода или алкильный (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>; n=1-20) радикал,где R<sub>1</sub> означает:атом водорода, алкильный (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>; n=1-20), алкенильный (C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>; n=1-20) или алкинильный радикал (C<sub>n</sub>H<sub>2n-3</sub>; n=1-20);остаток алкилгалогенида -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Hal (Hal= F, Cl, Br, I), простого эфира -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OR'<sub>1</sub> или -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>R'<sub>1</sub>, для которых n=0-20, а R'<sub>1</sub> - это атомы водорода или линейные или разветвленные алкильные (C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>; n=1-20), алкенильные (C<sub>m</sub>H<sub>2m-1</sub>; n=1-20) или алкинильные радикалы (C<sub>m</sub>H<sub>2m-3</sub>; n=1-20).Предложенный способ заключается в том, что проводят реакцию Арбузова, в которую с соответствующими органическими фосфитами вводится хлорид фуллерена C<sub>60</sub>Cl<sub>6</sub>. Предложены новые фуллерены, пригодные для использования в органических солнечных батареях, а также новый эффективный способ их получения. 2 н.п. ф-лы, 20 ил., 6 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C07F 9/38* (2006.01)  
*C07F 9/40* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2011129880/04, 20.07.2011

(24) Effective date for property rights:  
20.07.2011

Priority:

(22) Date of filing: 20.07.2011

(43) Application published: 27.01.2013 Bull. 3

(45) Date of publication: 10.03.2014 Bull. 7

Mail address:

142432, Moskovskaja obl., g. Chernogolovka, pr-kt  
Akademika Semenova, 1, IPKhF RAN, Direktor  
IPKhF RAN, akademiku S.M. Aldoshinu

(72) Inventor(s):

Troshin Pavel Anatol'evich (RU),  
Khakina Ekaterina Aleksandrovna (RU),  
Razumov Vladimir Fedorovich (RU),  
Jurkova Anastasija Alekseevna (RU)

(73) Proprietor(s):

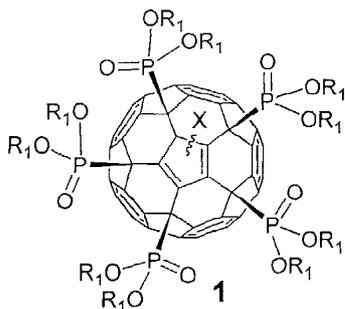
Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Institut  
problem khimicheskoy fiziki RAN (IPKhF RAN)  
(RU)

**(54) PHOSPHORUS-CONTAINING DERIVATIVES OF FULLERENE C<sub>60</sub>, AND THEIR PRODUCTION METHOD**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention refers to fullerenes of formula 1 and to their production methods, which can be used in chemical industry and helioenergetics, where X means the



following: hydrogen atom or alkyl (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>; n=1-20) radical, where R<sub>1</sub> means the following: hydrogen

atom, alkyl (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>; n=1-20), alkenyl (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>; n=1-20) or alkynyl radical (C<sub>n</sub>H<sub>2n-3</sub>; n=1-20); residue of alkyl halide -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Hal (Hal=F, Cl, Br, I), simple ether - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OR'<sub>1</sub> or -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>R'<sub>1</sub>, for which n=0-20, and R'<sub>1</sub> is hydrogen atoms or linear or branched alkyl (C<sub>m</sub>H<sub>2m-1</sub>; n=1-20), alkenyl (C<sub>m</sub>H<sub>2m-1</sub>; n=1-20) or alkynyl radicals (C<sub>m</sub>H<sub>2m-3</sub>; n=1-20). The proposed method consists in the fact that an Arbusov reaction is performed, to which fullerene chloride C<sub>60</sub>Cl<sub>6</sub> is added with the corresponding organic phosphites.

EFFECT: new fullerenes, which are suitable for being used in organic solar batteries, as well as a new effective method for their production, are proposed.

2 cl, 20 dwg, 6 ex

Изобретение относится к химической и фармацевтической отраслям промышленности и касается химической функционализации фуллерена C<sub>60</sub>, а именно, разработки способа получения нового класса фосфорсодержащих производных фуллерена C<sub>60</sub>. Изобретение может найти применение в биомедицинских исследованиях и в фармакологии, а также в органической фотовольтаике при разработке перспективных светопреобразующих материалов для органических солнечных батарей.

Фуллерены были открыты в 1985 году при масс-спектрометрическом анализе продуктов лазерного испарения графита [1 - W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene, Nature, 318, 162-163 (1985)]. После разработки методов получения фуллеренов в макроколичествах путем электродугового испарения графита [2 - W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman. C<sub>60</sub>: a new form of carbon. Nature, 347, 354-358 (1990)] или при неполном сгорании углеводородов [3- H. Murayama, S. Tomonoh, J.M. Alford, M.E. Karpuk. Fullerene production in tons and more: From science to industry. Full. Nanotub. Carbon Nanostruct., 12, 1-9 (2004)] и эффективных методов разделения фуллеренов [4 - K. Nagata, E. Dejima, Y. Kikuchi, M. Hashiguchi. Kilogram-scale [60]fullerene separation from a fullerene mixture: Selective complexation of fullerenes with 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU). Chem. Lett., 34, 178-179 (2005)] низший фуллерен C<sub>60</sub> высокой чистоты стал доступен в килограммовых количествах по цене менее 15€/г [5 - <http://www.neotechproduct.ru/str6.php?lang=rus>].

В результате многолетних исследований фуллеренов и их производных среди них были обнаружены соединения, обладающие ценными свойствами, которые могут найти практическое применение. Так, производные фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> являются перспективными материалами для органических солнечных батарей, к.п.д. которых достигает 7-8% [6 - Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, For the Bright Future-Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%. Adv. Mater. 22, 1-4, (2010)], а также незаменимыми компонентами полевых транзисторов [7 - T.D. Anthopoulos, C. Tanase et al. Ambipolar Organic Field-Effect Transistors Based on a Solution-Processed Methanofullerene. Adv. Mater., 16, 2174 (2004)]. Кроме того, некоторые производные фуллеренов могут найти применение в качестве в у тсокотемпературных сверхпроводников [8 - M.J. Rosseinsky. Recent developments in the chemistry and physics of metal fullerides. Chem. Mater., 10, 2665-2685 (1998)], протонных проводников [9 - R. Maruyama. Electrochemical mass-flow control of hydrogen using a fullerene-based proton conductor. Electrochimica Acta, 48, 85-89 (2002)], материалов нелинейной оптики [10 - L. W. Tutt, A. Kost. Optical limiting performance of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> solutions. Nature, 356, 225-226 (1992)] и др.

Одна из наиболее важных перспектив практического применения соединений фуллеренов - их использование в медицинских исследованиях. На сегодняшний день уже известны водорастворимые производные фуллеренов, в основном содержащие ионогенные группы - аминные [11 - O. Troshina, P. Troshin, A. Peregudov, V. Kozlovski, R. Lyubovskaya. Photoaddition of N-Substituted Piperazines to C<sub>60</sub>: An Efficient Approach to the Synthesis of Water-Soluble Fullerene Derivatives. Chem. Eur. Journal, 12, 5569-5577 (2006)] и карбоксильные [12 - M. Brettereich, A. Hirsch. A highly water-soluble dendro[60]fullerene. Tetrahedron Letters, 39, 2731-2734 (1998); 13-0. Troshina, P. Troshin, A. Peregudov, V. Kozlovskiy, J. Balzarini, R. Lyubovskaya. Chlorofullerene C<sub>60</sub>Cl<sub>6</sub>: a precursor for straightforward preparation of highly water-soluble polycarboxylic fullerene derivatives active against HIV. Org. Biomol. Chem., 5, 2783-2791 (2007)], являющиеся потенциальными

противовирусными (в т.ч. анти-ВИЧ) [14 - S. Wilson in «Perspectives of Fullerene Nanotechnology», E. Osawa Ed. 2001, Kluwer Academ; 15 - Патент РФ №RU 2236852 С1 «Средство для ингибирования репродукции оболочечных вирусов, способ его

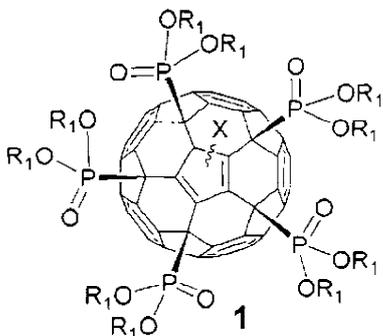
5

получения, фармацевтическая композиция и способ ингибирования вирусных инфекций», ЗАО "Деско", директор Л.Д. Раснецов] и нейрозащитными препаратами [16 - A. Lin, S. Fang, S. Lin, C.Chou, T. Luh, L. Ho. Local carboxyfullerene protects cortical infarction in rat brain. NeuroScience Research, 43, 317-321 (2002)].  
Некоторые производные фуллеренов показали высокую противоопухолевую  
10 активность в условиях фотодинамической [17 - Y. Tabata, T. Ishii, T. Aoyama, R. Oki, Y. Hirano, O. Ogawa, Y. Ikada in «Perspectives of Fullerene Nanotechnology», E. Osawa (Ed.) 2001, Kluwer Academ. Publ., Dordrecht-Boston-London.; 18 - Андреев С.М. Лаптев В.П. Панферова Н.Г. Романова В.С., Петров В.В. Овчинников А.Е., Патент РФ RU 2005140680 А «Фармацевтическая композиция для фотодинамической тграпии и  
15 способ лечения онкологического заболевания с ее использованием»] и химической [19 - K. YASUNIKO, O. KENK, IDEAL STAR INC, патент JP2005053904 (A) «Fullerene and anticancer therapeutic agent»; 20 - Заявка на патент №PST/RU2007/000337. 2007 «Полифункциональные аминокислотные производные фуллерена C<sub>60</sub>, содержащие  
20 биологически активные группировки, пептиды или белки, способы их получения (варианты), применение их в качестве доноров монооксида азота и в качестве вазодилататоров, а также способ ингибирования процесса метастазирования» Котельников А.И., Романова В.С., Богданов Г.Н., Коновалова Н.П., Котельникова Р.А., Файнгольд И.И., Фрог Е.С., Писаренко О.И., Бубнов Ю.Н., Давыдов М.И.,  
25 Алдошин С.М.]

терапии раковых опухолей. Таким образом, из всего сказанного выше можно сделать вывод о большой практической ценности производных фуллерена.

Задачей изобретения является расширение круга полифункциональных  
30 органических производных фуллеренов. Поставленная задача решается новым классом фосфорсодержащих производных фуллеренов общей формулы 1, а именно:

35



40

где в общей формуле 1 X означает, но не ограничивается:

- атом водорода (-H), присоединенный к углеродному каркасу, или
- линейный или разветвленный алкильный (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>; n=1-20) радикал,

45

присоединенный к фуллереновому каркасу;

где в общей формуле 1 R<sub>1</sub> описывается, но не ограничивается нижеследующими определениями:

- атом водорода (-H), линейный или разветвленный алкильный (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>; n=1-20), алкенильный (C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>; n=1-20) или алкинильный радикал (C<sub>n</sub>H<sub>2n-3</sub>; n=1-20);

50

- остаток алкилгалогенида -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Hal (Hal=F, Cl, Br, I), алифатического спирта - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH, простого эфира -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OR'<sub>1</sub> или -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>R'<sub>1</sub>, тиола -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SH,

карбоновой кислоты  $-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ , сложного эфира  $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}'_1$  или амида  $-(\text{CH}_2)_n\text{CONR}'_1\text{R}'_2$ , для которых  $n=0-20$ , а  $\text{R}'_1$  и  $\text{R}'_2$  - это атомы водорода или линейные или разветвленные алкильные ( $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ ;  $n=1-20$ ), алкенильные ( $\text{C}_m\text{H}_{2m-1}$ ;  $n=1-20$ ) или алкинильные радикалы ( $\text{C}_m\text{H}_{2m-3}$ ;  $n=1-20$ );

- замещенный или незамещенный насыщенный ( $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}$ ;  $n=3-10$ ) или ненасыщенный ( $\text{C}_n\text{H}_{2n-5}$ ;  $n=5-10$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-7}$ ;  $n=5-10$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-9}$ ;  $n=8-10$ ) циклический фрагмент;

- фенильный радикал состава  $\text{C}_6\text{H}_{5-k}\text{Y}_k$ , где  $k=0-5$ , а  $\text{Y}$  является заместителем в бензольном ядре и представляет собой атом водорода, карбоксильную группу ( $\text{COOH}$ ), сложноэфирную группу ( $\text{COOR}^1$ ), амидную группу ( $\text{CONR}^1\text{R}^2$ ), нитрогруппу ( $\text{NO}_2$ ), атом галогена (F, Cl, Br, I), гидроксильную группу OH, фрагмент простого эфира  $-\text{OR}^1$ , незамещенную ( $-\text{NH}_2$ ), однократно замещенную ( $-\text{NHR}^1$ ) или двукратно замещенную ( $-\text{NR}^1\text{R}^2$ ) аминогруппу, углеводородный радикал  $\text{C}_1-\text{C}_{30}$ , арильный или какой-либо другой заместитель, хорошо известный и используемый в химии ароматических соединений ряда бензола;

- нафтильный радикал состава  $\text{C}_{10}\text{H}_{7-k}\text{Y}_k$ , где  $k=0-7$ , а  $\text{Y}$  является заместителем в нафталиновой системе и представляет собой атом водорода, карбоксильную группу ( $\text{COOH}$ ), сложноэфирную группу ( $\text{COOR}^1$ ), амидную группу ( $\text{CONR}^1\text{R}^2$ ), нитрогруппу ( $\text{NO}_2$ ), атом галогена (F, Cl, Br, I), гидроксильную группу OH, фрагмент простого эфира  $-\text{OR}^1$ , незамещенную ( $-\text{NH}_2$ ), однократно замещенную ( $-\text{NHR}^1$ ) или двукратно замещенную ( $-\text{NR}^1\text{R}^2$ ) аминогруппу, углеводородный радикал  $\text{C}_1-\text{C}_{30}$  или какой-либо другой заместитель, хорошо известный и используемый в химии ароматических соединений ряда нафталина;

- пятичленный ароматический гетероциклический радикал состава  $\text{C}_4\text{H}_{3-k}\text{Y}_k$ , где  $k=0-3$ ,  $Z=\text{O}, \text{S}, \text{NR}^1, \text{NR}^1\text{R}^{2+}, \text{SiR}^1\text{R}^2$ , а  $\text{Y}$  является заместителем в гетероциклической системе и представляет собой атом водорода, карбоксильную группу ( $\text{COOH}$ ), сложноэфирную группу ( $\text{COOR}^1$ ), амидную группу ( $\text{CONR}^1\text{R}^2$ ), нитрогруппу ( $\text{NO}_2$ ), атом галогена (F, Cl, Br, I), гидроксильную группу OH, фрагмент простого эфира  $-\text{OR}^1$ , незамещенную ( $-\text{NH}_2$ ), однократно замещенную ( $-\text{NHR}^1$ ) или двукратно замещенную ( $-\text{NR}^1\text{R}^2$ ) аминогруппу, углеводородный радикал  $\text{C}_1-\text{C}_{30}$ , арильный или какой-либо другой заместитель, хорошо известный и используемый в химии пятичленных гетероароматических соединений;

- пятичленный ароматический гетероциклический радикал состава  $\text{C}_3\text{H}_{2-k}\text{Y}_k\text{Z}^1\text{Z}^2$ , где  $k=0-2$ ,  $\text{Z}^1$  и  $\text{Z}^2$  могут быть одинаковыми или разными фрагментами из числа O, S, N-, NR<sup>1</sup>, NR<sup>1</sup>R<sup>2+</sup>, SiR<sup>1</sup>-, SiR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, а  $\text{Y}$  является заместителем в гетероциклической системе и представляет собой атом водорода, карбоксильную группу ( $\text{COOH}$ ), сложноэфирную группу ( $\text{COOR}^1$ ), амидную группу ( $\text{CONR}^1\text{R}^2$ ), нитрогруппу ( $\text{NO}_2$ ), атом галогена (F, Cl, Br, I), гидроксильную группу OH, фрагмент простого эфира  $-\text{OR}^1$ , незамещенную ( $-\text{NH}_2$ ), однократно замещенную ( $-\text{NHR}^1$ ) или двукратно замещенную ( $-\text{NR}^1\text{R}^2$ ) аминогруппу, углеводородный радикал  $\text{C}_1-\text{C}_{30}$ , арильный или какой-либо другой заместитель, хорошо известный и используемый в химии пятичленных гетероароматических соединений;

- шестичленный ароматический гетероциклический радикал состава  $\text{C}_5\text{H}_{4-k}\text{Y}_k\text{Z}$ , где  $k=0-4$ ,  $Z=\text{N}, \text{NR}^{1+}, \text{P}, \text{O}^+, \text{S}^+$  а  $\text{Y}$  является заместителем в гетероциклической системе и представляет собой атом водорода, карбоксильную группу ( $\text{COOH}$ ),

сложноэфирную группу ( $\text{COOR}^1$ ), амидную группу ( $\text{CONR}^1\text{R}^2$ ), нитрогруппу ( $\text{NO}_2$ ), атом галогена (F, Cl, Br, I), гидроксильную группу OH, фрагмент простого эфира -  $\text{OR}^1$ , незамещенную ( $-\text{NH}_2$ ), однократно замещенную ( $-\text{NHR}_1$ ) или двукратно

замещенную ( $-\text{NR}^1\text{R}^2$ ) аминогруппу, углеводородный радикал  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ , арильный или какой-либо другой заместитель, хорошо известный и используемый в химии шестичленных гетероароматических соединений;

- шестичленный ароматический гетероциклический радикал состава  $\text{C}_4\text{H}_{3-k}\text{Y}_k\text{Z}^1\text{Z}^2$ , где  $k=0-3$ ,  $\text{Z}^1$  и  $\text{Z}^2$  могут быть одинаковыми или разными фрагментами из числа N,  $\text{NR}^{1+}$ , P,  $\text{O}^+$ ,  $\text{S}^+$ , а Y является заместителем в гетероциклической системе и представляет собой атом водорода, карбоксильную группу ( $\text{COOH}$ ), сложноэфирную группу ( $\text{COOR}^1$ ), амидную группу ( $\text{CONR}^1\text{R}^2$ ), нитрогруппу ( $\text{NO}_2$ ), атом галогена (F, Cl, Br, I), гидроксильную группу OH, фрагмент простого эфира  $-\text{OR}^1$ , незамещенную ( $-\text{NH}_2$ ), однократно замещенную ( $-\text{NHR}^1$ ) или двукратно замещенную ( $-\text{NR}^1\text{R}^2$ ) аминогруппу, углеводородный радикал  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ , арильный или какой-либо другой заместитель, хорошо известный и используемый в химии шестичленных гетероароматических соединений;

- шестичленный ароматический гетероциклический радикал состава  $\text{C}_3\text{H}_{2-k}\text{Y}_k\text{Z}^1\text{Z}^2\text{Z}^3$ , где  $k=0-3$ ,  $\text{Z}^1$ ,  $\text{Z}^2$  и  $\text{Z}^3$  могут быть одинаковыми или разными фрагментами из числа N,  $\text{NR}^{1+}$ , P,  $\text{O}^+$ ,  $\text{S}^+$ , а Y является заместителем в гетероциклической системе и представляет собой атом водорода, карбоксильную группу ( $\text{COOH}$ ), сложноэфирную группу ( $\text{COOR}^1$ ), амидную группу ( $\text{CONR}^1\text{R}^2$ ), нитрогруппу ( $\text{NO}_2$ ), атом галогена (F, Cl, Br, I), гидроксильную группу OH, фрагмент простого эфира  $-\text{OR}^1$ , незамещенную ( $-\text{NH}_2$ ), однократно замещенную ( $-\text{NHR}^1$ ) или двукратно замещенную ( $-\text{NR}^1\text{R}^2$ ) аминогруппу, углеводородный радикал  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ , арильный или какой-либо другой заместитель, хорошо известный и используемый в химии шестичленных гетероароматических соединений;

Кроме того поставленная задача решается способом получения фосфорсодержащих производных фуллеренов формулы 1.

Сущность заявляемого изобретения заключается в следующем.

Заявляемые фосфорсодержащие производные фуллеренов, описываемые общей формулой 1, являются новым, ранее неизвестным классом соединений фуллеренов. Предполагается, что эти производные фуллеренов найдут применение в фармакологических и медицинских исследованиях в качестве биосовместимой формы фуллерена, которая может проявлять антибактериальную [21 - Т. Mashino, D. Nishikawa, K. Takanashi, N. Usui, T. Yamori, M. Seki, T. Endo, M. Mochizuki. Bioorg. Med. Chem. Lett., 13, 4395-4397 (2003)], противовирусную [22 - Т. Mashino, K. Shimotohno, N. Ikegami, D. Nishikawa, K. Okuda, K. Takahashi, S. Nakamura, M. Mochizuki. Bioorg. Med. Chem. Lett., 15, 1107-1109 (2005)], противораковую [23 - V.P. Gubskaya, L.S. Berezhnaya, A.T. Qubaidullin, I.I. Faingold, R.A. Kotelnikova, N.P. Konovalova, V.I. Morozov, LA. Litvinov, LA. Nuretdinov. Org. Biomol. Chem., 5, 976-981 (2007)] и другие типы биологических активностей. В то же время, перспективным может быть их использование в органической фотовольтаике в качестве светопреобразующих материалов для органических солнечных батарей.

Наиболее близкими структурными аналогами заявляемых фосфорсодержащих производных фуллерена являются описанные ранее соединения общей формулы  $\text{C}_{60}[\text{P}(\text{O})\text{R}'\text{R}'']\text{H}$ , например, соединение 2 [24 - H. Isobe, A. Chen, N. Solin, E. Nakamura.

Org. Lett., 7, 5633-5635 (2005)], а также смеси соединений общей формулы  $C_{60}(HP(O)(OR')_2)_n$  ( $n=1-12$ ) с неустановленным составом и строением [25 - К. Кyoji, Japanese Patent "Method for producing chemically modified fullerene", №2010037277А от 03.08.2008].

5 Имеется ряд принципиальных отличий заявляемых соединений общей формулы 1 от известных ранее аналогов. Во-первых, соединения общей формулы 1 имеют четко установленную структуру с пятью фрагментами  $P(O)(OR_1)_2$ , присоединенными к фуллереновому каркасу вокруг одного пятичленного цикла. Во-вторых, в структуре 1  
10 реализуется циклопентадиенильный мотив присоединения аддендов к каркасу фуллерена  $C_{60}$ , а не мотивы [1,2]-присоединения по [6,6]-связи фуллеренового каркаса, как в  $C_{60}[P(O)R'R'']H$  [24] или рандемизованного полиприсоединения, как в  $C_{60}(HP(O)(OR')_2)_n$  ( $n=1-12$ ) [25]. В-третьих, соединения общей формулы 1 содержат в своей структуре дополнительный адденд X, которого нет в формулах известных  
15 аналогов.

Наиболее сильно отличаются способы синтеза соединений. Так, соединения общей формулы  $C_{60}[P(O)R'R'']H$  получают по реакции фуллерена  $C_{60}$  с фосфиноксидами  $HP(O)R'R''$ , используя в качестве растворителей смеси 20%  
20 диметилсульфоксида или 20% гексаметилфосфорамида с хлорбензолом. Реакция протекает с достаточно высокими выходами (30-60%), но ее существенными недостатками являются длительность протекания (от 6 до 96 часов) и необходимость использования канцерогенного растворителя - гексаметилфосфорамида. Соединения  
25 общей формулы  $C_{60}(HP(O)(OR')_2)_n$  ( $n=1-12$ ) получают при взаимодействии фуллерена  $C_{60}$  с диалкилфосфонатами  $HP(O)(OR')_2$  в присутствии гидрида лития в качестве основания. Образующиеся соединения являются сложными смесями продуктов с неустановленным составом и строением.

Прототипом заявляемого способа получения фосфорсодержащих производных фуллерена является известная в органической химии реакция Арбузова -  
30 взаимодействие алкилгалогенидов с алкилфосфитами (Фиг.2) [26 - Арбузов А. Е. ЖРФХО, 38, 687 (1906)]. Данная реакция приводит к образованию фосфонатов, т.е. соединений с одной или несколькими группами  $P(O)(OR_1)_2$ .

35 Заявляемый способ получения фосфорсодержащих производных фуллерена общей формулы 1 основан на взаимодействии алкилгалогенидов с тризамещенными фосфитами в условиях реакции Арбузова. Принципиальным отличием данного изобретения является использование в качестве галогенида гексахлорфуллерена  $C_{60}Cl_6$  (Фиг.3). Реакция хлорфуллерена  $C_{60}Cl_6$  с фосфитами протекает при комнатной  
40 температуре в присутствии небольшого избытка фосфита при перемешивании раствора реагентов в толуоле.

К преимуществам заявляемого метода получения фосфорсодержащих производных фуллерена общей формулы 1 можно отнести быстроту протекания реакции (от 30 секунд до 10 минут) и высокие выходы продуктов (от 60% до 99%).  
45

Разработанный подход позволяет получать самые разнообразные производные фуллеренов. Отдельные примеры синтезированных соединений представлены на Фиг.4. Выделение продуктов реакции осуществляется с помощью колоночной хроматографии на силикагеле с использованием в качестве элюента смесей толуола с  
50 этанолом. Таким способом были получены соединения 1a-1d (Примеры 1-4). В отдельных случаях чистый продукт (96-99%) можно получить сразу после прибавления реагента без использования хроматографической очистки.

Было обнаружено, что соединение 1a хорошо растворяется в воде непосредственно

после выделения из синтеза. Водные растворы этого 1a оказались стабильны при хранении их в обычных условиях в течение полугода. При хранении соединения 1a в виде сухого порошка в течение нескольких месяцев оно теряет способность растворяться в воде, что связано, по-видимому, с протекающей кристаллизацией  
5 препарата. Заметим, что спектральными методами и хроматографическим анализом (ВЭЖХ) было доказано, что вещество не претерпевает изменений при хранении его в виде сухого порошка и водного раствора. Аналогичным образом была доказана идентичность молекулярного состава растворимой и нерастворимой в воде форм  
10 вещества.

Соединение 1e было получено в результате гидролиза фосфонатных групп фосфорсодержащего производного 1a. Гидролиз был проведен по стандартной методике гидролиза эфиров фосфоновых кислот. По реакции 1a с  
15 триметилсилилбромидом (TMSBr) был получен соответствующий триметилсилиловый эфир, который был разрушен раствором фторида цезия с образованием кислотного соединения 1e. Как само соединение 1e, так и его соли со щелочными металлами обладают высокой растворимостью в воде (Пример 5).

Состав и строение полученных соединений были доказаны с использованием  
20 комплекса физико-химических методов исследования: спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  и  $^{13}\text{C}$ , двумерной корреляционной спектроскопии, масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, оптической спектроскопии поглощения и элементного анализа. Кроме того, при перекристаллизации соединения 1a из гексана удалось получить  
25 монокристаллы, что позволило установить структуру соединения 1a методом рентгеноструктурного анализа. Чистота соединений подтверждена с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии. Обсуждение всех полученных спектральных и аналитических данных не представляется возможным в рамках данной заявки. Поэтому приводятся данные для наиболее типичных соединений.

Спектр  $^{31}\text{P}$  ЯМР соединения 1a, приведенный на Фиг.6, содержит три сигнала с соотношением интенсивностей 2:2:1, что подтверждает предложенную  $\text{C}_s$ -  
30 симметричную структуру соединения. На Фиг.7 изображен спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения 1a. Этот спектр полностью согласуется с молекулярной структурой соединения 1a. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения 1a, приведенный на Фиг.5, имеет довольно  
35 сложную структуру из-за частичного наложения сигналов от трех типов симметрически неэквивалентных  $\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$  групп. Однако наблюдаемые интегральные интенсивности сигналов в целом соответствует предложенной структуре. Высокая чистота полученного препарата 1a подтверждается  
40 хроматограммой, приведенной на Фиг.8.

На Фиг.9, Фиг.10 и Фиг.11 изображены спектры ЯМР соединения 1b. Спектр ЯМР на ядрах  $^{31}\text{P}$  соединения 1b содержит три сигнала, аналогично спектру ЯМР  $^{31}\text{P}$   
45 соединения 1a. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения 1b оказался сложным для интерпретации, однако, он содержит сигналы, интегральная интенсивность которых удовлетворяет предложенной структуре. Таким образом, спектры ЯМР на ядрах  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  подтверждают предложенную  $\text{C}_s$ -симметричную структуру соединения 1b.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  и  $^{13}\text{C}$  соединения 1c, изображенные на Фиг.12, Фиг.13 и  
50 Фиг.14, подтверждают предложенное молекулярное строение.

На Фиг.15, Фиг.16 и Фиг.17 приведены спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  и  $^{13}\text{C}$  соединения 1d, подтверждающие его  $\text{C}_s$ -симметричную структуру.

Спектры ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{C}$  и  $^{13}\text{P}$  соединения 1e, изображенные на Фиг.18,

Фиг.19 и Фиг.20, соответствуют предложенной структуре. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения 1e обнаружен всего один синглет, соответствующий атому водорода, присоединенному к фуллереновому каркасу.

Заявляемое изобретение иллюстрируется, но никак не ограничивается, следующими примерами:

Пример 1. Синтез соединения 1a

Хлорфуллерен  $\text{C}_{60}\text{Cl}_6$  (500 мг, 0,5 ммоль) растворяли в атмосфере аргона в 200 мл свежеперегнанного толуола. К раствору в токе аргона добавляли избыток триэтилфосфита (1,5 мл, 8,7 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 20 минут. Степень протекания реакции контролировали с помощью тонкослойной хроматографии на пластинке с силикагелем. Выделение продуктов реакции осуществляли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле с использованием в качестве элюентов смесей толуола с этанолом. Выход аналитически чистого (99+%) продукта составил 669 мг (95% от теории).

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д): 1.30 (м, 6H), 1.35 (м, 24H), 4.25 (м, 2H), 4.37 (м, 18H).

$^{31}\text{P}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д): 15.88 (м, 2P), 16.07 (уш.с, 2P), 21.03 (м, 1P).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д): 16.53, 16.57, 16.62, 16.66, 16.72, 22.55, 22.64, 25.28, 29.05, 31.57, 34.67, 54.63, 56.90, 58.04, 63.84, 64.13, 64.19, 64.27, 64.45, 64.51, 138.60, 143.26, 143.35, 143.93, 143.98, 144.39, 144.49, 144.84, 144.89, 145.43, 145.71, 146.24, 146.55, 146.65, 146.86, 146.95, 148.05, 148.13, 148.20, 148.28, 148.36, 148.63, 148.67, 148.91, 148.90, 150.69, 150.78.

Пример 2. Синтез соединения 1b.

Соединение 1b получали аналогично соединению 1a. Выход аналитически чистого (99+%) продукта составил 574 мг (68% от теории).

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д): 0.91 (м, 30H), 1.39 (м, 20H), 1.73 (м, 20H), 4.35 (м, 20H), 5.70 (с, 1H).

$^{31}\text{P}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д): 15.50 (м, 2P), 15.85 (м, 2P), 20.53 (м, 1P).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д): 13.65, 13.73, 13.75, 18.68, 18.72, 29.69, 32.62, 32.65, 32.79, 32.92, 54.72, 57.62, 57.76, 58.15, 58.93, 59.18, 60.33, 67.95, 68.08, 68.14, 68.20, 68.30, 68.37, 138.72, 143.11, 143.13, 143.30, 143.84, 143.89, 144.34, 144.38, 144.48, 144.76, 144.85, 145.44, 145.53, 146.66, 146.86, 146.96, 148.04, 148.11, 148.23, 148.29, 148.34, 148.62, 148.64, 148.82, 149.03, 149.33.

Пример 3. Синтез соединения 1c.

Соединение 1c получали аналогично соединению 1a. Выход аналитически чистого (99+%) продукта составил 542 мг (70% от теории).

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}:\text{CS}_2$  (1:1),  $\delta$ , м.д): 1.26 (м, 10H), 1.32 (м, 14H), 1.37 (м, 14H), 1.43 (м, 20H), 1.48 (д, 7H), 1.50 (д, 7H), 5.01 (м, 4H), 5.09 (м, 4H), 5.18 (м, 2H).

$^{31}\text{P}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}:\text{CS}_2$  (1:1),  $\delta$ , м.д): 13.79 (д, 2P), 14.89 (м, 2P), 17.99 (с, 1P).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}:\text{CS}_2$  (1:1),  $\delta$ , м.д): 23.37, 23.42, 23.55, 23.60, 23.65, 23.79, 23.82, 23.91, 24.04, 29.63, 57.30, 58.30, 58.43, 59.50, 59.65, 60.86, 69.68, 70.10, 72.44, 73.38, 73.60, 73.66, 73.74, 73.93, 73.99, 142.98, 143.36, 143.78, 143.93, 144.29, 144.68, 144.75, 144.83, 145.60, 145.93, 146.76, 146.95, 147.04, 148.04, 148.09, 148.29, 148.37, 148.62, 149.0, 149.09, 149.35, 149.68, 150.79.

Пример 4. Синтез соединения 1d.

Соединение 1d получали аналогично соединению 1a. Выход аналитически

чистого (99+%) продукта составил 596 мг (68% от теории).

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д): 3.81 (м, 2H), 4.58 (м, 2H).

$^{31}\text{P}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д): 16.05 (м, 2P), 16.28 (м, 2P), 21.03 (м, 1P).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д): 43.04, 43.09, 43.17, 43.22, 43.28, 43.32, 43.50, 43.54, 54.52, 56.77, 57.47, 57.91, 58.63, 58.90, 60.07, 67.54, 67.59, 67.88, 67.90, 67.95, 68.0, 68.11, 68.17, 138.70, 142.96, 143.50, 143.52, 143.99, 144.16, 144.20, 144.43, 144.51, 144.62, 145.12, 145.37, 146.65, 146.88, 146.96, 147.41, 147.79, 148.23, 148.30, 148.38, 148.47, 148.84, 148.87, 149.09, 149.95.

Пример 5. Синтез соединения 1e.

Соединение 1a (200 мг, 0,14 ммоль) растворяли в атмосфере аргона в 60 мл хлороформа, высушенного над фосфорным ангидридом. К раствору в токе аргона добавляли избыток триметилсилилбромид (1,2 мл, 7,5 ммоль). Реакционную смесь кипятили в течение 24 часов. Степень протекания реакции контролировали с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии. Полученный триметилсилиловый эфир гидролизовали смесью метанола (40 мл) с водой (20 мл). Продукт реакции экстрагировали этилацетатом, органический слой сушили над сульфатом натрия, растворитель отгоняли на ротонном испарителе. Выход продукта 1e составил 148 мг (94% от теории).

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ , м.д): 4.62 (с, 1H).

$^{31}\text{P}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ , м.д): 10.88 (м, 4P), 16.57 (с, 1P).

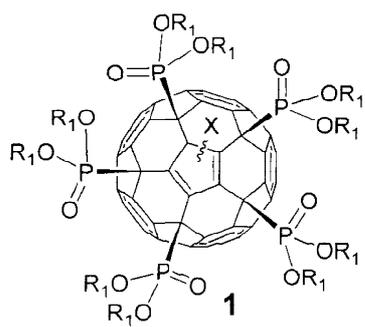
$^{13}\text{C}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ , м.д): 52.54, 52.67, 52.83, 52.97, 56.84, 57.54, 59.03, 59.90, 60.67, 61.55, 138.55, 143.32, 143.95, 144.37, 144.91, 145.04, 145.18, 145.64, 146.30, 146.32, 146.53, 146.59, 147.94, 148.09, 148.25, 148.47, 148.54, 148.80, 148.91, 149.06, 149.49, 151.10.

Пример 6. Синтез соединений 1f-1i.

Соединения 1f-1i были получены аналогично соединениям 1a-1d, методики для которых представлены выше.

### Формула изобретения

1. Фосфорсодержащие производные фуллеренов общей формулы 1, а именно



где в общей формуле 1 X означает:

- атом водорода (-H), присоединенный к углеродному каркасу, или
- линейный или разветвленный алкильный ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ;  $n=1-20$ ) радикал, присоединенный к фуллереновому каркасу;

где в общей формуле 1  $\text{R}_1$  означает:

- атом водорода (-H), линейный или разветвленный алкильный ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ;  $n=1-20$ ), алкенильный ( $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ ;  $n=1-20$ ) или алкинильный радикал ( $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}$ ;  $n=1-20$ );
- остаток алкилгалогенида  $-(\text{CH}_2)_n\text{Hal}$  ( $\text{Hal}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), простого эфира  $-(\text{CH}_2)_n\text{OR}'_1$

или  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}'_1$ , для которых  $n=0-20$ , а  $\text{R}'_1$  - это атомы водорода или линейные или разветвленные алкильные ( $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ ;  $n=1-20$ ), алкенильные ( $\text{C}_m\text{H}_{2m-1}$ ;  $n=1-20$ ) или алкинильные радикалы ( $\text{C}_m\text{H}_{2m-3}$ ;  $n=1-20$ ).

5 2. Способ получения фосфорсодержащих производных фуллеренов, охарактеризованных в п.1, по реакции Арбузова, отличающийся тем, что в реакции с соответствующими органическими фосфитами вводится хлорид фуллерена  $\text{C}_{60}\text{Cl}_6$ .

10

15

20

25

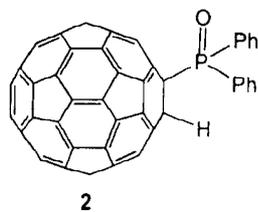
30

35

40

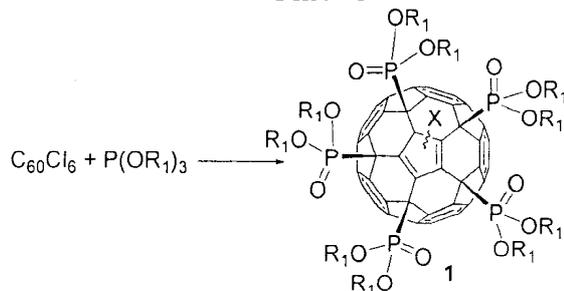
45

50



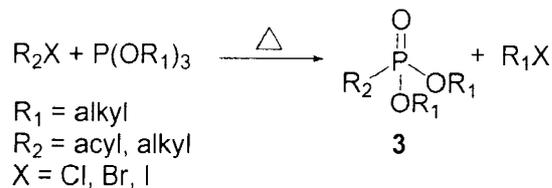
Молекулярная формула соединения **2** - близкого структурного аналога заявляемых фосфорсодержащих производных фуллерена общей формулы **1**

Фиг. 1



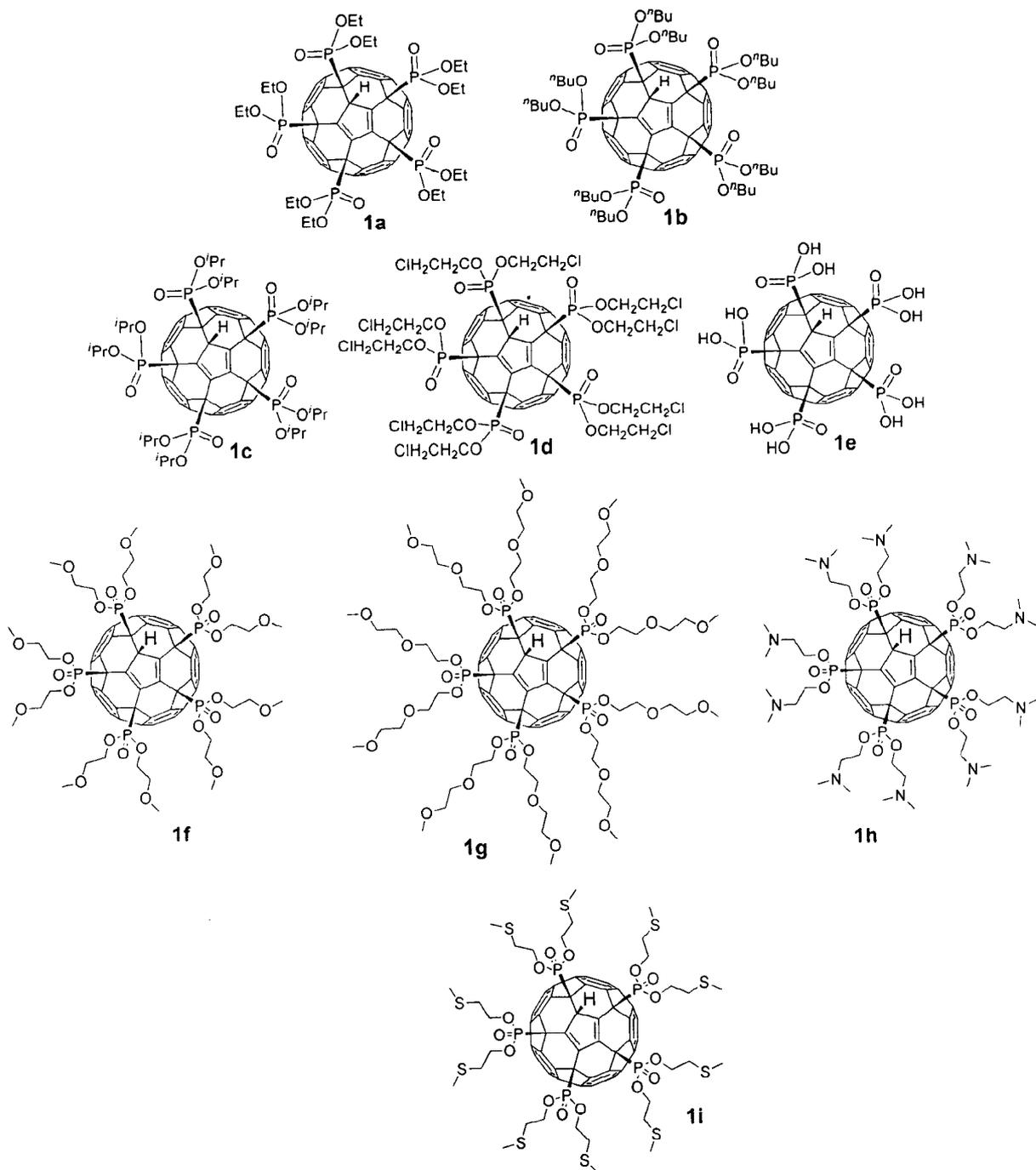
Получение фосфорсодержащих производных фуллерена общей формулы **1** из  $C_{60}Cl_6$

Фиг. 2



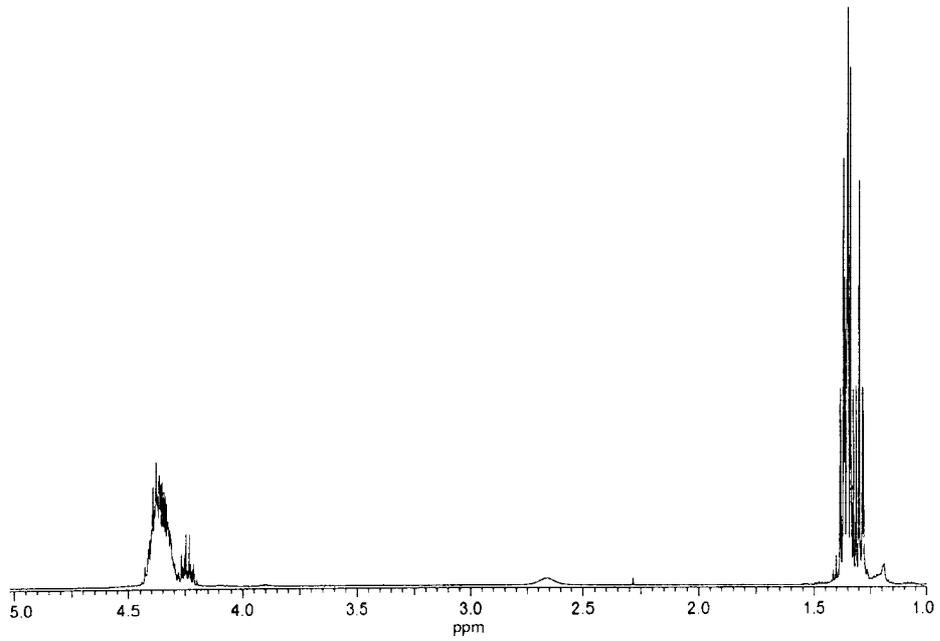
Реакция Арбузова, приводящая к образованию фосфонатов **3**

Фиг. 3



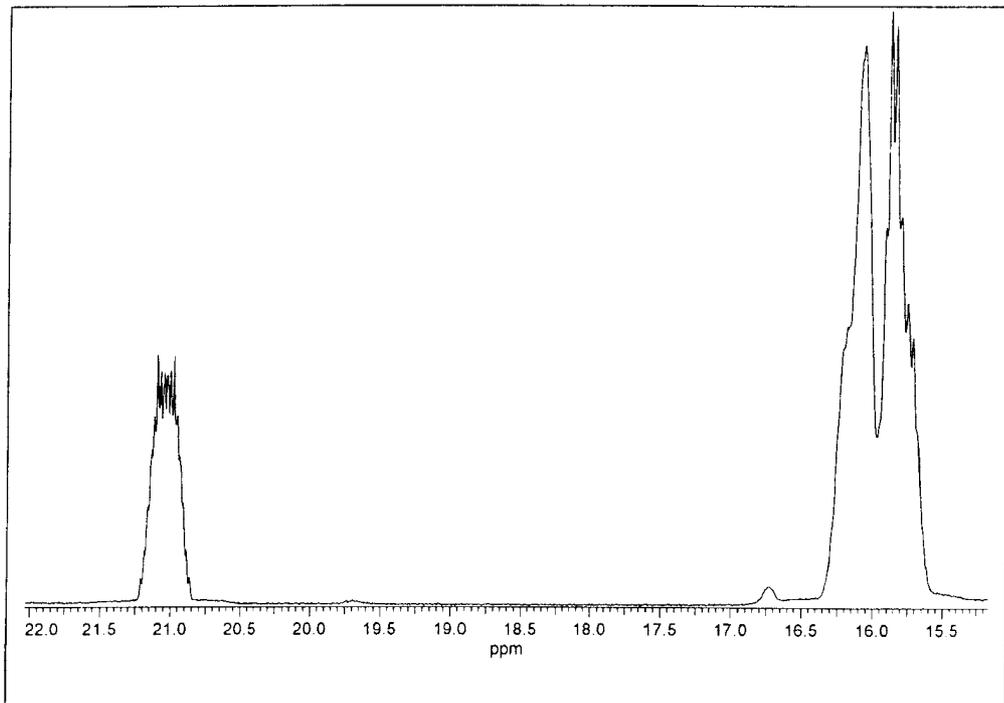
Молекулярные формулы фосфорсодержащих производных фуллерена, полученных по заявляемому способу

Фиг. 4



Спектр ЯМР <sup>1</sup>H соединения **1a**

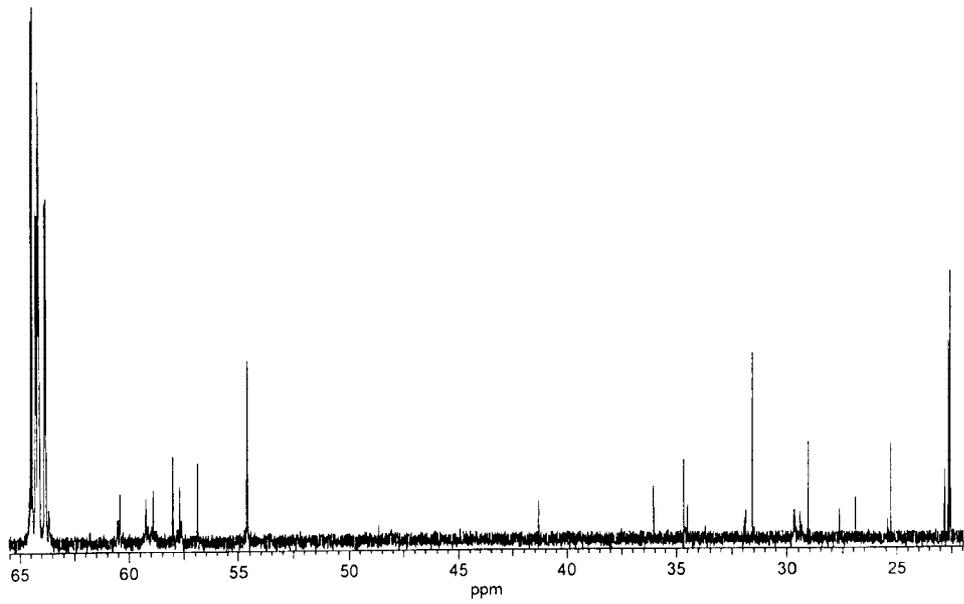
Фиг. 5



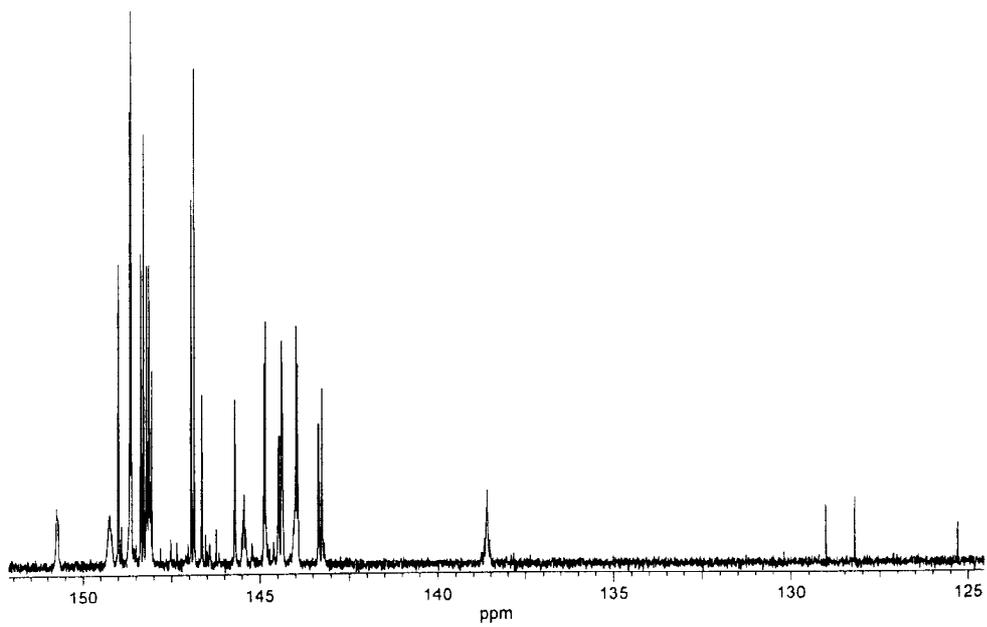
Спектр ЯМР <sup>31</sup>P соединения **1a**

Фиг. 6

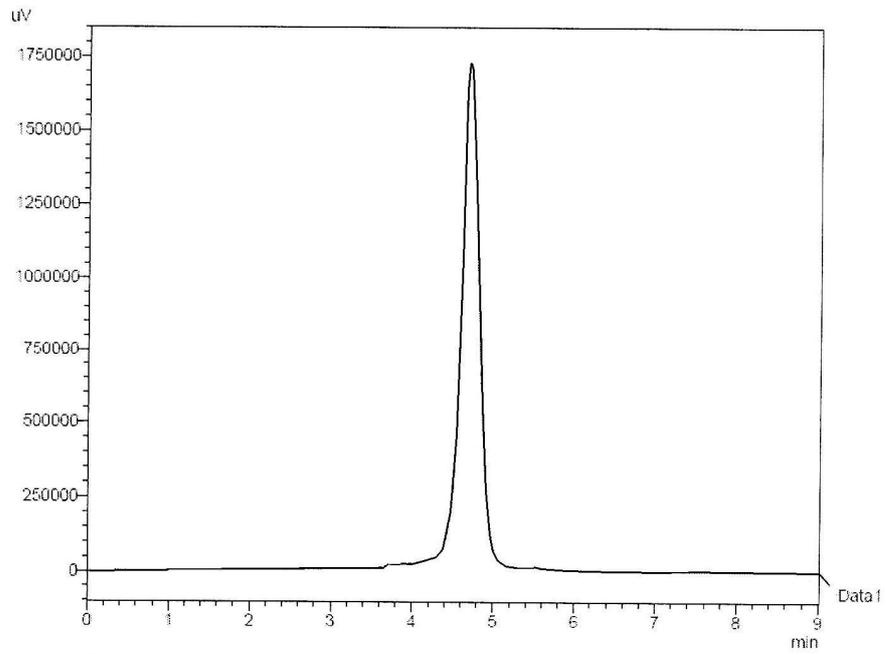
a)



б)

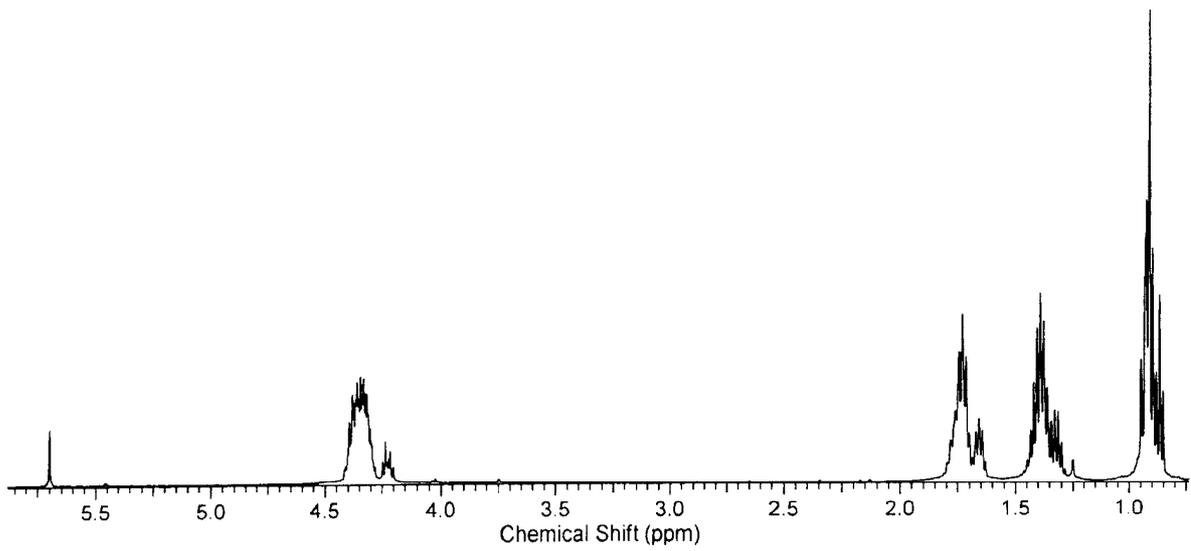


Область сильных (а) и слабых (б) полей в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР соединения **1a**  
Фиг. 7



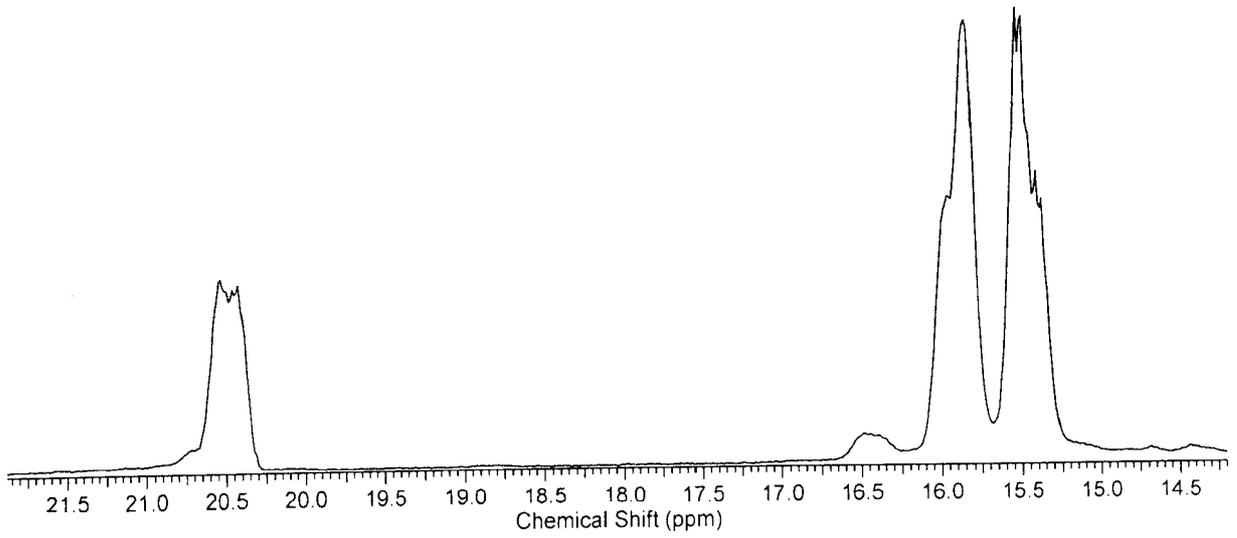
Хроматограмма соединения **1a**

Фиг. 8



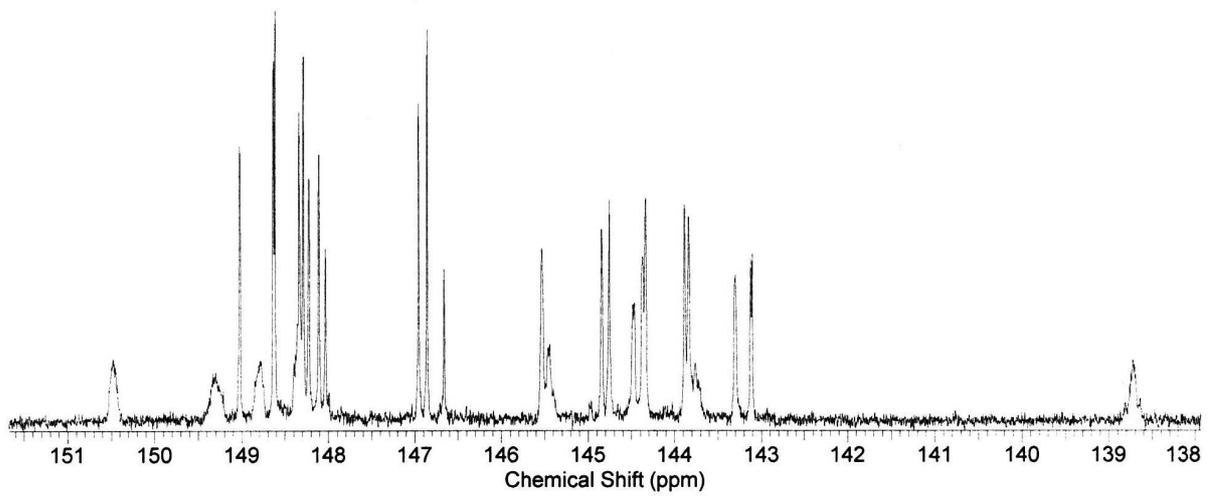
Спектр ЯМР <sup>1</sup>H соединения **1b**

Фиг. 9

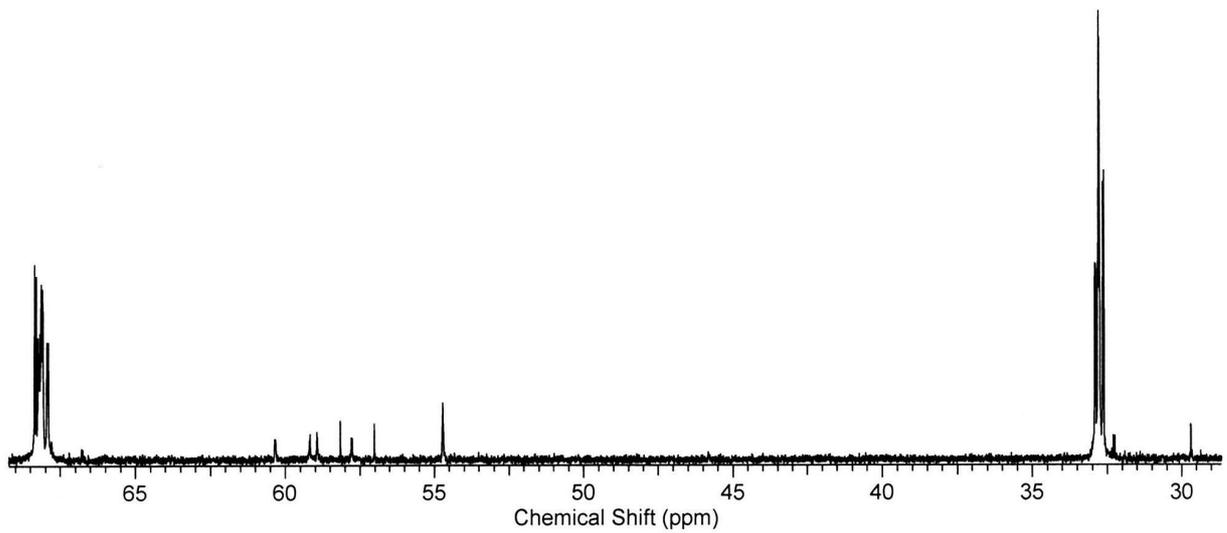


Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  соединения **1b**  
Фиг. 10

a)

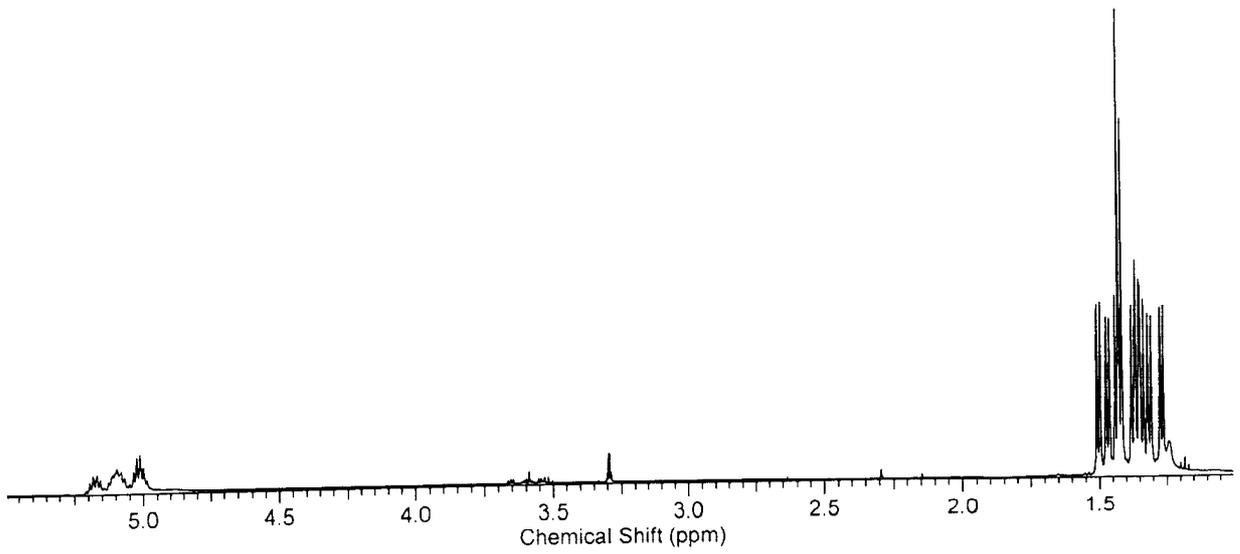


б)



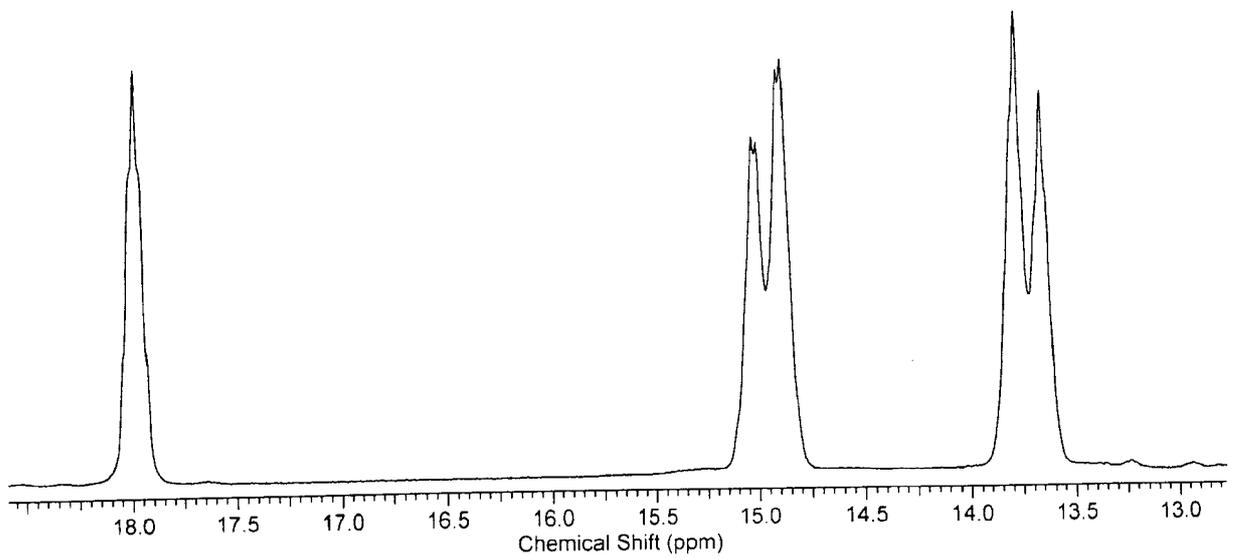
Область слабых (а) и сильных (б) полей в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР соединения **1b**

Фиг. 11



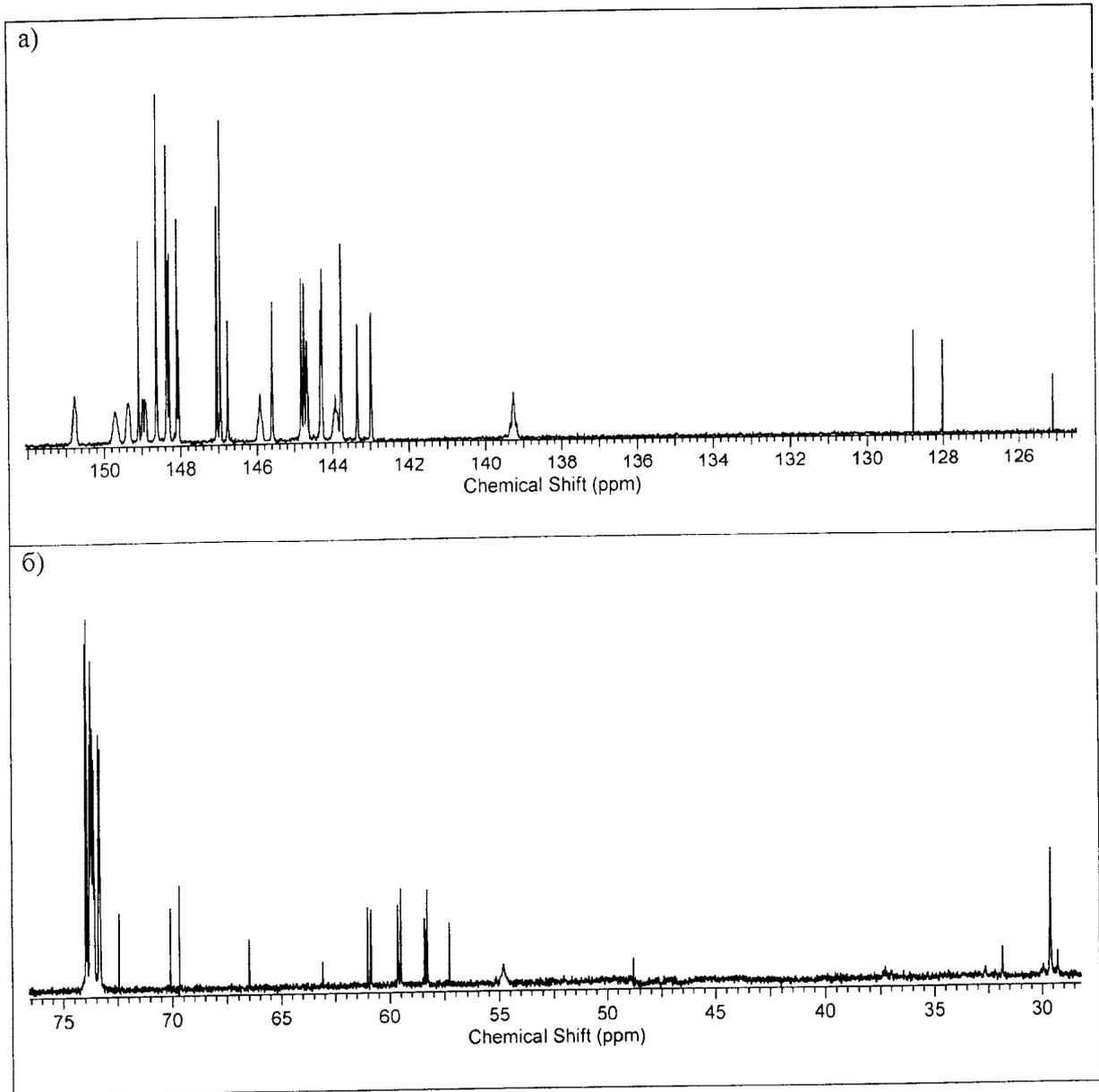
Спектр ЯМР <sup>1</sup>H соединения 1с

Фиг. 12

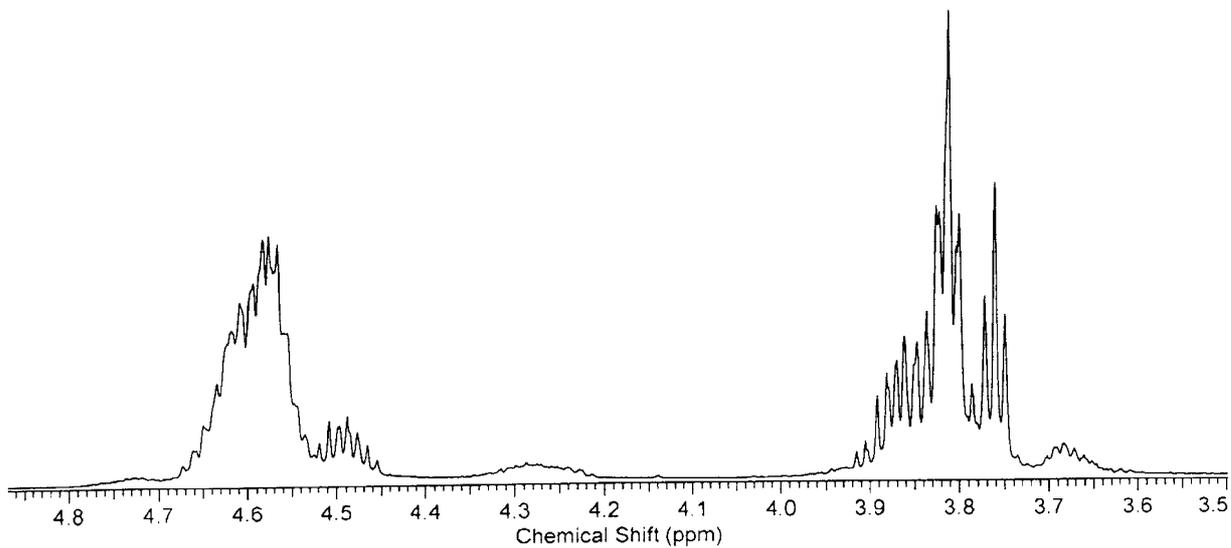


Спектр ЯМР <sup>31</sup>P соединения 1с

Фиг. 13

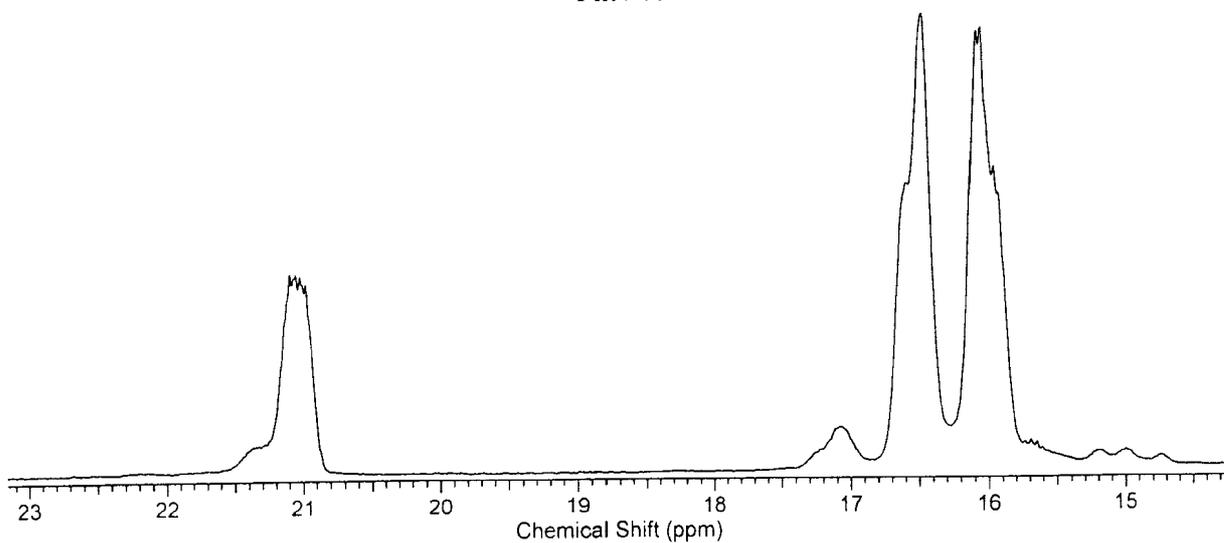


Область слабых (а) и сильных (б) полей в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР соединения **1c**  
Фиг. 14



Спектр ЯМР <sup>1</sup>H соединения **1d**

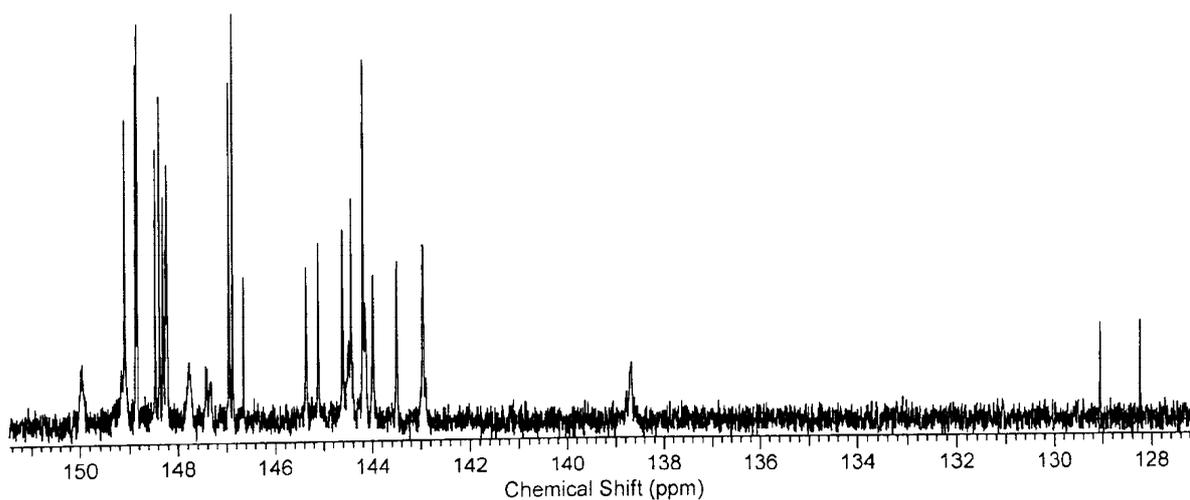
Фиг. 15



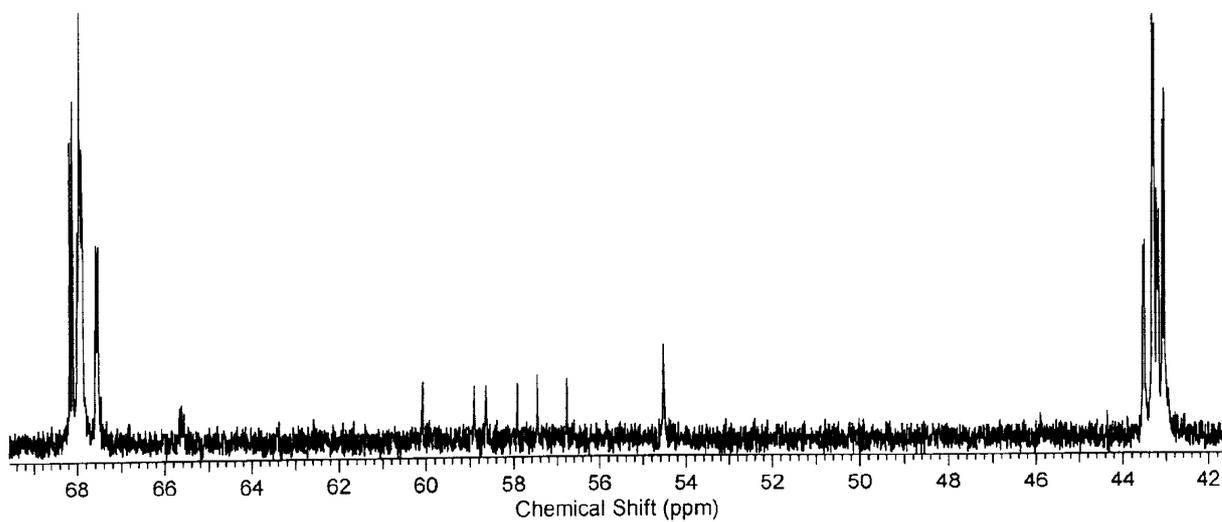
Спектр ЯМР <sup>31</sup>P соединения **1d**

Фиг. 16

а)

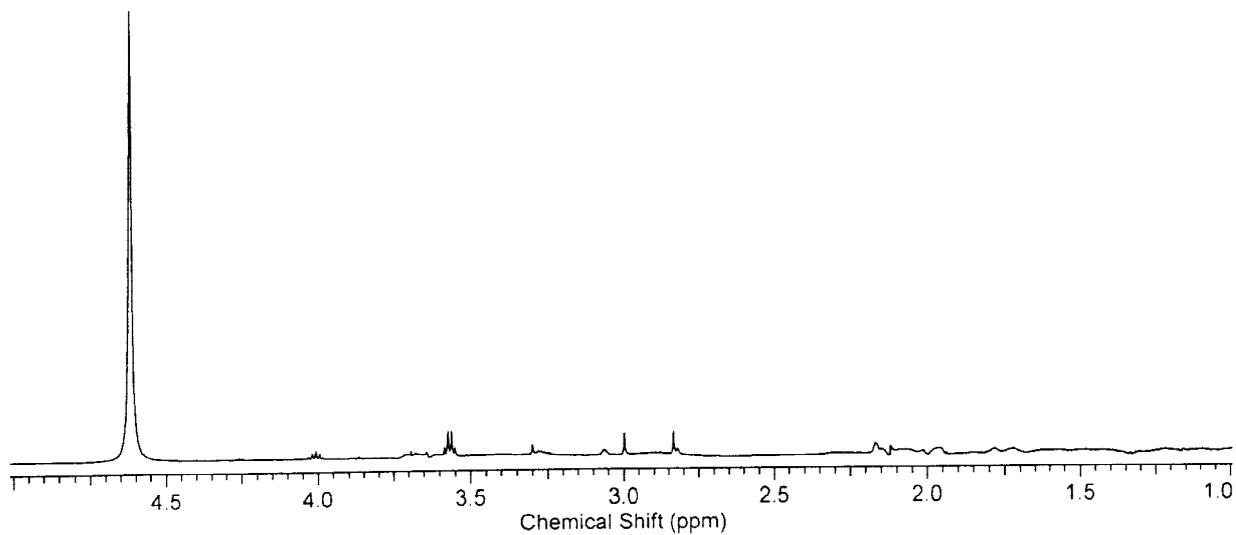


б)



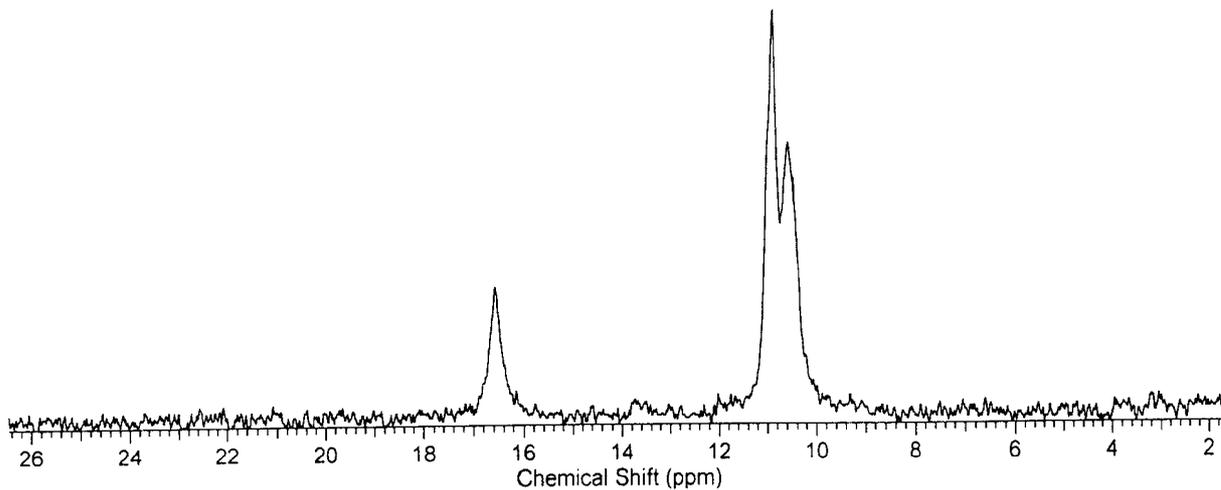
Область слабых (а) и сильных (б) полей в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР соединения **1d**

Фиг. 17



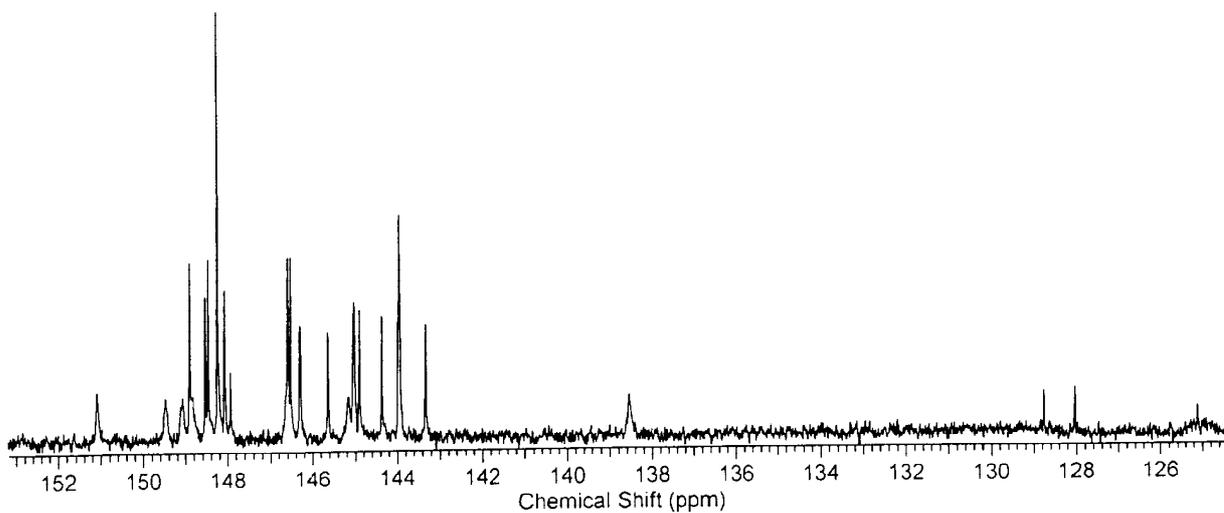
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **1e**

Фиг. 18



Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  соединения **1e**

Фиг. 19



Область слабых полей в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР соединения **1e**

Фиг. 20