УДК 547.537.9

СИНТЕЗ НОВЫХ ЛИПОФИЛЬНЫХ ЦИКЛОПЕНТЕНОФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} НА ОСНОВЕ АЛЛЕНОАТОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

© 2020 г. А. Ф. Мухаметьянова[a], И. М. Сахаутдинов[a, *], Т. Р. Нугуманов[a], Ю. Н. Биглова[b]

[a] *ФГБУН «Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН», 450054, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября 69*
**e-mail: ioh039@mail.ru*
[b] *ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», 450076, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул З. Валиди 32*

Поступила в редакцию 25 февраля 2020 г.
После доработки 20 апреля 2020 г.
Принята к публикации 21 апреля 2020 г.

Синтезированы алленоаты на основе жирных кислот. В результате фосфин-катализируемого [3+2]-циклоприсоединения алленоатов к фуллереновому каркасу получены новые липофильные моноаддукты фуллерена C_{60}.

Ключевые слова: [3+2]-циклоприсоединение, жирные кислоты, алленоаты, реакция Виттига, циклопентенофуллерены, фуллерен C_{60}, аминокислоты.

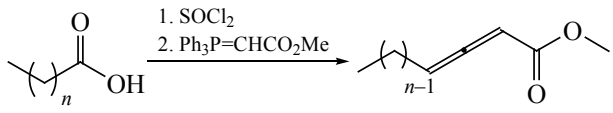
DOI: 10.31857/S0514749220070113

Общеизвестная высокая способность фуллерена C_{60} улавливать свободные радикалы может быть использована при создании антиоксидантов нейрозащитного действия [1–3]. В основе его антиокислительных свойств лежит электронодефицитность молекул и легкость присоединения радикальных частиц. Необходимо отметить, что антиоксидантное действие присуще не только самому фуллерену, но и его производным, причем как *in vitro*, так и *in vivo* [4]. Соединения фуллерена, введенные в организм животных, существенно повышают их устойчивость к окислительным стрессам и препятствуют протеканию нейродегеративных процессов. Как представляется, систематический прием таких препаратов поможет снизить риск возникновения заболеваний человека, связанных с высоким уровнем свободных радикалов в организме (например, болезнь Альцгеймера и болезнь Паркинсона).

Молекулярное строение C_{60} обуславливает возможность растворения в типовых органических растворителях, что важно для проведения химических реакций. Растворимость же в воде крайне низка и этот факт сдерживает ее использование как среды для синтеза фуллеренсодержащих соединений. Поэтому синтез производных фуллерена с улучшенной растворимостью является задачей первостепенной важности. Так как основным источником активных форм кислорода в клетке являются митохондрии, синтез липофильных митохондриально-адресованных антиоксидантов представляется ключевой проблемой. Располагая положительным опытом синтеза конъюгатов фуллерена C_{60} с улучшенной растворимостью в органических растворителях, полученных на основе алленоатов различных кислот и проявивших выраженную антиокислительную активность [5, 6], мы продолжили исследования в этой области.

Настоящая работа касается синтеза неописанных в литературе липофильных конъюгатов фуллерена C_{60} с участием аллеонатов лауриновой, миристиновой, стеариновой и бегеновой кислот в результате процессов [3+2]-циклоприсоединения.

Схема 1. Синтез алленоатов на основе жирных кислот.



1a–d **2a–d**

1, **2**, n = 10 (**a**), n = 12 (**b**), n = 16 (**c**), n = 20 (**d**).

Алленоаты **2a–d** синтезировали олефинированием кетенов фосфониевым илидом по Виттигу (схема 1).

Строение соединений **2a–d** доказано спектральными методами анализа. В спектре ЯМР ^{1}H характерные сигналы 2 протонов алленового фрагмента наблюдали в области от δ 5.53 до 5.61 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C характерные сигналы терминальных алленовых углеродов отмечали в области от δ 87.81 до 95.38 м.д. В области δ 212.36 м.д. присутствует сигнал центрального алленового углеродного атома [6–9].

Данные литературы [10–12] свидетельствуют о том, что в результате фосфин-катализируемого [3+2]-присоединения алленоатов к фуллереновому каркасу как диполярофилу, образуются новые циклопентенофуллерены. Причем, процесс начинается с нуклеофильной атаки центрального атома углерода алленоата фосфином, что приводит к цвиттер-ионному интермедиату. Далее последний, выступающий в роли 1,3-диполя, атакует по двойной связи C_{60} и возникает пятичленный фосфорный илид, который в результате элиминирования катализатора преобразуется в целевой аддукт (схема 2) [5].

В условиях реакции Морита−Бейлиса−Хилмана по методике [5] из алленоатов **2a–d** в среде толуола синтезировали новые, хорошо растворимые в типовых органических растворителях моноаддукты фуллерена C_{60} **3a–d** (схема 3). У выделенных продуктов обнаружена умеренная способность растворяться в растительных маслах с образованием 10% растворов.

Структуры индивидуально выделенных соединений были подтверждены набором физико-химических методов, включая HSQC и HMBC ЯМР 2D эксперименты. Корреляции Heteronuclear Multiple Bond Correlation в циклопентеновом фрагменте соединения **3a** представлены на рисунке.

Схема 2. Механизм фосфин-катализируемого [3+2]-циклоприсоединения алленоатов к фуллерену.

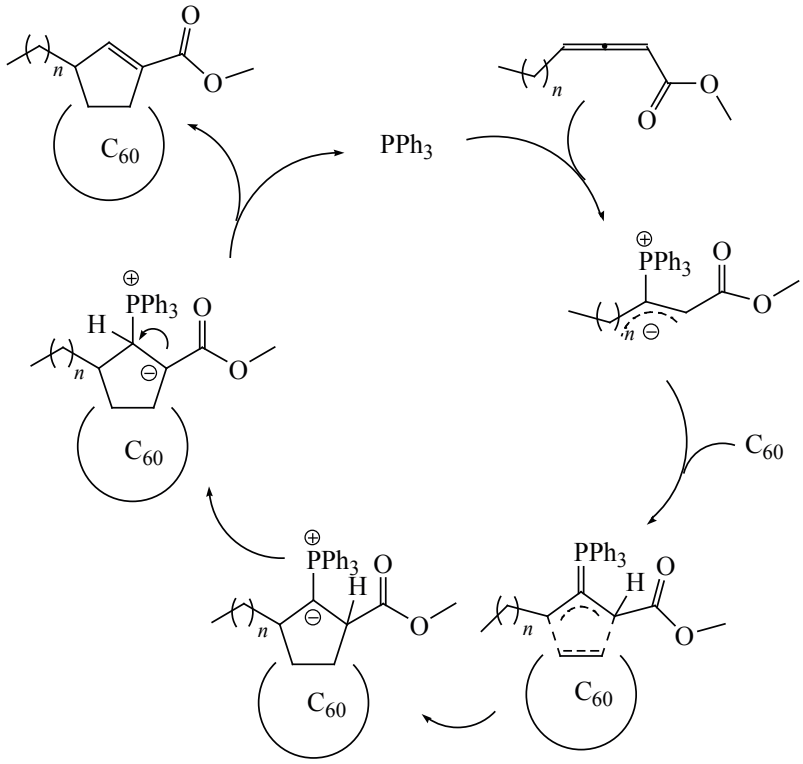
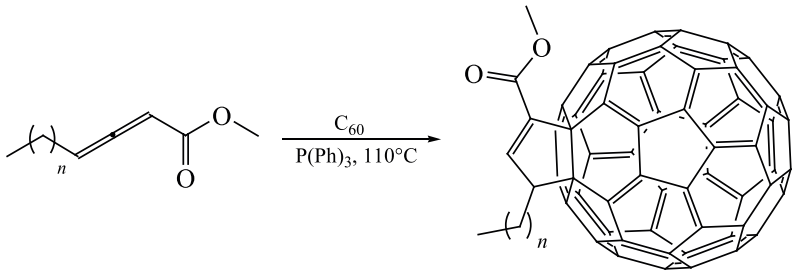


Схема 3. Синтез циклопентенофуллеренов C_{60} **3a–d**.



2a–d **3a–d**

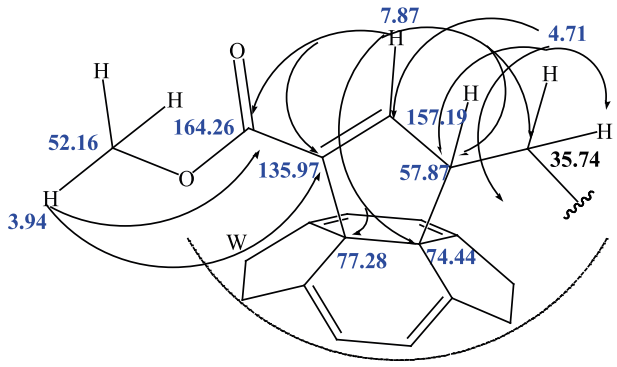
3a–d, n = 9 (**a**), n = 12 (**b**), n = 15 (**c**), n = 19 (**d**).

Как видно из рисунка, имеет место корреляция протонов циклопентенового фрагмента со всеми соседними атомами углерода. Однако взаимодействие протона при алкильном фрагменте молекулы с углеродом в фуллереновой сфере, резонирующем при 77.28 м.д., не отмечается. Наблюдаемый эффект можно объяснить тем, что двугранный угол плоскости расположен перпендикулярно по отношению к этим атомам.

В результате фосфин-катализируемого [3+2]-циклоприсоединения алленоатов жирных кислот к ядру C_{60} синтезированы неописанные в литературе конъюгаты фуллерена. Полученные циклопентафуллерены отличаются улучшенной растворимостью в типовых органических растворителях, и в растительных маслах, в которых их концентрация достигает 10%. Циклопентафуллерены можно использовать для разработки липофильных антиоксидантов нового поколения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали на приборе IR-Prestige-21 (Fourier Transform Spectrophotometer – Shimadzu, Япония) в вазелиновом масле. Спектры ЯМР получали на спектрометре Bruker-AM 500 (Германия) с рабочей частотой 500.13 (^{1}H), 125.76 (^{13}C) МГц, внутренний стандарт – тетраметилсилан. С целью корректного отнесения сигналов в спектрах ЯМР для продуктов реакций применяли методы гомо- и гетероядерной двумерной корреляции COSY, NOESY, HSQC и HMBC. Ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинках Sorbfil ПТСХ-АФ-А, вещества обнаруживали с помощью УФ-облучения, паров йода, опрыскивания пластинок раствором нингидринового проявителя с последующим нагреванием при 100–120°C. Масс-спектры MALDI регистрировали на масс-спектрометре ULTRAFLEX III (Bruker Daltonik GmbH, Бремен, Германия) в линейном режиме с использованием *n*-нитроанилина в качестве матрицы. Температуру плавления определяли на нагревательном столике Buetius с наблюдательным устройством PHMK 05 фирмы VEBAnalytik (Россия). Продукты реакции выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле «Chemapol» (Германия) с размером частиц 40/100 и 100/160 мкм. Хлористый метилен, этилацетат перегоняли над P_2O_5. Толуол, петролейный эфир, бензол, кипятили и перегоняли над натрием. Хлористый тионил, триэтиламин (Aldrich) использовали без дополнительной очистки.



Данные корреляции HMBC для циклопентенового фрагмента в молекуле **3a**.

Общая методика получения алленоатов межмолекулярной реакцией Виттига. К суспензии 6.25 ммоль кислоты в 15 мл сухого бензола добавляли 31.25 ммоль (2.34 мл) хлористого тионила. Смесь кипятили с обратным холодильником с хлоридкальциевой трубкой в течение 3 ч. Растворитель и избыток хлористого тионила отделяли на роторном испарителе. Хлорангидрид

далее использовали без дополнительной очистки. К раствору 6.25 ммоль (2 г) метил(трифенилфосфоранилиден)ацетата в CH_2Cl_2 прикапывали эквимольное количество Et_3N, раствор охлаждали до –10°C. К этому раствору медленно по каплям добавляли охлажденный раствор хлорангидрида кислоты. Реакционную массу перемешивали в течение 0.5 ч, а далее 4–6 ч выдерживали при 0°C. Растворитель отгоняли, продукты реакции выделяли в индивидуальном виде с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент петролейный эфир–этилацетат, 4:1).

Метилтетрадека-2,3-диеноат (2a). Прозрачное масло. Выход 0.79 г (53%). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1955 (C=C=C), 1724 (CO). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.86 т (3H, C^1H_3), 1.25–1.34 м (14H, $C^{2-8}H_2$), 1.45–1.46 м (2H, C^9H_2), 2.12–2.15 м (2H, $C^{10}H_2$), 3.72 с (3H, CH_3), 5.56–5.62 м (2H, 2HC=). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 14.03 (CH_3), 22.62 (C^2H_2), 27.42 (C^8H_2), 28.63 (C^9H_2), 28.90 ($C^{10}H_2$), 29.18 (C^4H_2), 29.28 (C^5H_2), 29.38 (C^7H_2), 29.53 (C^6H_2), 31.84 (C^3H_2), 51.84 (OCH_3), 87.81 (=CH), 95.38 (=CH), 166.65 (C=O), 212.33 (=C=). Найдено, %: C 75.60; H 11.00. $C_{15}H_{26}O_2$. Вычислено, %: C 75.58; H 10.99; O 13.42. *M* 238.3657.

Метилгептадека-2,3-диеноат (2b). Прозрачное масло. Выход 1.40 г (80%). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1962 (C=C=C), 1722 (CO). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.86 т (3H, C^1H_3), 1.14–1.39 м (20H, $C^{2-8,11-13}H_2$), 1.46–1.48 м (2H, C^9H_2), 2.12–2.14 м (2H, $C^{10}H_2$), 3.94 с (3H, CH_3), 5.53–5.58 м (2H, 2HC=). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 14.06 (CH_3), 22.67 (C^2H_2), 28.67 ($C^{13}H_2$), 28.94 (C^7H_2), 29.35 (C^4H_2), 29.58 (C^5H_2), 29.63 ($C^{6,8,9}H_2$), 29.65 ($C^{10}H_2$), 29.68 ($C^{11,12}H_2$), 31.91 (C^3H_2), 51.88 (OCH_3), 87.83 (=CH), 95.10 (=CH), 166.61 (C=O), 212.36 (=C=). Найдено, %: C 77.10; H 11.52. $C_{18}H_{32}O_2$. Вычислено, %: C 77.09; H 11.50; O 11.41. *M* 280.4455.

Метиликоза-2,3-диеноат (2c). Прозрачное масло. Выход 1.67 г (83 %). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1953 (C=C=C), 1723 (CO). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.85 м (3H, CH_3), 1.23 с (10H, $5CH_2$), 1.31–1.34 м (2H, $C^{13}H_2$), 1.39–1.40 м (2H, C^2H_2), 1.41–1.44 м (14H, $8CH_2$), 2.11 м (2H, $C^{15}H_2$), 3.70 с (3H, CH_3), 5.55–5.59 м (2H, 2HC=). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 14.06 (CH_3), 22.67 (C^2H_2), 28.67 ($C^{13}H_2$), 28.94 ($C^{15}H_2$), 29.34 ($C^{14}H_2$), 29.35 (C^4H_2), 29.58 (C^5H_2), 29.63 ($C^{6,8,9}H_2$), 29.65 ($C^{10}H_2$), 29.68 ($C^{11,12}H_2$), 31.91 (C^3H_2), 51.81 (OCH_3), 87.83 (=CH), 95.37 (=CH), 166.60 (C=O), 212.35 (=C=). Найдено, %: C 78.18; H 11.87. $C_{21}H_{38}O_2$. Вычислено, %: C 78.20; H 11.88; O 9.92. *M* 322.525.

Метилтетракоза-2,3-диеноат (2d). Белое кристаллическое вещество. Выход 2.06 г (87%). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1962 (C=C=C), 1722 (CO). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.87–0.90 м (3H, CH_3), 1.25 с (18H, $9C^{8-16}H_2$), 1.34–1.38 м (2H, C^2H_2), 1.43–1.46 м (16H, $8CH_2$), 2.12 м (2H, $C^{20}H_2$), 3.72 с (3H, CH_3), 5.57–5.61 м (2H, 2HC=). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 14.05 (CH_3), 22.64 (C^2H_2), 27.43 ($C^{16-20}H_2$), 28.65 ($C^{13}H_2$), 28.91 ($C^{15}H_2$), 29.31 ($C^{14}H_2$), 29.55 (C^4H_2), 29.59 (C^5H_2), 29.65 ($C^{6-12}H_2$), 31.88 (C^3H_2), 51.83 (OCH_3), 87.82 (=CH), 95.38 (=CH), 166.64 (C=O), 212.33 (=C=). Найдено, %: C 79.32; H 12.27. $C_{25}H_{46}O_2$. Вычислено, %: C 79.30; H 12.25; O 8.45. *M* 378.6315.

Методика получения циклопентенофуллеренов C_{60} 3a–d. Фуллерен C_{60} (0.1 г, 0.14 ммоль) растворяли в 35 мл толуола. Через 12 ч добавляли раствор, состоящий из 0.14 ммоль алленоата, 5 мл толуола и эквимольного количества PPh_3. Полученную смесь кипятили в течение 12 ч. Соединения **3a–d** выделяли с помощью колоночной хроматографии (элюент – толуол, петролейный эфир–этилацетат, 4:1).

1'-Метилкарбонил-3'-метилтетрадека-1-циклопентено[4',5':1,2][60]фуллерен (3a). Выход 40 мг (30%). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.86 т (3H, C^1H_3), 1.14–1.39 м (14H, $C^{2-8}H_2$), 1.46 м (2H, C^9H_2), 2.12 м (2H, $C^{10}H_2$), 3.94 с (3H, CH_3), 4.71–4.74 м (1H, CH), 7.87–7.90 м (1H, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 14.16 (CH_3), 22.71 (C^2H_2), 28.57 (C^9H_2), 29.37 (C^8H_2), 29.58 (C^5H_2), 29.64 (C^7H_2), 29.70 (C^6H_2), 29.88 (C^4H_2), 31.92 (C^3H_2), 35.74 ($C^{11}H_2$), 52.16 (OCH_3), 57.87 (CH), 74.44, 77.28, 132.96, 133.65, 133.98, 135.34, 135.70, 135.97, 140.21, 141.57, 141.93, 142.19, 142.41(=CH), 142.60, 142.72, 143.11, 144.46, 144.87, 144.98, 145.17, 145.96, 146.19, 146.27, 147.25, 147.34, 148.15, 148.31, 157.19, 164.26 (C=O). Найдено, %: C 93.90; H 3.32. $C_{75}H_{26}O_2$. Вычислено, %: C 93.93; H 2.73; O 3.34. *M* 959.0077.

1'-Метилкарбонил-3'-метилгептадека-1-циклопентено[4',5':1,2][60]фуллерен (3b). Выход 57 мг (41%). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.86 т (3H, C^1H_3), 1.14–1.39 м (14H, $C^{2–8}H_2$), 1.46–1.49 м (2H, C^9H_2), 2.12–2.14 м (2H, $C^{10}H_2$), 3.94 с (3H, CH_3), 4.71 м (1H, CH), 7.87 м (1H, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 14.17 (CH_3), 22.72 (C^2H_2), 28.63 ($C^{13}H_2$), 28.94 ($C^{15}H_2$), 29.34 ($C^{14}H_2$), 29.41 (C^4H_2), 29.58 (C^5H_2), 29.71 ($C^{6,8,9}H_2$), 29.77 ($C^{10}H_2$), 29.95 ($C^{11,12}H_2$), 31.96 (C^3H_2), 52.20 (CH), 57.88 (OCH_3), 74.42, 128.59, 129.65, 131.77, 131.93, 132.00, 132.01, 132.06, 132.14, 132.76, 134.00, 135.27, 135.74, 135.97, 139.19, 139.33, 139.69, 140.22, 141.54, 141.62, 141.87, 141.93, 142.14, 142.19, 142.40 (=CH), 142.71, 143.08, 144.39, 144.47, 144.86, 144.97, 145.10, 145.18, 145.30, 145.34, 145.42, 145.35, 145.96, 146.07, 146.15, 146.26, 146.38, 148.18, 148.35, 157.37, 166.21 (C=O). Найдено, %: C 93.56; H 3.23. $C_{78}H_{32}O_2$. Вычислено, %: C 93.58; H 3.22; O 3.20. *M* 1001.0875.

1'-Метилкарбонил-3'-метиликоза-1-циклопентено[4',5':1,2][60]фуллерен (3c). Выход 75 мг (52%). ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.87 т (3H, C^1H_3), 1.25 с (8H, $4CH_2$), 1.39–1.41 м (2H, C^2H_2), 1.41 м (2H, $C^{13}H_2$), 1.42–1.44 м (14H, $8CH_2$), 1.92–1.96 м (2H, $C^{15}H_2$), 3.93 с (3H, CH_3), 4.71–4.75 м (1H, CH), 7.86–7.90 м (1H, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 14.20 (CH_3), 22.74 (C^2H_2), 28.63 ($C^{13}H_2$), 28.94 ($C^{15}H_2$), 29.34 ($C^{14}H_2$), 29.41 (C^4H_2), 29.58 (C^5H_2), 29.71 ($C^{6,8,9}H_2$), 29.77 ($C^{10}H_2$), 29.95 ($C^{11,12}H_2$), 31.96 (C^3H_2), 52.20 (CH), 57.88 (OCH_3), 74.42, 128.59, 129.65, 131.77, 131.93, 132.00, 132.01, 132.06, 132.14, 132.76, 134.00, 135.27, 135.74, 135.97, 139.19, 139.33, 139.69, 140.21, 141.55, 141.61, 141.89, 141.92, 141.98, 142.14, 142.18, 142.23, 142.40 (=CH), 142.63, 142.69, 143.05, 143.10, 144.40, 144.44, 144.88, 144.97, 145.07, 145.16, 145.29, 145.33, 145.44, 145.56, 145.94, 146.07, 146.17, 146.25, 146.35, 147.22, 147.32, 148.15, 148.28, 148.36, 157.17, 164.21 (C=O). Найдено, %: C 93.28; H 3.65. $C_{81}H_{38}O_2$. Вычислено, %: C 93.26; H 3.67; O 3.07. *M* 1043.1672.

1'-Метилкарбонил-3'-метилтетракоза-1-циклопентено[4',5':1,2][60]фуллерен (3d). Выход 55 мг (36%). ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.91 т (3H, C^1H_3), 1.28 с (18H, $9C^{8–16}H_2$), 1.39–1.41 м (2H, C^2H_2), 1.43–1.55 м (16H, $8CH_2$), 2.37–2.40 м (2H, $C^{20}H_2$), 3.95 с (3H, CH_3), 4.71–4.74 м (1H, CH), 7.72–7.74 м (1H, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 14.14 (CH_3), 22.70 (C^2H_2), 28.59 ($C^{19}H_2$), 29.37 ($C^{4,17,18}H_2$), 29.67 ($C^{5,16}H_2$), 29.73 ($C^{6,8–15}H_2$), 29.90 (C^7H_2), 31.93 (C^3H_2), 35.73 ($C^{20}H_2$), 52.12 (OCH_3), 57.87 (CH), 128.20, 128.45, 128.50, 128.55, 128.72, 131.97, 132.06, 132.14, 133.64, 133.79, 133.99, 135.34, 135.72, 135.97, 137.01, 137.09, 139.19, 139.32, 139.68, 140.21, 141.55, 141.61, 141.88, 141.91, 141.97,142.13, 142.18, 142.23, 142.40 (=CH), 142.63,142.69, 143.05, 143.10, 144.39, 144.45, 144.49, 144.86, 144.97, 145.07, 145.16, 145.29, 145.34, 145.44, 145.55, 145.91, 145.94, 146.07, 146.17, 146.25, 146.32, 146.34, 147.22, 147.32, 148.15, 148.15, 150.81, 151.08, 153.03, 157.17, 164.17 (C=O). Найдено, %: C 92.89; H 4.21. $C_{85}H_{46}O_2$. Вычислено, %: C 92.87; H 4.22; O 2.91. *M* 1099.2735.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думпис М.А., Николаев Д.Н., Литасова Е.В., Ильин В.В., Брусина М.А., Пиотровский Л.Б. *Обзоры по клин. фармакол. и лек. тер*. **2018**, *16*, 4–20. doi 10.17816/RCF1614-20
2. Wharton T., Wilson L.J. *Bioorg. Med. Chem*. **2002**, *10*, 3545–3554. doi 10.1016/s0968-0896(02)00252-3
3. Трошина О.А. Дис. … канд. хим. наук. Черноголовка. **2007**.
4. Injac R., Prijatelj M., Strukelj B. *Oxidative Stress and Nanotechnology. Methods in Molecular Biology (Methods and Protocols)*, Eds. D. Armstrong, D.J. Bharali. New York: Springer Science + Business Media. **2013**, *1028*, 75–100. doi 10.1007/978-1-62703-475-3
5. Sakhautdinov I.M., Malikova R.N., Biglova Yu.N., Khusnutdinov R.A., Gumerov A.M., Khamitov E.M., Ivanov S.P., Yunusov M.S. *J. Iran. Chem. Soc*. **2018**, *15*, 1975–1985. doi 10.1007/s13738-018-1395-y
6. Мухаметьянова А.Ф., Сахаутдинов И.М., Нугуманов Т.Р., Юнусов М.С. *ЖОрХ*. **2019**, *55*, 742–746. doi 10.1134/S0514749219050112 [Sakhautdinov I.M., Mukhametyanova A.F. *Russ. J. Org. Chem*. **2019**, *55*, 1280–1286.] doi 10.1134/S1070428019090033

7. Elshater A.A., Haridy MAM, Salman MMA, Fayyad A.S., Hammad S. *Biomed. Pharmacother*. **2018**, *97*, 53–59. doi 10.1016/j.biopha.2017.10.134
8. Krause N., Hashmi A.S., Weinheim K. *Modern Allene Chemistry*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. **2004**, 401–406.
9. Ikuma N., Inaba S., Kokubo K., Oshima T. *Chem. Commun*. **2014**, *50*, 581–583. doi 10.1039/C3CC45783D
10. Girón R. M., Reboredo S., Marco-Martínez J., Filippone S., Martín N. *Faraday Discuss*. **2014**, *173*, 311–322. doi 10.1039/c4fd00065j
11. Shu L.H., Sun W.Q., Zhang D.W., Wu Sh.H., Wu H.M., Xu J.F., Lao X.F. *Chem. Commun*. **1997**, *1*, 79–80.
12. Marco-Martnez J., Marcos V., Reboredo S., Filippone S., Mart N. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2013**, *52*, 5115–5119. doi 10.1002/anie.201301292

Synthesis of New Lipophilic Cyclopentenofullerenes C_{60} Based on Fatty Acid Allenoates

A. F. Mukhametyanova[a], I. M. Sakhautdinov[a, *], T. R. Nugumanov[a], and Y. N. Biglova[b]

[a] *Ufa Institute of Chemistry, Russian Academy of Sciences, 450054, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, pr. Oktyabrya 69*
**e-mail: ioh039@mail.ru*
[b] *Department of Chemistry, Bashkir State University, 450054, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, ul. Z. Validi 32*

Received February 25, 2020; revised April 20, 2020; accepted April 21, 2020

Synthesized fatty acid allenoates. As a result of phosphine-catalyzed [3+2]-addition of allenoates to the fullerene frame, new lipophilic monoadducts of fullerene C_{60} were obtained.

Keywords: [3+2]-cycloaddition, fatty acids, allens, Wittig reaction, cyclopentenofullerenes, fullerene C_{60}, amino acids