КИМИХ

УДК 661.783

DOI: 10.31040/2222-8349-2025-0-2-5-13

А.Г. ИБРАГИМОВ – ОСНОВОПОЛОЖНИК СИНТЕТИЧЕСКОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ФУЛЛЕРЕНОВ В УФЕ

© В.Р. Ахметова, Д.Ш. Сабиров

На примере первых систематических работ по синтетической органической химии под руководством профессора А.Г. Ибрагимова продемонстрированы возможности использования металлокомплексного катализа для получения новых соединений фуллеренов посредством реакций с алюминийорганическими реагентами, N-, S- и О-нуклеофилами.

Ключевые слова: фуллерен, металлоорганические соединения, алюмациклан, сульфиды, амины, циклопропанирование.

Введение. Фуллерены, открытые в конце 20 столетия, являются одной из аллотропных форм и представляют собой полые полиэдрические молекулы, построенные из пяти- и шестичленных циклов [1]. Наиболее известные представители этого класса соединений – фуллерены С₆₀ и С₇₀. Эти молекулы активно изучаются в контексте использования их уникальных структурных, оптических и др. свойств для создания новых материалов и биологических активных соединений. Неослабевающий фундаментальный интерес к С₆₀ и С₇₀ обусловлен их обнаружением в веществе межзвёздной среды [2, 3]. По мере развития методов синтеза и выделения соединений фуллеренов в фокус химических исследований попадают их разнообразные производные - моно-, бис- и полиаддукты, димеры и тримеры, эндоэдральные комплексы. Химическая функционализация позволяет регулировать важные физико-химические параметры, например, полярность, склонность к агрегации, фотостабильность, делая производные фуллеренов более эффективными для практического применения по сравнению с исходными фуллеренами. Полученные в настоящее время фуллереновые аддукты перспективны в качестве акцепторов электронов для органических солнечных батарей, ингибиторов (био)химических радикальных процессов, молекулярных переключателей, радиофармацевтических препаратов и элементов квантовых компьютеров [4].

Уфимские химики познакомились с фуллереном С₆₀ благодаря Вячеславу Ивановичу Соколову, который долгое время возглавлял лабораторию стереохимии металлоорганических соединений Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. В начале 90-х гг. профессор В.И. Соколов был частым гостем в Институте нефтехимии и катализа, где выступал с лекциями о достижениях и перспективных направлениях химии фуллеренов – он же привез в Уфу первые образцы фуллеренов С₆₀ и С₇₀ для химических исследований. Они были использованы для пробных опытов по озонированию фуллерена С₆₀ в лаборатории физико-химических проблем и синтезу алюминийорганических производных С₆₀ в лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа. Работы по второму направлению были начаты под руководством Асхата Габдрахмановича Ибрагимова, который обнаружил, что в реакциях фуллерена С60 с алюминийорганическими реагентами Et₃Al и Et₂AlCl наиболее эффективны в качестве катализаторов комплексы титана и циркония [5, 6].

В настоящем мини-обзоре приведены результаты исследований профессора А.Г. Ибрагимова, посвященных реакциям цикло-, карбоалюминирования и циклопропанирования фуллерена, а также циклоприсоединению аминов и сульфидов к фуллеренам в присутствии металлокомплексных катализаторов.

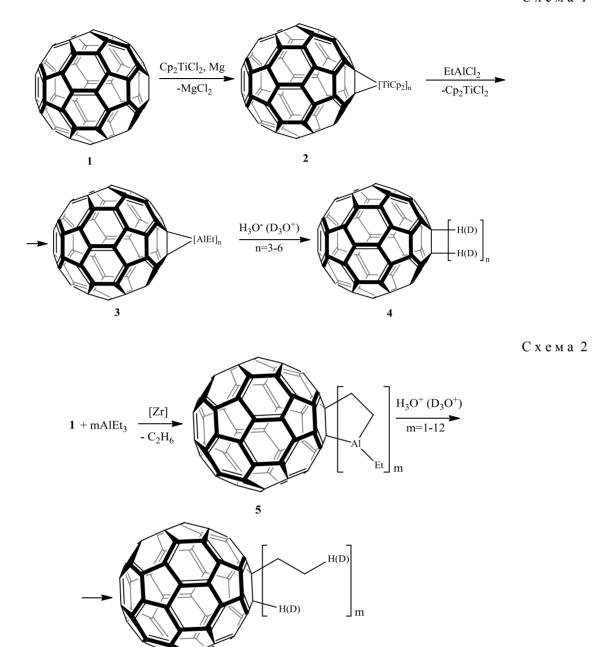
АХМЕТОВА Внира Рахимовна – д.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,

e-mail: vnirara@mail.ru

САБИРОВ Денис Шамилевич – д.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,

e-mail: sabirovdsh@mail.ru

Схема 1



Циклоалюминирование фуллерена. Одной из первых изученных реакций стало взаимодействие фуллерена 1 с EtAlCl₂ в присутствии Cp₂TiCl₂ в качестве катализатора [7], приводящее к замещенным алюминациклопропанам 3 (схема 1).

Установлено, что эта реакция в случае 60—300-кратного избытка $EtAlCl_2$ относительно фуллерена приводит к образованию алюминий-органических производных фуллерена. Конверсия исходного C_{60} составляет до 95% (по дан-

ным ВЭЖХ продуктов дейтеролиза). Исследования реакционной смеси методом спектроскопии ЯМР 1 Н показали, что среди продуктов гидролиза **3** наряду с полигидрофуллеренами C_{60} Н $_{m}$ (m=6–12) **4** присутствуют циклопропафуллерены C_{60} (CH $_{2}$) $_{k}$.

В случае проведения рассматриваемой реакции в растворе толуола с 30-кратным избытком $AlEt_3$ относительно C_{60} формируется алюминациклопентановый фрагмент (схема 2) [8]. Согласно ВЭЖХ продуктов дейтеролиза, в реак-

6

ции образуется смесь алюминийорганических соединений с общим выходом $\sim\!80\%$. Дейтеролиз реакционного раствора приводит к смеси частично дейтерированных этилфуллеренов ${\bf 6}$, что свидетельствует о наличии в функционализированных фуллеренах ${\bf 5}$ до двух алюминациклопентановых циклов. Их число увеличивается до 12 при соотношении реагентов [Al]: $C_{60}=300$:1, увеличении концентрации Cp_2ZrCl_2 и времени реакции.

Карбо- и гидроалюминирование фуллерена. Распределение электронной плотности в молекуле С₆₀ указывает на то, что фуллерен должен проявлять типичные для олефинов химические свойства. Этот факт указывал на возможность химической реакции диалюминирования С₆₀ другим алюминийорганическим соединением – диэтилалюминийхлоридом (Et₂AlCl). Действительно, реакция фуллерена 1 с его избытком (мольное соотношение C_{60} :[Al] = 1:(60– 120), Cp₂TiCl₂ – катализатор) в присутствии Mg как акцептора хлорид-ионов приводит к образованию смеси бис(диэтилалюмино)фуллеренов 7 с выходами до 85% [9]. Гидролиз и дейтеролиз реакционной смеси выявили полигидрофуллерены $C_{60}H_{2n}$ **8** и $C_{60}D_{2n}$ **9** (n=1–6) (схема 3), а также монодейтерированные олефины (10-15%). Последнее свидетельствует о том, что в изученных условиях процесс сопровождался побочной реакцией гидроалюминирования.

Циклоприсоединение аминов к фуллерену. Наиболее широко используемый метод

синтеза конденсированных пирролидинофуллеренов 10 и 11 основан на реакции Прато -1,3-диполярном циклоприсоединении азометинилидов к С₆₀ [10]. Интерес к пирролидинам, конденсированным с фуллереновым каркасом, связан с их высоким потенциалом для применения в медицине и нелинейной оптике, а также в качестве фотосенсибилизаторов для генерации синглетного кислорода и преобразователей солнечной энергии. Учитывая, что в условиях реакции Прато выходы целевых продуктов относительно невысокие, уфимские химики предприняли попытку осуществить каталитическое циклоприсоединение третичных аминов к С₆₀ в присутствии металлокомплексов. В качестве катализаторов были испытаны соли и комплексы таких переходных металлов, как Fe. Co. Mn. Pd, Ti, Zr, Hf, которые широко используются в каталитических реакциях. Для получения соответствующих моноаддуктов С₆₀ реакции с третичными аминами проводились в эквимолярных количествах реагентов.

В реакции триэтиламина с C_{60} в присутствии Cp_2TiCl_2 в среде толуола был выделен фуллеренопирролидин 10a с выходом ~90% (схема 4). Аналогичные результаты были получены в присутствии катализаторов Cp_2ZrCl_2 и Cp_2HfCl_2 с выходом 10a более 90%. Реакция не происходила, когда в качестве катализатора использовались комплексы или соли других переходных металлов (например, $Ni(acac)_2$, $Pd(acac)_2$, $Fe(acac)_3$, $TiCl_4$, Cp_2Fe , $MnCl_2$, $CoCl_2$, $FeCl_3$, $ZrCl_4$) или в отсутствие катализатора [9].

Схема 3

$$H_{3}O^{+}$$

$$+ mEt_{2}AlCl \quad \frac{Mg, [Ti]}{-MgCl_{2}}$$

$$m = 60-120, n = 1-6$$

$$H_{3}O^{+}$$

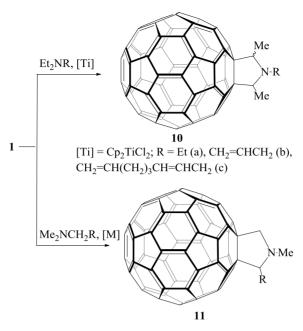
$$AlEt_{2}$$

$$AlEt_{2}$$

$$D_{3}O^{+}$$

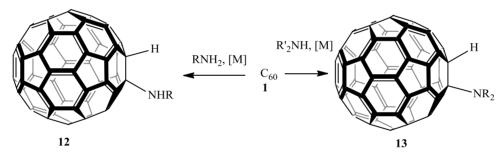
$$D_{3}O^{+}$$

Схема 4



R= 1H-1,2,4-triazol-1-yl (a), 1H-1,2,3-benzotriazol-1-yl (b), Me₂N (c), 2-HOC₆H₄ (d), 3,5-(t-Bu)₂-4-HOC₆H₂ (e)

Схема 5



$$\begin{split} [M] = & Cp_2ZrCl_2, Cp_2TiCl_2, Cp_2HfCl_2; R = & MeCH_2CH(OH)CH_2 \ (a), C_6H_{13} \ (b), Ph \ (c); \\ & R' = Et \ (a), CH_2 = & CHCH_2 \ (b), \textit{cyclo-}C_6H_{11} \ (c), Ph \ (d) \end{split}$$

При вовлечении в ту же реакцию N,N-диэтилпроп-2-ен-1-амина и N,N-диэтилокта-2,7-диен-1-амина в присутствии Cp_2TiCl_2 образуются соответствующие фуллеренопирролидины **10b** и **10c** с выходом 75–80%. Здесь, как и в реакции с триэтиламином, пирролидиновый фрагмент наращивается путем последовательного присоединения α -углеродных атомов этильных групп третичных аминов к двойной связи C_{60} путем образования пар ион-радикалов за счет одноэлектронного переноса.

С целью расширения области применения каталитического циклоприсоединения третичных аминов к фуллерену C_{60} и синтеза фуллеренопирролидинов более сложного строения изучались реакции C_{60} с N,N,N',N'-тетраметилметандиамином, 1-(N,N-диметиламинометил)-

1,2,4-триазолом, 2-(N,N-диметиламинометил)-1,2,3-бензотриазолом, 2-(N,N-диметиламинометил)-3,5-ди-трет-бутилфенолом. Реакции проводили в присутствии 20 мол.% Cp_2TiCl_2 при 150°C (время реакции 3 ч), а в качестве основных продуктов выделены [6,6]-циклоаддукты **11** (выход 65–80%, схема 4), согласно которым сильно нуклеофильные первичные и вторичные алифатические амины легко присоединяются к электронодефицитным атомам углерода молекулы C_{60} .

Гидроаминирование фуллерена первичными и вторичными аминами проходит под действием металлокомплексных катализаторов (схема 5) [11].

Установлено, что избыток амина приводит к образованию сложных смесей аминодигидрофуллеренов. Бутиламин реагирует с фуллереном C_{60} в соотношении 2:1 только в кипящем толуоле (продолжительность реакции 30 ч). Для синтеза аминофуллеренов 12 и 13 изучено каталитическое гидроаминирование С60 первичными и вторичными аминами в присутствии комплексов переходных металлов Fe, Co, Mn, Pd, Ti, Zr и Hf, которые широко используются в каталитической химии непредельных соединений. В качестве первичных и вторичных аминов были выбраны гексиламин, 2-аминобутан-1-ол, анилин, пропан-1,2-диамин, N-(2-аминоэтил)этан-1,2-диамин, диэтил-, диаллил-, дициклогексили дифениламины, пиперидин, морфолин и 6,7диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (схема 5). Для получения соответствующих моноаддуктов с фуллереном гидроаминирование проводили с эквимолярным количеством реагентов.

В отличие от моноаминов, катализируемое Cp_2TiCl_2 присоединение 1,2-диаминов к C_{60} (20 мол.% катализатора, $20^{\circ}C$, 48 ч) приводит к образованию производных пиперазина **14** и **15** (схема 6). Как и в предыдущих случаях, без катализатора реакция не происходит. Предположительно, процесс циклоаминирования сопровождается окислительным депротонированием, что благоприятствует образованию пиперазинофуллеренов **14** и **15**, не содержащих атомов

водорода, присоединенных к фуллереновому фрагменту.

Очевидно, некаталитическое присоединение первичных и вторичных алифатических аминов к электронодефицитному фуллерену C_{60} включает первоначальный перенос электрона от нуклеофила с образованием ион-радикальной пары, а последующий перенос протона от атома азота к 6,6-углеродному атому фуллерена приводит к продуктам 1,2-гидроаминирования 13. Каталитическое присоединение аминов к C_{60} происходит согласно схеме 7.

Предложенная методика каталитического присоединения первичных и вторичных аминов к C_{60} обеспечивает получение различных аминозамещенных дигидрофуллеренов с высоким выходом и селективностью, что открывает широкие перспективы использования этих соединений на практике.

Циклоприсоединение сульфидов. Повышенный интерес к производным фуллерена с анеллированными гетероциклами обусловлен их возможным применением в медицине и материаловедении. Общая методология синтеза фуллеренов с N,O,S-содержащими гетероциклами основана на 1,3-диполярном циклоприсоединении полученных *in situ* илидов к C_{60} . Каталитические методы синтеза дигидротиенофуллеренов на момент работ группы проф. А.Г. Ибраимова не были описаны.

Схема 6

Схема 7

$$L_nM + HNR_2 \longrightarrow ML_n \xrightarrow{H} C_{60} \xrightarrow{NR_2} H$$
 $NR_2 \xrightarrow{NR_2} ML_n \xrightarrow{NR_2} - L_nM$
 $NR_2 \xrightarrow{NR_2} 13$

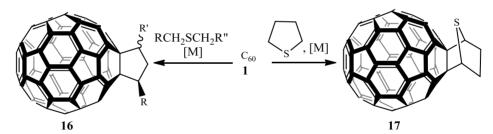
M = Ti, Zr, Hf; L is a ligand.

Была разработана эффективная процедура синтеза труднодоступных тетрагидротиенофуллеренов путем [3+2]-циклоприсоединения ациклических и циклических сульфидов к С60 в присутствии циклопентадиеновых металлокомплексов Cp₂TiCl₂, Cp₂ZrCl₂ и Cp₂HfCl₂ [12]. Реакция диэтилсульфида с эквимолярным количеством C_{60} в присутствии 20 мол.% Cp_2MCl_2 (M = Ti, Zr, Hf; толуол, ~150°C, 6 ч) дает смесь стереоизомерных 2',5'-диметил-2',5'дигидротиено[3',4':1,9](С60-Іh)-[5,6]фуллеренов **16** в соотношении \sim 1:1 с выходом \sim 65%. Дипропил-, дибутил-, метилбензил-, дибензил- и диаллилсульфиды реагируют с С₆₀ в аналогичных условиях с образованием соответствующих 2',5'дизамещенных производных 16b-16f в виде смесей стереоизомеров. Реакция С60 с тетрагидротиофеном приводила к образованию бициклического ([7]тиабицикло[2.2.1]гептано)[1',2':1,9](C₆₀-Ih)[5,6]фуллерена **17** с выходом ~70% (схема 8).

Гидратация фуллерена. Известные процедуры гидроксилирования фуллеренов приводят к образованию сложной смесей фуллеренолов, разделение и идентификация которых затруднены [13]. Как правило, существующие методы синтеза (например, совместное воздействие на фуллерен концентрированных серной и азотной кислот) приводят к образованию смесей полигидроксипроизводных фуллерена, которые меняют состав при хранении. Полигидроксилированные фуллерены представляют значительный практический интерес в связи с их водорастворимостью, которая открывает большие возможности их использования в медицине [14].

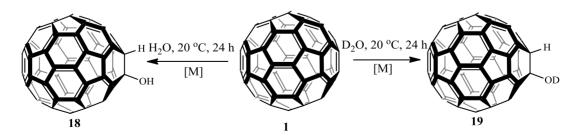
Существует ограниченное число методик, в которых к фуллереновому каркасу селективно присоединяется небольшое число групп ОН (например, С60(ОН)8 образуется при гидролизе пероксидов фуллерена). Авторами работы [15] предпринята попытка провести селективное присоединение Н2О к фуллерену С60 под действием металлокомплексных катализаторов. Реакция фуллерена с водой (мольное соотношение C_{60} : $H_2O = 1:6500$) в присутствии 20 мол.% катализатора Cp_2MCl_2 (M = Ti, Zr, Hf) при 20°C в течение 24 ч в толуоле дает 1-гидрокси-1,2дигидрофуллерен 18 с выходом 65-75%. Повышение температуры до 80°C приводит к образованию целевого продукта 18 с выходом 90% в течение одного часа (схема 9) [15].

Схема 8



[M] = Ti, Zr, Hf; R = R' = Me (a), Et (b), Pr (c); R = H, R' = Ph (d); R = R' = CH₂=CH (e), Ph (f)

Схема 9



 $[M] = Cp_2ZrCl_2, Cp_2TiCl_2, Cp_2HfCl_2$

Дальнейшее увеличение температуры (до $150\,^{\circ}$ C) и времени реакции (до $14\,^{\circ}$ 1) приводит к образованию сложных смесей (согласно данным $B\mathcal{F}XX$) полигидроксипроизводных фуллеренов. В оптимизированных условиях ($20\,^{\circ}$ C, $20\,^{\circ}$ Moл.% Cp_2MCl_2 , M=Ti, Zr, Hf, $24\,^{\circ}$ 4) реакция фуллерена C_{60} с D_2O приводит к 1-дейтерокси-2-дейтерофуллерену 19 с выходом до 80% (схема 9). Подтверждение присоединения одной молекулы воды к фуллерену C_{60} было показано с помощью масс-спектрометрии MALDI TOF аддукта 18, а именно наличием молекулярного иона $[M]^+$ с m/z 738 и фрагментационного иона $[M-H]^+$ с m/z 737.

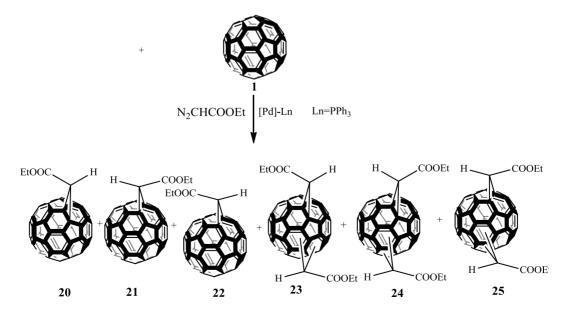
Циклопропанирование фуллерена. Среди экзоэдральных производных C_{60} наибольшее распространение получили [2+1]-аддукты с аннелированными циклопропановыми циклами $C_{60}(CR^1R^2)_n$, поскольку варьирование заместителей R^1 и R^2 позволяет получать разнообразные соединения, модулируя их физикохимические свойства в широких диапазонах.

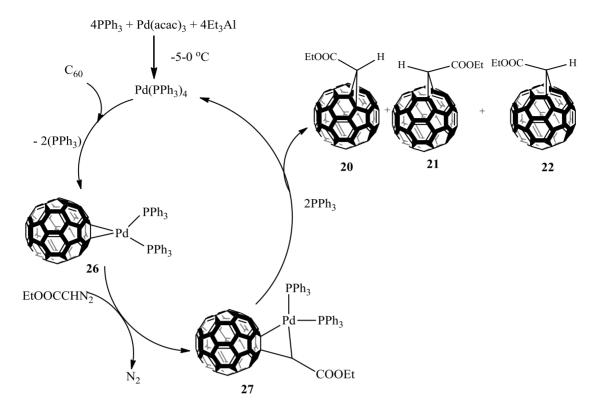
Препаративной процедурой синтеза фуллероциклопропанов является циклопропанирование фуллерена стабилизированными α -галогенкарбанионами (реакция Бингеля) [16]. Изучен другой подход к [2+1]-циклоприсоединению этилдиазоацетата к C_{60} в присутствии каталитических количеств более доступных комплексов Си и Pd, широко используемых в циклопропанировании непредельных соединений. Среди испытанных катализаторов

на основе соединений Cu, Pd и Rh наиболее активным в реакции [2+1]-циклоприсоединения этилдиазоацетата к С60 оказался комплекс $Pd(PPh_3)_4$, полученный *in situ* из Pd(acac)₂-Ph₃P-Et₃Al, 1:4:4. Реакция этилдиазоацетата с фуллереном С₆₀ (молярное соотношение 5:1) в присутствии 10 мол.% катализатора Pd(PPh₃)₄ дала смесь 6,6-закрытого **20** и 5,6-открытого аддуктов 21 и 22, а также соответствующих продуктов бис-присоединения 23-25 с общим выходом 68% при соотношении моно- и диаддуктов ~ 3:1 [17, 18]. Реакция этилдиазоацетата с фуллереном С₆₀ при нагревании (110°C, 7 ч) протекает с образованием циклоаддуктов 20-22 с общим выходом $\sim 35\%$ (схема 10).

Обсуждение вероятного механизма каталитического действия комплекса Pd на [2+1]циклоприсоединение этилдиазоацетата к фуллерену основано на трансформациях по схеме 11. Окислительное присоединение фуллерена C₆₀ к Pd(PPh₃)₄ протекает с образованием палладийциклопропанового комплекса $C_{60}Pd(PPh_3)_2$ **26**, что подтверждается появлением в спектре ЯМР 31 Р одного пика $\delta_{\rm P}$ 25.23 м.д. и изменением цвета раствора фуллерена с фиолетово-красного на темно-зеленый. N₂CHCO₂Et реагирует с комплексом **26** по поляризованной связи Pd-C с одновременным отщеплением N₂ и образованием промежуточного фуллеропалладациклобутана 27, который в условиях реакции превращается в соединения 20-**22** с регенерацией $Pd(PPh_3)_4$.

Схема 10





Таким образом, разработан эффективный метод каталитического [2+1]-циклоприсоединения этилдиазоацетата к фуллерену, обеспечивающий высокие выходы целевых продуктов, предложен наиболее вероятный механизм этой реакции.

Заключение. Научная деятельность профессора А.Г. Ибрагимова была посвящена использованию металлокомплексного катализа в органической химии, в том числе органической химии фуллеренов. В мини-обзоре описаны первые работы уфимских химиков в этой области. Эти работы под руководством известного ученого позволили в дальнейшем разработать эффективные методы синтеза ключевых экзоэдральных производных С₆₀ (его [2+1] и [2+3] циклоаддуктов) с использованием металлокомплексных катализаторов и предложить вероятные механизмы химических реакций, лежащих в их основе. Полученные в обсуждаемых работах новые фундаментальные знания стали основой для получения фуллеренсодержащих молекулярных переключателей [19], высокоэнергетических аддуктов С₆₀ с напряжёнными полициклическими углеводородами [20]. Благодаря пионерским работам А.Г. Ибрагимова химия фуллеренов стала

одной из основных тематик Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

Литература

- 1. Sokolov V.I. Fullerenes as a new type of ligands for transition metals $/\!/$ Russ. J. Coord. Chem. 2007. Vol. 33. P. 711–724.
- 2. Maier J.P., Campbell E.K. Fullerenes in space // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. Vol. 56. P. 4920–4929.
- 3. García-Hernández D.A., Díaz-Luis J. J. Diffuse interstellar bands in fullerene planetary nebulae: the fullerenes diffuse interstellar bands connection // Astronomy & Astrophysics. 2013. Vol. 550. Article number L6.
- 4. Sabirov D.Sh. Polarizability as a landmark property for fullerene chemistry and materials science // RSC. Adv. 2014. Vol. 4. P. 44996–45028.
- 5. Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G., Metal complex catalysis in the synthesis of organoaluminium compounds // Russ. Chem. Rev. 2000. Vol. 69. P. 121–135.
- 6. Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G. Hydrometallation of unsaturated compounds // Modern Reduction Methods. Eds. P. Andersson, I.M. Munslov. Wiley-VCH. 2008. P. 447–489.
- 7. Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G., Khafizova L.O., Khalilov L.M., Vasil'ev Yu.V., Tuktarov R.F., Tomilov Yu.V., Nefedov O.M. Synthesis and transformations of metallacycles. 23. Cp₂TiCl₂-

- Catalyzed cyclometallation of fullerene C_{60} with EtAlCl₂. Russ. Chem.l Bull. 2001. Vol. 50. P. 297–299.
- 8. Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G., Khafizova L.O., Khalilov L.M., Vasil'ev Yu.V., Tuktarov R.F., Tomilov Yu.V., Nefedov O.M. Synthesis and transformations of metallacycles. 18. Cp_2ZrCl_2 -catalyzed cyclometallation of C_{60} fullerene with $AlEt_3$ // Russ. Chem. Bull. 1999. Vol. 48. P. 567–569.
- 9. Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G., Pudas M., D'Yakonov V.A., Tuktarov A.R. Cycloaddition of tertiary amines to fullerene C_{60} , catalyzed by Ti, Zr, and Hf complexes // Russ. J. Org. Chem. 2007. Vol. 43. P. 370–374.
- 10. Maggini M., Scorrano G., Prato M. Addition of azomethine ylides to C_{60} : synthesis, characterization, and functionalization of fullerene pyrrolidines // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115. P. 9798–9799.
- 11. Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G., Tuktarov A.R., D'yakonov V.A., Pudas M., Bergmann U. Catalytic hydroamination of fullerene C_{60} with primary and secondary amines // Russ. J. Org. Chem. 2007. Vol. 43. P. 375–379.
- 12. Tuktarov A.R., Akhmetov A.R., Ibragimov A.G., Pudas M., Dzhemilev U.M. Catalytic [3+2]-cycloaddition of dialkyl, diallyl, and dibenzyl sulfides to fullerene C_{60} // Russ. J. Org. Chem. 2007. Vol. 43. P. 1878–1879.
- 13. Bedrina M.E., Semenov S.G., Suyasova M.V., Sedov V.P., Titov A.V. Highly hydroxylated buckminsterfullerene complexes with an endohedral iodide anion // J. Phys. Chem. A. 2023. Vol. 127. P. 6222–6226.

- 14. Djordjevic A., Srdjenovic B., Seke M., Petrovic D., Injac R., Mrdjanovic J. Review of Synthesis and antioxidant potential of fullerenol nanoparticles // J. Nanomat. 2015. Vol. 2015. Article ID 567073.
- 15. Tuktarov A.R., Akhmetov A.R., Pudas M., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Selective addition of H_2O to fullerene C_{60} catalyzed by Ti, Zr, and Hf catalysts // Tetrahedron Lett. 2008. Vol. 49. P. 808–810.
- 16. Bingel C. Cyclopropanierung von Fullerenen. Chemische Berichte. 1993. Vol. 126. P. 1957.
- 17. Tuktarov A.R., Akhmetov A.R., Sabirov D.S., Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Catalytic [2+1] cycloaddition of diazo compounds to [60]fullerene // Russ. Chem. Bull. 2009. Vol. 58. P. 1724–1730.
- 18. Tuktarov A.R., Akhmetov A.R., Kamalov R.F., Khalilov L.M., Pudas M., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Catalytic [2+1]-cycloaddition of ethyl diazoacetate to fullerene [60] // Russ. J. Org. Chem. 2009. Vol. 45. P. 1168–1174.
- 19. Galimov D.I., Tuktarov A.R., Sabirov D.Sh., Khuzin A.A., Dzhemilev U.M. Reversible luminescence switching of a photochromic fullerene[60]-containing spiropyran // J. Photochem. Photobiol. A. 2019. Vol. 375. P. 64–70.
- 20. Akhmetov A.R., Tulyabaev A.R., Sabirov D.Sh. C_{60} -bicyclo-[2.2.1]heptanes: new hybrid mono- and hexakis-adducts of the C_{60} fullerene // Fullerene, Nanotube Carbon Nanostruct. 2025. Vol. 33. P. 12–20.



A.G. IBRAGIMOV – THE FOUNDER OF SYNTHETIC ORGANIC CHEMISTRY OF FULLERENES IN UFA

© V.R. Akhmetova, D.Sh. Sabirov

Institute of Petrochemistry and Catalysis – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, 141, prospect Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

In the mini-review, using the example of the first systematic works on synthetic organic chemistry under the supervision of Professor A.G. Ibragimov, the possibilities of using metal complex catalysis for obtaining new fullerene compounds in their reactions with organoaluminum reagents, N-, S- and O-nucleophiles are demonstrated.

Keywords: fullerene, organometallic compounds, aluminacyclane, sulfides, amines, cyclopropanation.