

# СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ МОЛЕКУЛ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub> С КАТЕХОЛАМИНАМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

© 2023 г. З. С. Кинзябаева\*, Д. Ш. Сабиров

*Институт нефтехимии и катализа РАН – обособленное структурное подразделение  
ФГБНУ «Уфимского федерального исследовательского центра РАН»,  
Россия, 450075 Уфа, просп. Октября, 141  
\*e-mail: zefa5@rambler.ru*

Поступила в редакцию 04.05.2022 г.

После доработки 01.06.2022 г.

Принята к публикации 16.09.2022 г.

Впервые получены морфолиновые моноаддукты фуллерена C<sub>60</sub> в реакциях фуллерена с биогенными аминами (норадреналин, адреналин) под действием ультразвука. Реакции проходят на воздухе в среде толуол/ДМФА при комнатной температуре. Методом ЭПР зафиксирован анион-радикал C<sub>60</sub><sup>•–</sup> (g 2.0000 и ΔH<sub>1/2</sub> 3.2 G) – ключевой интермедиат реакции синтеза циклоаддукта C<sub>60</sub>-адреналин, который получен в результате одноэлектронного перехода от молекулы адреналина на каркас C<sub>60</sub>.

**Ключевые слова:** фуллерен C<sub>60</sub>, катехоламины, адреналин, норадреналин, ультразвук, анион-радикал фуллерена C<sub>60</sub>, ЭПР

**DOI:** 10.31857/S051474922302009X, **EDN:** QJTCBN

## ВВЕДЕНИЕ

Химические модификации фуллерена C<sub>60</sub> путем селективного образования связей C<sub>фуллерен</sub>–гетероатом (O, N, S и др.) в последнее время интенсивно исследуются из-за интересных физических, химических и биологических свойств этих производных [1–5]. Основная масса работ по синтезу конденсированных N,O-гетероциклов с участием фуллерена C<sub>60</sub> посвящена реакциям [3+2]-циклоприсоединения [6–12]. В научной литературе взаимодействие фуллерена C<sub>60</sub> с аминоспиртами изучено очень ограниченно. В двух работах продуктами реакций являются гидроаминированные соединения типа HO–RNH–C<sub>60</sub>–H, в которых первичная аминогруппа аминоспиртов (2-аминоэтанола [13] и 2-амино-1-бутанола [14]) присоединяются по [6–6] связи фуллерена C<sub>60</sub>, а вторая гидроксильная группа остается химически «инертной». В работе [13] термическая реакция (80°C, 1 ч, инертная атмосфера) фуллерена C<sub>60</sub> с

избытком 2-аминоэтанола приводит к получению спирторастворимого ациклического октааддукта состава C<sub>60</sub>(NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>8</sub>(H)<sub>8</sub> с выходом ~ 50%, который оказался более эффективным в качестве буферного слоя, чем кальций в составе полимерных солнечных батарей [15]. Моноаддукт ([1-(гидроксиметил)пропил]амино)-1,2-дигидро[60]фуллерен удалось получить в каталитической реакции (катализатор Cr<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>, толуол, ~ 20°C, 48 ч) эквивалентных количеств фуллерена C<sub>60</sub> с 2-амино-1-бутанолом с выходом 90% [14]. В единственной работе удалось осуществить реакцию [4+2]-циклоприсоединения аминоспиртов к фуллерену C<sub>60</sub> в присутствии катализатора CuI (120°C, 6–8 ч, воздух) с получением алкил- и арилзамещенных фуллероморфолинов с максимальным выходом 35% [16]. Ранее мы использовали ультразвуковую активацию O–H [17, 18] и N–H [19, 20] связей в бифункциональных органических соединениях. В сонохимических реакциях вицинальных диолов с

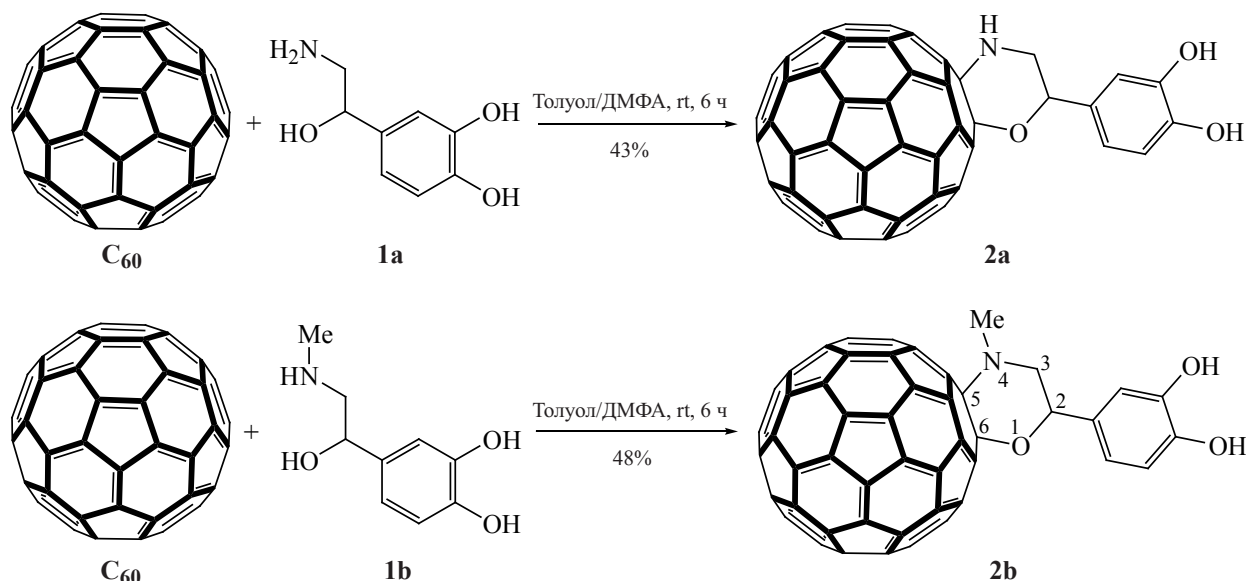
фуллеренами  $C_{60}$  [17] и  $C_{70}$  [18] в присутствии неорганических оснований были получены диоксидные моноаддукты фуллеренов. Синергетический эффект ультразвука и ДМФА в реакциях циклических [19] и ациклических [20] диаминов с фуллереном  $C_{60}$  приводит к получению три- и моноциклических пиперазинсодержащих соединений фуллерена. В продолжении этих исследований в данной работе в сонохимическую реакцию с фуллереном  $C_{60}$  были вовлечены соединения, содержащие смешанные функциональные группы (гидроксильную и аминную) – катехоламины {L-1-(3,4-диоксифенил)-2-аминоэтанол (норадреналин) **1a** и (R)-4-[1-гидрокси-2-(метиламино)этил]-бензен-1,2-диол (адреналин) **1b**}. Представленные катехоламины относятся к биогенным аминам – образуются в организмах животных или растений и обладают высокой биологической активностью – выполняют функции нейромедиаторов и гормонов. Продуктами изучаемых в рамках этой работы реакций являются моноаддукты фуллерена  $C_{60}$ , содержащие конденсированные морфолиновые фрагменты **2a**, **b**, которые получены впервые. Исходные гидрофильные катехоламины **1a** и **b** в составе полученных циклоаддуктов фуллерена **2a** и **b** становятся гидрофобными. Это первый пример получения морфолин-содержащих аддуктов  $C_{60}$  с применением ультразвука.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция  $C_{60}$  с **1a** (**1b**) [при оптимальном мольном соотношении  $C_{60}$ –**1a**(**1b**), 1:4] в среде толуол–ДМФА, 5:1 (объемное соотношение) при комнатной температуре на воздухе при воздействии ультразвука (22 кГц, 40 Вт) в течение 6 ч приводит к образованию циклоаддукта **2a** (**2b**) (схема 1). Максимальный выход целевого продукта **2a** – 43% (**2b** – 48%). При уменьшении соотношения исходных реагентов  $C_{60}$ –**1a**, 1:1 резко снижается выход циклоаддукта **2a**. Изменение соотношения исходных реагентов в сторону значительного увеличения содержания **1a** по отношению к фуллерену  $C_{60}$  приводит к присоединению дополнительных молекул **1a** к молекуле  $C_{60}$ . При температуре ниже комнатной (например, 10°C) снижается скорость реакции и выход циклоаддукта **2a** не превышает 21%. При увеличении температуры реакции до 40–50°C продукт **2a** не образуется. В отсутствие ДМФА и без воздействия ультразвука соединение **2a** не образуется. Присутствие в молекулах представленных биогенных аминов катехолового фрагмента не помешало ходу изучаемой реакции, т.к. модельная реакция фуллерена  $C_{60}$  с пирокатехином в изучаемых условиях не идет.

Продукты реакции отделяли препаративной ВЭЖХ. Выделенные и хроматографически очищенные **2a** и **b** являются твердым веществами темно-коричневого цвета, структуры которых под-

Схема 1. Синтез циклоаддуктов  $C_{60}$ –морфолин **2a** и **b**



тверждены с помощью 1D и 2D методик ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C (COSY, HSQC, HMBC), УФ- и масс-спектрометрией MALDI TOF/TOF.

Например, соединение **2b** содержит пик молекулярного иона с  $m/z$  901.0731 (~ 136%) [ $M = C_{60}((CH_3)NCH_2CH(C_6H_4(OH)_2)O)^+$  Да, а также пик осколочного фрагмента с  $m/z$  720.0031 (100%) [ $M - ((CH_3)NCH_2CH(C_6H_4(OH)_2)O)^+$  Да. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H аддукта **2b** содержит сигналы атомов водорода морфолинового (2.38, 3.14, 5.36 м.д.) и катехолового (4.53, 7.17, 7.19, 7.31 м.д.) фрагментов. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C содержит сигналы атомов углерода морфолинового фрагмента при C<sup>3</sup> 47.37, C<sup>2</sup> 67.30 м.д., метильная группа регистрируется при 29.93 м.д.;  $sp^3$ -гибридизованные атомы углерода фуллеренового каркаса резонируют при ~ 75.88 (C<sup>6</sup>) и ~ 72.36 (C<sup>5</sup>) м.д. В области 135–160 м.д. зарегистрированы сигналы  $sp^2$ -гибридизованных атомов фуллеренового каркаса. Наличие ковалентной связи между адреналиновым фрагментом и молекулой фуллера C<sub>60</sub> доказывают данные эксперимента HMBC соединения **2b**, в котором сигналы мультиплетных метиленовых протонов при ~ 3.14 м.д. коррелируют с  $sp^3$ -гибридизованным атомом углерода фуллеренового каркаса C<sup>6</sup> при ~ 75.88 м.д., атомами углерода метиленовой группы C<sup>3</sup> при ~ 47.37 м.д. и атомами углерода метильной группы при ~ 29.93 м.д. Сигнал метильной группы при 2.38 м.д. коррелирует с  $sp^3$ -гибридизованным атомом углерода фуллеренового каркаса C<sup>5</sup> при ~ 72.36 м.д. УФ спектры **2b** содержит максимум при 432 нм, который характерен для моно-циклоаддуктов C<sub>60</sub>, аннелированных по закрытой [6–6]-связи [17–22].

Ранее нами был доказан методом ЭПР факт переноса электрона от диаминов на каркас фуллера C<sub>60</sub> с образованием анион-радикала C<sub>60</sub><sup>•–</sup> ( $g$  1.9968,  $\Delta H$  5.9 G) [19]. При сонолизе  $\alpha$ -диолов в присутствии фуллеренов C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> и NaOH был зарегистрирован радикальный интермедиат состава NaOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sup>•</sup>, который был зарегистрирован методом ЭПР [ $a(Na) = a(4H) = 0.061$  мТ,  $g$  1.9802; время жизни на воздухе 0.5 ч] [23]. Для ЭПР экспериментов в данной работе мы провели сонохимическую реакцию C<sub>60</sub> с адреналином **1b** (при мольном соотношении C<sub>60</sub>–**1b**, 1:4) в среде ДМФА–толуол 1:1 (объемное соотношение) в атмосфере аргона. Через 2 мин после начала реакции спектр

ЭПР при 77 К содержит синглетный сигнал с  $g$  2.0000 и  $\Delta H_{1/2}$  3.2 G, который хорошо согласуется с литературными данными и нашими исследованиями [19, 24–26]. Анион-радикал C<sub>60</sub><sup>•–</sup> в изучаемой реакции образуется в результате переноса электрона от атома азота вторичной аминогруппы молекулы адреналина **1b** на каркас фуллера. Ранее было отмечено, что изучаемая реакция в отсутствие ДМФА и без воздействия ультразвука не приводит к получению циклоаддуктов фуллера. Подобный экспериментальный факт был зафиксирован нами ранее в сонохимических реакциях циклических [19] и ациклических [20] диаминов с фуллереном C<sub>60</sub>. Учитывая эти экспериментальные факты, вероятно, механизм реакции катехоламинов (адреналин, норадреналин) идентичен механизму реакции циклических и ациклических диаминов с фуллереном C<sub>60</sub> [19, 20].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Общая методика сонохимической реакции C<sub>60</sub> с **1a** и **1b**.** К 20 мл раствора C<sub>60</sub> (50 мг, 0.07 ммоль) в толуоле добавляли 0.28 ммоль аминоспиртов (**1a**, **b**) и ДМФА (4 мл). Приготовленную смесь помещали в реактор с рубашкой охлаждения и обрабатывали ультразвуком (22 кГц, 40 Вт) на воздухе при температуре окружающей среды в течение 6 ч. Исходные темно-фиолетовые растворы стали темно-коричневыми. Далее растворы пропускали через колонку, заполненную небольшим слоем силикагеля (~ 4 см). Продукты реакции отделяли препаративной ВЭЖХ. После удаления растворителя в вакууме были получены темно-коричневые порошкообразные продукты **2a** и **b**.

**1,9-[2'-(3'',4''-Дигидроксibenзол)-морфолино]-1,9-дигидро-(C<sub>60</sub>-I<sub>h</sub>)[5,6]фуллерен (**2a**).** Выход 15.9 мг (43%), порошок темно-коричневого цвета, т.пл. > 300°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>+CS<sub>2</sub>),  $\delta$ , м.д.: 1.77 с (1H, NH), 3.24–3.38 м (2H, CH<sub>2</sub>), 4.63 уш.с (1H, OH), 5.37–5.50 м (1H, CH), 7.15 с (1H, Ph), 7.16 д (1H, Ph,  $J$  6.9 Гц), 7.23 д (1H, Ph,  $J$  6.9 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 46.34, 66.05, 74.08 ( $sp^3$ -C), 80.17 ( $sp^3$ -C), 115.64, 128.32, 129.10, 139.07, 141.39, 142.16, 142.36, 142.90, 143.15, 143.27, 143.48, 143.78, 144.41, 144.70, 144.80, 144.87, 145.35. УФ спектр (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм: 257, 318, 404, 432. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF),  $m/z$ : 887.0576 [ $M$ ]<sup>+</sup>. C<sub>68</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>.  $M_{\text{выч}}$  887.0582.

**1,9-[2'-(3'',4''-Дигидроксибензол)-4'-метилморфолино]-1,9-дигидро-(C<sub>60</sub>-I<sub>h</sub>)[5,6]фуллерен (2b).** Выход 18 мг (48%), порошок темно-коричневого цвета, т.пл. > 300°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>+CS<sub>2</sub>), δ, м.д.: 2.38 с (3H, CH<sub>3</sub>), 3.14–3.27 м (2H, CH<sub>2</sub>), 4.53 уш.с (1H, OH), 5.36–5.48 м (1H, CH), 7.17 д (1H, Ph, *J* 6.9 Гц), 7.19 д (1H, Ph, *J* 6.9 Гц), 7.31 с (1H, Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 29.93, 47.37, 67.30, 72.36, 75.88, 115.67, 128.36, 129.07, 140.58, 141.51, 142.94, 143.14, 143.55, 143.99, 144.12, 144.88, 145.28, 146.24, 146.39, 146.96, 147.34, 147.53, 147.79, 149.14, 149.39, 152.22. УФ спектр (CHCl<sub>3</sub>), λ<sub>макс</sub>, нм: 258, 318, 405, 432. Масс-спектр (MALDI-TOF/TOF), *m/z*: 901.0731 [M]<sup>+</sup>. C<sub>69</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>. *M*<sub>выч</sub> 901.0739.

**Изучение механизма сонохимической реакции фуллерена C<sub>60</sub> с адреналином (1b) методом ЭПР.** К 5 мл раствору фуллерена C<sub>60</sub> (5 мг, 0.007 ммоль) в толуоле добавляли 5 мл раствора адреналина (1b) (0.028 ммоль) в ДМФА в атмосфере аргона. Приготовленную смесь помещали в реактор с рубашкой охлаждения и обрабатывали ультразвуком (22 кГц, 40 Вт) в аргоне при температуре окружающей среды в течение 2 мин. Полученный раствор сразу переносили в ампулу ЭПР (предварительно обработанную аргоном), замораживали в жидком азоте и помещали в кювету спектрометра. Спектры ЭПР регистрировали при 77 К.

Продукты реакции анализировали на ВЭЖХ-хроматографе Altex (модель 330, США) с УФ-детектором (λ<sub>макс</sub> 340 нм), колонка Вискергер Waters 4.6×250 мм при 30°C (толуол – подвижная фаза, расход 1.0 мл×мин<sup>-1</sup>). Смеси разделяли на металлической препаративной колонке Cosmosil Buckyprep Waters (10×250 мм) при температуре ~ 20°C (элюент – толуол, скорость потока 3.0 мл×мин<sup>-1</sup>). УФ-видимые спектры регистрировали в CHCl<sub>3</sub> (*l* 1 и 0.1 см) на спектрометре Perkin Elmer Lambda 750. Одномерные (<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C) и двумерные (COSY, HSQC и HMBSC) спектры ЯМР соединений регистрировали на спектрометре Bruker Avance II 500 HD Ascend (500.17 МГц для <sup>1</sup>H и 125.77 МГц для <sup>13</sup>C); в качестве растворителя использовали CDCl<sub>3</sub>+CS<sub>2</sub> (3:1), а в качестве внутреннего стандарта – Me<sub>4</sub>Si. Масс-спектры получены на приборе Bruker MALDI TOF/TOF Autoflex-III с лазерной десорбцией и регистрацией положитель-

ных ионов в отражательном режиме. В качестве матрицы использовали элементную серу S<sub>8</sub>. ЭПР-эксперименты выполнены на спектрометре Bruker EMX plus 10/12 с X-диапазоном (Bruker Co., Ltd, Германия, ~ 9.45 ГГц) при 77 К (диаметр кварцевых ампул 4 мм).

В работе использовали коммерчески доступный фуллерен C<sub>60</sub> (чистота 99%, ООО «НеоТехПродукт», Санкт-Петербург). L-1-(3,4-дигидроксифенил)-2-аминоэтанол (норадреналин) **1a** (97%), (*R*)-4-[1-гидрокси-2(метиламино)этил]-бензен-1,2-диол (адреналин) **1b** (97%) от Sigma-Aldrich. Растворители марки «х.ч.» (толуол, ДМФА производства ООО «АО «Реахим») использовали без дополнительной очистки.

Источник ультразвуковых колебаний – диспергатор ультразвуковой УЗДН-2Т с рабочей частотой генератора 22 КГц мощностью 40 Вт. Генератор снабжен пьезоэлектрическим преобразователем с погружным титановым волноводом с диаметром излучающей поверхности 12 мм. Использовали стеклянный реактор (100×35 мм) с термостатируемой рубашкой для поддержания требуемой температуры. В отдельных экспериментах реакционную смесь насыщали аргоном для проведения реакций в анаэробных условиях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый метод сонохимического синтеза ранее неизвестных конденсированных морфолиновых моноаддуктов фуллерена C<sub>60</sub> в реакции с норадреналином и адреналином с выходами 43 и 48% соответственно. Преимуществом совместного воздействия ультразвука и ДМФА перед термическими, каталитическими способами активации химических реакций, является возможность активации сразу двух разных функциональных групп (N–H и O–H) с получением ранее неизвестных соединений. Методом ЭПР зафиксирован ключевой интермедиат реакции адреналина с фуллереном – анион-радикал C<sub>60</sub><sup>•-</sup> (*g* 2.0000 и Δ*H*<sub>1/2</sub> 3.2 G).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Структурные исследования соединений выполнены в ЦКП «Агидель» Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН. Спектры ЭПР регистрировали на приборе ЦКП «Спектр» (ИФМК УФИЦ РАН).

# ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания тема FMRS-2022-0077.

# ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кинзябаева Земфира Сабитовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0687-7853>

Сабиров Денис Шамилович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6928-5070>

# КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zieleniewska A., Lodermeier F., Roth A., Guldi D.M. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 702–714. doi 10.1039/C7CS00728K
- Jia L., Chen M., Yang S. *Mater. Chem. Front.* **2020**, 4, 2256–2282. doi 10.1039/D0QM00295J
- Nakamura E., Isobe H. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 807–815. doi 10.1021/ar030027y
- Castro E., Garcia A.H., Zavala G., Echegoyen L. *J. Mater. Chem. B.* **2017**, 5, 6523–6535. doi 10.1039/C7TB00855D
- Anilkumar P., Lu F., Cao L., Luo P. G., Liu J.-H., Sahu S., Tackett K. N. II, Wang Y., Sun Y.-P. *Curr. Med. Chem.* **2011**, 18, 2045–2059. doi 10.2174/092986711795656225
- Li F.-B., Liu T.-X., Wang G.-W. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 6417–6420. doi 10.1021/jo8007868
- Yang H.-T., Liang X.-C., Wang Y.-H., Yang Y., Sun X.-Q., Miao C.-B. *Org. Lett.* **2013**, 15, 4650–4653. doi 10.1021/jo402079m
- Zhang X.-F., Li F.-B., Shi J.-L., Wu J., Liu L. *New J. Chem.* **2016**, 40, 1626–1632. doi 10.1039/C5NJ02503F
- Takeda Y., Enokijima S., Nagamachi T., Nakayama K., Minakata S. *Asian J. Org. Chem.* **2013**, 2, 91–97. doi 10.1002/ajoc.201200114
- Yang H.-T., Ren W.-L., Dong C.-P., Yang Y., Sun X.-Q., Miao C.-B. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 6799–6803. doi 10.1016/j.tetlet.2013.09.002
- Yang H.-T., Xing M.-L., Zhu Y.-F., Sun X.-Q., Cheng J., Miao C.-B., Li F.-B. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 1487–1492. doi 10.1021/jo4025573
- You X., Wang G.-W. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 117–121. doi 10.1021/jo402354w
- Zhen J., Liu Q., Chen X., Li D., Qiao Q., Lu Y., Yang S. *J. Mater. Chem. A.* **2016**, 4, 8072–8079. doi 10.1039/C6TA02016J
- Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Туктаров А.Р., Пудас М., Валямова Ф.Г. Пат. 2 309 938 С1. РФ.
- Liu Q., Zhen J., Zhou W., Chen X., Li D., Yang S. *Org. Electr.* **2016**, 39, 191–198. doi 10.1016/j.orgel.2016.10.009
- Yang H.-T., Ge J., Lu X.-W., Sun X.-Q., Miao C.-B. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 5873–5880. doi 10.1021/acs.joc.7b00741
- Kinzyabaeva Z.S., Sharipov G.L. *Ultrason. Sonochem.* **2018**, 42, 119–123. doi 10.1016/j.ultsonch.2017.11.012
- Кинзябаева З.С., Шарипов Г.Л. *ЖОрХ.* **2018**, 54, 1102–1104. [Kinzyabaeva, Z.S., Sharipov, G.L. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, 54, 1112–1115. doi 10.1134/S1070428018070254
- Kinzyabaeva Z.S., Dmitriev A.M., Sabirov D.Sh. *Fullerenes, Nanotub. and Carbon Nanostruct.* **2021**, 29, 601–607. doi 10.1080/1536383X.2021.1873782
- Кинзябаева З.С. *ХГС* **2021**, 57, 602–605. [Kinzyabaeva Z.S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, 57, 602–605. doi 10.1007/s10593-021-02950-2
- Isaacs L., Wehrsig A., Diederich F. *Helv. Chim. Acta.* **1993**, 76, 1231–1250. doi 10.1002/hlca.19930760310
- Elemes Y., Silverman S.K., Sheu C., Kao M., Foote C.S., Alvarez M.M., Whetten R.L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, 31, 351–353. doi 10.1002/anie.199203511
- Kinzyabaeva Z.S., Sadykov R.A., Sharopov G.L. *Fuller., Nanotub. Carbon Nanostructures.* **2019**, 27, 878–886. doi 10.1080/1536383X.2019.1653857
- Hirsch A., Li Q., Wundl L., Wundl F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 1309–1310. doi 10.1002/anie.199113091
- Wudl F., Hirsch A., Khemani K.C., Suzuki T., Allemand P.-M., Koch A., Eckert H., Srdanov G., Webb H.M. *ACS Symposium Series*. Ed. G.S. Hammond, V.J. Kuck, Washington: American Chemical Society, **1992**, 481, 161–175.
- Lobach A.S., Goldshleger N.F., Kaplunov M.G., Kulikov A.V. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 243, 22–28. doi 10.1016/0009-2614(95)00811-H

# Synthesis of C<sub>60</sub> Fullerene Hybrid Molecules with Catecholamines under the Action of Ultrasound

Z. S. Kinzyabaeva\* and D. Sh. Sabirov

*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences, prosp. Oktyabrya, 141, Ufa, 450075 Russia*

*\*e-mail: zefa5@rambler.ru*

Received May 4, 2022; revised June 1, 2022; accepted September 16, 2022

For the first time, morpholine monoadducts of C<sub>60</sub>-fullerene were obtained in the reactions of fullerene with biogenic amines (norepinephrine, adrenaline) under the action of ultrasound. The reactions take place in air in a toluene/DMF medium at room temperature. The radical anion C<sub>60</sub><sup>•-</sup> (g 2.0000 and ΔH<sub>1/2</sub> 3.2 G) was detected by EPR, a key intermediate in the synthesis of the C<sub>60</sub>-adrenaline cycloadduct, which was obtained as a result of a one-electron transition from the adrenaline molecule to the C<sub>60</sub> framework.

**Keywords:** C<sub>60</sub> fullerene, catecholamines, epinephrine, norepinephrine, ultrasound, anion radical C<sub>60</sub><sup>•-</sup>, EPR