

СИНТЕЗ НОВЫХ МЕТАНОФУЛЛЕРЕНОВ С ФТАЛИМИДНЫМ ФРАГМЕНТОМ

© 2020 г. И. М. Сахаутдинов*, Г. Ф. Сахаутдинова, А. Г. Мустафин

Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук,
пр. Октября 69, Уфа, 450054 Россия
*e-mail: ioh039@mail.ru

Поступило в Редакцию 12 июля 2019 г.

После доработки 23 июля 2019 г.

Принято к печати 25 июля 2019 г.

Реакцией Арндта–Эйстерта синтезированы бром- и хлорметилкетоны на основе *N*-фталилзамещенных аминокислот. Путем [2+1]-циклоприсоединения последних к фуллереновому каркасу получены новые моноаддукты фуллерена C₆₀.

Ключевые слова: фталимид, аминокислоты, реакции [2+1]-циклоприсоединения, реакция Бингеля, фуллерен

DOI: 10.31857/S0044460X20020134

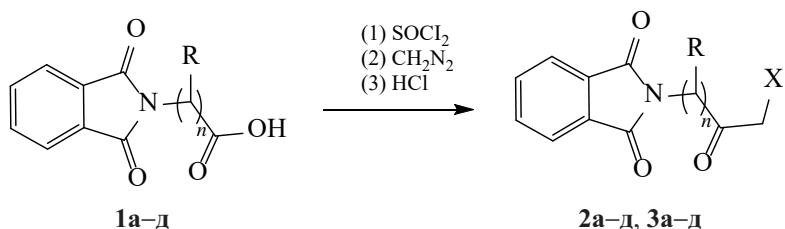
Органическая фотовольтаика за последние 15 лет превратилась в приоритетное направление исследований мирового значения. Касаются они, прежде всего, синтеза и исследования свойств фотоактивных и электропроводящих органических веществ. Важная роль в этом направлении отводится фуллеренсодержащим материалам, которые в сочетании с полисопряженными высокомолекулярными соединениями демонстрируют повышенную эффективность преобразования света [1]. Поэтому закономерна интенсификация работ по получению новых продуктов, исходя из фуллера на C₆₀, для их применения в солнечных батареях. Для первичной функционализации ядра C₆₀ весь-

ма продуктивен и прост подход Бингеля–Хирша – [2+1]-циклоприсоединение к фуллереновому каркасу, ведущее к замещенным метанофуллеренам [2, 3].

В продолжение работ по изучению [2+1]-циклоприсоединения галогенметилкетонов к фуллереновому каркасу [4, 5], в настоящей работе синтезированы новые конъюгаты фуллера на основе бром- и хлорметилкетонов, полученных из *N*-фталилзамещенных аминокислот.

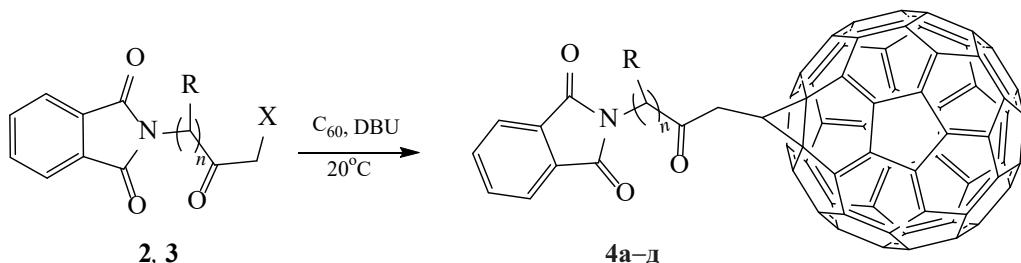
Синтез *N*-фталилзамещенных аминокислот 1_{а–д} осуществляли прямым сплавлением фталевого ангидрида с различными аминокислотами – глицином, γ -аминомасляной,

Схема 1.



R = H, n = 1 (**а**), 3 (**б**), 5 (**в**); R = CH(CH₃)₂, n = 1 (**г**, **д**);
R = CH₂CH(CH₃)₂, n = 1 (**а**); X = Cl (**2**), Br (**3**).

Схема 2.



$\text{R} = \text{H}, n = 1$ (а), 3 (б), 5 (в); $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2, n = 1$ (г); $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2, n = 1$ (д).

5-аминовалериановой кислотами, валином и лейцином [6]. В условиях реакции Арндта–Эйстерта из карбоновых кислот 1а–д через соответствующие хлорангидриды образуются диазокетоны, которые без выделения и дополнительной очистки вовлекали в реакцию с хлористоводородной или бромистоводородной кислотой с получением хлорметилкетонов 2а–д и бромметилкетонов 3а–д (схема 1).

Строение галогенметилкетонов 2 и 3 доказано физико-химическими методами. Хлорметильная группа в хлорметилкетонах 2а–д проявляется в спектрах ЯМР ^{13}C характерным сигналом в области 46.0–48.2 м. д., а в спектрах ЯМР ^1H – в области 4.0–4.2 м. д. В спектрах ЯМР бромметилкетонов 3а–д сигналы CH_2Br -группы наблюдаются в области 36.5–37.7 и 3.9–4.0 м. д. соответственно.

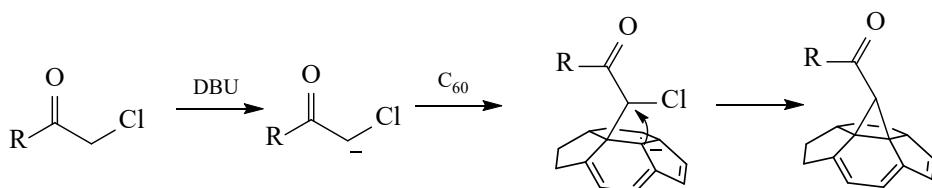
Введение галогенметилкетонов 2а–д и 3а–д в реакцию Бингеля с фуллереном C_{60} в среде толуола в присутствии диазабицикло[4.2.0]ундец-7-ена (DBU) приводит к образованию метанофуллеренов 4а–д (схема 2).

В спектре ЯМР ^{13}C соединений 4а–д sp^2 -углеродные атомы фуллера резонируют сигналами различной интенсивности в области 136.4–148.2 м. д.; сигналы sp^3 -углеродных атомов проявляются при 71.3–72.1 м. д. В спектрах ЯМР ^1H наблюдаются протоны циклопропанового фрагмента в области 4.91–5.01 м. д.

Полученные данные указывают на влияние природы галогена на ход реакции: хлорметилкетоны более предпочтительны для первичной функционализации ядра C_{60} по Бингелю (схема 3). Вероятно, это объясняется большей электроотрицательностью атома хлора, что в совокупности с влиянием кетогруппы делает протоны метиленового фрагмента более подвижными и образование карбаниона по реакции Бингеля путем элиминирования протона в присутствии сильного основания протекает лучше, чем в случае бромметилкетонов.

Таким образом, путем [2+1]-циклофункционализации ядра C_{60} по Бингелю бром- и хлорметилкетонами получены новые моноаддукты фуллера C_{60} с фталимидным фрагментом. Лучшие выходы метанофуллеренов получены на основе хлорметилкетонов в течение 20 мин. Дальнейшее увеличение времени реакции приводит к уменьшению моно-метанофуллеренов и увеличению содержания продуктов полиприсоединения. Метанофуллерены, полученные из α -аминокислот, плохо растворимы в органических растворителях, однако введение в состав производных фуллера метиленовых мостиков повышает растворимость, что расширяет перспективы последующих трансформаций и возможности использования конъюгатов C_{60} в преобразователях солнечной энергии.

Схема 3.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлористый метилен, этилацетат перегоняли над P_2O_5 . Толуол, петролейный эфир, бензол кипятили и перегоняли над натрием. Хлористый тионил (ЧДА) использовали без дополнительной очистки. Продукты реакции выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле Chemapol с размером частиц 40/100 мкм.

ИК спектры записывали на приборе IR-Prestige-21 Shimadzu в тонком слое или вазелиновом масле. Спектры ЯМР получали на спектрометре Bruker-AM 500 с рабочей частотой 500.13 (1H), 125.76 МГц (^{13}C), внутренний стандарт – ТМС. Для корректного отнесения сигналов в спектрах ЯМР использовали методы гомо- и гетероядерной двумерной корреляции COSY, NOESY, HSQC и HMBC. За ходом реакции следили с помощью тонкослойной хроматографии на пластинках Sorbfil ПТСХ-АФ-А, которые проявляли с помощью паров иода, опрыскивания раствором нингидрина с последующим нагреванием при 100–120°C. Масс-спектры получали на хромато-масс-спектрометре LCMS-2010EV Shimadzu в режиме химической ионизации при атмосферном давлении. Элементный анализ выполнен на приборе EURO EA-3000 CHN. Температуру плавления определяли на нагревательном столике Boetius.

N-Фталимидзамещенные аминокислоты **1а–д** получены по известной методике [6]. Бромметилкетоны **3а**, **3г** синтезированы по известным методикам и основные физико-химические характеристики соответствуют литературным данным [7, 8].

Общая методика синтеза хлорметилкетонов **2а–д и бромметилкетонов **3а–д** в условиях реакции Аридта–Эйстерта.** К раствору 10 ммоль соответствующей *N*-фталимидзамещенной аминокислоты в 30 мл бензола добавляли 30 ммоль хлористого тионила. Реакционную смесь кипятили в течение 3 ч, затем досуха упаривали. Полученный хлорангидрид без дополнительной очистки охлаждали до –5°C и прибавляли к нему в один прием охлажденный раствор диазометана, приготовленного из 60 ммоль нитрозометилмочевины. Смесь перемешивали при –5°C в течение 2 ч, растворитель отгоняли. Остаток растворяли в 6 мл CH_2Cl_2 и при перемешивании добавляли 1 мл 38%-ного раствора HCl (либо 1 мл 48%-ного раствора HBr). Далее при комнатной температуре смесь переме-

шивали в течение 1 ч после окончания выделения газа, затем отделяли органический слой, который промывали 5%-ным раствором $NaHCO_3$ (20 мл), интенсивно встряхивали и экстрагировали CH_2Cl_2 (3×40 мл). Объединенную органическую фазу сушили над безводным $MgSO_4$ и растворитель отгоняли. Остаток разделяли колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир: этилацетат = 7:3).

2-(3-Хлор-2-оксопропил)изоиндол-1,3-дион (2а). Выход 1.93 г (82%), белый порошок. ИК спектр, ν , см^{–1}: 713, 1378, 1418, 1465, 1718, 1747. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 4.21 с (2H, CH_2), 4.75 с (2H, CH_2), 7.72 м (2H, CH_{Ar}), 7.86 м (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 44.68 (CH_2), 46.19 (CH_2), 123.69 (2 CH_{Ar}), 131.94 (2 C_{Ar}), 134.35 (2 CH_{Ar}), 167.38 (2C=O), 195.47 (C=O). Масс-спектр, m/z : 238 [$M + H$]⁺, 237 [M][–]. Найдено, %: C 55.56; H 3.32, N 5.78. $C_{11}H_8ClNO_3$. Вычислено, %: C 55.6; H 3.39; Cl 14.92; N 5.89; O 20.2.

2-(5-Хлор-4-оксопентил)изоиндолин-1,3-дион (2б). Выход 2.1 г (78%), белый порошок. ИК спектр, ν , см^{–1}: 725, 1038, 1373, 1463, 1709, 1772. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 1.96 м (2H, CH_2), 2.63 т (2H, CH_2 , J = 7.1), 3.71 т (2H, CH_2 , J = 6.6), 4.09 с (2H, CH_2), 7.71 м (2H, CH_{Ar}), 7.82 м (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 22.57 (CH_2), 36.67 (CH_2), 36.87 (CH_2), 48.21 (CH_2), 123.28 (2 CH_{Ar}), 131.97 (2 C_{Ar}), 134.06 (2 CH_{Ar}), 168.47 (2C=O), 201.56 (C=O). Масс-спектр, m/z : 266 [$M + H$]⁺, 265 [M][–]. Найдено, %: C 58.71; H 4.62, N 5.28. $C_{13}H_{12}ClNO_3$. Вычислено, %: C 58.77; H 4.55; Cl 13.34; N 5.27; O 18.07. Масс-спектр, m/z : 266 [$M + H$]⁺, 265 [M][–].

2-(7-Хлор-6-оксогептил)изоиндолин-1,3-дион (2в). Выход 2.2 г (75%), светло-желтое масло. ИК спектр, ν , см^{–1}: 725, 1403, 1463, 1709, 1772. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 1.34 м (2H, CH_2), 1.67 м (4H, CH_2), 2.68 т (2H, CH_2 , J = 7.3), 3.66 т (2H, CH_2 , J = 7.1), 4.04 с (2H, CH_2), 7.68 м (2H, CH_{Ar}), 7.83 м (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 23.00 (CH_2), 26.22 (CH_2), 28.29 (CH_2), 37.52 (CH_2), 39.40 (CH_2), 48.15 (CH_2), 123.18 (2 CH_{Ar}), 132.10 (2 C_{Ar}), 133.91 (2 CH_{Ar}), 168.39 (2C=O), 202.39 (C=O). Масс-спектр, m/z : 294 [$M + H$]⁺, 293 [M][–]. Найдено, %: C 61.33; H 5.48, N 4.75. $C_{15}H_{16}ClNO_3$. Вычислено, %: C 61.33; H 5.49; Cl 12.07; N 4.77; O 16.34.

2-(1-Хлор-4-метил-2-оксопент-3-ил)изоиндолин-1,3-дион (2г). Выход 2.23 г (80%), прозрачное масло. ИК спектр, ν , см⁻¹: 724, 1380, 1458, 1653, 1718, 1736. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J, Гц): 0.84 м (3H, CH₃), 1.06 м (3H, CH₃), 2.73 м (1H, CH), 4.04 д (2H, CH₂, J = 4.5), 4.74 д (1H, CH, J = 7.9), 7.78 м (2H, CH_{Ar}), 7.87 м (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 18.73 (CH₃), 20.64 (CH₃), 27.57 (CH), 46.46 (CH₂), 61.09 (CH), 123.58 (2CH_{Ar}), 131.31 (2C_{Ar}), 134.60 (2CH_{Ar}), 167.78 (2C=O), 196.79 (C=O). Масс-спектр, m/z : 280 [M + H]⁺, 279 [M]⁻. Найдено, %: C 53.23; H 4.75; N 4.16. C₁₅H₁₆BrNO₃. Вычислено, %: C 53.27; H 4.77; Br 23.63; N 4.14; O 14.19. Масс-спектр, m/z : 339 [M + H]⁺, 338 [M]⁻.

2-(1-Хлор-5-метил-2-оксогекс-3-ил)изоиндолин-1,3-дион (2д). Выход 2.2 г (75%), белый порошок. ИК спектр, ν , см⁻¹: 724, 1063, 1383, 1464, 1713, 1738. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J, Гц): 0.89 д (3H, CH₃, J = 6.6), 0.96 м (3H, CH₃, J = 6.6), 1.48 м (1H, CH), 1.93 м (1H^a, CH₂), 2.27 м (1H^b, CH₂), 4.19 д (2H, CH₂, J = 2.8), 5.12 д (1H, CH, J = 7.3), 7.77 м (2H, CH_{Ar}), 7.88 м (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 21.03 (CH₃), 23.26 (CH₃), 25.05 (CH), 36.38 (CH₂), 45.99 (CH₂), 55.59 (CH), 123.75 (2CH_{Ar}), 131.62 (2C_{Ar}), 134.48 (2CH_{Ar}), 167.79 (2C=O), 197.76 (C=O). Масс-спектр, m/z : 294 [M + H]⁺, 293 [M]⁻. Найдено, %: C 61.3; H 5.49, N 4.78. C₁₅H₁₆ClNO₃. Вычислено, %: C 61.33; H 5.49; Cl 12.07; N 4.77; O 16.34.

2-(5-Бром-4-оксопентил)изоиндолин-1,3-дион (3а). Выход 2.35 г (76%), белый порошок. ИК спектр, ν , см⁻¹: 726, 1378, 1463, 1712, 1771. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J, Гц): 1.97 м (2H, CH₂), 2.59 т (2H, CH₂, J = 7.1), 3.69 т (2H, CH₂, J = 6.6), 3.93 с (2H, CH₂), 7.66 м (2H, CH_{Ar}), 7.82 м (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 22.81 (CH₂), 34.31 (CH₂), 36.76 (CH₂), 36.84 (CH₂), 123.23 (2CH_{Ar}), 131.92 (2C_{Ar}), 134.01 (2CH_{Ar}), 168.40 (2C=O), 200.91 (C=O). Масс-спектр, m/z : 339 [M + H]⁺, 338 [M]⁻. Найдено, %: C 58.71; H 4.62; N 5.28. C₁₃H₁₂BrNO₃. Вычислено, %: C 50.34; H 3.90; Br 25.76; N 4.52; O 15.48.

2-(7-Бром-6-оксогептил)изоиндолин-1,3-дион (3в). Выход 2.66 г (79%), светло-желтое масло. ИК спектр, ν , см⁻¹: 723, 1048, 1373, 1464, 1709, 1769. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J, Гц): 1.33 м (2H, CH₂), 1.65 м (4H, CH₂), 2.62 т (2H, CH₂, J = 7.3), 3.66 т (2H, CH₂, J = 7.1), 3.87 с (2H, CH₂), 7.68

м (2H, CH_{Ar}), 7.72 м (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 23.27 (CH₂), 26.19 (CH₂), 28.29 (CH₂), 34.26 (CH₂), 37.68 (CH₂), 39.52 (CH₂), 123.18 (2CH_{Ar}), 132.10 (2C_{Ar}), 133.91 (2CH_{Ar}), 168.39 (2C=O), 201.82 (C=O). Найдено, %: C 53.23; H 4.75; N 4.16. C₁₅H₁₆BrNO₃. Вычислено, %: C 53.27; H 4.77; Br 23.63; N 4.14; O 14.19. Масс-спектр, m/z : 339 [M + H]⁺, 338 [M]⁻.

2-(1-Бром-5-метил-2-оксогекс-3-ил)изоиндолин-1,3-дион (3д). Выход 2.43 г (72%), белый порошок. ИК спектр, ν , см⁻¹: 721, 1060, 1385, 1468, 1709, 1774. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J, Гц): 0.89 д (3H, CH₃, J = 6.6), 0.94 м (3H, CH₃, J = 6.6), 1.47 м (1H, CH), 1.89 м (1H^a, CH₂), 2.25 м (1H^b, CH₂), 3.96 с (2H, CH₂, J = 2.8), 5.14 д. д (1H, CH, J = 11.3, 4.1), 7.76 м (2H, CH_{Ar}), 7.85 м (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 20.98 (CH₃), 23.21 (CH₃), 25.05 (CH), 31.20 (CH₂), 36.49 (CH₂), 55.23 (CH), 123.68 (2CH_{Ar}), 131.58 (2C_{Ar}), 134.42 (2CH_{Ar}), 167.73 (2C=O), 197.41 (C=O). Найдено, %: C 53.28; H 4.77, N 4.13. C₁₅H₁₆BrNO₃. Вычислено, %: C 53.27; H 4.77; Br 23.63; N 4.14; O 14.19. Масс-спектр: m/z 339 [M]⁺, 338 [M]⁻.

Общая методика синтеза метанофуллеренов 4а–д. К раствору 0.14 ммоль C₆₀ в 40 мл толуола добавляли 0.21 ммоль хлорметилкетона 2а–д (или бромметилкетона 3а–д) и 0.21 ммоль DBU. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 20 мин (ход реакции контролировали методом ТСХ, элюент – толуол), затем фильтровали. Полученный раствор промывали 5%-ным раствором HCl (30 мл), интенсивно встряхивали и экстрагировали толуолом (3×10 мл). Объединенную органическую фазу сушили безводным MgSO₄ и растворитель наполовину отгоняли. Остаток разделяли колоночной хроматографией на силикагеле, в качестве элюента использовали толуол.

2'-[1^f,2^f-Метанофуллерен-3'-ил]-2'-оксоэтил-фталимид (4а). Выход 64 мг (49.6% из 2а), 50 мг (39%, из 3а), темно-коричневый порошок. ИК спектр, ν , см⁻¹: 470 щ, 1098 щ, 1377, 1411, 1462, 1711, 1718. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 5.21 с (2H, CH₂), 5.02 с (1H, CH), 7.79 м (2H, CH_{Ar}), 7.98 м (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 42.06 (CH₂), 47.73 (CH), 71.31 (C^{1f}, C^{2f}), 123.86 (2CH_{Ar}), 132.05 (2C_{Ar}), 134.48 (2CH_{Ar}), 137.88, 140.60, 140.66, 140.92, 141.00, 141.98, 142.28,

142.38, 142.31, 142.77, 143.11, 143.73, 143.00, 144.50, 144.54, 144.63, 144.75, 145.08, 145.23, 145.43, 145.63, 145.67, 147.93, 147.99, 168.02 (C=O), 206.76 (C=O). Найдено, %: C 92.63; H 0.76, N 1.50. C₇₁H₇NO₃. Вычислено, %: C 92.51; H 0.77; N 1.52; O 5.21.

4'-[1^f,2^f-Метанофуллерен-5'-ил]-4'-оксобутилфталимид (4б). Выход 60 мг (45% из 2б), 56 мг (42%, из 3б), темно-коричневый порошок. ИК спектр, ν, см⁻¹: 526, 720, 1187, 1377, 1464, 1709, 1768. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 2.31 м (2H, CH₂), 3.29 т (2H, CH₂, J=6.8), 3.93 т (2H, CH₂, J=6.3), 5.00 с (H, CH), 7.72 м (2H, CH_{Ar}), 7.87 м (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 22.67 (CH₂), 37.36(CH₂), 41.77(CH₂), 45.20(CH), 72.04(C^{1f}, C^{2f}), 123.40 (2CH_{Ar}), 129.04 (2C_{Ar}), 134.08 (2CH_{Ar}), 136.37, 137.88, 140.38, 140.89, 141.14, 141.99, 142.09, 142.25, 142.45, 142.76, 142.97, 143.014, 143.32, 143.69, 143.96, 144.30, 144.53, 144.66, 145.02, 145.14, 145.26, 145.53, 145.84, 148.22, 168.68 (2C=O), 200.24 (C=O). Найдено, %: C 92.3; H 1.16; N 1.49. C₇₃H₁₁NO₃. Вычислено, %: C 92.31; H 1.17; N 1.47; O 5.05.

6'-[1^f,2^f-Метанофуллерен-7'-ил]-6'-оксогексилфталимид (4в) Выход 58 мг (42% из 2в), 54 мг (39%, из 3в), темно-коричневый порошок. ИК спектр, ν, см⁻¹: 527, 720, 1377, 1455, 1706, 1768. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 1.56 м (2H, CH₂), 1.79 м (2H, CH₂), 1.98 м (2H, CH₂), 3.18 т (2H, CH₂, J=7.2), 3.72 т (2H, CH₂, J=7.2), 5.01 с (2H, CH₂), 7.72 м (2H, CH_{Ar}), 7.86 м (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 23.20 (CH₂), 26.49 (CH₂), 28.50 (CH₂), 37.78 (CH₂), 44.13 (CH₂), 45.44 (CH), 72.06 (C^{1f}, C^{2f}), 123.26 (2CH_{Ar}), 132.17 (2C_{Ar}), 133.95 (2CH_{Ar}), 136.37, 140.28, 140.92, 141.14, 142.03, 142.08, 142.25, 142.44, 142.75, 142.96, 143.01, 143.13, 143.32, 143.95, 144.32, 144.53, 144.61, 144.65, 144.85, 145.02, 145.14, 145.25, 145.47, 145.92, 148.17, 168.46 (2C=O), 200.86 (C=O). Найдено, %: C 92.15; H 1.56; N 1.41. C₇₅H₁₅NO₃. Вычислено, %: C 92.11; H 1.55; N 1.43; O 4.91.

4'-[1^f,2^f-Метанофуллерен-5'-ил]-4'-оксобутилфталимид (4г) Выход 77 мг (57 % из 2г), 48.6 мг (36%, из 3г), темно-коричневый порошок. ИК спектр, ν, см⁻¹: 527, 723, 1062, 1155, 1377, 1456, 1710 ш. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 1.03 м (3H, CH₃), 1.31 м (3H, CH₃), 3.14 м (1H, CH), 4.91 с (1H, CH), 5.13 д (1H, CH, J=8.6), 7.78 м (2H, CH_{Ar}), 7.97 м (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C

(CDCl₃), δ_C, м. д.: 19.35 (CH₃), 21.10 (CH₃), 27.58 (CH), 64.99 (CH), 71.31 (C^{1f}, C^{2f}), 124.05 (2CH_{Ar}), 131.56 (2C_{Ar}), 134.79 (2CH_{Ar}), 136.43, 136.48, 137.82, 140.52, 140.87, 141.11, 142.01, 142.17, 142.27, 142.66, 142.71, 142.94, 142.99, 143.12, 143.31, 143.67, 144.02, 144.44, 144.63, 144.68, 144.85, 144.97, 145.03, 145.11, 145.19, 145.28, 145.48, 145.83, 147.88, 168.15 (2C=O), 195.68 (C=O). Найдено, %: C 92.22; H 1.36, N 1.44. C₇₄H₁₃NO₃. Вычислено, %: C 92.21; H 1.36; N 1.45; O 4.98.

6'-[1^f,2^f-Метанофуллерен-7'-ил]-6'-оксогексилфталимид (4д). Выход 55 мг (40%, из 2д), 37 мг (27%, из 3д), темно-коричневый порошок. ИК спектр, ν, см⁻¹: 526, 720, 1377, 1462, 1709 ш. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 0.99 д (3H, CH₃, J=6.6), 1.12 м (3H, CH₃, J=6.6), 1.68 м (1H, CH), 2.33 м (1H^a, CH₂), 2.62 м (1H^b, CH₂), 4.99 с (1H, CH), 5.48 м (1H, CH), 7.79 м (2H, CH_{Ar}), 7.96 м (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 21.43 (CH₃), 23.29 (CH₃), 25.42 (CH), 36.59 (CH₂), 58.46 (CH), 71.71 (C^{1f}, C^{2f}), 123.92 (2CH_{Ar}), 131.75 (2C_{Ar}), 134.63 (2CH_{Ar}), 136.45, 140.16, 140.96, 141.21, 142.06, 142.14, 142.28, 142.95, 143.03, 143.18, 144.01, 144.39, 144.56, 144.62, 144.70, 145.05, 145.20, 145.29, 145.72, 168.07 (2C=O), 199.56 (C=O). Найдено, %: C 92.12; H 1.56; N 1.42. C₇₅H₁₅NO₃. Вычислено, %: C 92.11; H 1.55; N 1.43; O 4.91.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательской работы Уфимского института химии РАН по теме «Создание материалов с заданными функциональными свойствами электропроводимость, антикоррозионность и биологическая активность» (№ госрегистрации AAAA-A19-119020890014-7). Спектральная часть исследования проведена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трошин П.А., Трошина О.А., Любовская Р.Н., Разумов В.Ф. Функциональные производные фуллеренов:

- методы синтеза и перспективы использования в органической электронике и биомедицине. Иваново: Ивановск. гос. унив., 2010. 340 с.
2. *Nierengarten J.F., Nicoud J.F.* // *Tetrahedron Lett.* 1997. Vol. 38. N 44. P. 7737. doi 10.1016/S0040-4039(97)10066-1
 3. *Camps X., Hirsch A.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*. 1997. P. 1595. doi 10.1039/a702055d
 4. *Мухамет'янова А.Ф., Сахаутдинов И.М.* // *ЖОХ*. 2018. Т. 88. № 12. С. 2011; *Sakhautdinov I.M., Mukhamet'yanova A.F.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 12. P. 2011. doi 10.1134/S1070363218120125
 5. *Сахаутдинов И.М., Маликова Р.Н., Нуруманов Т.Р.*
 - Биглова Ю.Н., Атанголов А.Б., Юнусов М.С. // ХПС. 2018. Т. 54. № 3. С. 408; *Sakhautdinov I.M., Malikova R.N., Nugumanov T.R., Biglova Yu.N., Atangulov A.B., Yunusov M.S.* // *Chem. Nat. Compd.* 2018. Vol. 54. N 3. P. 481. doi 10.1007/s10600-018-2384-1
 6. *Гринштейн Дж., Виниц М.* Химия аминокислот и пептидов. М: Мир, 1965. С. 578.
 7. *Толстиков Г.А., Галин Ф.З., Лакеев С.Н.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 1989. № 5. С. 1209.
 8. Химия и биологическая активность синтетических и природных соединений. Азотистые гетероциклы и алкалоиды / Под ред. В.Г. Карцева, Г.А. Толстикова. М.: ИРИДИУМ-ПРЕСС, 2001. Т. 1. С. 262.

Synthesis of New Methanofullerenes with Phthalimide Fragment

I. M. Sakhautdinov*, G. F. Sakhautdinova, and A. G. Mustafin

Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, Ufa, 450054 Russia

*e-mail: ioh039@mail.ru

Received July 12, 2019; revised July 23, 2019; accepted July 25, 2019

Bromo- and chloromethyl ketones based on *N*-phthalyl substituted amino acids were synthesized by the Arndt-Eistert adducts of fullerene C₆₀.

Keywords: phthalimide, amino acids, [2 + 1] cycloaddition reactions, Bingel reaction, fullerene