УДК 547.537.9

СИНТЕЗ НОВЫХ ЦИКЛОПЕНТЕНОФУЛЛЕРЕНОВ И МЕТАНОФУЛЛЕРЕНОВ С СУКЦИНИМИДНЫМ ФРАГМЕНТОМ

©2022 г. А. Ф. Исламова*, И. М. Сахаутдинов

Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение ФГБНУ «Уфимского федерального исследовательского центра РАН», Россия, 450054 Уфа, просп. Октября, 69
**e-mail: afmhim@bk.ru*

Поступила в редакцию 10.11.2021 г.
После доработки 21.11.2021 г.
Принята к публикации 13.12.2021 г.

Синтезированы имиды янтарного ангидрида прямым сплавлением алкенилзамещенного янтарного ангидрида с аминокислотами, такими как глицин, аланин, аминомасляная, аминопентановая и аминогексановая кислота. Дальнейшая трансформация привела к образованию новых алленоатов, а также хлор- и бромметилкетонов с сукцинимидным фрагментом. В результате реакций [3+2]- и [2+1]-циклоприсоединения к фуллереновому каркасу синтезированы новые моноаддукты фуллерена C_{60}. Обнаружено, что реакция Бингеля лучше протекает при использовании хлорметилкетонов. Также нами показано предпочтительное использование фосфин-катализируемой реакции циклоприсоединения алленоатов к фуллереновой сфере для получения монозамещенных производных фуллерена C_{60}. Соединения отличаются хорошей растворимостью в органических растворителях, что расширяет перспективы последующих трансформаций и применения в органической фотовольтаике.

Ключевые слова: янтарный ангидрид, сукцинимид, аминокислоты, имиды, фуллерен, аллены, циклопентенофуллерены, реакция Бингеля

DOI: 10.31857/S051474922209004X, **EDN:** JLEVJW

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время фуллерены и их конъюгаты находят все более широкое применение, так как обладают различными видами биологической активности, в частности, антибактериальной, антиоксидантной, противораковой, противовирусной. При поиске лекарственных средств, меняя структуру конъюгатов фуллерена, можно подбирать свойства вещества для получения лекарственного препарата с заданной биологической активностью [1].

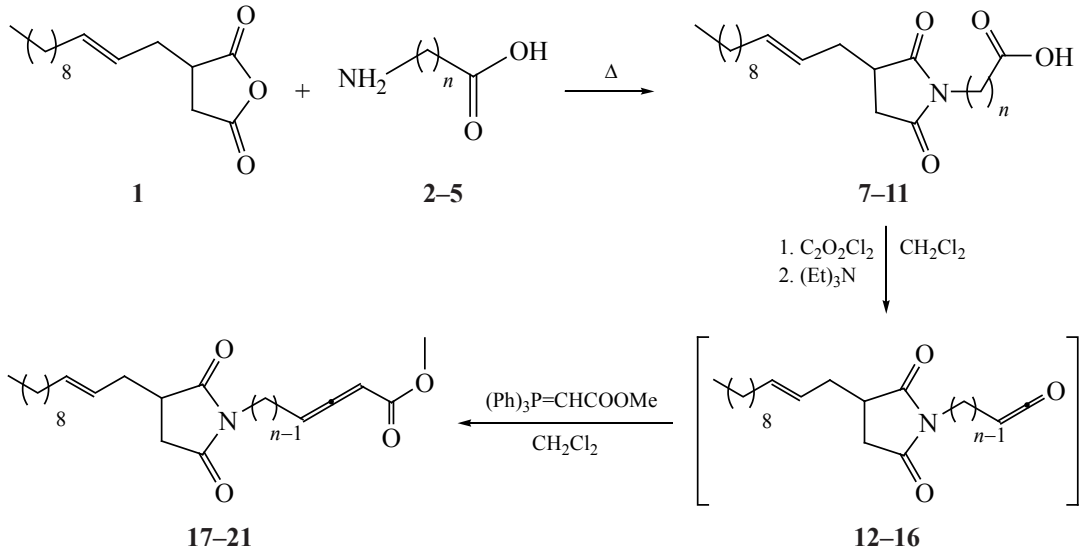
Интерес к химии соединений, включающих алкенилзамещенный сукцинимидный фрагмент, обусловлен применением в разных областях производных промышленно доступного ангидрида янтарной кислоты **1**. Соединения алкенилянтарных ангидридов (ASA) используют для образования гидрофобных полисахаридов, повышения гидрофобности поверхности бумаги и ее водонепроницаемости, в качестве стабилизаторов гиалуроновой кислоты, лекарственных средств, а также в пищевой промышленности [2–4].

Цель настоящей работы – синтез новых конъюгатов фуллерена фосфин-катализируемым [3+2]-циклоприсоединением алленоатов, а также [2+1]-циклоприсоединением хлор- и бромметилкетонов, полученных на основе алкенилзамещенного янтарного ангидрида с фуллереном C_{60} в присутствии ДБУ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения новых алленоатов с сукцинимидным фрагментом нами синтезированы имиды

Схема 1



2, n = 1; **3**, n = 2; **4**, n = 3; **5**, n = 4;
6, n = 5; **7**, n = 1 (66%); **8**, n = 2 (75%); **9**, n = 3 (81%); **10**, n = 4 (70%); **11**, n = 5 (78%);
12, n = 1; **13**, n = 2; **14**, n = 3; **15**, n = 4; **16**, n = 5;
17, n = 1 (86%); **18**, n = 2 (80%); **19**, n = 3 (75%); **20**, n = 4 (79%); **21**, n = 5 (68%).

янтарного ангидрида прямым сплавлением янтарного ангидрида с различными аминокислотами (схема 1).

Дальнейшая трансформация полученных кислот **7–11** приводит к образованию кетенов, олефинирование которых реакцией с метил-2-(трифенилфосфоранилиден)ацетатом в присутствии триэтиламина по Виттигу дает новые алленоаты с сукцинимидным фрагментом (схема 1). Строение соединений **17–21** доказано спектральными методами анализа ЯМР ^{13}C, ЯМР ^{1}H. В спектре ЯМР ^{1}H характерные сигналы 2 протонов алленового фрагмента наблюдаются в области δ от 5.56 до 5.92 м.д., однако для алленоата, полученного из глицина, данные сигналы проявляются в виде 3 синглетов при 6.05 и 6.91 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C характерные сигналы терминальных алленовых углеродов наблюдаются в области от 88.17 до 96.06 м.д. [5–8].

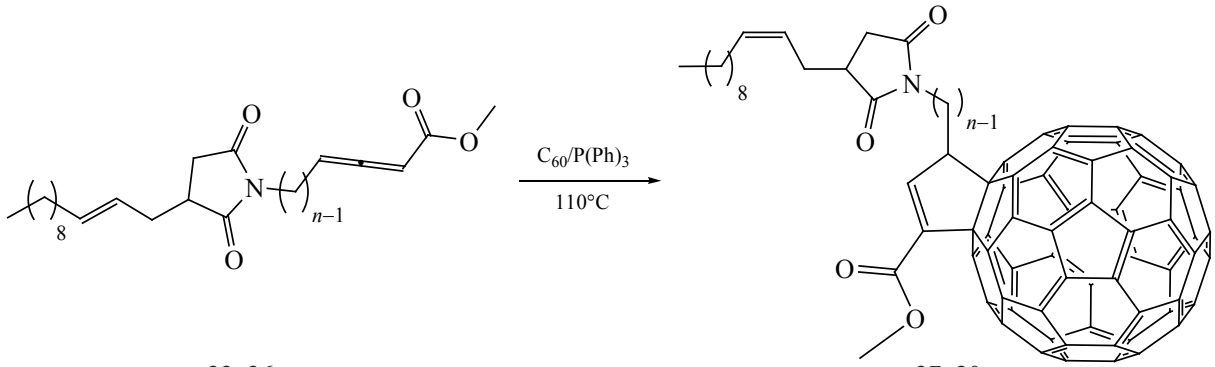
Известно, что алленоаты, активированные нуклеофильной атакой фосфина по центральному sp-гибридизованному атому, успешно применяются как трехатомные структурные блоки [9] в реакциях циклоприсоединения к электронодефицитным алкенам с образованием ненасыщенных пятичленных циклов [10–12]. В результате фосфин-катализируемого [3+2]-присоединения алленоатов к фуллереновому каркасу как диполярофилу синтезированы с хорошим выходом новые хорошо растворимые в органических растворителях моноаддукты фуллерена C_{60} **27–30**. Вещества выделяли в индивидуальном виде колоночной хроматографией на силикагеле (схема 2).

Циклопентенофуллерены на основе алленимидов, синтезированных из α-аминокислоты **7**, получить не удалось, что, по-видимому, объясняется стерическими затруднениями.

Однореакторное получение алленоатов и хорошие выходы конъюгатов фуллерена C_{60} в фосфин-катализируемой реакции [3+2]-циклоприсоединения к фуллереновой сфере делают данный подход конкурентоспособным для получения монозамещенных производных фуллерена. Структуры полученных соединений **27–30** доказаны комплексом физико-химических методов, включающих ЯМР 2D эксперименты HSQC и HMBC (см. рисунок).

Самым распространенным способом первичной функционализации ядра C_{60} является подход Бингеля – [2+1]-циклоприсоединение галогенпроизводных к фуллереновому каркасу, ведущее к замещенным метанофуллеренам [13, 14].

Схема 2



22–26 **27–30**

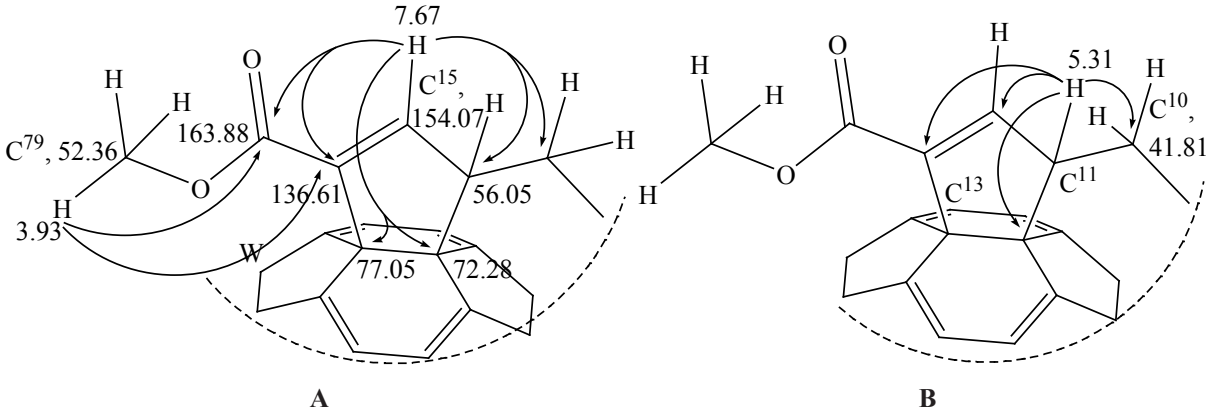
22, *n* = 1; **23**, *n* = 2; **24**, *n* = 3; **25**, *n* = 4; **26**, *n* = 5;
27, *n* = 2 (62%); **28**, *n* = 3 (58%); **29**, *n* = 4 (65%); **30**, *n* = 5 (60%).

В условиях реакции Арндта–Эйстерта из карбоновых кислот через соответствующие хлорангидриды получили диазокетоны. В ИК спектрах диазосоединений присутствует интенсивная полоса поглощения диазогруппы при ~ 2100 см$^{-1}$. Взаимодействие диазокетонов **31–35** с хлористоводородной и бромистоводородной кислотами приводит к образованию хлорметилкетонов **36–40** и бромметилкетонов **41–45** (схема 3). Структуры соединений подтверждены спектральными методами анализа ЯМР ^{13}C, ЯМР ^{1}H. Так в спектре ЯМР ^{13}C хлорметиленов **36–40** характерные сигналы хлорметиленовой группы идентифицируются в области 48.11 и 48.14 м.д., а в спектре ЯМР ^{1}H протоны CH_2Cl-группы – в области 4.04 и 4.13 м.д. Аналогично для бромметилкетонов **41–45** в спектре ЯМР ^{13}C бромметиленовые группы идентифицируются в области 34.13 и 34.23 м.д., а в спектре ЯМР ^{1}H протоны CH_2Cl-группы – в области 3.86 и 3.87 м.д.

В результате взаимодействия хлор- и бромметилкетонов с фуллереном C_{60} в присутствии ДБУ в толуоле получены конъюгаты фуллерена C_{60} **46–50**, лучшие выходы (58% соединения **46** и 55% соединения **35**) наблюдались при использовании хлоркетонов (схема 4). Строение полученных соединений доказано комплексом физико-химических методов, включающих ЯМР 2D эксперименты HSQC и HMBC.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

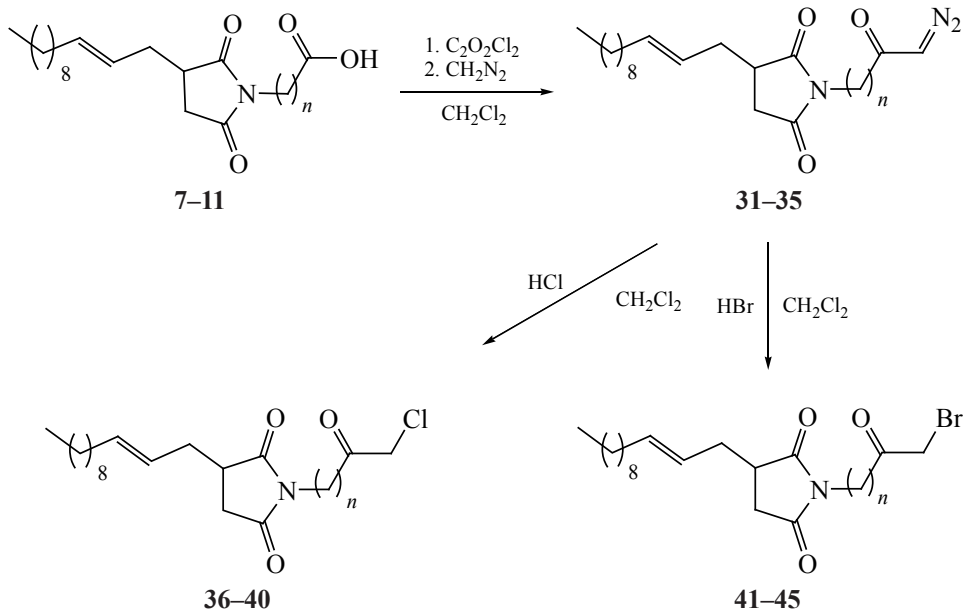
ИК спектры записывали на приборе IR-Prestige-21 (Fourier Transform Spectrophotometer – Shimadzu) (Япония) в вазелиновом масле. Спектры ЯМР получены на спектрометре Bruker-AM (Германия) 500 с рабочей частотой 500.13 (^{1}H), 125.76 (^{13}C) МГц, внутренний стандарт – тетраметилсилан (ТМС). Ход реакции контролировали с использованием ТСХ на пластинках Sorbfil ПТСХ-АФ-А, вещества обнаруживали с помощью



A **B**

Корреляция HMBC циклопентенового фрагмента молекулы **12**: **A** – при C15, C79; **B** – при C11

Схема 3

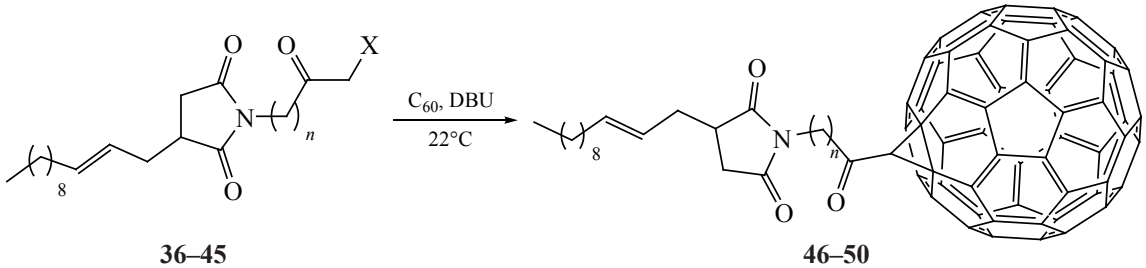


7, *n* =1; **8**, *n* = 2; **9**, *n* = 3; **10**, *n* = 4; **11**, *n* = 5;
31, *n* = 1 (52%); **32**, *n* = 2 (80%); **33**, *n* = 3 (88%); **34**, *n* = 4 (90%); **35**, *n* = 5 (95%);
36, *n* = 1 (55%); **37**, *n* = 2 (60%); **38**, *n* = 3 (40%); **39**, *n* = 4 (65%); **40**, *n* = 5 (81%);
41, *n* = 1 (87%); **42**, *n* = 2 (35%); **43**, *n* = 3 (90%); **44**, *n* = 4 (78%); **45**, *n* = 5 (80%).

УФ-облучения, паров йода, опрыскивания пластинок раствором нингидринового проявителя или раствором анисового альдегида с последующим нагреванием при 100–120°C. Масс-спектры получены на хроматомасс-спектрометре LCMS-2010EV фирмы Shimadzu (Япония) в режиме химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД). Температуру плавления определяли на нагревательном столике Buetius. Продукты реакции выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле «Chemapol» с размером частиц 40/100 мкм. Элементный анализ выполнен с помощью автоматического CHNS-анализатора EURO EA–3000 (Италия).

Фуллерен C_{60} (ОАО «ИЛИП», 99.5%), (2-Додецен-1-ил) янтарный ангидрид (Sigma-Aldrich), оксалилхлорид (Aifa Aesar, 98%), метил(трифенилфосфоранилиден)ацетат (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Ацетон, дихлорметан и этилацетат перегоняли над P_2O_5. Толуол, петролейный эфир и бензол кипя-

Схема 4



36, *n* = 1, X = Cl; **41**, *n* = 1, X = Br; **37**, *n* = 2, X = Cl; **42**, *n* = 2, X = Br; **38**, *n* = 3, X = Cl;
43, *n* = 3, X = Br; **39**, *n* = 4, X = Cl; **44**, *n* = 4, X = Br; **40**, *n* = 5, X = Cl; **45**, *n* = 5, X = Br;
46, *n* = 1, X = Cl (58%); X = Br (35%); **47**, *n* = 2, X = Cl (42%); X = Br (35%);
48, *n* = 3, X = Cl (30%); X = Br (20%); **49**, *n* = 4, X = Cl (40%); X = Br (35%);
50, *n* = 5, X = Cl (55%); X = Br (42%).

тили и перегоняли над натрием. Тионилхлорид (ч.д.а.) использовали без дополнительной очистки. Продукты реакции выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле Chemapol с размерами частиц 0.04–0.063 мм и 0.1–0.16 мм.

***N*-Замещенные аминокислоты 7–11** (*общая методика*). Тщательно растирали в фарфоровой ступке 10 ммоль янтарного ангидрида и 10 ммоль аминокислоты **2–5**, затем проводили реакцию прямого сплавления на масляной бане при $T = 150°C$ в течение 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу растворяли в чистом ацетоне и выделяли колоночной хроматографией на силикагеле соединения **7–11** (элюент – сухой ацетон).

3-(2*E*)-Додец-2-ен-1-ил-2,5-диоксопирролидин-1-илуксусная кислота (7). Выход 86%, белые кристаллы, т.пл. 140°C. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 3002, 2922, 1753, 1682, 1436, 1186, 972. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.85 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.23 м (14H, $7CH_2$), 1.87 м (2H, $C^{4'}H_2$), 2.16 м (1H^a, $C^{1'}H_2$), 2.34 м (1H^b, $C^{1'}H_2$), 2.71 м (1H^a, C^4H_2), 2.78 м (1H^b, C^4H_2), 2.94 м (1H, C^3H), 4.25 с (2H, C^6H_2), 5.51 м (2H, $2C^{2',3'}H$), 10.96 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.08 ($C^{12'}H_3$), 22.65 ($C^{11'}H_2$), 29.11 ($C^{1'}H_2$), 29.28 ($C^{6',7'}H_2$), 29.50 ($C^{9'}H_2$), 29.55 ($C^{8'}H_2$), 30.87 ($C^{5'}H_2$), 31.87 (C^6H_2), 32.48 ($C^{4'}H_2$), 33.44 (C^4H_2), 33.86 ($C^{10'}H_2$), 123.25 ($C^{2'}H$), 135.62 ($C^{3'}H$), 176.08 (C^2=O), 178.86 (C^5=O). Найдено, %: C 66.86; H 9.02. $C_{18}H_{29}NO_4$. Вычислено, %: C 66.84; H 9.04. *M* 323.43.

3-(2*E*)-Додецил-2-ен-1-ил-2,5-диоксопирролидин-1-илпропановая кислота (8). Выход 65%, густое желтое маслообразное вещество. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 3163, 1738, 1680, 1462, 1229. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.93 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.27 м (14H, $7CH_2$), 1.98 м (2H, C^4H_2), 2.20 м (1H^a, $C^{1'}H_2$), 2.33 м (1H^b, $C^{1'}H_2$), 2.75 м (1H^a, C^4H_2), 2.79 м (1H^b, C^4H_2), 2.94 т (2H, C^7H_2, *J* 7.1 Гц), 3.01 м (1H, C^3H), 3.78 т (2H, C^6H_2, *J* 7.1 Гц), 5.52 м (2H, $2C^{2',3'}H$), 10.97 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.07 ($C^{12'}H_3$), 22.64 ($C^{11'}H_2$), 29.10 ($C^{1'}H_2$), 29.29 ($C^{6',7'}H_2$), 29.49 ($C^{9'}H_2$), 29.53 ($C^{8'}H_2$), 31.69 ($C^{5'}H_2$), 31.85 (C^6H_2), 32.49 ($C^{4'}H_2$), 33.38 (C^4H_2), 33.83 ($C^{10'}H_2$), 34.07 (C^7H_2), 39.62 (C^3H_2), 123.92 ($C^{4'}H$), 135.60 ($C^{3'}H$), 176.51 (C^2=O), 179.30 (C^5=O). Найдено, %: C 67.64; H 9.28. $C_{19}H_{31}NO_4$. Вычислено, %: C 67.63; H 9.26. *M* 337.45.

3-(2*E*)-Додец-2-ен-1-ил-2,5-диоксопирролидин-1-илбутановая кислота (9). Выход 75%, густое желтое маслообразное вещество. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 3459, 2919, 1698, 1344, 1157. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.85 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.22 м (14H, $7CH_2$), 1.87 м (2H, $C^{4'}H_2$), 2.25 м (1H^a, $C^{1'}H_2$), 2.34 м (1H^b, $C^{1'}H_2$), 2.55 м (2H, C^8H_2), 2.71 м (1H^a, C^4H_2), 2.79 м (1H^b, C^4H_2), 2.86 т (2H, C^7H_2, *J* 4.4 Гц), 2.94 м (1H, C^3H), 3.53 т (2H, C^6H_2, *J* 6.8 Гц), 5.51 м (2H, $2C^{2',3'}H$), 11.48 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.16 ($C^{12'}H_3$), 22.67 ($C^{11'}H_2$), 29.12 ($C^{1'}H_2$), 29.32 ($C^{6',7'}H_2$), 29.46 ($C^{9'}H_2$), 29.52 ($C^{8'}H_2$), 29.56 (C^8H_2), 31.58 ($C^{5'}H_2$), 31.89 (C^6H_2), 32.49 ($C^{4'}H_2$), 33.37 (C^4H_2), 33.84 ($C^{10'}H_2$), 34.38 (C^7H_2), 39.61 (C^3H_2), 123.90 ($C^{4'}H$), 135.67 ($C^{3'}H$), 176.93 (C^2=O), 177.93 (C^9 =O), 179.70 (C^5=O). Найдено, %: C 68.36; H 9.44. $C_{20}H_{33}NO_4$. Вычислено, %: C 68.34; H 9.46. *M* 351.48.

3-(2*E*)-Додец-2-ен-1-ил-2,5-диоксопирролидин-1-илпентановая кислота (10). Выход 55%, густое желтое маслообразное вещество. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 3163, 1738, 1680, 1462, 1229. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.82 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.19 м (14H, $7CH_2$), 1.91 м (2H, $C^{4'}H_2$), 2.25 м (1H^a, $C^{1'}H_2$), 2.30 м (2H, C^9H_2), 2.34 м (1H^b, $C^{1'}H_2$), 2.55 м (2H, C^8H_2), 2.71 м (1H^a, C^4H_2), 2.79 м (1H^b, C^4H_2), 2.86 т (2H, C^7H_2, *J* 4.4 Гц), 2.96 м (1H, C^3H), 3.53 т (2H, C^6H_2, *J* 6.8 Гц), 5.51 м (2H, $2C^{2',3'}H$), 11.29 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 13.99 ($C^{12'}H_3$), 22.65 ($C^{11'}H_2$), 27.29 (C^7H_2), 28.16 (C^7H_2), 29.00 (C^9H_2), 29.19 ($C^{1'}H_2$), 29.35 ($C^{6',7'}H_2$), 29.44 ($C^{8',9'}H_2$), 31.76 ($C^{5'}H_2$), 32.40 ($C^{4'}H_2$), 33.20 (C^4H_2), 33.76 ($C^{10}H_2$), 38.08 (C^6H_2), 39.49 (C^3H_2), 135.45 ($C^{3'}H$), 176.77 (C^2=O), 178.81 (C^{10}=OOH), 177.53 (C^9=O), 179.56 (C^5=O). Найдено, %: C 69.03; H 9.66. $C_{21}H_{35}NO_4$. Вычислено, %: C 69.01; H 9.65. *M* 365.51.

3-(2*E*)-Додец-2-ен-1-ил-2,5-диоксопирролидин-1-илгексановая кислота (11). Выход 50%, густое желтое маслообразное вещество. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 3454, 2918, 1698, 1342, 1145. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.82 т (3H, $C^{12'}H_3$, *J* 6.8 Гц), 1.19 м (14H, $7CH_2$), 1.91 м (2H, C^4H_2), 2.21 м (2H, $C^{10}H_2$), 2.25 м (1H^a, $C^{1'}H_2$), 2.30 м (2H, C^9H_2), 2.34 м (1H^b, $C^{1'}H_2$), 2.55 м

(2H, C^8H_2), 2.71 м (1H^a, C^4H_2), 2.79 м (1H^b, C^4H_2), 2.86 т (2H, C^7H_2, *J* 4.2 Гц), 2.96 м (1H, C^3H), 3.46 т (2H, C^6H_2, *J* 7.4 Гц), 5.53 м (2H, 2$C^{2',3'}H$), 11.28 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.10 ($C^{12'}H_3$), 22.66 ($C^{11'}H_2$), 24.10 (C^8H_2), 27.41 (C^7H_2), 29.11 (C^9H_2), 29.30 ($C^{7'}H_2$), 29.30 ($C^{1'}H_2$), 29.45 ($C^{6'}H_2$), 29.45 ($C^{8',9'}H_2$), 31.87 ($C^{5'}H_2$), 32.52 ($C^{4'}H_2$), 33.21 (C^4H_2), 33.76 ($C^{10}H_2$), 38.43 (C^6H_2), 39.58 (C^3H_2), 134.44 ($C^{2'}H$), 135.54 ($C^{3'}H$), 176.82 (C^2=O), 179.36 (C^{11}=OOH), 179.62 (C^5=O). Найдено, %: C 69.63, H 9.80. $C_{22}H_{37}NO_4$. Вычислено, %: C 69.62; H 9.83. *M* 379.53.

Получение алленоатов 17–21 межмолекулярной реакцией Виттига (*общая методика*). К суспензии 3 ммоль кислоты в 10 мл сухого хлористого метилена добавляли 10 мл оксалилхлорида и оставляли на ночь. Растворитель и избыток оксалилхлорида упаривали на роторном испарителе. Хлорангидрид далее использовали без дополнительной очистки. К раствору метил(трифенилфосфоранилиден)ацетата в CH_2Cl_2 прикапывали эквимольное количество Et_3N, раствор охлаждали до –5°C. К этому раствору медленно по каплям добавляли охлажденный раствор хлорангидрида *N*-замещенной аминокислоты **2–6**. Реакционную массу перемешивали в течение 2 ч. Растворитель отгоняли, продукты реакции выделяли колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – петролейный эфир–этилацетат, 4:1).

Метил-4-{3-[(2*E*)-додец-2-ен-1-ил]-2,4-диоксопирролидин-1-ил}бута-2,3-диеноат (17). Выход 35%, желтое масло. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 3160, 1740, 1685, 1452, 1231, 718. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.84 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.25 м (14H, 7CH_2), 1.91 м (2H, C^4H_2), 1.99 м (1H^a, $C^{1'}H_2$), 2.26 м (1H^b, $C^{1'}H_2$), 2.49 д (1H^a, $C^{4'}H_2$), 2.52 д (1H^b, $C^{4'}H_2$), 2.78 м (1H, C^3H), 3.67 т (3H, $C^{10}H_3$), 5.24 м (1H, C^8H), 5.51 м (1H, $C^{2'}H$), 5.54 м (1H, $C^{3'}H$), 7.08 д (1H, C^6H, *J* 6.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.15 ($C^{12'}H_3$), 22.63 ($C^{11'}H_2$), 29.08 ($C^{1'}H_2$), 29.28 ($C^{6',7'}H_2$), 29.46 ($C^{9'}H_2$), 29.51 ($C^{8'}H_2$), 31.84 ($C^{5'}H_2$), 32.47 (C^4H_2), 33.45 ($C^{4'}H_2$), 33.86 ($C^{10'}H_2$), 39.77 (C^3H), 52.30 ($C^{10}H_3$), 91.69 (C^6H), 96.38 (C^8H), 123.86 ($C^{2'}H$), 135.80 ($C^{3'}H$), 172.88 ($C^{10}H$), 175.84 (C^2=O), 178.88 (C^5=O), 210.10 (=C=). Найдено, %: C 69.80; H 8.63; N 3.89. $C_{21}H_{31}NO_4$. Вычислено, %: C 69.78; H 8.64; N 3.87. *M* 361.46.

Метил-5-{3-[(2*E*)-додец-2-ен-1-ил]-2,4-диоксопирролидин-1-ил}пента-2,3-диеноат (18). Выход 68%, желтое маслообразное вещество. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 3162, 1738, 1678, 1463, 1229, 720. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.83 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.21 м (14H, 7CH_2), 1.96 м (2H, C^4H_2), 2.18 м (1H^a, $C^{1'}H_2$), 2.33 м (1H^b, $C^{1'}H_2$), 2.68 д (1H^a, $C^{4'}H_2$), 2.69 д (1H^b, $C^{4'}H_2$), 2.71 (1H, C^3H), 2.84 д (1H^b, $C^{4'}H_2$), 3.67 т (3H, $C^{11}H_3$), 4.14–4.15 м (2H, C^6H_2), 5.48 м (1H, $C^{2'}H$), 5.66 м (2H, 2$C^{7,9}H$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.05 ($C^{12'}H_3$), 22.62 ($C^{11'}H_2$), 29.08 ($C^{1'}H_2$), 29.27 ($C^{6',7'}H_2$), 29.48 ($C^{9'}H_2$), 29.51 ($C^{8'}H_2$), 31.83 ($C^{5'}H_2$), 32.45 (C^4H_2), 33.32 ($C^{4'}H_2$), 34.00 ($C^{10'}H_2$), 35.52 (C^6H_2), 39.74 (C^3H), 52.11 ($C^{11}H_3$), 90.20 (C^7H), 90.79 (C^9H), 124.07 ($C^{2'}H$), 135.42 ($C^{3'}H$), 165.25 ($C^{10}H$), 175.57 (C^2=O), 178.48 (C^5=O), 212.28 (=C=). Найдено, %: C 71.01; H 8.88. $C_{22}H_{33}NO_4$. Вычислено, %: C 70.37; H 8.86. *M* 375.50.

Метил-6-{3-[(2*E*)-додец-2-ен-1-ил]-2,4-диоксопирролидин-1-ил}гекса-2,3-диеноат (19). Выход 62%, прозрачное масло. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1959, 1763, 1698, 1437, 1398, 1263, 1162, 724. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.85 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.23 м (14H, 7CH_2), 1.96 м (2H, C^4H_2), 2.02 м (2H, C^7H_2), 2.26 м (1H^a, $C^{1'}H_2$), 2.36 м (1H^b, $C^{1'}H_2$), 2.72 м (1H, C^3H), 2.73 д (1H^a, $C^{4'}H_2$), 2.75 д (1H^b, $C^{4'}H_2$), 3.61 м (2H, C^6H_2), 3.69 с (3H, $C^{12}H_3$), 5.22 м (1H, C^8H), 5.52 м (1H, $C^{2'}H$), 5.56 м (2H, $C^{10}H$, $C^{3'}H$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.09 ($C^{12'}H_3$), 22.66 ($C^{11'}H_2$), 29.10 ($C^{1'}H_2$), 29.31 ($C^{6',7'}H_2$), 29.33 (C^7H_2), 29.45 ($C^{9'}H_2$), 29.50 ($C^{8'}H_2$), 31.87 ($C^{5'}H_2$), 32.52 (C^4H_2), 33.35 ($C^{4'}H_2$), 33.84 ($C^{10'}H_2$), 37.42 (C^6H_2), 39.69 (C^3H), 51.99 ($C^{12}H_3$), 88.37 (C^8H), 91.86 ($C^{10}H$), 123.54 ($C^{2'}H$), 135.35 ($C^{3'}H$), 166.07 (C^{11}=O), 176.72 (C^2=O), 179.59 (C^5=O), 212.65 (=C=). Найдено, %: C 70.94; H 9.05. $C_{23}H_{35}NO_4$. Вычислено, %: C 70.92; H 9.06. *M* 389.53.

Метил-7-{3-[(2*E*)-додец-2-ен-1-ил]-2,4-диоксопирролидин-1-ил}гепта-2,3-диеноат (20). Выход 80%, прозрачное масло. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1984, 1764, 1689, 1441, 1401, 1265, 1164, 728. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.82 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.20 м (14H, 7CH_2), 1.67 м (2H, C^7H_2), 1.95 м (2H, C^4H_2), 2.08 м (2H, C^8H_2), 2.23 м (1H^a, $C^{1'}H_2$), 2.32 м (1H^b, $C^{1'}H_2$), 2.68 м (1H^a, $C^{4'}H_2$), 2.70 д (1H^b, $C^{4'}H_2$), 2.72 д (1H, C^3H), 2.84 д (1H, $C^{3'}H$), 3.49 т (2H,

C^6H_2), 3.67 т (3H, $C^{13}H_3$), 5.19 м (1H, C^9H), 5.50 м (1H, $C^{2'}H$), 5.58 м (1H, $C^{11}H$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.06 ($C^{12'}H_3$), 22.62 ($C^{11'}H_2$), 28.26 (C^8H_2), 29.07 ($C^{1'}H_2$), 29.26 ($C^{6',7'}H_2$), 29.42 (C^7H_2), 29.46 ($C^{9'}H_2$), 29.51 ($C^{8'}H_2$), 31.84 ($C^{5'}H_2$), 32.49 (C^4H_2), 33.39 ($C^{4'}H_2$), 33.85 ($C^{10'}H_2$), 37.90 (C^6H_2), 39.57 (C^3H), 60.32 ($C^{13}H_3$), 88.66 (C^9H), 94.25 ($C^{11}H$), 123.94 ($C^{2'}H$), 135.54 ($C^{3'}H$), 166.34 (C^{12}=O), 176.59 (C^2=O), 179.43 (C^5=O), 212.21 (=C=). Найдено, %: C 71.42; H 9.23. $C_{24}H_{37}NO_4$. Вычислено, %: C 71.43; H 9.24. *M* 403.55.

Метил-8-{3-[(2*E*)-додец-2-ен-1-ил]-2,4-диоксопирролидин-1-ил}окта-2,3-диеноат (21). Выход 40%, густое желтое масло. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1971, 1773, 1498, 1436, 1397, 1266, 1165, 722. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.82 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.20 м (14H, $7CH_2$), 1.58 м (2H, C^7H_2), 1.92 м (2H, C^9H_2), 1.95 м (2H, C^4H_2), 2.12 м (2H, C^8H_2), 2.23 м ($1H^a$, $C^{1'}H_2$), 2.28 м ($1H^b$, $C^{1'}H_2$), 2.66 д ($1H^a$, $C^{4'}H_2$), 2.71 д ($1H^b$, $C^{4'}H_2$), 2.72 м (1H, C^3H), 3.44 т (2H, C^6H_2), 3.67 с (3H, $C^{14}H_3$), 5.22 м (1H, $C^{10}H$), 5.52 м (1H, $C^{2'}H$), 5.54 м (2H, $C^{3'}H$, $C^{12}H$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.10 ($C^{12'}H_3$), 22.57 ($C^{11'}H_2$), 27.33 (C^7H_2), 28.23 (C^8H_2), 29.02 ($C^{1'}H_2$), 29.21 ($C^{6',7'}H_2$), 29.37 ($C^{9'}H_2$), 29.46 ($C^{8'}H_2$), 31.78 ($C^{5'}H_2$), 32.43 (C^4H_2), 33.14 (C^9H_2), 33.33 ($C^{4'}H_2$), 33.83 ($C^{10'}H_2$), 38.24 (C^6H_2), 39.51 (C^3H), 60.24 ($C^{14}H_3$), 88.14 ($C^{10}H$), 94.70 ($C^{12}H$), 123.97 ($C^{2'}H$), 135.41 ($C^{3'}H$), 166.35 (C^{13}=O), 176.50 (C^2=O), 179.36 (C^5=O), 212.25 (=C=). Найдено, %: C 71.92; H 9.42. $C_{25}H_{39}NO_4$. Вычислено, %: C 71.91; H 9.41. *M* 417.58.

Циклопентенофуллерен C_{60} 27–30 (*общая методика*). Фуллерен C_{60} 0.14 ммоль предварительно (за 12 ч) растворяли в 35 мл толуола. Алленоаты **17–21** 0.14 ммоль, растворенные при 22°C в 5 мл толуола, добавляли к фуллерену C_{60}. Затем вводили эквимольное количество PPh_3 и кипятили с обратным холодильником на магнитной мешалке (300 об/мин) в течение 12 ч. Соединения **27–30** выделяли в индивидуальном виде с помощью флэш-хроматографии (элюент – толуол, петролейный эфир–этилацетат, 4:1).

1'-Метилкарбонил-3'-{3-3-[(2*E*)-додец-2-ен-1-ил]-2,5-диоксопирролидин-1-ил}пропил-1'-циклопентено[4',5':1,2][60]фуллерен (27). Выход 55%. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.88 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.26 м (14H, $7CH_2$), 2.45 д ($1H^a$, $C^{1'}H$, *J* 4.2 Гц), 2.56 д ($1H^b$, C^4H_2, *J* 9.0 Гц), 2.64 д ($1H^b$, $C^{1'}H$, *J* 8.1 Гц), 2.66 д ($1H^a$, $C^{4'}H_2$), 2.71 д ($1H^b$, $C^{4'}H_2$), 2.91 д ($1H^a$, C^4H_2, *J* 9.2 Гц), 3.01 м (1H, C^3H), 3.94 с (3H, $C^{13}H_3$), 4.31 д ($1H^b$, C^6H_2, *J* 6.0 Гц), 4.56 д ($1H^a$, C^6H_2, *J* 6.5 Гц), 5.19 м (1H, C^7H), 5.37 м (1H, $C^{3'}H$), 5.64 м (1H, $C^{2'}H$), 7.17 м (1H, $C^{11}H$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.16 ($C^{12'}H_2$), 22.71 ($C^{11'}H_2$), 29.23 ($C^{8'}H_2$), 29.37 ($2C^{6',7'}H_2$), 29.54 ($C^{9'}H_2$), 29.62 ($C^{5'}H_2$), 31.92 ($C^{4'}H_2$), 32.62 (C^4H_2), 33.37 ($C^{1'}H_2$), 33.88 ($C^{10'}H_2$), 34.07 (C^6H_2), 39.82 (C^3H), 42.52 (C^7H), 52.32 (OCH_3), 55.05 (C^8), 72.27 (C^9), 118.96, 123.01, 123.63, 123.82 ($C^{2'}H$), 125.31, 128.23, 128.46, 129.04, 132.32, 134.34 ($C^{3'}H$), 135.00, 135.60, 135.64, 136.15, 136.22, 136.64, 136.95, 139.36, 139.41, 139.72, 140.41, 141.62, 141.71, 141.92, 141.95, 142.03, 142.23, 142.46, 142.68, 142.72, 142.78, 143.10, 143.14, 144.32, 144.46, 144.57, 144.74, 144.86, 145.20, 145.35, 145.44, 145.54, 145.62, 145.79, 145.91, 145.98, 146.01, 146.05, 146.16, 146.26, 146.28 (C^{11}), 146.33, 146.38, 146.48, 147.28, 147.41, 148.08 (C^{10}), 150.43, 150.48, 150.71, 156.10, 163.79 (C^{12}=O), 176.43 (C^5=O), 179.30 (C^2=O). Найдено, %: C 89.85; H 3.02; N 1.30. $C_{82}H_{33}NO_4$. Вычислено, %: C 89.85; H 3.03; N 1.28. *M* 1096.14.

1'-Метилкарбонил-3'-{3-3-[(2*E*)-додец-2-ен-1-ил]-2,5-диоксопирролидин-1-илбутил}-1'-циклопентено[4',5':1,2][60]фуллерен (28). Выход 40%. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.86 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.24 м (14H, $7CH_2$), 2.32 д ($1H^a$, $C^{1'}H$, *J* 4.2 Гц), 2.44 м (2H, C^7H_2), 2.56 д ($1H^b$, C^4H_2, *J* 5.3 Гц), 2.68 м ($1H^a$, $C^{4'}H_2$), 2.70 д ($1H^b$, $C^{4'}H_2$), 2.72 д ($1H^b$, $C^{1'}H$, *J* 4.2 Гц), 2.91 д ($1H^a$, C^4H_2, *J* 5.3 Гц), 2.94 м (1H, C^3H), 3.94 с (3H, $C^{14}H_3$), 4.15 д ($1H^b$, C^6H_2, *J* 7.1 Гц), 4.68 д ($1H^a$, C^6H_2, *J* 7.1 Гц), 5.23 м (1H, C^8H), 5.28 м (1H, $C^{3'}H$), 5.59 м (1H, $C^{2'}H$), 7.26 м (1H, $C^{12}H$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.16 ($C^{12'}H_2$), 22.69 ($C^{11'}H_2$), 29.18 ($C^{8'}H_2$), 29.39 ($2C^{6',7'}H_2$), 29.53 ($C^{9'}H_2$), 29.61 ($C^{5'}H_2$), 31.89 ($C^{4'}H_2$), 32.61 (C^4H_2), 33.37 ($C^{1'}H_2$), 33.87 ($C^{10'}H_2$), 33.60 (C^7H_2), 37.42 (C^3H), 37.45 (C^6H_2), 39.75 (C^8H), 52.27 (OCH_3), 55.17 (C^9), 73.89 (C^{10}), 123.55, 123.74 ($C^{2'}H$), 124.27, 134.19 ($C^{3'}H$), 135.38, 135.61, 135.64, 136.00, 136.21, 136.34, 139.27, 139.39, 139.81, 140.22, 141.58, 141.65, 141.92, 142.02, 142.20, 142.25, 142.44, 142.63, 142.69, 142.73, 143.07, 143.11, 144.39, 144.43, 144.48, 144.51,

145.15, 145.30, 145.36, 145.50, 145.59, 145.90, 145.95, 146.00, 146.12, 146.22, 146.25 (C^{12}), 146.30, 146.35, 146.41, 147.26, 147.39, 148.06 (C^{11}), 150.46, 150.77, 152.04, 156.45, 163.98 (C^{13}= O), 176.74 (C^5=O), 179.56 (C^2=O). Найдено, %: C 89.82; H 3.19; N 1.28. $C_{83}H_{35}NO_4$. Вычислено, %: C 89.80; H 3.18; N 1.26. *M* 1109.26.

1'-Метилкарбонил-3'-(3-3-[(2*E*)-додец-2-ен-1-ил]-2,5-диоксопирролидин-1-ил)амил-1'-циклопентено[4',5':1,2][60]фуллерен (29). Выход 60%. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.87 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.25 м (14H, $7CH_2$), 2.01 м (2H, $C^{4'}H_2$), 2.19 м (2H, $C^{1'}H_2$), 2.21 м (2H, C^8H_2), 2.50 м (2H, C^4H_2), 2.88 м (1H, C^3H), 3.93 с (3H, $C^{15}H_3$), 4.79 м (2H, C^6H_2), 5.23 м (1H, C^8H), 5.26 м (2H, C^7H_2), 5.29 м (1H, $C^{3'}$H), 5.56 м (1H, $C^{2'}$H), 7.26 м (1H, C^{13}H). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.12 ($C^{12'}H_3$), 22.65 ($C^{11'}H_2$), 27.46 (C^8H_2), 29.12 ($C^{8'}H_2$), 29.32 ($2C^{6',7'}H_2$), 29.47 ($C^{9'}H_2$), 29.55 ($C^{5'}H_2$), 31.86 ($C^{4'}H_2$), 32.55 (C^4H_2), 33.34 ($C^{1'}H_2$), 33.88 ($C^{10'}H_2$), 34.05 (C^7H_2), 38.29 (C^3H), 38.36 (C^6H_2), 39.70 (C^9H), 52.14 (OCH_3), 56.90 (C^{11}), 74.15 (C^{10}), 123.20, 123.98 ($C^{2'}$H), 124.02, 128.17, 134.03 ($C^{3'}$H), 135.59, 135.65, 135.92, 136.06, 139.20, 139.32, 139.67, 140.16, 141.53, 141.60, 141.83, 141.87, 141.91, 142.07, 142.16, 142.20, 142.39, 142.58, 142.63, 142.68, 143.04, 143.08, 144.15, 144.35, 144.42, 144.47, 144.68, 144.73, 145.02, 145.08, 145.19, 145.30, 145.34, 145.43, 145.53, 145.85, 145.93, 146.07, 146.16, 146.18 (C^{13}), 146.24, 146.30, 146.34, 147.21, 147.32, 148.06 (C^{12}), 150.55, 150.89, 152.39, 156.77, 163.94 (C^{14}=O), 176.52 (C^5=O), 179.39 (C^2=O). Найдено, %: C 89.76; H 3.31; N 1.26. $C_{84}H_{37}NO_4$. Вычислено, %: C 89.74; H 3.32; N 1.25. *M* 1124.19.

1'-Метилкарбонил-3'-(3-3-[(2*E*)-додец-2-ен-1-ил]-2,5-диоксопирролидин-1-ил)гексил-1'-циклопентено[4',5':1,2][60]фуллерен (30). Выход 58%. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.86 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.24 м (14H, $7CH_2$), 1.94 м (2H, C^9H_2), 2.14 м (2H, C^8H_2), 2.31 д ($1H^a$, $C^{1'}H_2$), 2.43 м (2H, C^7H_2), 2.52 м ($1H^b$, C^4H_2), 2.71 м ($1H^b$, $C^{1'}H_2$), 2.72 м ($1H^b$, $C^{4'}H_2$), 2.73 м (1H, $C^{3'}$H), 2.74 м ($1H^a$, C^4H_2), 3.23 м (1H, C^3H), 3.62 т (1H, C^{10}H), 3.72 с (3H, $C^{16}H_3$), 4.68 д ($1H^b$, C^6H_2, *J* 4.9 Гц), 4.71 д ($1H^a$, C^6H_2, *J* 4.9 Гц), 5.22 м ($1H^b$, $C^{4'}H_2$), 5.26 м (1H, $C^{3'}$H), 5.59 м (1H, $C^{2'}$H). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.11 ($C^{12'}H_3$), 22.67 ($C^{11'}H_2$), 27.44 (C^8H_2), 28.33 (C^9H_2), 29.13 ($C^{8'}H_2$), 29.32 ($2C^{6',7'}H_2$), 29.47 ($C^{9'}H_2$), 29.56 ($C^{5'}H_2$), 31.89 ($C^{4'}H_2$), 32.54 (C^4H_2), 33.35 ($C^{1'}H_2$), 33.95 ($C^{10'}H_2$), 34.00 (C^7H_2), 38.22 (C^3H), 38.30 (C^6H_2), 39.70 (C^{10}H), 52.18 (OCH_3), 57.67 (C^{12}), 74.29 (C^{11}), 119.50 ($C^{2'}$H), 124.03, 134.02 ($C^{3'}$H), 135.54, 135.59, 135.67, 135.93, 136.03, 139.23, 139.36, 139.70, 140.23, 141.57, 141.64, 141.88, 141.93, 142.12, 142.19, 142.24, 142.43, 142.61, 142.67, 142.72, 143.07, 143.12, 144.40, 144.47, 144.52, 144.76, 145.02, 145.11, 145.22, 145.35, 145.47, 145.57, 145.91, 145.98, 146.11, 146.11 (C^{14}), 146.25, 146.28, 146.34, 146.38, 147.26, 147.36, 147.64, 148.12 (C^{13}), 148.25, 150.70, 151.01, 152.71, 156.99, 164.11 (C^{15}=O), 176.62 (C^5=O), 179.54 (C^2=O). Найдено, %: C 89.71; H 3.46; N 1.24. $C_{85}H_{39}NO_4$. Вычислено, %: C 89.69; H 3.45; N 1.23. *M* 1138.22.

Диазосоединения 31–35 (*общая методика*). К суспензии 10 ммоль кислоты **7–11** в 50 мл бензола прибавляли 40 ммоль хлористого тионила и кипятили с обратным холодильником до окончания выделения газа (примерно 3 ч). После отгонки бензола и избытка хлористого тионила образующийся хлорангидрид без дополнительной очистки использовали в реакции с 30 ммоль CH_2N_2. Для этого раствор 10 ммоль хлорангидрида в 10 мл CH_2Cl_2 добавляли по каплям при перемешивании к охлажденному до –5°C раствору диазометана, полученного из нитрозометилмочевины. Раствор перемешивали при этой температуре 0.5 ч и оставляли в холодильнике на 12 ч. Растворитель упаривали, диазокетоны выделяли колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – петролейный эфир–этилацетат, 4:1).

1-(3-Диазо-2-оксопропил)-3-[(2*E*)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион (31). Выход 52%, желтые кристаллы. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 3163, 1720, 1680, 1465. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.94 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.33 м (14H, $7CH_2$), 1.87 м (2H, $C^{4'}H_2$), 2.03 м (2H, $C^{4'}H_2$), 2.14 м ($1H^a$, $C^{1'}H_2$), 2.52 м ($1H^b$, $C^{1'}H_2$), 2.42 м ($1H^a$, C^4H_2), 2.68 м ($1H^b$, C^4H_2), 2.92 м (1H, C^3H), 4.19 м (1H, CHN_2), 4.32 с (2H, C^6H_2), 5.35 м (1H, $C^{2'}$H), 5.64 м (1H, $C^{3'}$H). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.15 ($C^{12'}H_3$), 22.65 ($C^{11'}H_2$), 29.11 ($C^{1'}H_2$), 29.30 ($C^{6',7'}H_2$), 29.45 ($C^{9'}H_2$), 29.54 ($C^{8'}H_2$), 31.87 ($C^{5'}H_2$), 32.50 (C^4H_2), 33.32 ($C^{4'}H_2$), 33.98 ($C^{10'}H_2$), 39.87

(C^6H_2), 39.87 (C^3H), 54.00 (CHN_2), 124.23 ($C^{2'}H$), 135.49 ($C^{3'}H$), 176.89 (C^2=O), 179.01 (C^5=O), 185.77 (C^7=O). Найдено, %: C 65.47; H 8.69. $C_{19}H_{30}N_3O_3$. Вычислено, %: C 65.49; H 8.68. *M* 348.46.

1-(4-Диазо-3-оксобутил)-3-[(2*E*)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион (32). Выход 80%, желтое маслообразное вещество. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 3160, 1702, 1682, 1459, 1456. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.88 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.31 м (14H, $7CH_2$), 1.98 м (2H, $C^{4'}H_2$), 2.33 м (1H^a, $C^{1'}H_2$), 2.51 м (1H^b, $C^{1'}H_2$), 2.43 м (1H^a, C^4H_2), 2.64 м (2H, C^7H_2), 2.76 м (1H^b, C^4H_2), 2.89 м (1H, C^3H), 3.79 м (2H, C^6H_2), 5.24 м (1H, $C^{2'}H$), 5.33 с (1H, CHN_2), 5.55 м (1H, $C^{3'}H$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.12 ($C^{12'}H_3$), 22.70 ($C^{11'}H_2$), 29.16 ($C^{1'}H_2$), 29.35 ($C^{6',7'}H_2$), 29.49 ($C^{9'}H_2$), 29.54 ($C^{8'}H_2$), 31.91 ($C^{5'}H_2$), 32.55 (C^4H_2), 33.32 ($C^{4'}H_2$), 34.32 ($C^{10'}H_2$), 34.54 (C^6H_2), 37.66 (C^7H_2), 39.70 (C^3H), 55.13 (CHN_2), 124.12 ($C^{2'}H$), 135.53 ($C^{3'}H$), 176.58 (C^2=O), 179.37 (C^5=O), 191.55 (C^8=O). Найдено, %: C 66.47; H 8.63. $C_{20}H_{31}N_3O_3$. Вычислено, %: C 66.45 H 8.64. *M* 361.48.

1-(5-Диазо-4-оксопентил)-3-[(2*E*)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион (33). Выход 88%, желтое маслообразное вещество. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 3168, 1701, 1683, 1462, 1231. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.94 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.34 м (14H, $7CH_2$), 2.02 м (2H, $C^{4'}H_2$), 2.11 м (1H^a, $C^{1'}H_2$), 2.22 м (2H, C^8H_2), 2.39 м (1H^a, C^4H_2), 2.51 м (1H^b, $C^{1'}H_2$), 2.79 м (2H, C^7H_2), 2.83 м (1H^b, C^4H_2), 2.95 м (1H, C^3H), 3.61 м (1H, CHN_2), 4.19 м (2H, C^6H_2), 4.71 с (1H, $C^{2'}H$), 5.62 м (1H, $C^{3'}H$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.13 ($C^{12'}H_3$), 22.64 ($C^{11'}H_2$), 29.10 ($C^{1'}H_2$), 29.29 ($C^{6',7'}H_2$), 29.44 ($C^{9'}H_2$), 29.53 ($C^{8'}H_2$), 31.86 ($C^{5'}H_2$), 32.51 (C^4H_2), 33.26 ($C^{4'}H_2$), 33.84 ($C^{10'}H_2$), 35.94 (C^6H_2), 37.82 (C^7H_2), 38.14 (C^8H_2), 39.63 (C^3H), 54.79 (CHN_2), 124.04 ($C^{2'}H$), 135.51 ($C^{3'}H$), 176.99 (C^2=O), 179.24 (C^5=O), 193.90 (C^9=O). Найдено, %: C 67.19; H 8.88. $C_{21}H_{33}N_3O_3$. Вычислено, %: C 67.17; H 8.86. *M* 376.51.

1-(6-Диазо-5-оксогексил)-3-[(2*E*)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион (34). Выход 90%, желтое маслообразное вещество. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 3163, 1708, 1682, 1465, 1231. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.93 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.25 м (14H, $7CH_2$), 2.04 м (2H, $C^{4'}H_2$), 2.14 м (1H^a, $C^{1'}H_2$), 2.27 м (2H, C^8H_2), 2.48 м (1H^a, C^4H_2), 2.60 м (1H^b, $C^{1'}H_2$), 2.78 м (2H, C^7H_2), 2.85 м (1H^b, C^4H_2), 2.91 м (2H, C^9H_2), 2.95 м (1H, C^3H), 3.55 с (1H, CHN_2), 4.18 м (2H, C^6H_2), 5.33 м (1H, $C^{2'}H$), 5.59 м (1H, $C^{3'}H$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.06 ($C^{12'}H_3$), 20.92 ($C^{6',7'}H_2$), 22.62 ($C^{11'}H_2$), 27.36 ($C^{1'}H$), 29.47 ($C^{9'}H_2$), 29.51 ($C^{8'}H_2$), 31.84 ($C^{5',10'}H_2$), 32.48 (C^4H_2), 33.84 ($C^{4'}H_2$), 38.01 ($C^{6,7}H_2$), 38.07 (C^8H_2), 39.58 ($C^{3,9}H$), 60.50 (CHN_2), 123.96 ($C^{2'}H$), 135.52 ($C^{3'}H$), 177.13 (C^2=O), 179.87 (C^5=O), 195.21 (C^{10}=O). Найдено, %: C 67.64; H 9.04. $C_{22}H_{35}N_3O_3$. Вычислено, %: C 67.83; H 9.06. *M* 389.53.

1-(7-Диазо-6-оксогептил)-3-[(2*E*)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион (35). Выход 95%, желтые кристаллы. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 3159, 1740, 1701, 1460, 1231. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.83 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.21 м (14H, $7CH_2$), 1.99 м (2H, $C^{1'}H_2$), 2.04 м (2H, $C^{4'}H_2$), 2.33 м (2H, C^8H_2), 2.44 м (2H, C^9H_2), 2.47 м (1H^a, C^4H_2), 2.67–2.75 м (2H, C^7H_2), 2.82 м (1H^b, C^4H_2), 2.71 м (2H, $C^{10}H_2$), 2.84 м (1H, C^3H), 3.42 т (1H, CHN_2), 4.08 м (2H, C^6H_2), 5.22 м (1H, $C^{2'}H$), 5.52 м (1H, $C^{3'}H$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.08 ($C^{12'}H_3$), 20.99 ($C^{6',7'}H_2$), 22.64 ($C^{11'}H_2$), 24.52 (C^9H_2), 27.35 (C^7H_2), 27.39 ($C^{1'}H$), 29.44 ($C^{9'}H_2$), 29.53 ($C^{8'}H_2$), 31.85 ($C^{5',10'}H_2$), 32.51 (C^4H_2), 33.89 ($C^{4'}H_2$), 34.60 ($C^{10}H_2$), 38.39 (C^8H_2), 38.45 (C^3H), 39.58 (C^6H), 60.39 (CHN_2), 123.99 ($C^{2'}H$), 135.50 ($C^{3'}H$), 176.80 (C^2=O), 179.62 (C^5=O), 194.93 (C^{11}=O). Найдено, %: C 68.46; H 9.26. $C_{23}H_{37}N_3O_3$. Вычислено, %: C 68.45; H 9.24. *M* 403.56.

Хлорметилкетоны 36–40 (*общая методика*). К раствору 1 ммоль диазокетона **31–35** в 10 мл хлористого метилена при перемешивании прибавляли 1 мл 40%-ного водного раствора HCl. После окончания выделения газа раствор перемешивали 1 ч, затем органический слой отделяли и сушили над $MgSO_4$. После отгонки растворителя остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – петролейный эфир–этилацетат, 4:1).

1-(3-Хлор-2-оксопропил)-3-[(2*E*)-додец-2-ен-1-ил]-2,5-дион (36). Выход 55%, маслообразный продукт светло-желтого цвета. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 1738, 1717, 1636, 1460, 1379. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.91 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.28 м (14H, $7CH_2$), 2.11 м (2H, $C^{4'}H_2$), 2.35 м (1H^a, $C^{1'}H_2$), 2.60 м (1H^b, $C^{1'}H_2$), 2.83 д (2H, C^4H_2), 2.86 д (1H, C^3H), 4.05 т (2H, C^6H_2, *J* 7.1 Гц), 4.58 т (2H,

$C^{1''}H_2$), 5.35 м (1H, $C^{3'}H$), 5.58 м (1H, $C^{2'}H$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.10 ($C^{12'}H_3$), 22.62 ($C^{11'}H_2$), 29.08 ($C^{1'}H_2$), 29.26 ($C^{6',7'}H_2$), 29.47 ($C^{9'}H_2$), 29.51 ($C^{8'}H_2$), 31.83 ($C^{5'}H_2$), 32.46 ($C^{4'}H_2$), 33.25 ($C^{4}H_2$), 33.85 ($C^{10'}H_2$), 39.82 ($C^{3}H_2$), 44.89 ($C^{6}H_2$), 46.40 ($C^{1''}H_2$–Cl), 123.40 ($C^{3'}H$), 135.46 ($C^{2'}H$), 176.62 (C^{2}=O), 178.79 (C^{5}=O), 193.82 (C^{7}=O). Найдено, %: C 64.10; H 8.55; Cl 9.96; N 3.96; O 31.50. $C_{19}H_{30}ClNO_3$. Вычислено, %: C 64.12; H 8.50; Cl 9.96; N 3.94; O 13.49. *M* 369.925.

1-(4-Хлор-3-оксобутил)-3-[(2*E*)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион (37). Выход 60%, маслообразный продукт светло-желтого цвета. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 2105, 1740, 1728, 1634, 1464, 1381. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.95 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.35 м (14H, $7CH_2$), 2.06 м (2H, $C^{4'}H_2$), 2.18 м ($1H^a$, $C^{1'}H_2$), 2.33 м ($1H^b$, $C^{1'}H_2$), 2.75 д ($1H^a$, $C^{4}H_2$), 2.81 д ($1H^b$, $C^{4}H_2$), 2.86 д (1H, $C^{3}H$), 2.94 т (2H, $C^{7}H_2$, *J* 7.1 Гц), 3.78 т (2H, $C^{6}H_2$, *J* 7.1 Гц), 4.77 с (2H, $C^{1''}H_2$), 5.35 м (1H, $C^{3'}H$), 5.54 м (1H, $C^{2'}H$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.11 ($C^{12'}H_3$), 22.68 ($C^{11'}H_2$), 29.14 ($C^{1'}H_2$), 29.32 ($C^{6',7'}H_2$), 29.47 ($C^{9'}H_2$), 29.56 ($C^{8'}H_2$), 31.89 ($C^{5'}H_2$), 32.53 ($C^{4'}H_2$), 33.25 ($C^{4}H_2$), 33.62 ($C^{10'}H_2$), 33.85 ($C^{6}H_2$), 37.07 ($C^{7}H_2$), 39.66 ($C^{3}H_2$), 47.75 ($C^{1''}H_2$–Cl), 123.86 ($C^{2'}H$), 135.71 ($C^{3'}H$), 176.51 (C^{2}=O), 179.34 (C^{5}=O), 200.45 (C^{8}=O). Найдено, %: C 64.93; H 8.70; Cl 9.57. $C_{20}H_{32}ClNO_3$. Вычислено, %: C 64.94; H 8.72; Cl 9.58. *M* 383.925.

1-(4-Хлор-3-оксопентил)-3-[(2*E*)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион (38). Выход 40%. Маслообразный продукт желтого цвета. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 2111, 1728, 1710, 1634, 1462, 1375. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.85 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.23 м (14H, $7CH_2$), 1.94 м (2H, $C^{4}H_2$), 2.26 м ($1H^a$, $C^{1'}H_2$), 2.43 м ($1H^b$, $C^{1'}H_2$), 2.70 м (2H, $C^{8}H_2$), 2.73 д ($1H^a$, $C^{4}H_2$), 2.85 м ($1H^b$, $C^{4}H_2$), 2.86 д (1H, $C^{3}H$), 2.88 м (2H, $C^{7}H_2$), 3.52 т (2H, $C^{6}H_2$), 4.07 с (2H, $C^{1''}H_2$), 5.26 м (1H, $C^{3'}H$), 5.55 м (1H, $C^{2'}H$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.04 ($C^{12'}H_3$), 22.61 ($C^{11'}H_2$), 29.07 ($C^{1'}H_2$), 29.27 ($C^{6',7'}H_2$), 29.41 ($C^{9'}H_2$), 29.50 ($C^{8'}H_2$), 31.83 ($C^{5'}H_2$), 32.48 ($C^{4'}H_2$), 33.24 ($C^{4}H_2$), 33.41 ($C^{10'}H_2$), 33.78 ($C^{6}H_2$), 36.77 ($C^{8}H_2$), 37.80 ($C^{7}H_2$), 39.62 ($C^{3}H_2$), 48.09 ($C^{1''}H_2$–Cl), 123.98 ($C^{2'}H$), 135.51 ($C^{3'}H$), 176.89 (C^{2}=O), 179.74 (C^{5}=O), 201.62 (C^{9}=O). Найдено, %: C 65.70; H 8.95; Cl 9.25. $C_{21}H_{34}ClNO_3$. Вычислено, %: C 65.69; H 8.93; Cl 9.23. *M* 383.95.

1-(4-Хлор-3-оксогексил)-3-[(2*E*)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион (39). Выход 65%, маслообразный продукт светло-желтого цвета. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 2105, 1740, 1721, 1645, 1466, 1379. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.98 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.35 м (14H, $7CH_2$), 1.68 т (2H, $C^{8}H_2$), 2.05 м (2H, $C^{4}H_2$), 2.08 м ($1H^a$, $C^{1'}H_2$), 2.37 м ($1H^b$, $C^{1'}H_2$), 2.57 м (2H, $C^{9}H_2$), 2.74 д ($1H^a$, $C^{4}H_2$), 2.84 м ($1H^b$, $C^{4}H_2$), 2.86 д (1H, $C^{3}H$), 2.98 м (2H, $C^{7}H_2$), 3.63 т (2H, $C^{6}H_2$), 4.83 с (2H, $C^{1''}H_2$), 5.34 м (1H, $C^{3'}H$), 5.65 м (1H, $C^{2'}H$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.12 ($C^{12'}H_3$), 20.34 ($C^{8}H_2$), 22.68 ($C^{11'}H_2$), 29.14 ($C^{1'}H_2$), 29.33 ($C^{6',7'}H_2$), 29.48 ($C^{9'}H_2$), 29.57 ($C^{8'}H_2$), 31.90 ($C^{5'}H_2$), 32.54 ($C^{4'}H_2$), 33.25 ($C^{4}H_2$), 33.43 ($C^{10'}H_2$), 33.94 ($C^{6}H_2$), 37.99 ($C^{7}H_2$), 38.71 ($C^{9}H_2$), 39.63 ($C^{3}H_2$), 48.13 ($C^{1''}H_2$–Cl), 123.98 ($C^{2'}H$), 135.63 ($C^{3'}H$), 176.72 (C^{2}=O), 179.58 (C^{5}=O), 202.09 (C^{10}=O). Найдено, %: C 66.40; H 9.14; Cl 8.93. $C_{22}H_{36}ClNO_3$. Вычислено, %: C 66.39; H 9.12; Cl 8.91. *M* 397.98.

1-(4-Хлор-3-оксогептил)-3-[(2*E*)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион (40). Выход 81%. Маслообразный продукт светло-желтого цвета. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 2103, 1718, 1634, 1468, 1370. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.85 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.23 м (14H, $7CH_2$), 1.56 т (2H, $C^{8}H_2$), 1.95 м (2H, $C^{4}H_2$), 2.31 м ($1H^a$, $C^{1'}H_2$), 2.41 м ($1H^b$, $C^{1'}H_2$), 2.41 м (2H, $C^{10}H_2$), 2.56 м (2H, $C^{9}H_2$), 2.72 м ($1H^a$, $C^{4}H_2$), 2.83 м ($1H^b$, $C^{4}H_2$), 2.84 д (1H, $C^{3}H$), 2.86 м (2H, $C^{7}H_2$), 3.45 м (2H, $C^{6}H_2$), 4.04 с (2H, $C^{1''}H_2$), 5.23 м (1H, $C^{3'}H$), 5.53 м (1H, $C^{2'}H$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.11 ($C^{12'}H_3$), 22.67 ($C^{8}H_2$), 22.93 ($C^{11'}H_2$), 26.15 ($C^{10}H_2$), 27.40 ($C^{7}H_2$), 29.12 ($C^{1'}H_2$), 29.31 ($C^{6',7'}H_2$), 29.47 ($C^{9'}H_2$), 29.55 ($C^{8'}H_2$), 31.89 ($C^{5'}H_2$), 32.54 ($C^{4'}H_2$), 33.25 ($C^{4}H_2$), 33.43 ($C^{10'}H_2$), 38.37 ($C^{9}H_2$), 39.33 ($C^{6}H_2$), 39.62 ($C^{3}H_2$), 48.11 ($C^{1''}H_2$–Cl), 124.01 ($C^{2'}H$), 135.55 ($C^{3'}H$), 176.72 (C^{2}=O), 179.57 (C^{5}=O), 202.39 (C^{11}=O). Найдено, %: C 67.07; H 9.28; Cl 8.62. $C_{23}H_{38}ClNO_3$. Вычислено, %: C 67.05; H 9.30; Cl 8.60. *M* 412.01.

Бромметилкетоны 41–45 (*общая методика*). К раствору 2.5 ммоль диазокетона **31–35** в 10 мл хлористого метилена при перемешивании прибавляли 1 мл 48%-ного водного раствора HBr. После окончания выделения газа раствор перемешивали 1 ч, затем органический слой отделяли и сушили

над $MgSO_4$. После отгонки растворителя остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – петролейный эфир–этилацетат, 4:1).

1-(3-Бром-2-оксопропил)-3-[(2*E*)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион (41). Выход 87%, прозрачный маслообразный продукт. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 2128, 1724, 1712, 1666. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.91 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.28 м (14H, $7CH_2$), 2.11 м (2H, $C^{4'}H_2$), 2.35 м ($1H^a$, $C^{1'}H_2$), 2.60 м ($1H^b$, $C^{1'}H_2$), 2.84 д ($1H^a$, C^4H_2), 2.85 д (1H, C^3H), 2.86 д ($1H^b$, C^4H_2), 4.05 т (2H, C^6H_2, *J* 7.1 Гц), 4.58 т (2H, $C^{1''}H_2$), 5.35 м (1H, $C^{3'}H$), 5.58 м (1H, $C^{2'}H$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.10 ($C^{12'}H_3$), 22.62 ($C^{11'}H_2$), 29.08 ($C^{1'}H_2$), 29.26 ($C^{6',7'}H_2$), 29.47 ($C^{9'}H_2$), 29.51 ($C^{8'}H_2$), 31.83 ($C^{5'}H_2$), 32.46 ($C^{4'}H_2$), 33.25 (C^4H_2), 33.76 ($C^{1''}H_2$–Br), 33.85 ($C^{10'}H_2$), 39.82 (C^3H_2), 44.89 (C^6H_2), 123.40 ($C^{3'}H$), 135.46 ($C^{2'}H$), 176.62 (C^2=O), 178.79 (C^5=O), 193.82 (C^7=O). Найдено, %: C 57.02; H 7.57; Br 19.98. $C_{19}H_{30}BrNO_3$. Вычислено, %: C 57.00; H 7.55; Br 19.96. *M* 400.351.

1-(3-Бром-2-оксопропил)-3-[(2*E*)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион (42). Выход 35%, маслообразный продукт светло-желтого цвета. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 2127, 1725, 1708, 1660. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.85 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.23 м (14H, $7CH_2$), 1.94 м (2H, C^4H_2), 2.26 м ($1H^a$, $C^{1'}H_2$), 2.43 м ($1H^b$, $C^{1'}H_2$), 2.73 д ($1H^a$, C^4H_2), 2.84 д ($1H^b$, C^4H_2), 2.86 д (1H, C^3H), 2.94 т (2H, C^7H_2, *J* 7.1 Гц), 3.78 т (2H, C^6H_2, *J* 7.1 Гц), 3.88 с (2H, $C^{1''}H_2$), 5.24 м (1H, $C^{3'}H$), 5.54 м (1H, $C^{2'}H$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.09 ($C^{12'}H_3$), 22.66 ($C^{11'}H_2$), 29.12 ($C^{1'}H_2$), 29.31 ($C^{6',7'}H_2$), 29.45 ($C^{9'}H_2$), 29.55 ($C^{8'}H_2$), 31.87 ($C^{5'}H_2$), 32.52 ($C^{4'}H_2$), 33.25 (C^4H_2), 33.66 ($C^{1''}H_2$–Br), 33.83 ($C^{10'}H_2$), 33.84 (C^6H_2), 37.09 (C^7H_2), 39.65 (C^3H_2), 123.91 ($C^{3'}H$), 135.64 ($C^{2'}H$), 176.44 (C^2=O), 179.29 (C^5=O), 199.51 (C^8=O). Найдено, %: C 57.99; H 7.75; Br 19.28. $C_{20}H_{32}BrNO_3$. Вычислено, %: C 57.97; H 7.78; Br 19.28. *M* 414.377.

1-(4-Бром-3-оксопентил)-3-[(2*E*)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион (43). Выход 90%. Маслообразный продукт светло-желтого цвета. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 2128, 1728, 1712, 1662. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.85 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.23 м (14H, $7CH_2$), 1.84 т (2H, C^8H_2), 2.05 м (2H, C^4H_2), 2.07 м ($1H^a$, $C^{1'}H_2$), 2.39 м ($1H^b$, $C^{1'}H_2$), 2.71 д ($1H^a$, $C^{4'}H_2$), 2.85 м ($1H^b$, $C^{4'}H_2$), 2.89 д (1H, C^3H), 3.48 м (2H, C^7H_2), 3.51 т (2H, C^6H_2), 3.88 с (2H, $C^{1''}H_2$), 5.24 м (1H, $C^{3'}H$), 5.54 м (1H, $C^{2'}H$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.03 ($C^{12'}H_3$), 22.60 ($C^{11'}H_2$), 29.06 ($C^{1'}H_2$), 29.25 ($C^{6',7'}H_2$), 29.40 ($C^{9'}H_2$), 29.49 ($C^{8'}H_2$), 31.81 ($C^{5'}H_2$), 32.48 ($C^{4'}H_2$), 33.22 (C^4H_2), 33.39 ($C^{10'}H_2$), 33.77 ($C^{1''}H_2$–Br), 34.22 (C^6H_2), 36.89 (C^8H_2), 37.81 (C^7H_2), 39.60 (C^3H_2), 123.98 ($C^{2'}H$), 135.50 ($C^{3'}H$), 176.97 (C^2=O), 179.77 (C^5=O), 201.00 (C^9=O). Найдено, %: C 58.90; H 8.02; Br 18.66. $C_{21}H_{34}BrNO_3$. Вычислено, %: C 58.88; H 8.00; Br 18.65. *M* 428.40.

1-(4-Бром-3-оксогексил)-3-[(2*E*)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион (44). Выход 78%. Маслообразный продукт светло-желтого цвета. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 2130, 1729, 1714, 1660. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.85 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.23 м (14H, $7CH_2$), 1.56 т (2H, C^8H_2), 1.95 м (2H, C^4H_2), 2.34 м ($1H^a$, $C^{1'}H_2$), 2.43 м ($1H^b$, $C^{1'}H_2$), 2.67 м (2H, C^9H_2), 2.71 д ($1H^a$, C^4H_2), 2.83 м ($1H^b$, C^4H_2), 2.84 д (1H, C^3H), 2.86 м (2H, C^7H_2), 3.46 м (2H, C^6H_2), 3.84 с (2H, $C^{1''}H_2$), 5.23 м (1H, $C^{3'}H$), 5.52 м (1H, $C^{2'}H$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.05 ($C^{12'}H_3$), 20.65 (C^8H_2), 22.61 ($C^{11'}H_2$), 29.06 ($C^{1'}H_2$), 29.40 ($C^{6',7'}H_2$), 29.45 ($C^{9'}H_2$), 29.49 ($C^{8'}H_2$), 31.82 ($C^{5'}H_2$), 32.46 ($C^{4'}H_2$), 33.18 (C^4H_2), 33.36 ($C^{10'}H_2$), 33.86 ($C^{1''}H_2$–Br), 34.07 (C^6H_2), 37.99 (C^7H_2), 38.76 (C^9H_2), 39.56 (C^3H_2), 123.94 ($C^{2'}H$), 135.51 ($C^{3'}H$), 176.61 (C^2=O), 179.47 (C^5=O), 201.35 (C^{10}=O). Найдено, %: C 59.72; H 8.22; Br 18.08. $C_{22}H_{36}BrNO_3$. Вычислено, %: C 59.72; H 8.20; Br 18.06. *M* 442.43.

1-(4-Бром-3-оксогептил)-3-[(2*E*)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион (45). Выход 80%. Маслообразный продукт желтого цвета. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.85 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.23 м (14H, $7CH_2$), 1.56 т (2H, C^8H_2), 1.95 м (2H, C^4H_2), 2.31 м ($1H^a$, $C^{1'}H_2$), 2.41 м ($1H^b$, $C^{1'}H_2$), 2.41 м (2H, $C^{10}H_2$), 2.56 м (2H, C^9H_2), 2.72 м ($1H^a$, C^4H_2), 2.83 м ($1H^b$, C^4H_2), 2.85 д (1H, C^3H), 2.86 м (2H, C^7H_2), 3.45 м (2H, C^6H_2), 4.04 с (2H, $C^{1''}H_2$), 5.23 м (1H, $C^{3'}H$), 5.53 м (1H, $C^{2'}H$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.11 ($C^{12'}H_3$), 22.67 (C^8H_2), 22.93 ($C^{11'}H_2$), 26.15 ($C^{10}H_2$), 27.40 (C^7H_2), 29.13 ($C^{1'}H_2$), 29.32 ($C^{6',7'}H_2$), 29.47 ($C^{9'}H_2$), 29.56 ($C^{8'}H_2$), 31.89 ($C^{5'}H_2$), 32.54 ($C^{4'}H_2$), 33.25 (C^4H_2), 33.43 ($C^{10'}H_2$), 33.93 ($C^{1''}H_2$–Br), 38.37 (C^9H_2), 39.34 (C^6H_2), 39.61

(C^3H_2), 124.01 ($C^{2'}H$), 135.55 ($C^{3'}H$), 176.72 (C^2=O), 179.56 (C^5=O), 202.37 (C^{11}=O). Найдено, %: C 60.54; H 8.40; Br 17.52. $C_{23}H_{38}BrNO_3$. Вычислено, %: C 60.52; H 8.39; Br 17.51. *M* 456.46.

Реакция Бингеля хлорметилкетонов 36–40 и бромметилкетонов 41–45 с фуллереном C_{60}. Фуллерен C_{60} 0.14 ммоль предварительно (за 12 ч) растворяли в 35 мл толуола. Растворяли 0.138 ммоль соединения **36–40** и **41–45** при комнатной температуре в 5 мл толуола, добавляли к фуллерену C_{60}. Затем вводили в реакцию 0.021 мл (0.138 ммоль) ДБУ и полученную смесь перемешивали в течение 15 мин. Смесь отфильтровывали, фильтрат промывали 5%-ным раствором HCl, органический слой сушили над $MgSO_4$ и упаривали на роторном испарителе. Остаток разделяли колоночной хроматографией (элюент – толуол, петролейный эфир–этилацетат, 4:1).

3-[(2*E*)-Додец-2-ен-1-ил]-1-([1^f,2^f-метанофуллерен-3'-ил]-2'-оксопропил)пирролидин-2,5-дион (46). Выход 58%из хлорметилкетона **36**; 35% из бромметилкетона **41**. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.91 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.28 м (14H, $7CH_2$), 2.11 м (2H, $C^{4'}H_2$), 2.35 м (1H^a, $C^{1'}H_2$), 2.60 м (1H^b, $C^{1'}H_2$), 2.84 (1H^a, C^4H_2), 2.86 д (1H^b, C^4H_2), 4.05 т (2H, C^6H_2, *J* 7.1 Гц), 4.58 т (2H, $C^{1''}H_2$), 5.35 м (1H, $C^{3'}H$), 5.58 м (1H, $C^{2'}H$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.10 ($C^{12'}H_3$), 22.62 ($C^{11'}H_2$), 29.08 ($C^{1'}H_2$), 29.26 ($C^{6',7'}H_2$), 29.47 ($C^{9'}H_2$), 29.51 ($C^{8'}H_2$), 31.83 ($C^{5'}H_2$), 32.46 ($C^{4'}H_2$), 33.25 (C^4H_2), 33.76 ($C^{1''}H_2$–Br), 33.85 ($C^{10'}H_2$), 39.82 (C^3H_2), 44.89 (C^6H_2), 123.40 ($C^{3'}H$), 135.46 ($C^{2'}H$), 176.62 (C^2=O), 178.79 (C^5=O), 193.82 (C^7=O). Найдено, %: C 91.22; H 2.80. $C_{79}H_{29}NO_3$. Вычислено, %: C 91.23; H 2.81. *M* 1040.08.

3-[(2*E*)-Додец-2-ен-1-ил]-1-([1^f,2^f-метанофуллерен-3'-ил]3-оксобутил)пирролидин-2,5-дион (47). Выход 42% из хлорметилкетона **37**; 35% из бромметилкетона **42**. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.88 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.23 м (14H, $7CH_2$), 2.03 м (2H, C^4H_2), 2.32 м (1H^a, $C^{1'}H_2$), 2.46 м (1H^b, $C^{1'}H_2$), 2.76 д (1H^a, C^4H_2), 2.81 д (1H^b, C^4H_2), 2.92 т (2H, C^7H_2, *J* 7.1 Гц), 3.72 т (2H, C^6H_2, *J* 7.1 Гц), 3.89 с (2H, $C^{1''}H_2$), 5.31 м (1H, $C^{3'}H$), 5.55 м (1H, $C^{2'}H$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.12 ($C^{12'}H_3$), 22.71 ($C^{11'}H_2$), 29.14 ($C^{1'}H_2$), 29.33 ($C^{6',7'}H_2$), 29.47 ($C^{9'}H_2$), 29.56 ($C^{8'}H_2$), 31.92 ($C^{5'}H_2$), 32.53 ($C^{4'}H_2$), 33.28 (C^4H_2), 33.57 ($C^{10'}H_2$), 33.73 (C^6H_2), 34.44 (C^7H_2), 39.66 (C^3H_2), 123.24 ($C^{3'}H$), 135.59 ($C^{2'}H$), 118.96, 123.01, 123.63, 123.82 ($C^{2'}H$), 125.31, 128.23, 128.46, 129.04, 132.32, 135.00, 135.52, 135.60, 135.64, 136.15, 136.22, 136.64, 136.39, 140.31,140.93, 141.97, 142.09, 142.24, 142.46, 142.68, 142.72, 142.78, 143.10, 143.14, 144.32, 144.46, 144.57, 144.74, 144.80, 145.07, 145.18, 145.47, 145.58, 147.96, 176.48 (C^5=O), 179.34 (C^2=O), 198.39 (C^8=O). Найдено, %: C 91.17; H 2.98. $C_{80}H_{31}NO_3$. Вычислено, %: C 91.15; H 2.96. *M* 1054.11.

3-[(2*E*)-Додец-2-ен-1-ил]-1-([1^f,2^f-метанофуллерен-3'-ил]-2'-оксопентил)пирролидин-2,5-дион (48). Выход 30% из хлорметилкетона **38**; 20% из бромметилкетона **43**. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.85 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.23 м (14H, $7CH_2$), 1.84 т (2H, C^8H_2), 2.05 м (2H, C^4H_2), 2.07 м (1H^a, $C^{1'}H_2$), 2.39 м (1H^b, $C^{1'}H_2$), 2.71 д (1H^a, C^4H_2), 2.85 м (1H^b, C^4H_2), 3.48 м (2H, C^7H_2), 3.51 т (2H, C^6H_2), 3.88 с (2H, $C^{1''}H_2$), 5.24 м (1H, $C^{3'}H$), 5.54 м (1H, $C^{2'}H$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.16 ($C^{12'}H_3$), 22.71 ($C^{11'}H_2$), 29.14 ($C^{1'}H_2$), 29.20 ($C^{6',7'}H_2$), 29.39 ($C^{9'}H_2$), 29.53 ($C^{8'}H_2$), 31.92 ($C^{5'}H_2$), 32.55 ($C^{4'}H_2$), 33.30 (C^4H_2), 33.48 ($C^{10'}H_2$), 33.97 (C^6H_2), 37.79 (C^8H_2), 38.14 (C^7H_2), 39.68 (C^3H_2), 124.21 ($C^{2'}H$), 135.52 ($C^{3'}H$), 135.59, 135.67, 135.93, 136.03, 139.23, 139.36, 139.70, 140.23, 141.57, 141.64, 141.88, 141.93, 142.12, 142.19, 142.24, 142.43, 142.61, 142.67, 142.72, 143.07, 143.12, 144.40, 144.47, 144.52, 144.76, 145.02, 145.11, 145.22, 145.35, 145.47, 145.57, 145.91, 145.98, 146.11, 146.25, 146.28, 146.34, 146.38, 147.26, 147.36, 147.64, 148.25, 150.70, 151.01, 152.71, 156.99, 177.04 (C^2=O), 179.86 (C^9=O), 200.17 (C^5=O). Найдено, %: C 91.10; H 3.12. $C_{81}H_{33}NO_3$. Вычислено, %: C 91.08; H 3.11. *M* 1067.13.

3-[(2*E*)-Додец-2-ен-1-ил]-1-([1^f,2^f-метанофуллерен-3'-ил]-2'-оксогексил)пирролидин-2,5-дион (49). Выход 40% из хлорметилкетона **39**; 35% из бромметилкетона **44**. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.87 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.26 м (14H, $7CH_2$), 1.56 т (2H, C^8H_2), 1.99 м (2H, C^4H_2), 2.34 м (1H^a, $C^{1'}H_2$), 2.43 м (1H^b, $C^{1'}H_2$), 2.66 м (2H, C^9H_2), 2.75 д (1H^a, C^4H_2), 2.84 м (1H^b, C^4H_2), 3.17 т (2H, C^7H_2), 3.49 м (2H, C^6H_2), 3.86 с (2H, $C^{1''}H_2$), 5.27 м (1H, $C^{3'}H$), 5.53 м (1H, $C^{2'}H$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.13 ($C^{12'}H_3$), 22.69 (C^8H_2), 22.94 ($C^{11'}H_2$),

27.57 ($C^{1'}H_2$), 29.14 ($C^{6',7'}H_2$), 29.33 ($C^{9'}H_2$), 29.49 ($C^{8'}H_2$), 31.90 ($C^{5'}H_2$), 32.56 ($C^{4'}H_2$), 33.27 (C^4H_2), 33.34 ($C^{10'}H_2$), 34.02 (C^6H_2), 38.39 (C^7H_2), 39.35 (C^9H_2), 39.62 (C^3H_2), 123.20, 123.98 ($C^{2'}H$), 124.02, 124.10 ($C^{2'}H$), 128.17, 135.58 ($C^{3'}H$), 135.59, 135.65, 135.92, 136.06, 139.20, 139.32, 139.67, 140.16, 141.53, 141.60, 141.83, 141.87, 141.91, 142.07, 142.16, 142.20, 142.39, 142.58, 142.63, 142.68, 143.04, 143.08, 144.15, 144.35, 144.42, 144.47, 144.68, 144.73, 145.02, 145.08, 145.19, 145.30, 145.34, 145.43, 145.53, 145.85, 145.93, 146.07, 146.16, 146.18, 146.24, 146.30, 146.34, 147.21, 147.32, 150.55, 150.89, 152.39, 156.77, 173.06 (C^5=O), 176.68 (C^2=O), 201.24 (C^{10}=O). Найдено, %: C 91.17; H 2.98. $C_{82}H_{35}NO_3$. Вычислено, %: C 91.01; H 3.26. *M* 1082.16.

3-[(2*E*)-Додец-2-ен-1-ил]-1-([1^f,2^f-метанофуллерен-3'-ил]-2'-оксогептил)пирролидин-2,5-дион (50). Выход 55% из хлорметилкетона **40**; 42% из бромметилкетона **45**. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.86 т (3H, $C^{12'}H_3$), 1.23 м (14H, $7CH_2$), 1.56 т (2H, C^8H_2), 1.95 м (2H, C^4H_2), 2.31 м ($1H^a$, $C^{1'}H_2$), 2.41 м ($1H^b$, $C^{1'}H_2$), 2.41 м (2H, $C^{10}H_2$), 2.56 м (2H, C^9H_2), 2.72 м ($1H^a$, C^4H_2), 2.83 м ($1H^b$, C^4H_2), 2.86 м (2H, C^7H_2), 3.55 м (2H, C^6H_2), 4.04 с (2H, $C^{1''}H_2$), 5.26 м (1H, $C^{3'}H$), 5.53 м (1H, $C^{2'}H$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 14.12 ($C^{12'}H_3$), 22.68 (C^8H_2), 22.94 ($C^{11'}H_2$), 26.15 ($C^{10}H_2$), 27.40 (C^7H_2), 29.13 ($C^{1'}H_2$), 29.32 ($C^{6',7'}H_2$), 29.48 ($C^{9'}H_2$), 29.56 ($C^{8'}H_2$), 31.89 ($C^{5'}H_2$), 32.55 ($C^{4'}H_2$), 33.26 (C^4H_2), 33.44 ($C^{10'}H_2$), 38.37 (C^9H_2), 39.34 (C^6H_2), 39.68 (C^3H_2), 123.20, 124.02, 124.11 ($C^{2'}H$), 128.17, 135.55 ($C^{3'}H$), 135.59, 135.65, 135.92, 136.06, 139.20, 139.32, 139.67, 140.16, 141.53, 141.60, 141.83, 141.87, 141.91, 142.07, 142.16, 142.20, 142.39, 142.58, 142.63, 142.68, 143.04, 143.08, 144.15, 144.35, 144.42, 144.47, 144.68, 144.73, 144.83, 145.02, 145.12, 145.14, 145.25, 145.48, 145.91, 148.17, 148.75, 176.73 (C^2=O), 179.59 (C^5=O), 202.37 (C^{11}=O). Найдено, %: C 90.96; H 3.38. $C_{83}H_{37}NO_3$. Вычислено, %: C 90.94; H 3.40. *M* 1096.19.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Первичной функционализацией ядра C_{60} по реакции Бингеля и Морита–Бейлиса–Хиллмана осуществлен синтез новых конъюгатов фуллерена C_{60} на основе алленоатов, бром- и хлорметилкетонов с сукцинимидным фрагментом. Обнаружено, что реакция Бингеля лучше протекает при использовании хлорметилкетонов. Также нами показано предпочтительное использование фосфин-катализируемой реакции алленоатов к фуллереновой сфере для получения монозамещенных производных фуллерена C_{60}. Соединения отличаются хорошей растворимостью в органических растворителях, что расширяет возможность последующих трансформаций и применения в органической фотовольтаике.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ФГБУН Уфимского института химии РАН по теме «Создание материалов с заданными функциональными свойствами электропроводимость, антикоррозионность и биологическая активность» (№ Гос. Регистрации АААА-А19-119020890014-7). Спектральная часть исследования проведена на оборудовании ЦКП «Химия» УфИХ РАН.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Сахаутдинов Ильшат Маратович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0041-8779

Исламова Айсылу Фанилевна, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6714-0516

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. фарм. и лек. тер*. **2018**, *16*, 4–20. doi 10.17816/RCF1614-20
2. Jansson A., Järnström L. *Cellulose*. **2005**, *12*, 423–433. doi 10.1007/s10570-004-6092-6
3. Takihara T., Yoshida Y., Isogai A. *Cellulose*. **2007**, *14*, 357–366. doi 10.1007/s10570-007-9112-5
4. Tømmeraas K., Mellergaard M., Birgitte M. Malle, Skagerlind P. *Carbohydr. Polym*. **2011**, *85*, 173–179. doi 10.1016/j.carbpol.2011.02.011
5. Malikova R.N., Sakhautdinov I.M., Abdullin M.F., Mukhametyanova A.F., Yunusov M.S. *Chem. Nat. Compd*. **2017**, *53*, 341–344. doi 10.1007/s10600-017-1984-5
6. Sakhautdinov I.M., Gumerov A.M., Batyrshin I.R., Fatykhov A.A., Suponitsky K.Yu., Yunusov M.S.

Heterocycles. **2014**, *89*, 641–651. doi 10.3987/COM-13-12910

7. Sakhautdinov I.M., Gumerov A.M., Gibadullina G.G., Zakiryanova O.V., Yunusov M.S. *Chem. Nat. Compd*. **2015**, *2*, 383–384. doi 10.1007/s10600-015-1292-x
8. Sakhautdinov I.M., Gumerov A.M., Malikova R.N., Fatykhov A.A., Yunusov M.S. *Chem. Nat. Compd*. **2016**, *4*, 651–655. doi 10.1007/s10600-016-1731-3
9. Krause N., Hashmi A.S., Weinheim K. *Modern Allene Chemistry*. **2004**, *2*, 997–1039.
10. Ikuma N., Inaba S., Kokubo K., Oshima T. *Chem. Commun*. **2014**, *50*, 581–583. doi 10.1039/C3CC45783D
11. Sakhautdinov I.M., Malikova R.N., Akchurina O.V., Petrova S.F., Yunusov M.S. *Lett. Org. Chem*. **2017**, *14*, 575–584. doi 10.2174/1570178614666170614091621
12. Sakhautdinov I.M., Malikova R.N., Nugumanov T.R., Biglova Yu.N., Atangulov A.B., Yunusov M.S. *Chem. Nat. Compd*. **2018**, *54*, 481–486. doi 10.1007/s10600-018-2384-1
13. Troshin P.A., Troshina O.A., Lyubovskaya R.N., Razumov V.F. *Functional fullerene derivatives: methods of synthesis and prospects of use in organic electronics and Biomedicine*. Eds. V.F. Razumov, M.V. Klyuyev. Ivanovo: Ivan. St. Univ. **2010**.
14. Bingel C. *Chem. Ber*. **1993**, *126*, 1957–1959.

Synthesis of New Cyclopentenofullerenes and Methanofullerenes with a Succinimide Fragment

© 2022 A. F. Islamova* and I. M. Sakhautdinov

UFRC RAS. Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences,
Russia, 450054 Ufa, prospect Oktyabrya, 69
**e-mail: afmhim@bk.ru*

Received November 10, 2021; revised November 21, 2021; accepted December 13, 2021

Imides of succinic anhydride were synthesized by direct fusion with such amino acids as glycine, alanine, aminobutyric, aminopentane and aminohexanoic. Further transformations led to the formation of new allenoates, as well as chloro-bromomethyl ketones with a succinimide fragment. As a result of the reactions [3 + 2] and [2 + 1]-cycloaddition to the fullerene framework, new monoadducts of fullerene C_{60} were synthesized. It was found that the Bingel reaction proceeds better when chloromethyl ketones are used. We have also shown the preferred use of the phosphine-catalyzed reaction of allenoates to the fullerene sphere to obtain monosubstituted C_{60} fullerene derivatives. The compounds are distinguished by good solubility in organic solvents, which broadens the prospects for subsequent transformations and applications in organic photovoltaics.

Keywords: succinic anhydride, succinimide, amino acids, imides, fullerene, allene, cyclopentenofullerenes, Bingel reaction