

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук
(УФИЦ РАН)

Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского
федерального исследовательского центра Российской академии наук
(УфИХ УФИЦ РАН)

На правах рукописи



Исламова Айсылу Фанилевна

**СИНТЕЗ ЦИКЛОПЕНТЕНОФУЛЛЕРЕНОВ И МЕТАНОФУЛЛЕРЕНОВ ИЗ
АЛЛЕНАТОВ И ГАЛОГЕНМЕТИЛКЕТОНОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНОВЫХ
КИСЛОТ**

1.4.3. Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент

Сахаутдинов Ильшат Маратович

Уфа – 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР Химические свойства и биоактивность фуллерена и его производных	9
1.1 Фуллерен C ₆₀	9
1.2 Реакционная способность фуллерена	12
1.2.1 Реакции циклоприсоединения	13
1.2.2 Реакции [2+4]-циклоприсоединения.....	13
1.2.3 Реакции [2+3]-циклоприсоединения.....	14
1.2.4 Реакции [2+1]-циклоприсоединения.....	28
1.3 Биологическая активность фуллерена.....	35
1.3.1 Противовирусная активность.....	36
1.3.2 Фуллерен C ₆₀ в фотодинамической терапии	39
1.3.3 Фуллерены в качестве антиоксидантов	42
1.3.4 Противораковые свойства	44
1.3.5 Иммунологические свойства.....	44
1.4 Заключение по литературному обзору	47
2.1 Синтез иминов на основе эндикового и янтарного ангидридов	48
2.2 Синтез 2,3-диеноатов на основе различных N-замещенных аминокислот	50
2.3 Синтез бром- и хлорметилкетонов на основе эфиров адипиновой кислоты и N-замещенных аминокислот с сукцинимидным фрагментом.....	56
2.4 Синтез новых циклопентенофуллеренов фосфин-катализируемой реакцией [2+3]-циклоприсоединения 2,3-диеноатов к фуллерену C ₆₀	60
2.5 Синтез новых метанофуллеренов	66
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	70
3.1 Экспериментальная часть к разделу 2.1	70
3.2 Экспериментальная часть к разделу 2.2	76

3.3 Экспериментальная часть к разделу 2.3	85
3.4 Экспериментальная часть к разделу 2.4	94
3.5 Экспериментальная часть к разделу 2.5	102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	106
ВЫВОДЫ	107
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	108
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	109
ПРИЛОЖЕНИЕ А	137
ПРИЛОЖЕНИЕ В	138

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Значение фуллеренов и их производных в настоящее время трудно переоценить. Изучение биологических свойств выявило, что эти соединения обладают следующими видами активности: радиозащитной, антибактериальной, антиоксидантной, противораковой, противовирусной, мембранотропной. Они могут быть также ингибиторами белков, контрастирующими агентами для МРТ и применимы в фотодинамической терапии. В процессе поиска лекарственных средств изменением структуры конъюгата фуллерена достигается необходимое строение вещества для получения лекарственного препарата с определенным биологическим действием. Более того, подобным образом оптимизируется создание средств доставки молекулы к месту воздействия без побочных эффектов и в иных органах и тканях. В разработке лекарств принципиальное значение для проявления биологических свойств соединений фуллерена имеет такой важный параметр, как липофильность. Она влияет на фармацевтическое, фармакокинетическое, фармакодинамическое поведение вещества. В зависимости от целей и задач исследования вполне реально создание производных фуллерена заданного строения, способных действовать целенаправленно. При этом не менее важна рационализация работ, направленных на синтез лекарственных веществ. Следует отметить, что на сегодня синтетические работы по водорастворимым фуллеренам и изучению их свойств, достаточно известны, однако не менее интересны липофильные фуллерены освещены в научной литературе довольно скудно, хотя проблемы, связанные с ними, представляются актуальными. В плане функционализации фуллеренового ко́ра наиболее распространены реакции $[2+n]$ -циклоприсоединения и, прежде всего, проводимые в рамках методологии Бингеля. Основная проблема существующих методов синтеза конъюгатов C_{60} – образование смеси трудно делимых полиаддуктов. Поэтому поиск удобоваримых синтетических методов, основанных на доступных субстратах

и способствующих повышению выхода целевых продуктов функционализации фуллерена с улучшенной растворимостью в липидах и типовых органических растворителях имеет и функциональное, и прикладное значение.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Уфимского института химии РАН по теме «Синтез биологически активных гетероциклических и терпеноидных соединений» (№ АААА-А17-117011910025-6) и в рамках государственных заданий Министерства образования и науки (№ АААА-А17-117011910027-0). Спектральная часть исследования проведена на оборудовании Центра коллективного пользования Уфимского института химии РАН.

Цель работы. Синтез новых потенциально биологически активных липофильных производных фуллерена C_{60} на основе различных функционализированных алленоатов и галогенметилкетонов путем [2+3]-, [2+1]-циклоприсоединений.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

- разработка путей синтеза неописанных в литературе имидов на основе норборненового и алкенилзамещенного янтарного ангидридов;
- получение новых функционализированных хлор-, бромметилкетонов и 2,3-алленоатов, исходя из *N*-замещенных аминокислот, жирных кислот, моноэфиров адипиновой кислоты в результате олефинирования кетенов фосфоранами;
- разработка синтеза жирорастворимых метанофуллеренов и циклопентенофуллеренов C_{60} на основе хлор-, бромметилкетонов и алленоатов.

Научная новизна. Разработан метод синтеза неописанных в научной литературе *N*-замещенных аминокислот на основе эндикового и алкенилзамещенного янтарного ангидридов в результате термической активации с различными аминокислотами: глицином, β -аланином, γ -аминомасляной, аминвалериановой, аминогексановой, α -аланином, фенилаланином, валином.

Впервые выделены липофильные производные C_{60} : метанофуллерены в условиях реакции Бингеля и циклопентенофуллерены на основе доступных карбоновых кислот путем фосфин-катализируемой реакции [2+3]-циклоприсоединения алленоатов.

Теоретическая и практическая значимость. Установлено, что путем олефинирования кетенов, полученных на основе моноэфиров адипиновой кислоты, жирных кислот, *N*-замещенных аминокислот фосфониевым илидом по Виттигу, образуются стабильные алленоаты.

Разработан путь синтеза нового типа стабильных экзоциклических алленоатов, исходя из *N*-замещенных аминокислот и 1-фенил-3-(трифенилфосфоралиден)пирролидин-2,5-диона.

В отличие от метанофуллеренов, циклопентенофуллерены продемонстрировали улучшенную растворимость в растительных маслах и ТВИН-60, достигающую 6 %.

Методология и методы исследования. Методология настоящего исследования заключается в постановке и проведении химических экспериментов с привлечением современных методов органической химии, направленных на разработку путей синтеза новых липофильных конъюгатов фуллерена. В ходе проведенных исследований были использованы методы ИК, одномерной и двумерной спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Положения, выносимые на защиту:

- направленный синтез неописанных в научной литературе имидов с норборненовым и сукцинимидным фрагментами путем прямого сплавления с различными аминокислотами;
- способ синтеза нового типа стабильных экзоциклических алленоатов на основе *N*-замещенных аминокислот;

- препаративный синтез практически важных липофильных метанофуллеренов и циклопентенофуллеренов C_{60} , исходя из доступных *N*-замещенных аминокислот, жирных кислот, моноэфиров адипиновой кислоты.

Степень достоверности. Высокая достоверность результатов достигнута благодаря тщательно проведенным экспериментам и применению современных физико-химических методов анализа (1H -, ^{13}C – одномерных, 1H - 1H COSY, 1H - 1H NOESY, 1H - ^{13}C HMBSC, 1H - ^{13}C HSQC – двумерных гомо- и гетероядерных экспериментов ЯМР, ИК-, масс-спектропии) для установления структур впервые полученных соединений.

Апробация работы. Результаты исследований представлены на всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Проблемы и достижения химии кислород и азотсодержащих биологически активных соединений» (Уфа, 2016, 2017, 2020); III Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2018); IX Научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы» (Москва, 2018); XXI Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2018); XXVIII симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, 2016).

Личный вклад автора состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации, проведении экспериментальных исследований, интерпретации и анализе полученных результатов, подготовке научных статей, патента и тезисов докладов к публикации. В совместных публикациях автору принадлежат результаты и выводы, посвященные синтезу новых липофильных производных фуллерена.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ (в том числе 4 в изданиях, входящих в базы

данных Web of Science и Scopus), а также тезисы 22 докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа традиционно состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, выводов и списка цитируемой литературы и приложений. Объем работы составляет 139 страниц, которые включают 24 схемы, 2 рисунка, 2 приложения. Список литературы состоит из 240 наименований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Химические свойства и биоактивность фуллерена и его производных

1.1 Фуллерен C₆₀

Для химиков - органиков, которые заинтересованы в синтезе новых соединений и их производных, элементарный углерод в качестве исходного материала когда-то играл незначительную роль. Однако ситуация резко изменилась, когда семейство аллотропных модификаций углерода, состоящее из графита и алмаза обогатилась еще одной формой - фуллеренами. Фуллерен был открыт в конце двадцатого века. Впервые в масс-спектре паров графита в 1985 году Р. Керл, Г. Крото и Р. Смолли В. обнаружили вещества, молекулярная масса которых равна 720 и 840, тогда и была предложена структура сферических молекул, состоящих из 60 и 70 атомов углерода. Ученые допустили, что такая высокая устойчивость трактуется структурой молекулы, которая имеет совершенную симметрию футбольного мяча. Кроме того, в 1992 г. молекулы фуллерена были обнаружены в пластах земной коры, точнее в шунгите, и чуть позже в метеоритном веществе [2]. В 1996 г. открытие фуллеренов удостоено Нобелевской премии по химии [3].

В отличие от графита и алмаза, фуллерены представляют собой молекулярную форму углерода. Наиболее просто получается и именно поэтому широко используется фуллерен C₆₀, затем фуллерен C₇₀ (Рисунок 1). Следует упомянуть, что выделены и другие модификации углерода: C₇₄, C₇₆, C₇₈, C₈₀, C₈₂ и C₈₄ [1, 4-8], однако они мало изучены.

Фуллерены состоят из слитых пятиугольников и шестиугольников. По сравнению с небольшими двумерными молекулами, например, плоским бензолом, структуры этих трехмерных систем эстетически привлекательны. Фуллерены – это подкласс полиэдронов - замкнутых каркасных структур, состоящих из трехкоординированных атомов углерода и имеющих 12 пятиугольных и $n/2 - 10$

шестиугольных граней ($n \geq 20$), причем каждый пентагон соседствует только с гексагонами.

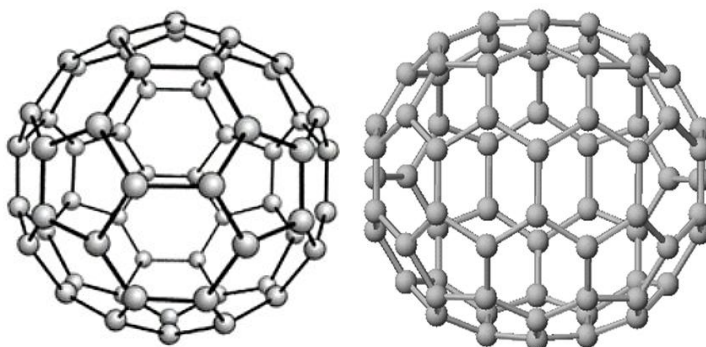


Рисунок 1 – Молекула фуллерена C_{60} и C_{70}

Красота и беспрецедентная сферическая архитектура этих молекулярных клеток сразу привлекли внимание многих ученых. Действительно, бакминстерфуллерен C_{60} быстро стал одной из наиболее интенсивно изучаемых молекул [2].

Д.А. Бочвар и Е.Г. Гальперн в 1973 г. доказали, что молекула C_{60} стабильна квантово - химическими расчетами [9,10]. Интенсивное развитие физики и химии фуллерена стало возможным только после разработки Кречмером и др. [11] метода получения макроскопических количеств фуллеренов. Предпосылкой для этого послужило наблюдение авторов, что фуллерены образуются при горении в атмосфере гелия в вакууме графитовых электродов в дуговом разряде. Авторами работы [11] были получены и исследованы кристаллы кластера C_{60} .

После создания препаративного метода получения фуллеренов произошел лавинообразный рост числа посвященных им публикаций. Осава, предсказавший в 1970г. [12] стабильность икосаэдрических фуллеренов, создал компьютерную базу данных FLDB (Fullerene Literature Data Base).

Основными особенностями молекулы фуллерена C_{60} , позволяющими осуществлять ее функционализацию, являются «псевдоароматичность» [13], определяющая взаимодействие с нуклеофилами, карбеноидными и свободно-

радикальными частицами с образованием различных аддуктов, и наличие сфероидальной плоскости в каркасе. На схеме 1 приведены реакции, которые часто используются для получения производных фуллерена. К ним относятся реакции фуллерена с аминами (1,6), реакция Бингеля–Хирша 2, реакция Вудля 3, с целью получения метанофуллеренов, реакция Дильса–Альдера 4, реакция Пауссона-Кханда 5, реакция [2+2]-циклоприсоединения 7, реакция с диаминами 8, с азометинидами (реакция Прато) 9, приводящая к пирролидинофуллеренам и циклогексенофуллеренам, а также пирогидросилирование 10.

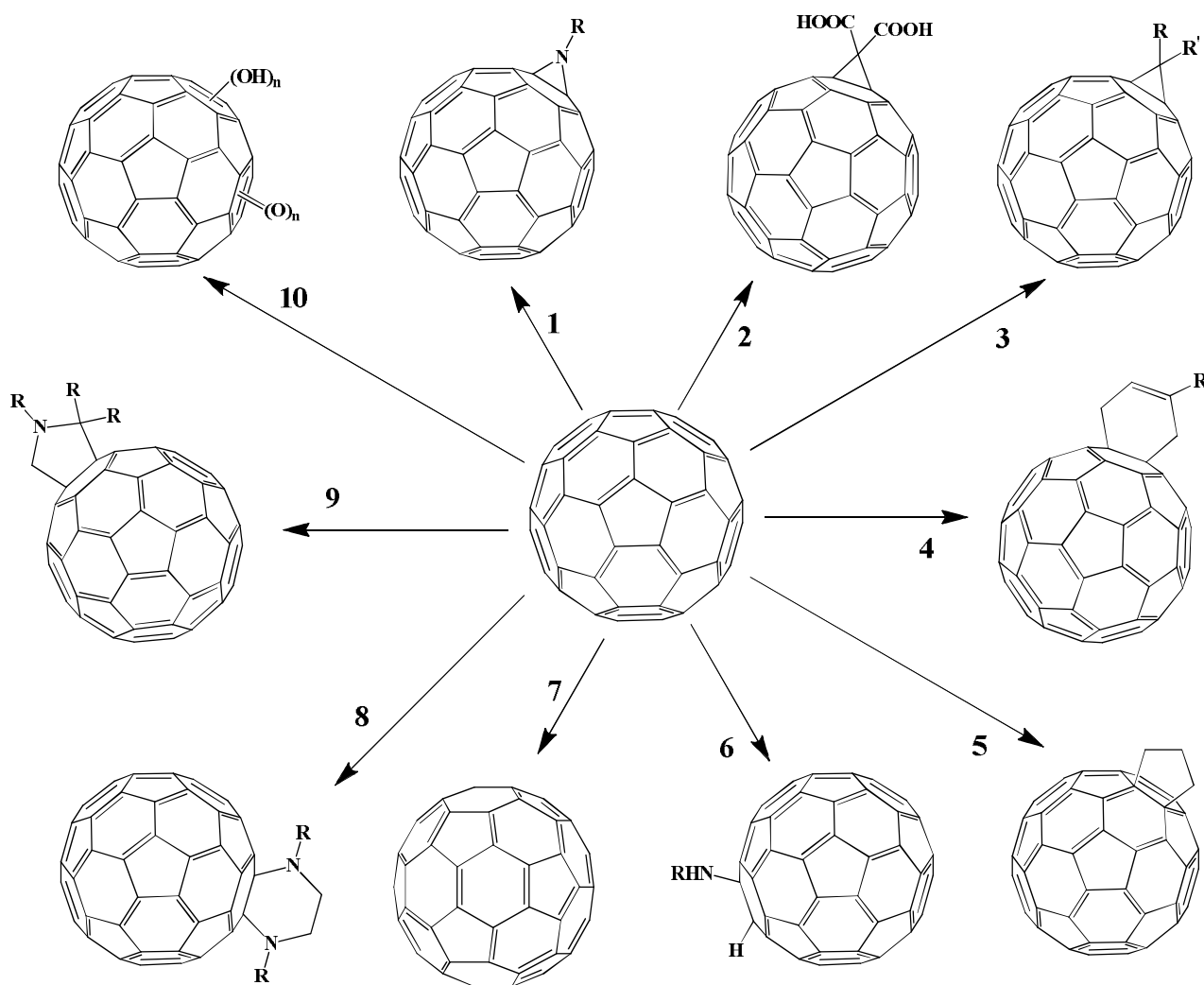


Схема 1

1.2 Реакционная способность фуллерена

Для молекулы фуллерена C_{60} можно выделить два типа реакций: с переносом электрона и реакции присоединения.

Первые химические превращения, проведенные с C_{60} , были реакции восстановления. После того, как была выявлена выраженная электрофильность фуллеренов, для получения фуллереновых солей и анионов были проведены реакции с металлами, металлоорганическими соединениями, сильными органическими молекулами – донорами, а также электрохимическое и фотохимическое восстановление.

Электрохимическое восстановление может быть проведено в бензонитрильном растворе тетра-*трет*-бутиламмония перхлората (ТБАС ClO_4). В ходе реакции образуется темно-красный дианион фуллерена C_{60}^{2-} . Дальнейшая обработка йодистым метилом приводит к образованию смеси продуктов **1** и **2** (1,2- и 1,4-присоединения соответственно) в соотношении 3:2 (схема 2).

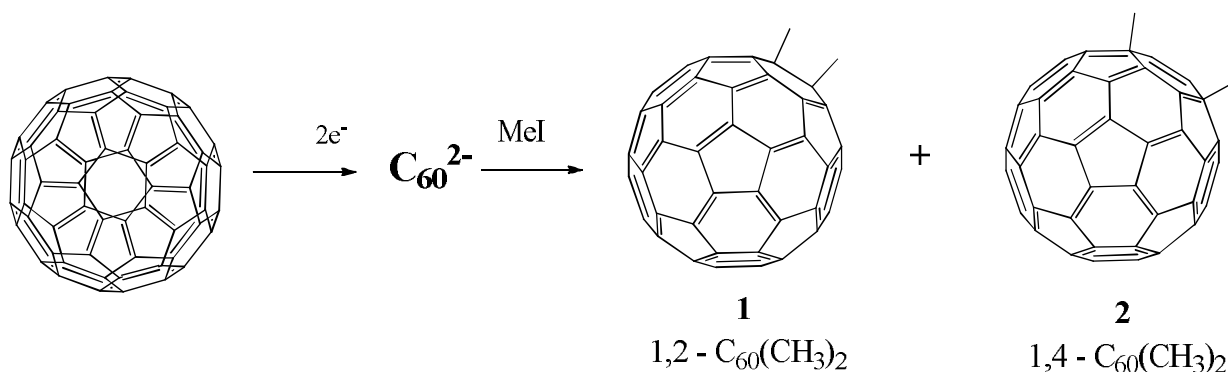


Схема 2

Предполагается, что из 23 возможных региоизомеров $C_{60}(CH_3)_2$ 1,2- и 1,4-изомеры являются наиболее стабильными, причем теплота образования 1,4- немного больше, чем у 1,2-изомера [14].

В данном обзоре рассмотрим реакции циклоприсоединения, в частности более подробно остановимся на реакциях [2+3]-циклоприсоединения, так как реакциям по Бингелю – Хирша посвящено большое количество обзоров.

1.2.1 Реакции циклоприсоединения

В реакциях [2+2], [2+3], [4+2]-циклоприсоединения активную роль играют двойные связи шестичленного кольца C_{60} , выступая в качестве как диенофилов, так и диполярфилов. Большое разнообразие циклоаддуктов, которые при этом можно получить, значительно расширило знания по химии фуллеренов и способствовало повышению интереса исследователей. Некоторые типы циклоаддуктов проявляют высокую стабильность, что делает возможным дальнейшие трансформации боковых цепей.

1.2.2 Реакции [2+4]-циклоприсоединения

В реакциях [2+4]-циклоприсоединения, известных как диеновый синтез Дильса-Альдера, фуллерен C_{60} выступает в роли диенофила. Было проведено большое количество реакций между фуллереном и диенами в различных условиях в зависимости от строения последних. Причем основным продуктом являются моноаддукты **3**. Общий вид реакции представлен на схеме 3.

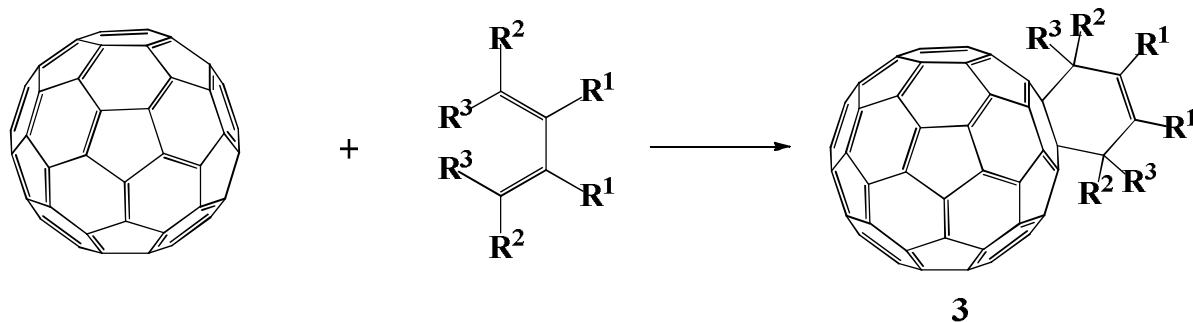


Схема 3

1.2.3 Реакции [2+3]-циклоприсоединения

Присоединение диазометана, диазоацетата и диазоамидов. Широкое разнообразие метанофуллеренов получается благодаря реакции C_{60} с различными диазометанами [15, 16, 17-43], диазоацетатами [18, 44, 45] и диазоамидами [46]. Кроме того, успешно используется диазометилфосфонат [47] и диазокетон [48]. Эти химические превращения C_{60} с диазопроизводными были открыты Вудлем и основаны на том, что C_{60} ведет себя как 1,3-диполярофил [17, 18, 49]. В реакции синтеза C_{60} с диазометаном в толуоле, образуется промежуточный продукт пиразолин **4**, который выделен и описан (схема 4) [20, 22].

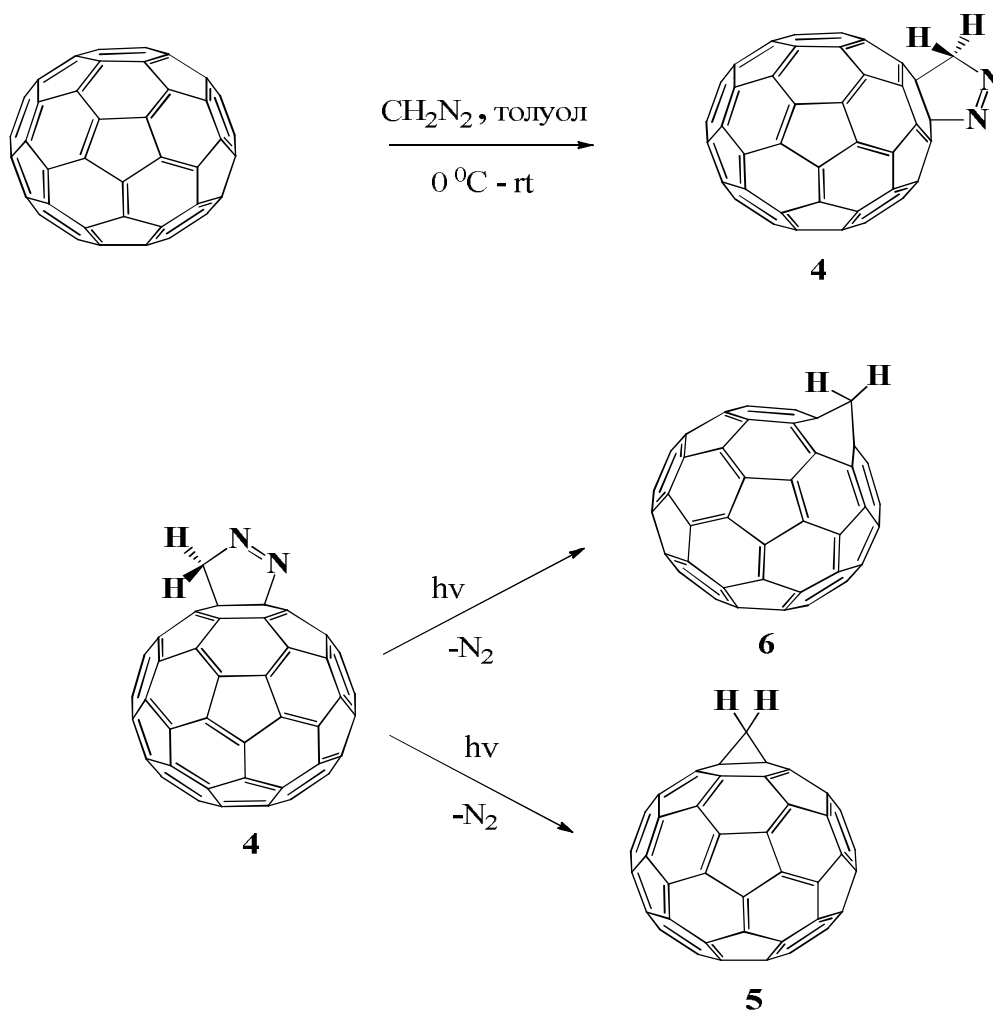


Схема 4

Первая стадия этой реакции – [2+3]-циклоприсоединения диазометана, происходит при [6,6] двойной связи. Отщепление молекулы азота из пиразолина **4** может быть достигнуто фотохимическим или термическим путем, а именно кипячением с обратным холодильником соединения **4** в толуоле. В ходе этого образуются два различных метанофуллерена **5** с замкнутым кольцом, где мостик образуется в положении 1,2 [22] и открытая структура **6** (фуллероид) (схема 4) [20].

Добавление других диазосоединений, например, замещенных дифенилдиазометанов [24] или алкилдиазоацетатов [44], также приводит к смеси различных изомеров [15, 29]. Возможно образование четырех различных изомера **A** – **D** ($R = R'$) (Рисунок 2). Эти структуры с замкнутым и раскрытым кольцами с метиленовыми мостиками в 1,2- (**A**, **B**) и в 1,6-положениях (**C**, **D**). Для 1,6-мостиков с асимметричными метиленовыми группами ($R \neq R'$) два изомера каждого соединения **C** и **D** должны различаться: один R лежит над пятиугольником, а другой R - над шестиугольником и наоборот. На основании расчетов на уровне MNDO [24] с несколькими группами R и R' изомеры **A** и **C** являются наиболее стабильными. Действительно, изомеры, обнаруженные в реакционных смесях, во всех случаях представляют собой замкнутые 1,2-мостики структуры **A** и открытые 1,6-мостики структуры **C**.

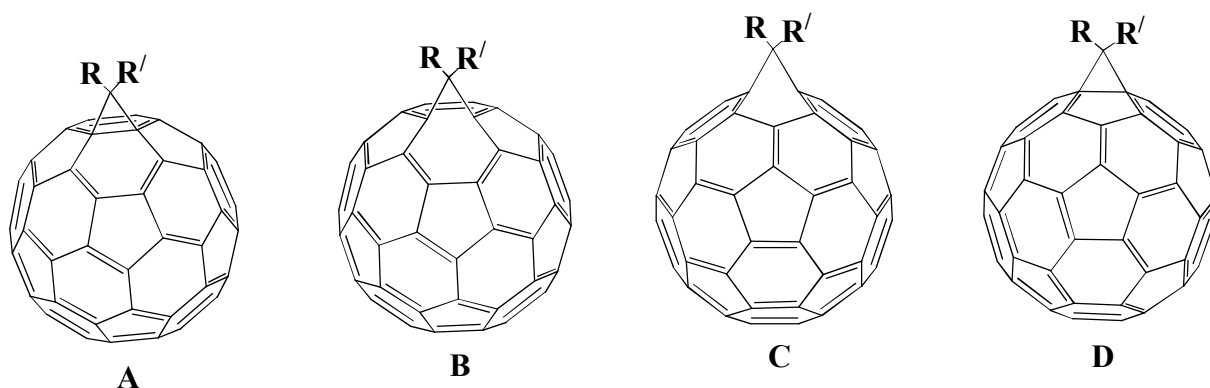


Рисунок 2 – Возможные изомеры в реакциях с дифенилдиазометаном или алкилдиазоацетатом

При добавлении алкилдиазоацетатов (схема 5) образуются изомеры **7а-с** в соотношении 1:1:3, что было подтверждено ¹H ЯМР-спектроскопией [44]. Реакцию проводят при нагревании в толуоле с обратным холодильником. В этих условиях преимущественно формируется открытая структура **С**.

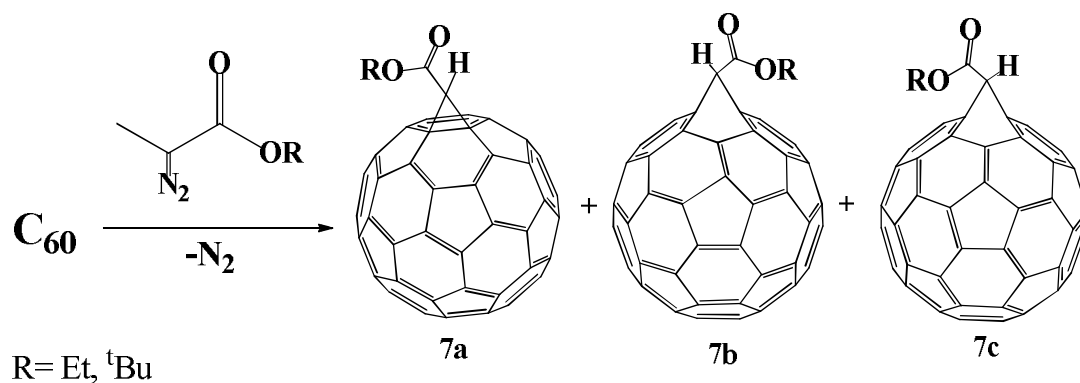


Схема 5

Присоединение азидов. Органические азиды могут также выступать в качестве 1,3-диполей и вступать в реакцию [2+3]-циклоприсоединения по [6,6] двойным связям C_{60} , образуя промежуточное соединение триазолин **8** (схема 6), которое в некоторых случаях можно обнаружить или даже выделить [50-54].

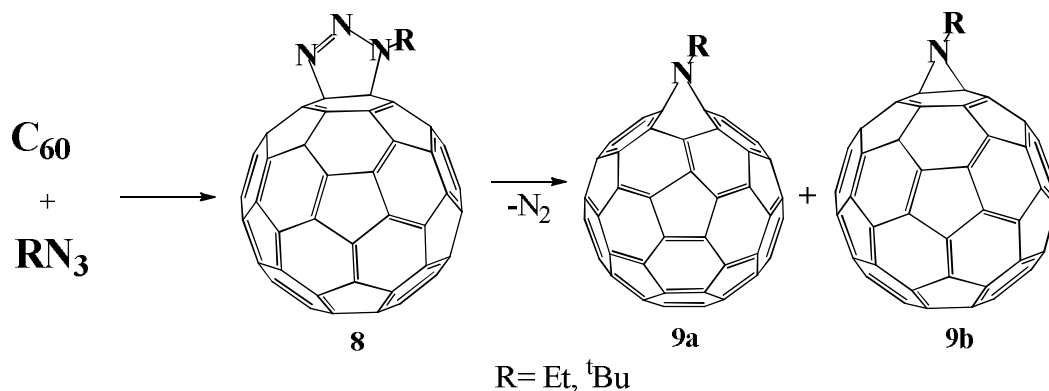


Схема 6

Отщепление азота приводит к образованию аза-мостиковых фуллеренов. Теоретические исследования указывают на ступенчатый механизм, в котором расщепление одинарной связи «N–N» предшествует разрыву связи «N–C». Уходящая молекула N₂ оказывает стерический эффект, что предотвращает присоединение нитренового заместителя по [6,6] двойным связям и ведет к образованию циклопродукта по [5,6] двойным связям. Этим можно объяснить образование продуктов, так при реакции фуллерена с алкилазидами соединение **9a** является основным продуктом, тогда как **9b** образуется только в небольших количествах (до 10%).

По аналогии с реакцией с диазометаном могут быть выделены только два из четырех принципиально возможных продуктов присоединения. [6,6]-открытые и [5,6]-замкнутые изомеры (аналог В и D на рис. 2) не образуются. Помимо того, что добавление азидов к C₆₀ является удобным методом функционализации фуллеренов, иминофуллерены также служат исходными веществами в синтезе гетерофуллеренов азота [55].

Реакция нитренов с C₆₀ происходит исключительно по [6,6] двойным связям. Аналогичное поведение наблюдается в реакции азидоформиата и его производных. Нагревание аддуктов в тетрахлорэтаноле или хлорнафталине при 140–160 °C приводит к отщеплению азота с образованием циклопродукта. Таким образом, вместо [2+3]-циклоприсоединения азида происходит циклоприсоединение [2+1]-нитренового промежуточного продукта, которое приводит к ожидаемой атаке на двойную связь с образованием [6,6]-замкнутых азиридинов с высокой селективностью. После добавления 10-кратного объема толуола смесь кипятят с обратным холодильником, что приводит к потере молекулы N₂ и образованию ожидаемого [5,6] мостикового изомера. Аналогично метанофуллеренам, полученным в результате циклоприсоединения диазометана, [5,6]-открытые азафуллероиды **9a** могут перегруппироваться при нагревании в [6,6]-замещенные азиридины **9b**. Во многих случаях реакция протекает при кипячении с обратным холодильником

эквимольярных количеств C_{60} и азида в хлорбензоле, толуоле или 1-хлорнафталине в течение нескольких часов [51, 52, 54, 56-72]. Первыми примерами таких реакций было добавление (триметилсилил) этоксиметилазида и некоторых бензилазидов к C_{60} при кипячении с обратным холодильником хлорбензола с образованием двух основных продуктов, а именно триазолина и азафуллероида **10** (схема 7). Триазолин превращался в азафуллероид **10** путем нагревания с обратным холодильником в хлорбензоле или при сплавлении при $180^{\circ}C$ [51].

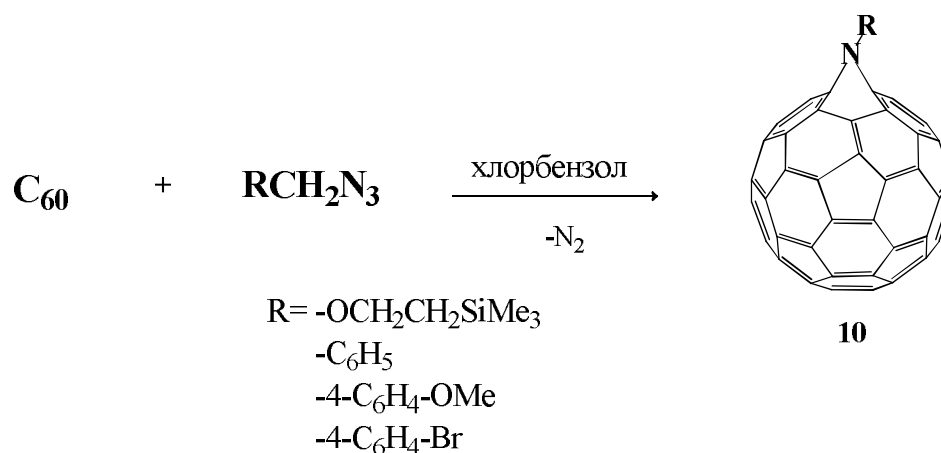


Схема 7

Смесь сульфолизафуллероида **11** и сульфолазиридинофуллерена **12** была получена реакцией сульфолизазида с C_{60} в *o*-дихлорбензоле при $160^{\circ}C$ (схема 8) [56]. Соотношение двух продуктов зависит от заместителя сульфониальной группы. Во всех случаях азиридинофуллерен может быть получен из азафуллероидов путем облучения.

Азиды легко получают путем нуклеофильного замещения алкилгалогенидов азидом натрия, и выходы, как правило, производных C_{60} высокие. Таким образом, функционализация C_{60} по этому пути ведет к широкому спектру продуктов.

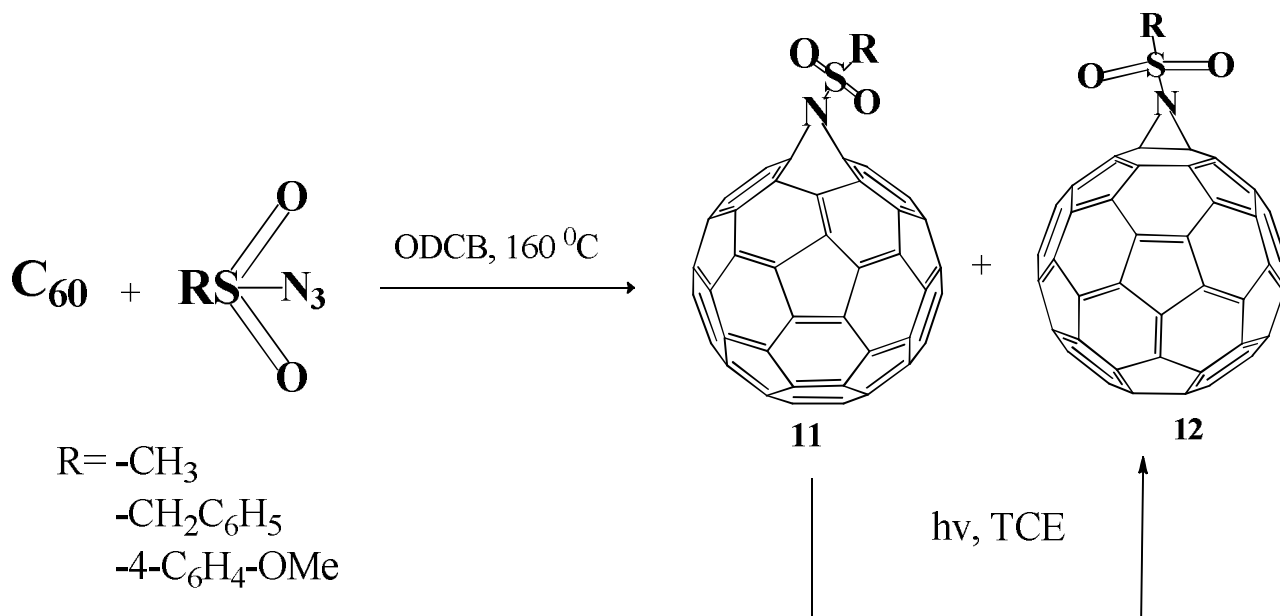


Схема 8

Присоединение триметиленметана. Стабильные пятичленные кольцевые аддукты C_{60} могут быть синтезированы с помощью [2+3]-циклоприсоединения триметиленметанов (ТММ) [73]. Промежуточные соединения ТММ получают *in situ* путем термоллиза 7-алкилиден-2,3-диазабициклогептенов (неполярных ТММ) или метиленциклопропанон-кеталей (полярных ТММ).

При добавлении метиленциклопропанон-кетала к фуллерену C_{60} (схема 9) после колоночной хроматографии на силикагеле выделили соединения **13** и **14**. Структура α -метиленциклопропанон-кетала **13** получается в результате присоединения соответствующего ТММ по связи «C=O» [74].

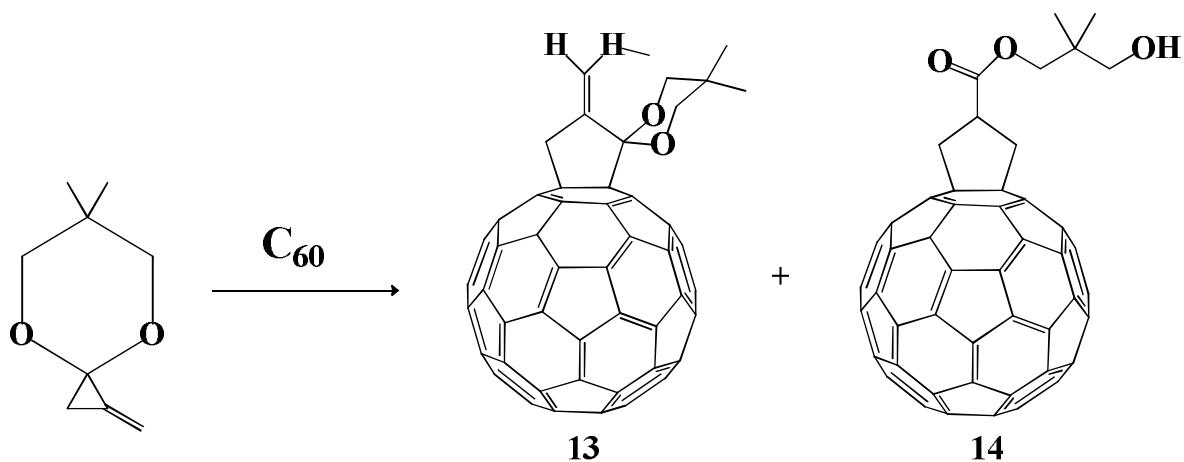


Схема 9

Сложный эфир **14**, вероятно, является продуктом катализируемого силикагелем гидролиза ацетата кетена **15** (Рисунок 3), который является ожидаемым продуктом в реакции ТММ с электронодефицитными олефинами [75]. При более высоких температурах соединение **13** изомеризуется в соединение **15** [73]. Физико-химические исследования этих аддуктов показывают, что циклоприсоединения происходят по [6,6] двойным связям.

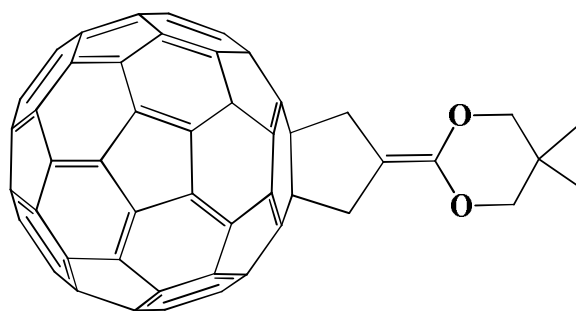
**15**

Рисунок 3 – Продукт, образовавшийся в реакции триметилметана с электронодефицитными олефинами

Присоединение азометиновых илидов. Азометиновые илиды, плоские частицы общей формулы **16** (рисунок 4), которые имеют 1,3-дипольный характер, реагируют с C_{60} с образованием фуллеропирролидинов с хорошими выходами [76-79]. Эта реакция была открыта Прато и Маггини [76] и является одной из наиболее популярных методов функционализации фуллеренов. Широкое признание этого метода объясняется высокой селективностью (атакуется только связь [6,6]) и большим разнообразием соединений, которые могут вступать в эту реакцию.

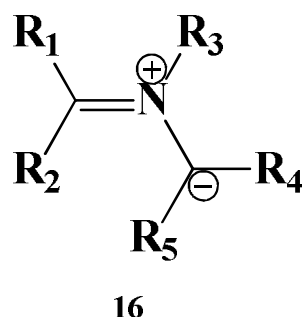


Рисунок 4 – Общая формула азометинового илида

Азометиновые илиды могут быть получены *in situ* из различных легко доступных исходных материалов. Один из самых простых способов получения 1,3-диполей включает декарбоксилирование солей аммония, полученных в результате конденсации α -аминокислот с альдегидами или кетонами [16, 76-78].

Например, азометин – илид **18** получают декарбоксилированием продукта конденсации *N*-метилглицина и формальдегида при кипячении с обратным холодильником в толуоле, который далее реагирует с C_{60} с образованием производного *N*-метилпирролидина с выходом 41% (схема 10) [76].

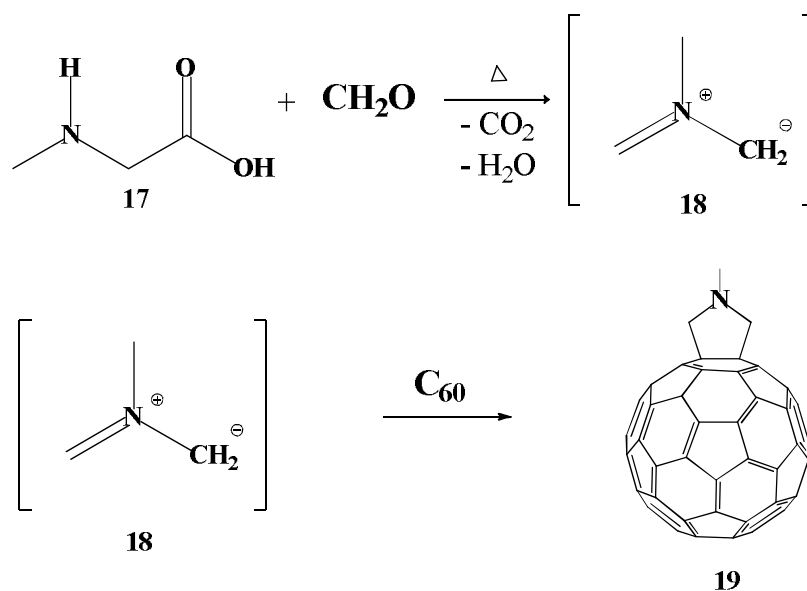


Схема 10

Производные пирролидина, такие как **21**, были синтезированы путем добавления соответствующего азометинового илида, образованного путем раскрытия кольца азиридина при нагревании соединения **20** (схема 11).

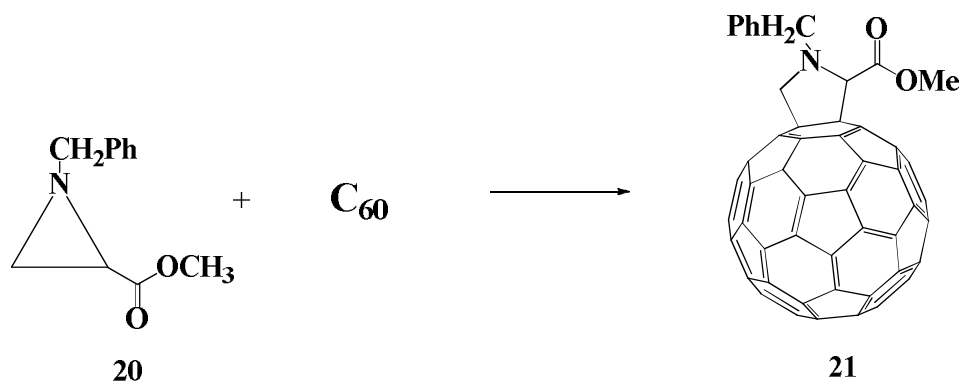


Схема 11

Дальнейшие методы [77], успешно применяемые для синтеза фуллеропирролидинов, включают катализируемое кислотой [85] или термическое [86] десилилирование триметилсилиламинопроизводных, таутомеризацию α -аминоэфиров солей аммония и иминов [87], реакцию с альдегидами в присутствии

раствора аммиака [88], реакцию с оксазолидином [76] или фотохимическую реакцию с некоторыми аминопроизводными [89–93]. Реакция с аминокислотами и альдегидами также проводилась без растворителя либо под воздействием микроволнового излучения [94, 95], либо с использованием метода высокоскоростного вибрационного измельчения [96]. Подавляющее большинство фуллеропирридолидинов было получено по реакции Прато. Универсальность этой реакции обусловлена возможностью введения различных заместителей в три разных положения пирролидинового кольца в зависимости от используемого альдегида/кетона и соответствующей аминокислоты. Реакция с функционализированными альдегидами дает 2-замещенные фуллеропирролидины, тогда как реакция с *N*-замещенными глицинами приводит к *N*-замещенным фуллеропирролидинам. Теоретически можно ввести максимум пять заместителей, но это приведет к стерически затрудненной системе. Например, использование кетона **22** и третичной аминокислоты **23** в реакции с фуллереном C₆₀ приводит к получению производного 2,2,5,5-тетразамещенного пирролидина **24** (схема 12) [97].

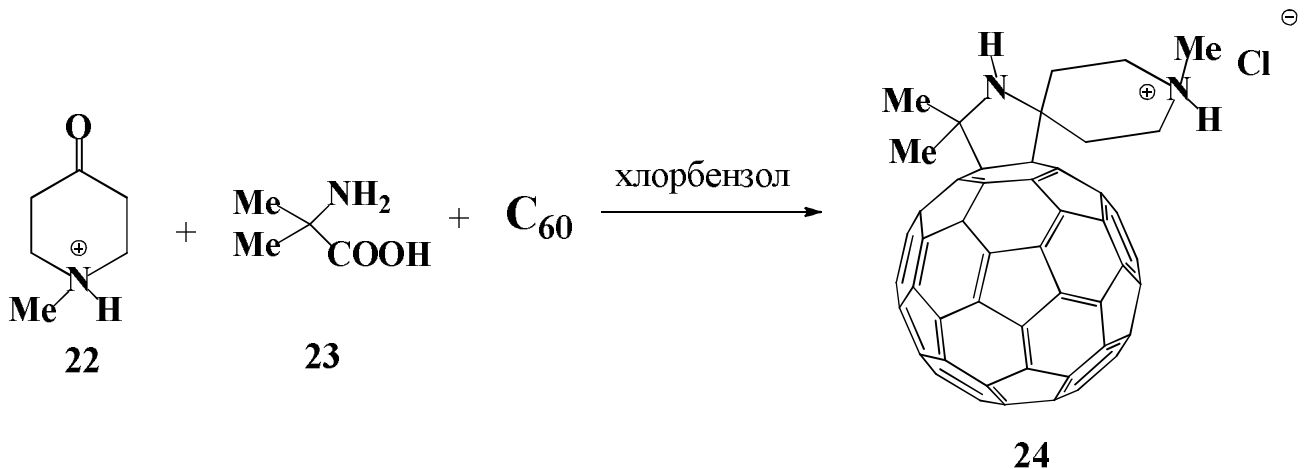


Схема 12

Дальнейшую химию боковых цепей можно проводить либо в одной из боковых цепей, присоединенных к пятичленному кольцу [98-102], либо в пирролидиновом азоте [94, 101, 103-109]. Например, при нагревании 3-трифенилметилоксазолидин-5-она **25** при кипячении с обратным холодильником в течение 16 часов с C_{60} в эквимольных количествах соединение **26** может быть выделено с выходом 39% [76]. Последующая обработка образовавшегося соединения **26** трифторметансульфоновой кислотой, затем пиридином и дансилхлоридом (DnsCl) дает производное дансилпирролидина **28** с выходом 76% (схема 13).

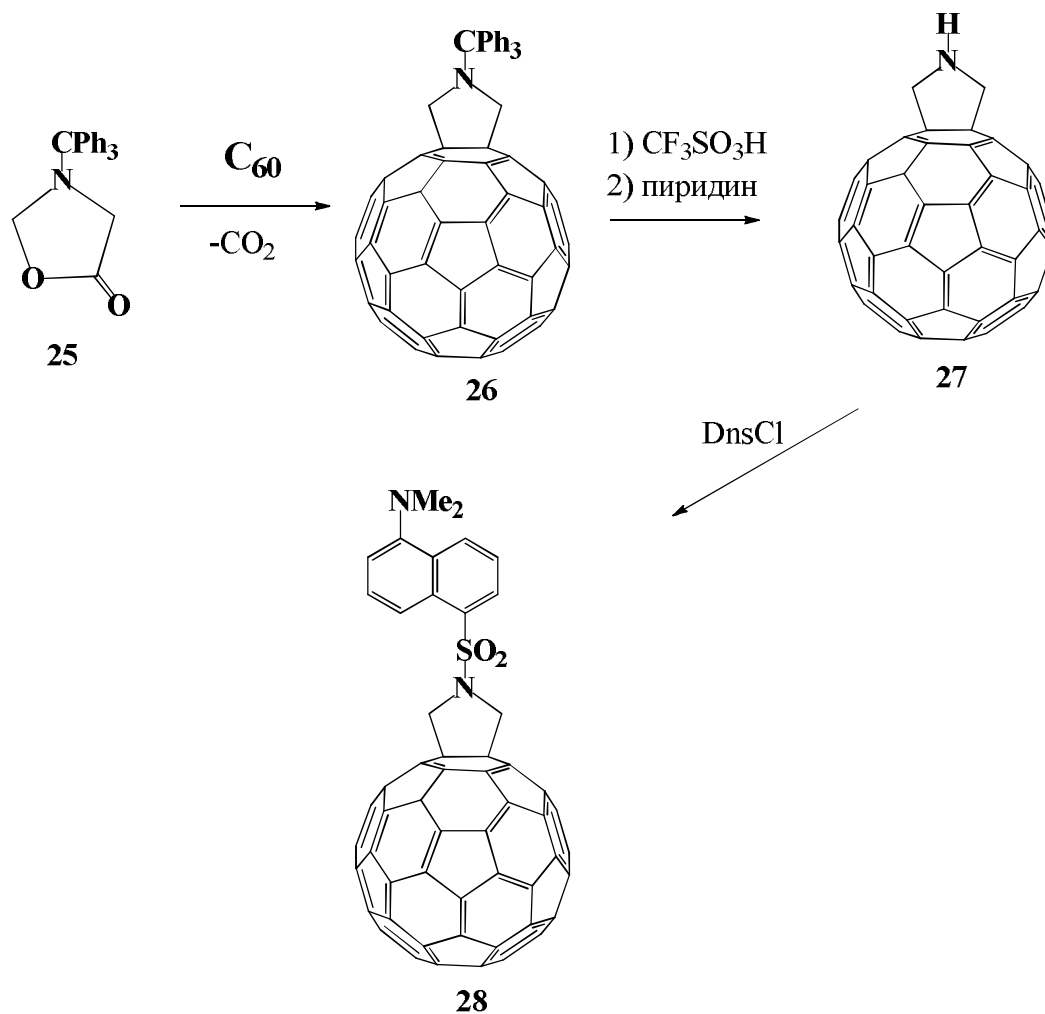


Схема 13

Амин **27** также хорошо реагирует с пептидами [103], уксусным ангидридом [104], динитробензоилхлоридом [105] или хлоридом ферроценкарбоновой кислоты [106]. Реакция с динитрохлорбензолом [107] или динитрофторбензолом [108] протекает путем нуклеофильного ароматического замещения в присутствии K_2CO_3 или NaN . Без растворителя и при микроволновом облучении разные алкилбромиды могут быть замещены пирролидин-амином в течение 10 мин [94]. Приготовление 2,5-дизамещенного фуллеропирролидина приводит к смеси цис- и трансизомеров. Разделение и определение абсолютной конфигурации обоих изомеров может быть осуществлено путем взаимодействия смеси с хиральным изоцианатом.

Присоединение нитрильных оксидов и нитрильных иминов. Производные изоксазолина C_{60} , такие как **30** (схема 14), доступны с помощью 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрильных оксидов к [6,6] двойным связям фуллерена [15, 110, 111–125]. Нитрильные оксиды **29** с $R =$ метилом, этилом, этоксикарбонилем и антрилом образуются *in situ* из соответствующего нитроалкана, фенилизоцианата и триэтиламина. Производное изоксазолина C_{60} **30** кристаллизуется в виде черных кристаллов из смеси растворителей CS_2 и ацетона (3:2) [112]. Рентгеноструктурный анализ кристаллической структуры показал, что добавление оксида нитрила происходит по [6,6] двойной связи каркаса фуллерена.

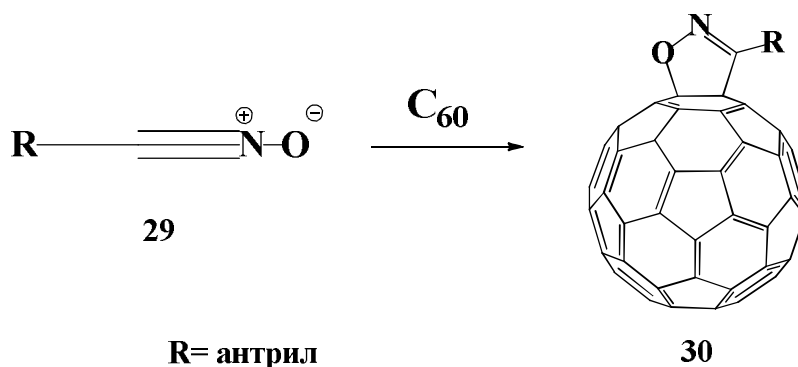


Схема 14

Другой методикой получения оксида нитрила *in situ* является дегидрогалогенирование гидроксилхлоридов триэтиламино. Гидроксилхлориды могут быть получены в результате реакции альдоксимов с хлорирующими агентами, такими как NCS (*N*-хлорсукцинимид). Изоксазолины C₆₀ и C₇₀ [113–115] с R = Ph, алкилом, 4-C₆H₄OCH₃, 4-C₆H₄CHO, аминокислотой [125], диалкоксифосфориллом [116, 117] или ферроценом [118] были синтезированы с выходами 20–40%.

Фуллереновые изоксазолины являются стабильными соединениями. Нефуллероидные алкилизоксазолины легко вступают в реакции восстановления с раскрытием кольца с образованием различных синтетически интересных продуктов, таких как α-гидроксикетоны или α-аминоспирты. Соответствующие производные фуллеренов обычно являются менее реакционноспособными, и реакция восстановления обычно не приводит к раскрытию кольца. Циклическое присоединение нитрильных оксидов обратимо при повышенных температурах (при температуре выше 250 °C) [113]. C₆₀ также может быть количественно выделен путем обработки изоксазолинов Mo(CO)₆ в условиях, которые обычно способствуют разрыву связи «N-O» [124]. Циклоприсоединение *N*-силилоксинитронов в первую очередь приводит к изоксазолидинам, которые при кислотной обработке отщепляются и образуют соответствующие фуллероизоксазолины (схема 15) [119, 120].

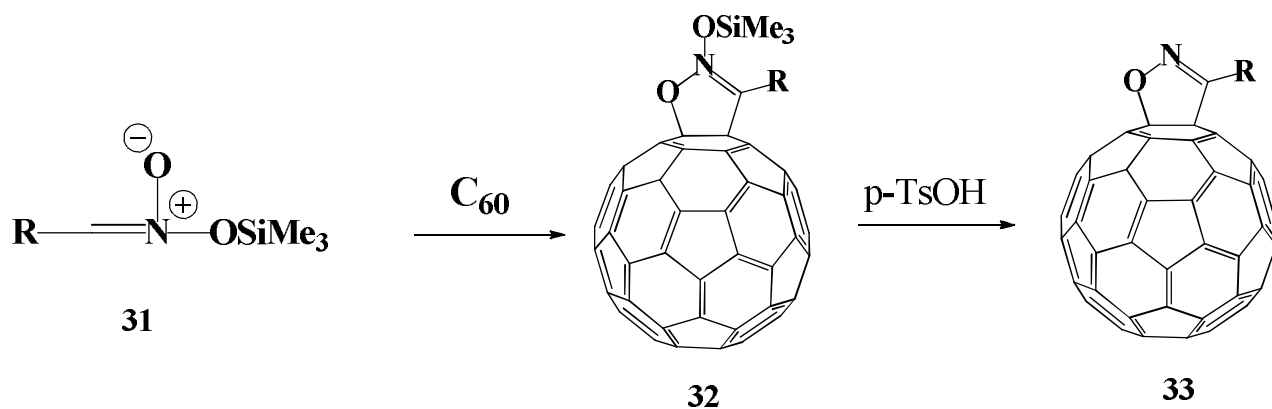


Схема 15

N-силоксинитроны **31** могут образовываться из нитроалканов и Me_3SiCl в присутствии триэтиламина.

Во всех случаях были использованы диарилнитрильные имины, тогда как вместо арила также может быть, например, пиразол или ферроцен. Реакция начинается с гидразона **34**, который хлорируется. Образующееся промежуточное соединение **35** является неустойчивым, атакует молекулу C_{60} , давая пиразолинофуллереновые структуры **37** (схема 16). 4-Нитрофенильная группа может быть замещена 4-метоксифенильным или фенильным заместителем. В этой реакции могут быть использованы различные ароматические и замещенные ароматические соединения (например, фуран, ферроцен, пиразол или бензол, замещенный бензол) [131].

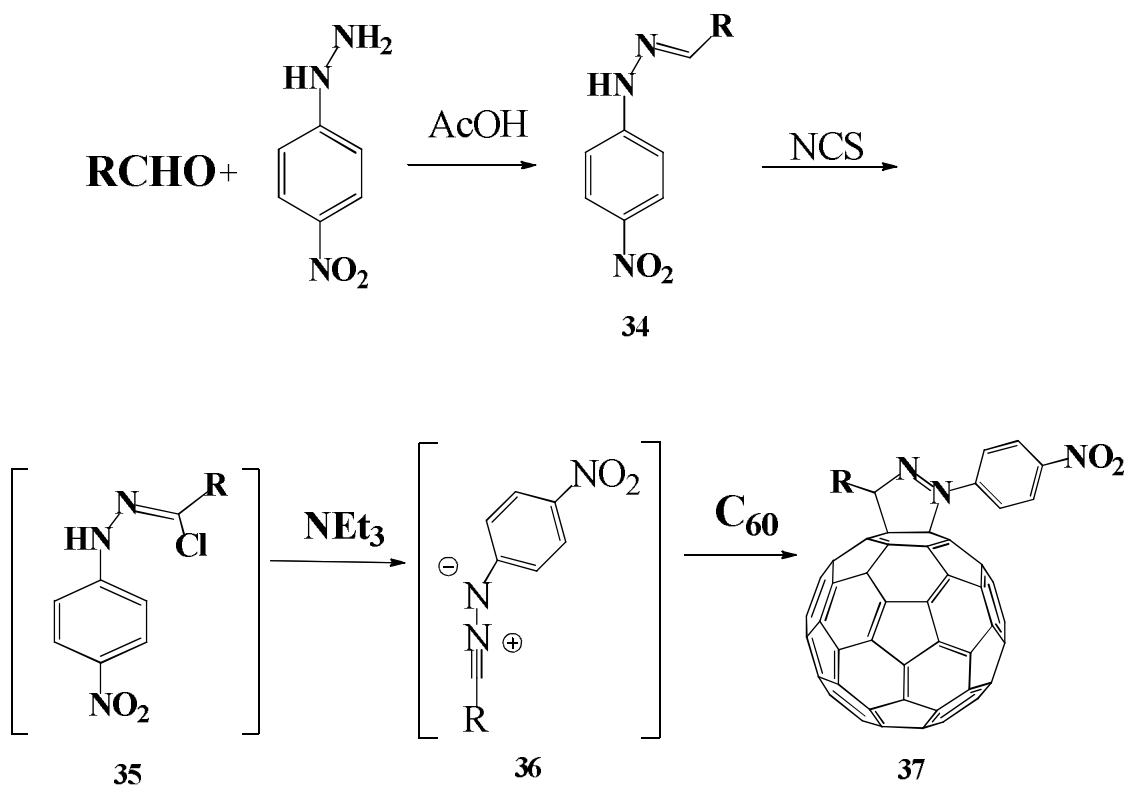


Схема 16

1.2.4 Реакции [2+1]-циклоприсоединения

Присоединение карбенов. Термическое отщепление молекулы N_2 из *o*-бензил- и *o*-пivalоил-защищенного диазирина дает соответствующие карбены, которые реагируют с C_{60} в толуоле с образованием фуллереновых сахаров **39** (Схема 17) [132, 133]. Реакция [2+1]-циклоприсоединения карбенов приводит к образованию 1,2-метанофуллерена **39**.

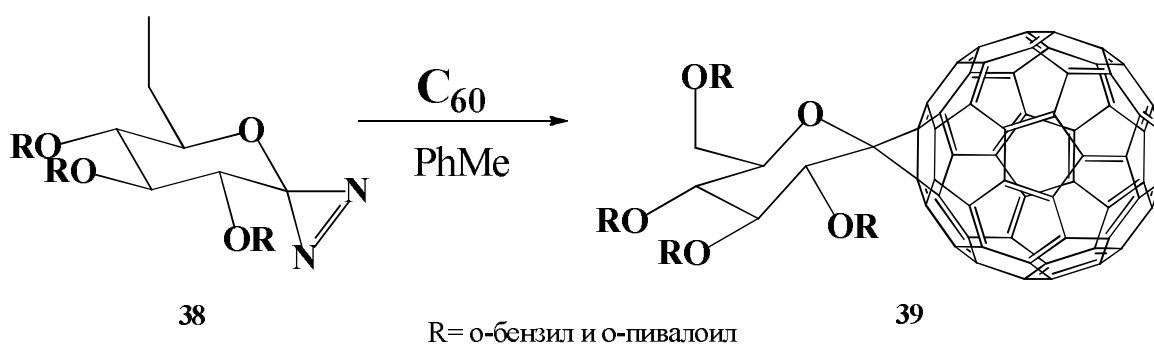


Схема 17

В отличие от реакции с замещенным или незамещенным диазометаном, карбены, по-видимому, селективно присоединяются к [6,6] двойным связям [133]. Это предположение было подтверждено серией опытов при добавлении диазирина [134-136]. Термическая реакция хлорфенилдиазирин с фуллереном C_{60} так же проходит региоселективно, тогда как это соединение диазирина известно как источник хлорфенилкарбена [134]. Фотохимическая реакция диазиринов, таких как адамантандиазирин [135] или хлоризопропилдиазирин [136], дает не только синглетный карбен, но и диазосоединение, продукт внутримолекулярной перегруппировки. Поскольку производные диазометана могут, наконец, привести к [5,6]-мостиковым системам, это открывает возможность исследования региоселективности карбена и диазосоединений в одной реакции. Облучение адамантана диазирина приводит к адамантилидену и диазоадамантану в

соотношении 1:1. Это соотношение было определено с помощью лазерного импульсного фотолиза. Облучение адамантандиазирина в присутствии C_{60} приводит к соотношению аддуктов [6,6] к [5,6], равному 49/51. Этот результат является убедительным признаком высокой селективности карбенов и, кроме того, делает C_{60} механистическим зондом для образования карбена или диазосоединения из диазирина. Диметоксиметанофуллерен **41** был синтезирован из соответствующего карбена, который был получен *in situ* при термолизе оксадиазола **40** с выходом 32% (схема 18) [137].

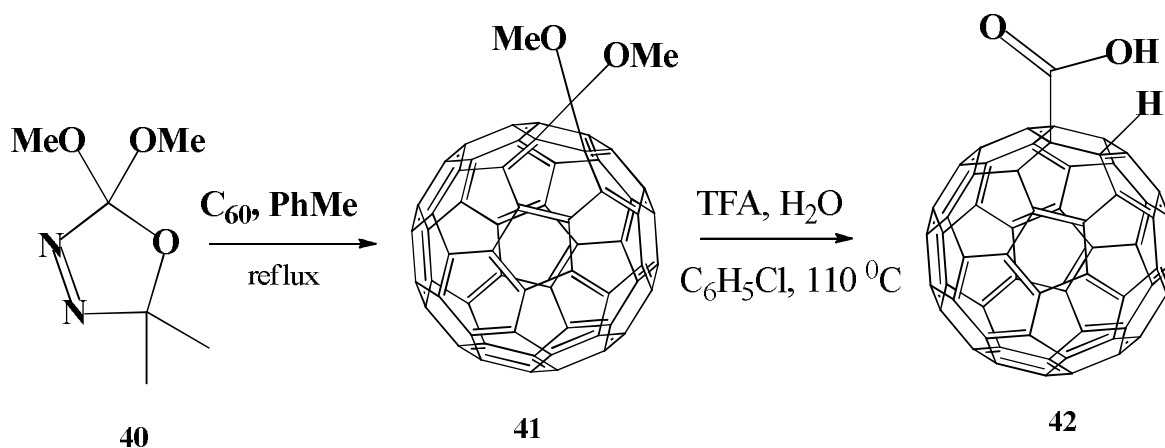


Схема 18

Попытки синтезировать водорастворимые тиокетали из соединения **41** не увенчались успехом, но привели к образованию первого производного фуллеренкарбоновой кислоты соединение **42** [138], которое образуется с выходом 71% из молекулы **41** обработкой трифторуксусной кислотой при $110^\circ C$.

Метокси [(триметилсилил) этокси] карбен, полученный термолизом соответствующего оксадиазолина **43**, реагирует с C_{60} по беспрецедентному пути реакции [139, 140]. Однако, ожидаемый циклоаддукт метанофуллерена по реакции [2+1]-циклоприсоединения не образуется. Вместо этого были выделены два дигидрофуллереновых аддукта **44** и **45** (схема 19). Они образованы необычным

механизмом присоединения-перегруппировки, который включает миграцию триметилсилильной группы.

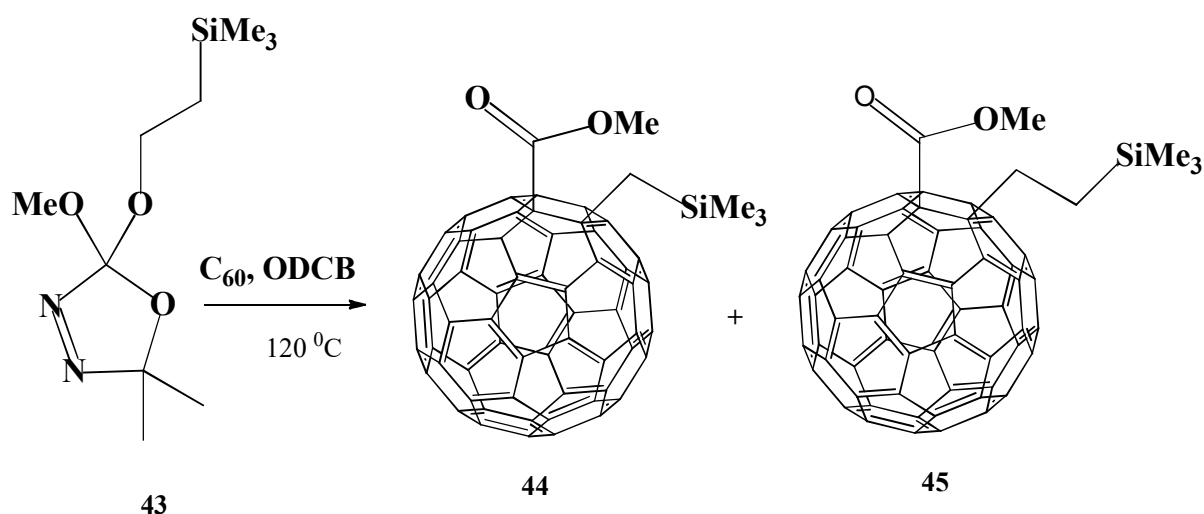


Схема 19

Дополнительные методы получения карбенов, используемые для функционализации C_{60} , включают термолиз реагентов Сейферта PhHgCBr_3 [141] или $\text{PhHgCCl}_2\text{Br}$ [142], трихлорацетат [143] или циклопропенацеталь [144]. С помощью ртутных реагентов или трихлорацетата были получены дигалогенметанофуллерены. Эти галогенсодержащие соединения могут быть превращены в карбенметанофуллерена [141, 145, 146]. Димеризация этих карбенов может протекать с образованием либо C_{121} (46), либо C_{122} (47) (Рисунок 5). C_{121} является продуктом реакции одного карбена метанофуллерена с непрореагировавшим C_{60} , тогда как C_{122} образуется при димеризации двух карбенов. Кроме того, реакция C_{60} с diazotetrazolom в качестве предшественника карбена дает два димера, но в этой реакции димер C_{122} получен в следовых количествах [147]. Добавление карбена к C_{70} приводит к образованию различных изомеров моноаддукта [142]. Обработка $\text{PhHgCCl}_2\text{Br}$ в кипящем бензоле дает смесь трех изомеров, полученные в результате присоединения к связи C-1 / C-2, связи C-5 / C-6 и связи C-

7 / C-8, в почти эквимольных количествах. В отличие от этого результата, добавление трихлорацетата дает почти исключительно C-5 / C-6-продукт [142]. Реакции C_{60} с карбеновыми комплексами металлов также дают [6,6] метанофуллерены [148]. Эти аддукты, вероятно, образуются не через присоединение карбена, а посредством формального [2+2]-циклоприсоединения с образованием промежуточного металла-циклобутана. Карбеновый комплекс Фишера [метил (метоксиметил) пентакарбонил хром может быть использован для получения 1,2-метил (метоксиметано) фуллерена с выходом 20% [148]. Карбеновый комплекс вольфрама в первую очередь использовался для образования полиацетиленового полимера, но было обнаружено, что добавление C_{60} к комплексной полимерной смеси улучшает полимеризацию и резко увеличивает каталитическую активность карбенового комплекса [149]. C_{60} может быть интегрирован в полимер путем добавления карбена.

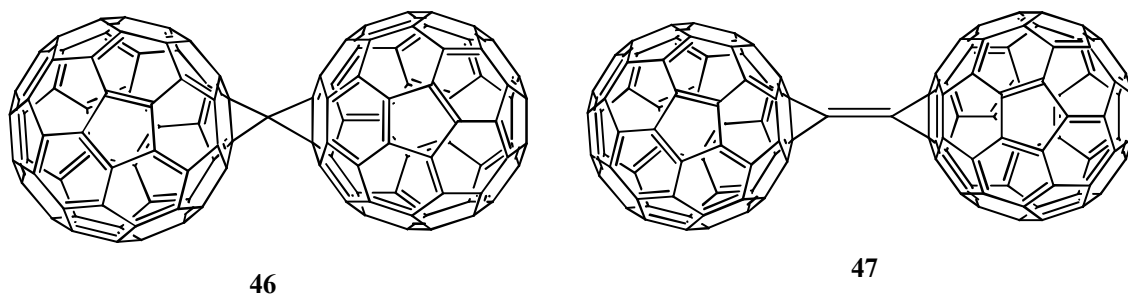
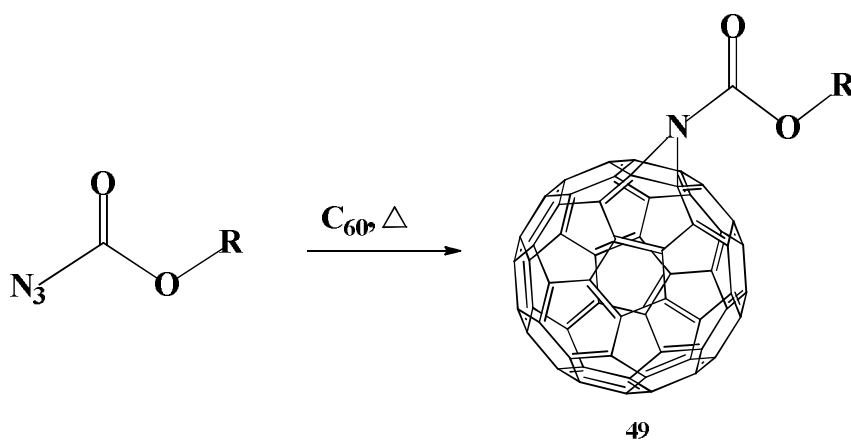


Рисунок 5 – Продукты димеризации карбенов

Присоединение нитренов. Добавление нитренов приводит преимущественно к изомерам с закрытыми [6,6] мостиковыми связями. Соответствующий мостиковый [5,6] изомер если и образуется, то только в небольших количествах, вероятно, путем прямого присоединения к связи [5,6] [150]. Нитрены были получены термолизом азидоформинового эфира [151, 152–157], фотолизом ароилазидов [158] или ароилазид [159], отщепление *o*-4-нитрофенилсульфонилалкилгидроксамовой кислоты [160] или реакция аминов с $Pb(OAc)_4$ [161]. Сложные эфиры азидоуравьиной

кислоты, такие как соединение **48**, реагируют с C_{60} в реакции [2+1]-циклоприсоединения (схема 20), при достаточно высокой температуре для того, чтобы отщепить молекулу азота перед добавлением, в противном случае азот может присоединиться по реакции [2+3]-циклоприсоединения [151, 152, 154].

Типичные условия включают нагревание смеси в растворителях, таких как тетрахлорэтан [152, 154, 155], хлорнафталин [154] или толуол [153] при 110-160 °С. Эти условия также дают продукты множественного присоединения [151]. Чтобы избежать потенциальной опасности во время очистки азидоформатов, они также были получены *in situ* в одном сосуде путем реакции хлормуравьиной кислоты с азидом натрия [153].



R = Me, Et, *трет*-бутил, 2,4,6-три-*трет*-бутилфенил

Схема 20

Трет-бутильное производное **49** очищают от изобутена и диоксида углерода на колонке с нейтральным оксидом алюминия. Полученный азиридин, может быть, с хорошими выходами этерифицирован хлорангидридами в ODCB в присутствии пиридина [155, 156]. Фотохимическая реакция между ароилазидом и арилазидом в галогенированных растворителях протекает, вероятно, также через нитреновый интермедиат [158, 159]. Это подтверждается тем фактом, что образуется почти

только [6,6] аддукт. Фотолизом ароилазидов **50** в дихлорметане или тетрахлорэтане образуются ацилнитрены (Схема 21) [158].

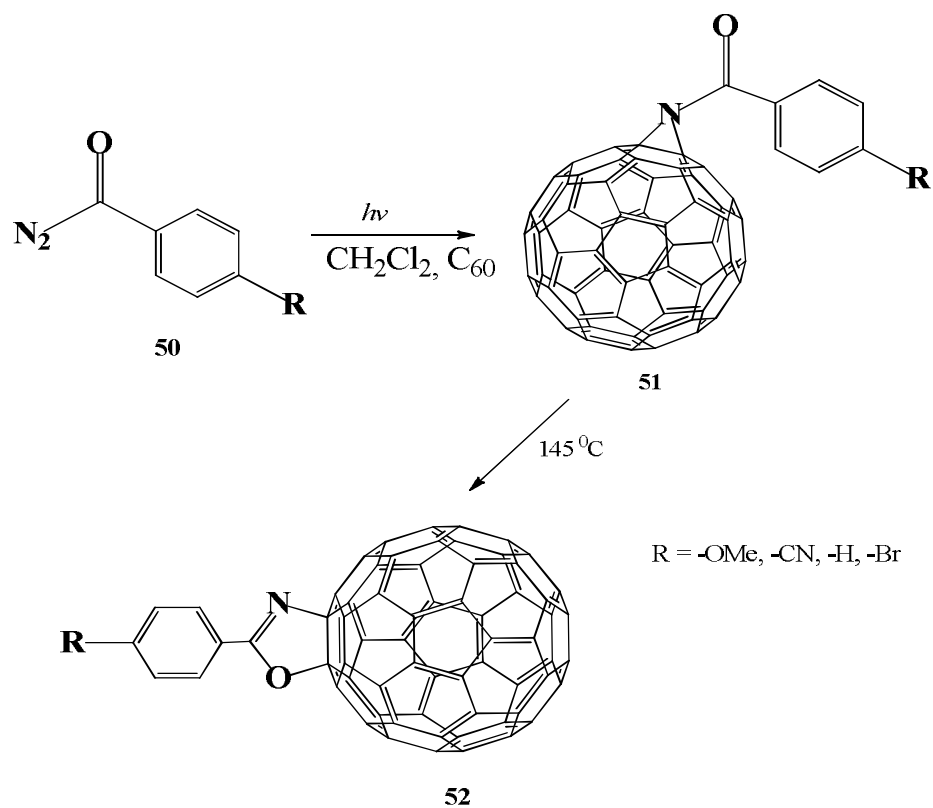


Схема 21

Их добавляют с умеренными выходами к C_{60} , чтобы получить [6,6] аддукты **51**, которые можно термически перегруппировать (тетрахлорэтан, кипячение с обратным холодильником) в соответствующий [6,6] фуллероксазол **52**. Фталидонитрен **54** получают реакцией соответствующего амина **53** с тетраацетатом свинца в хлорбензоле (схема 22) [161]. Добавление к C_{60} дает моно- и полиаддукты с максимум четырьмя фталидонитреновыми присоединениями.

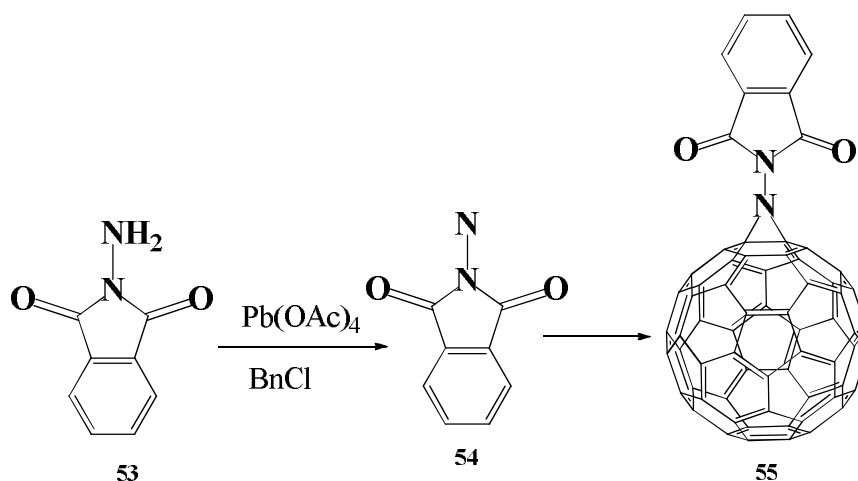


Схема 22

Присоединение силиленов. Добавление бис (2,6-диизопропилфенил) силилена, как реакционноспособного двухвалентного соединения, к C_{60} или C_{70} дает по реакции [2+1]-циклоаддукт **57** в виде замкнутого цикла 1,2-мостикового изомера (схема 23) [162-164]. Силилен получали *in situ* из трисилана **56** фотолизом с лампой низкого давления в растворе толуола.

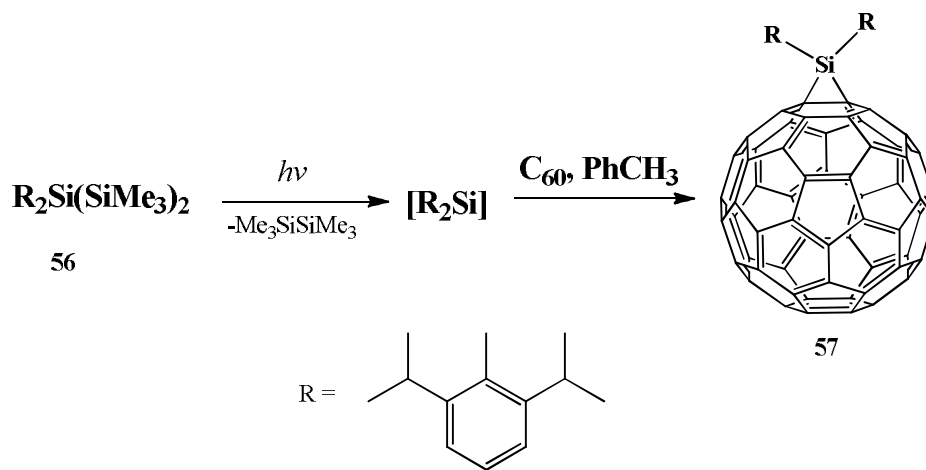


Схема 23

1.3 Биологическая активность фуллерена

С тех пор, как Вудл и его коллеги в 1993 г. сообщили о первом водорастворимом производном фуллерена **58** [165] (Рисунок 6), было разработано множество эффективных синтетических методов для функционализации фуллерена C_{60} с целью создания лекарственных препаратов и изделий медицинского назначения.

Функционализация с биологически активными соединениями, которые проявляют сродство к определенным нуклеиновым кислотам, белкам или клеточные рецепторы, такие как пептиды [166, 167] или сахараиды [168, 169]; функционализация с полярными или ионными группами, такими как гидроксил [170, 171], карбонил [172-174] или четвертичные аммониевые соли [175, 176] и инкапсуляция с макромолекулами [177, 178] являются наиболее распространенными подходами для синтеза водорастворимых производных фуллеренов для биомедицинских применений [179-183].

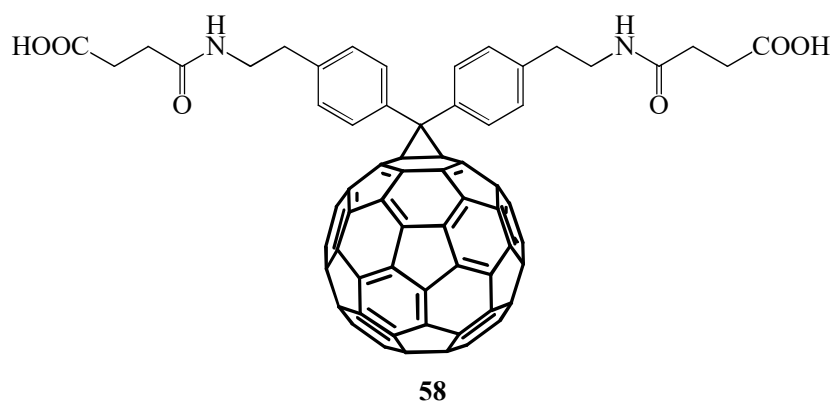


Рисунок 6 – Диамидодифенилфуллероид

Диамидодифенилфуллероид **58** был специально разработан для ингибирования определенных ферментов ВИЧ: протеазы (HIVP) и обратной транскриптазы (HIVRT) в диапазоне низких микромолярных концентраций.

Было опубликовано несколько обзоров, обобщающих биологическое применение производных фуллеренов в качестве противовирусных, противораковых, антибактериальных, антиоксидантных и др. агентов и как препаратов для фотодинамической терапии.

1.3.1 Противовирусная активность

До недавнего времени предполагалось, что ингибирование фуллерена ВИЧ-1 происходило только благодаря взаимодействию между фуллереном и гидрофобным карманом фермента протеазы, что было определено с помощью прогнозов *in silico* в сочетании с анализом *in vitro* [184]. Эта парадигма была недавно оспорена тем фактом, что региоизомерная смесь производных фуллерена **59**, **60** не ингибирует активность ВИЧ-1 протеазы в концентрациях (3 мкМ), которые эффективно ингибируют инфекцию ВИЧ-1 (рисунок 7) [185].

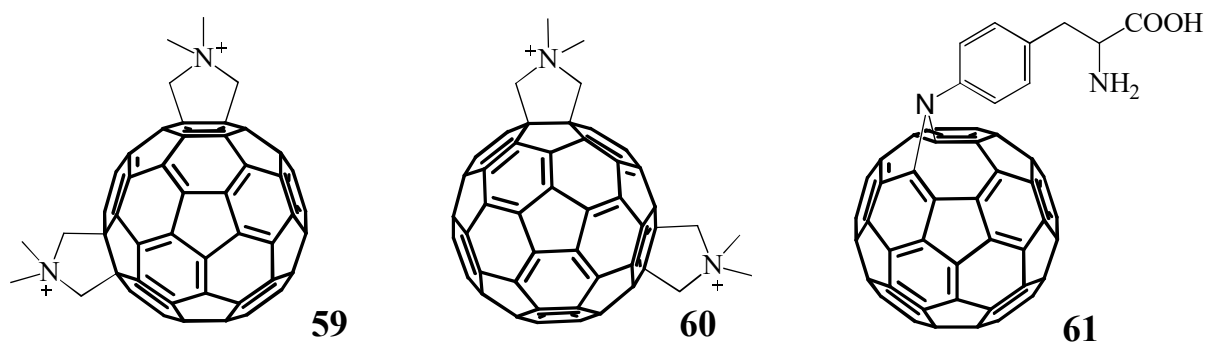


Рисунок 7 – Производные фуллерена, используемые в качестве агентов против ВИЧ-1

Кроме того, фуллерены ингибировали вирусы ВИЧ-1, устойчивые к множественным протеазам и ингибиторам созревания. Несмотря на то, что механизм действия не был установлен, было предположено, что это происходит из-за нарушения созревания вируса в результате сильного взаимодействия с незрелым капсидом. Сообщалось, что производные фуллерена **59**, **60** не проявляют цитотоксичности, поэтому они являются превосходными кандидатами в качестве агентов против ВИЧ-1.

Благодаря хорошей растворимости пептидных производных фуллерена они также рассматриваются в качестве потенциальных ингибиторов репликации ВИЧ-1 [186]. Стром и соавт. [187] определили, что улучшенное ингибирование может быть достигнуто путем незначительных модификаций как пептида, так и аминокислотной структуры. Ингибирование протеазы фуллереновым пептидом **61** (Рисунок 7) и его производными было предсказано *in silico*, также экспериментально были рассчитаны константы связывания с использованием бесклеточного флуоресцентно-резонансного электронного переноса (FRET) [154].

Остатки сахара в фуллеренах действуют как солубилизирующие группы и вызывают замечательные биологические свойства [188-192]. Группа ученых [193] впервые сообщили о потенциальном применении гликодендрофуллеренов в качестве противовирусных агентов. В 2016 г. Мунз с сотр. [169] сообщили о синтезе гексакис-аддуктов фуллерена C_{60} с наиболее эффективным дендримерным ростом (соединения **62-64**, схема 25).

Соединения **62** и **64** показали очень сильную противовирусную активность в диапазоне концентраций нМ и рМ, соответственно. Результаты четко показали зависимость эффекта ингибирования от маннозов, соединение **63** с 120 галактозами не было активным.

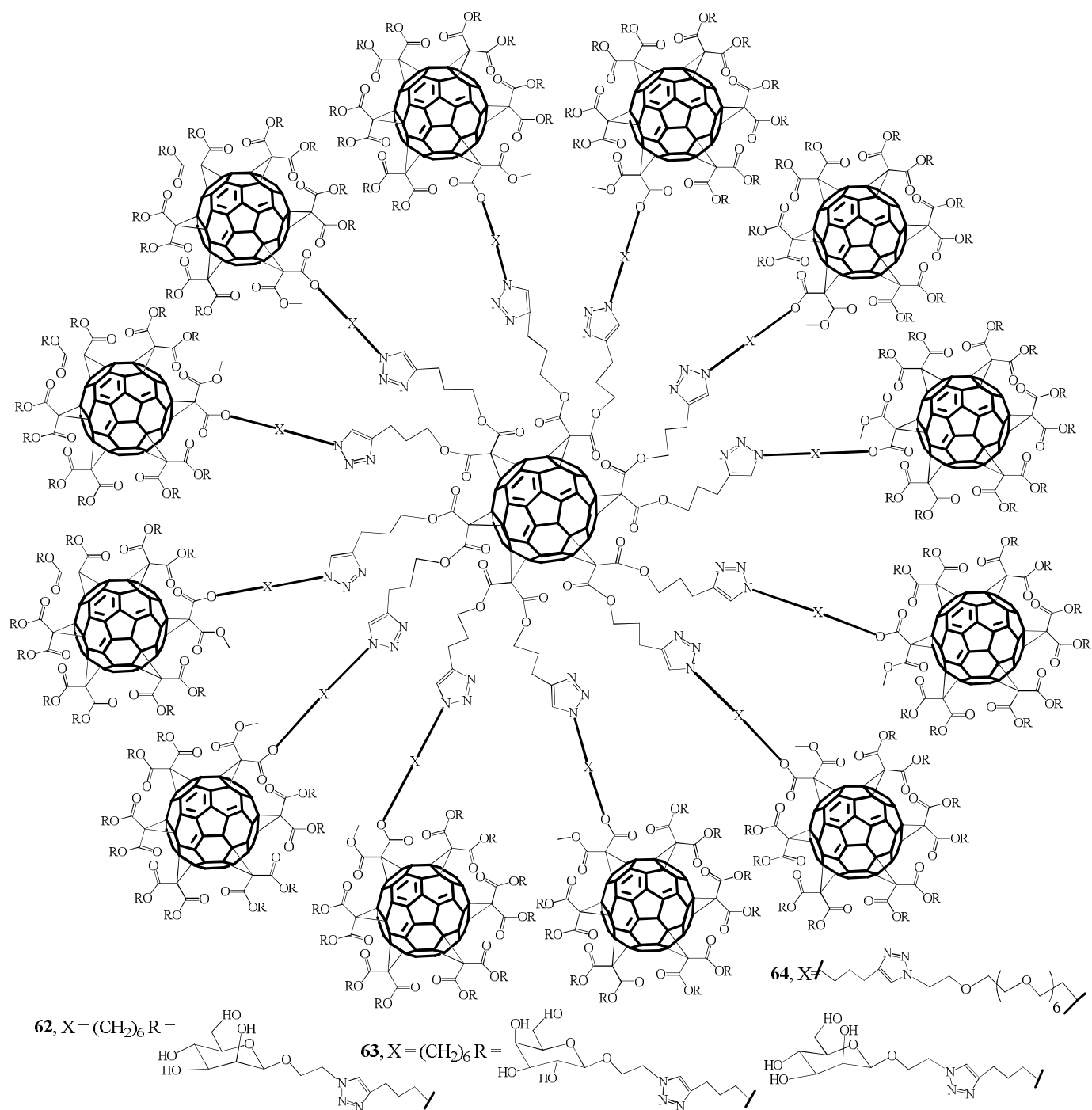


Схема 25

1.3.2 Фуллерен C₆₀ в фотодинамической терапии

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является клинически одобренным терапевтическим методом для лечения множественных заболеваний, главным образом рака [194]. Он основан на фотовозбуждении неактивного фотосенсибилизатора на длине волны, которая соответствует поглощению фотосенсибилизатора, что приводит к локализованной генерации цитотоксических активных форм кислорода (АФК). АФК вызывают окислительное повреждение почти всех типов биомолекул (белков, липидов и нуклеиновых кислот) и гибель опухолевых клеток [195]. ФДТ обладает значительно улучшенной селективностью и меньшим количеством побочных эффектов, чем традиционные противоопухолевые препараты [196].

Фуллерены C₆₀ и C₇₀ могут эффективно возбуждаться до их триплетного состояния и могут эффективно превращать ³O₂ в ¹O₂ [197, 198]. Хамлин и соавторы [199-202] протестировали реакции переноса электронов фотовозбужденных катионных производных фуллеренов как *in vitro*, так и *in vivo* на моделях животных с локализованными бактериальными инфекциями. Активность соединения **65** (Рисунок 8) была значительно улучшена добавлением йодида калия, хотя не совсем ясно, каким образом йодид-анион усиливает антибактериальные эффекты [200].

Было обнаружено, что функционализация C₆₀ с помощью солей н-бутилсульфоновой кислоты с образованием самоорганизующихся молекулярных мицеллярных наносфер, как и для соединения **66** (Рисунок 9), сохраняет высокую эффективность в генерировании синглетного кислорода при облучении видимым светом [203]. Механизм коррелировал с легким межмолекулярным триплетным переносом энергии от фотовозбужденного ³**66*** к молекулярному кислороду

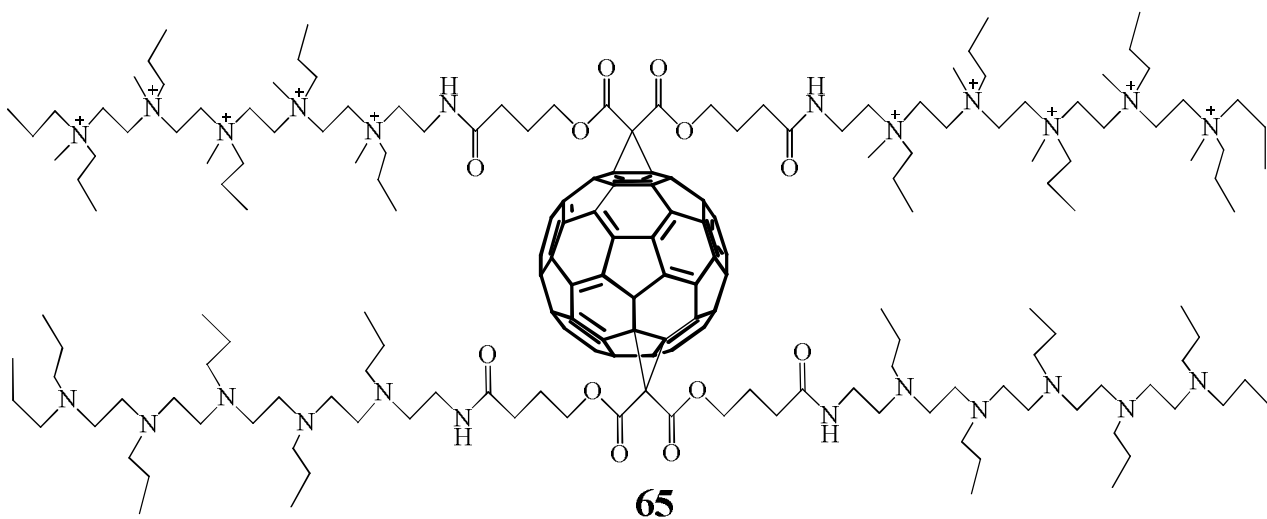


Рисунок 8 – Производное фуллерена

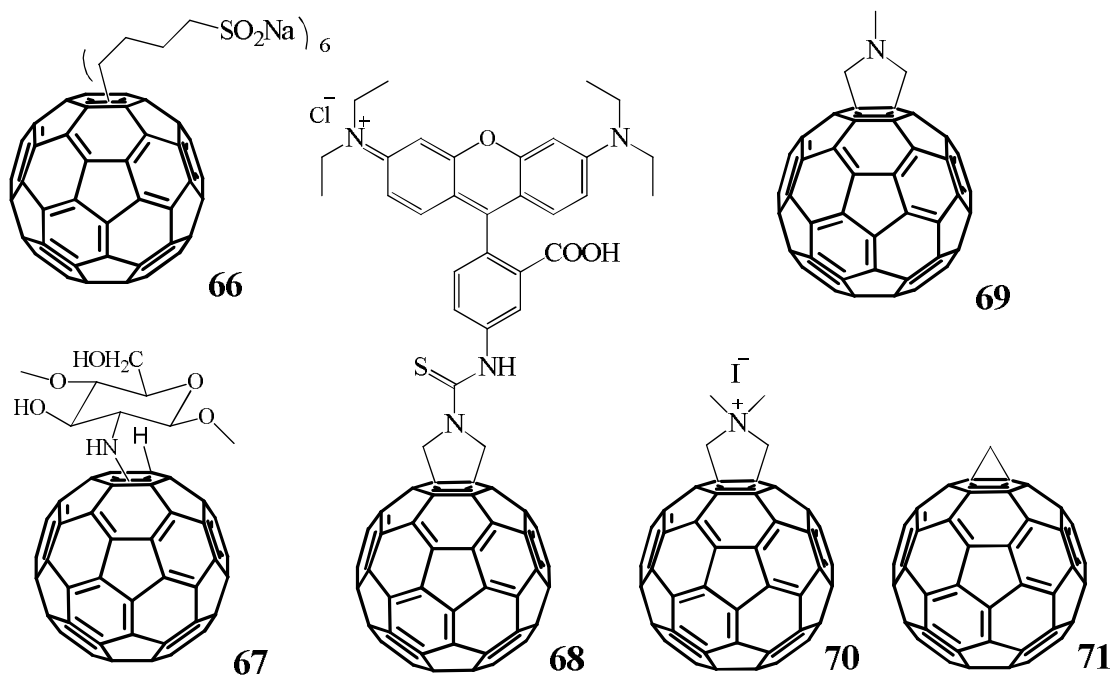


Рисунок 9 – Самоорганизующиеся молекулярные мицеллярные наносферы

Производство АФК в митохондриях играет решающую роль в фотодинамической терапии. Ли с коллегами [204] исследовали образование дополнительных эндогенных АФК в митохондриях с использованием фуллеренового конъюгата **67**, привитым хитозановым олигосахаридом (Рисунок 9). АФК, генерируемая при низких дозах соединения **67**, была богата митохондриями и усиливала ингибирование клеток злокачественной меланомы человека.

Франшкевич и его коллеги [172] сообщили о цитотоксическом эффекте C_{60} в сочетании с облучением видимым светом на лейкозных клеточных линиях L1210, как чувствительных, так и устойчивых к цисплатину. Их результаты свидетельствуют о том, что фотодинамическое лечение с использованием фуллерена является отличным ходом при восстановлении лекарственно-устойчивых лейкозных клеток, индуцированных апоптозом митохондрий. Соединение **68** (Рисунок 9) было синтезировано для мониторинга проникновения C_{60} в лейкозные клетки с помощью конфокальной микроскопии.

Производные фуллерена C_{60} **69-71** (Рисунок 10) были включены в липосомы с использованием метода обмена фуллеренов, включающего перенос фуллеренов из полости двух молекул γ -циклодекстрина в липосому, как показано на рисунке 10 [177,178].

Фотодинамическая активность соединения **70**, включенного в липидные мембраны, была намного выше, чем у соединений **69** и **71** при тех же условиях. Высокая фотодинамическая активность соединения **70** была обусловлена его повышенной способностью генерировать 1O_2 , что было определено с помощью 9,10-антрацендиилбис(метилен)дималоновой кислоты в качестве детектора [206].

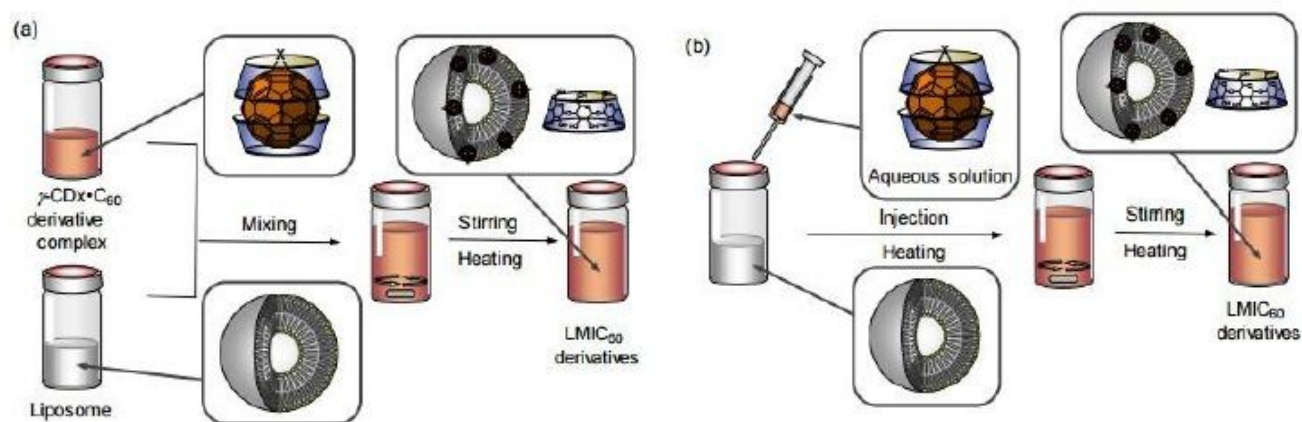


Рисунок 10 – Метод обмена, используемый для получения производных C₆₀:

а) быстрое смешивание двух растворов и б) инъекция

1.3.3 Фуллерены в качестве антиоксидантов

Известно, что фуллерены обычно классифицируются как «радикальные губки» [207] из-за их способности легко связываться со свободными радикалами [208,209]. Расчеты по теории функционала плотности (DFT) показывают, что фуллеренолы с 6 и 12 гидроксильными группами являются наиболее стабильными производными в этом направлении [210]. Авторы работы [211] исследовали антиоксидантную активность нескольких гидроксированных фуллеренолов с 8, 10, 12, 24, 26, 36 и 44 гидроксильными группами. Относительная скорость поглощения радикалов фуллеренолов по отношению к радикальным формам, полученным из линолевой кислоты в условиях автоокисления, указывает на то, что C₆₀(OH)₁₂ и C₆₀(OH)₄₄ реагировали в 1,62 и 1,54 раза быстрее, чем β-каротин, соответственно.

На основе анализа возможных продуктов как фуллеренолов, так и C₆₀ с радикальными формами, образующимися из метиллинолеата в условиях автоокисления, авторы предложили два антиоксидантных механизма, зависящих от количества гидроксильных групп (Рисунок 11) [211].

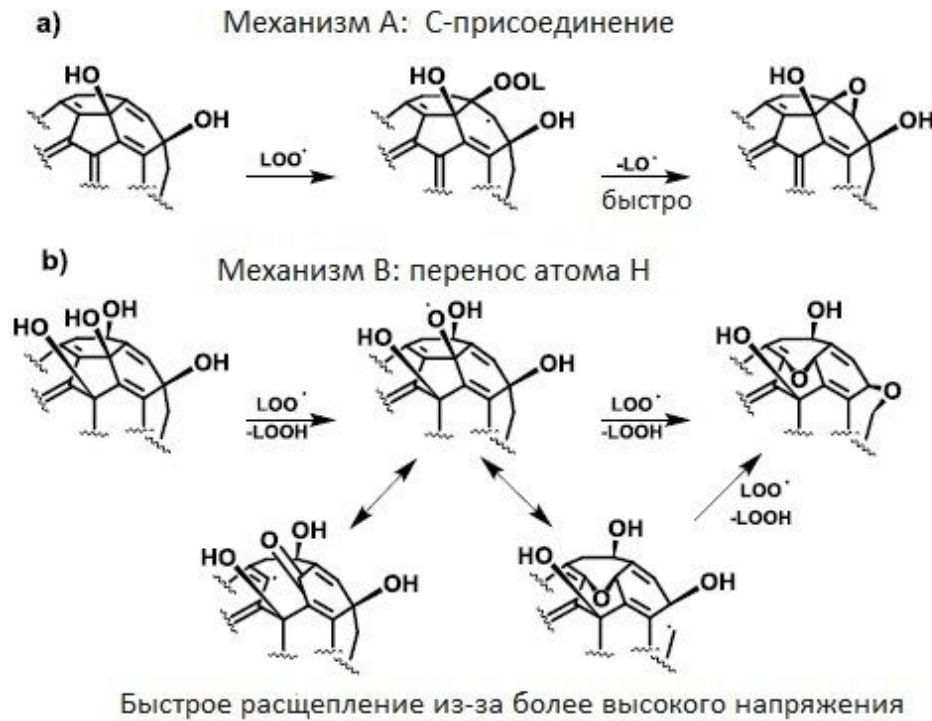


Рисунок 11 – Возможные механизмы удаления липидного пероксильного радикала (LOO^\bullet) фуллеренолами $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$: а) присоединение к связям $\text{C}=\text{C}$ и б) перенос протона из $-\text{OH}$ групп.

С-присоединение, которое включает добавление пероксильного радикала к сопряженной двойной связи $\text{C}=\text{C}$ (механизм А) и перенос атома Н, который включает отщепление атома водорода от $-\text{OH}$ групп и последующую перегруппировку радикала фуллерена с образованием эфирного мостика (механизм В). Фуллеренол $\text{C}_{60}(\text{OH})_{10}$ с большим количеством π -конъюгированных двойных связей подвергается механизму С-присоединения, аналогично C_{60} , в то время как фуллеренол $\text{C}_{60}(\text{OH})_{40}$ подвергается механизму В, т.к. имеет меньше π -сопряженных двойных связей [211].

Гребовски и соавт. [212] исследовали константы скорости взаимодействия сильно гидроксильного фуллерена $\text{C}_{60}(\text{OH})_{36}$ с гидроксильными радикалами ($^\bullet\text{OH}$) и

гидратированными электронами. Константа скорости реакции $C_{60}(OH)_{36}$ с $\bullet OH$ составляла $2,0 \times 10^9$ $dm^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$, что было аналогично таковой для $C_{60}(OH)_{18}$, $4,5 \times 10^8$ $dm^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [213]. Эти результаты показали, что уменьшение числа π -связей вследствие большего числа ОН-групп, связанных с фуллереном, не оказало значительного влияния на константу скорости реакции с гидроксильными радикалами.

Было изучено влияние $C_{60}(OH)_{24}$ на клетки яичника китайского хомяка (СНО-К1) [214]. Соединение показало сильные антиоксидантные свойства, уменьшало пролиферацию клеток и было предложено в качестве цитопротекторных агентов.

1.3.4 Противораковые свойства

Исследования ведутся и в области противоопухолевой активности производных фуллерена [215-222]. Присоединение структурных конъюгатов к C_{60} является хорошей стратегией для придания биологической активности фуллеренам [223]. Авторы статьи [224] изучали свойства фуллерена C_{60} , конъюгированного с одним (соединение **72**) и двумя (соединение **73**) единицами доксорубина (DOX), сильнодействующего противоракового агента (Рисунок 12). Эти конъюгаты демонстрировали сравнимый, но с более поздним началом антипролиферативный эффект по сравнению со свободным (неконъюгированным) DOX при инкубации с клетками MCF-7 в тех же условиях.

1.3.5 Иммунологические свойства

Сообщалось, что производные фуллерена C_{60} , конъюгированные бычьим тиреоглобулином или сывороточным альбумином кролика, индуцируют выработку фуллерен-специфических IgG-антител у иммунизированных мышей [225-228]. Фуллерены могут выступать в качестве лигандов для толл-подобных рецепторов и,

следовательно, могут распознаваться как патогены, вызывая провоспалительный иммунный ответ [229].

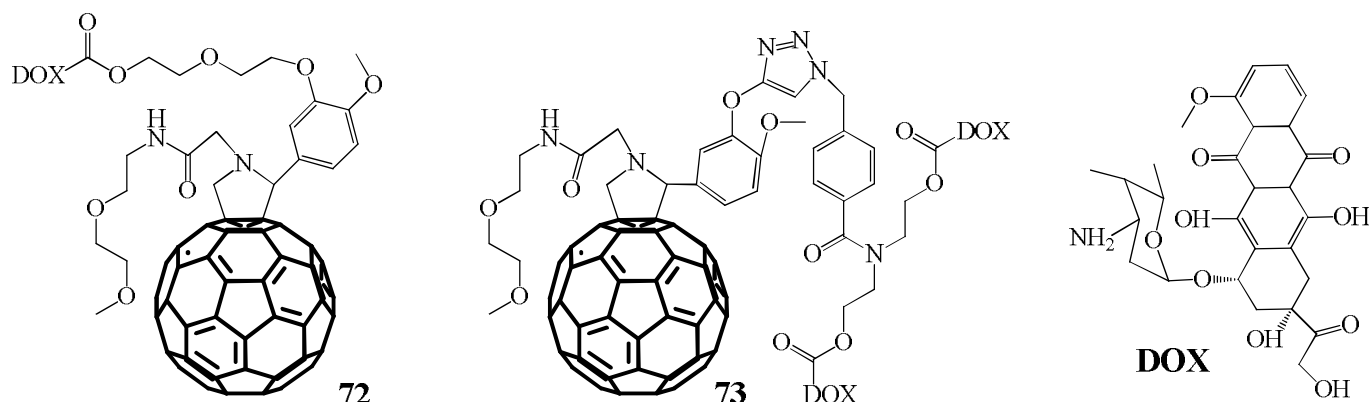


Рисунок 12 – Фуллерена C_{60} конъюгированный с одним (соединение **72**) и двумя (соединение **73**) единицами доксорубина (DOX), сильнодействующего противоракового агента

Фунакоши-Таго с коллегами [230] продемонстрировали, что производное фуллерена с остатком бисмалоновой кислоты **74** (Рисунок 13) подавляло индуцированную интерлейкином 33 (IL-33) экспрессию IL-6 в тучных клетках, полученных из костного мозга (ВММС). IL-33 действует как внутри-, так и внеклеточно, как ядерный фактор, регулирующий транскрипцию генов, и как традиционный цитокин, соответственно [230]. Изучалось взаимодействие между производными фуллерена **75** и **76** (Рисунок 13) и клетками иммунной системы, и результаты подчеркивают важную роль производных фуллерена в борьбе с воспалительными и онкологическими заболеваниями [230]. Соединение **75** показало биологические свойства, которые делают его совместимым с моноцитами и макрофагами, отметив его потенциальное использование для доставки соединений,

способных модулировать иммунные ответы, или как вектор для доставки противоопухолевых лекарств [230].

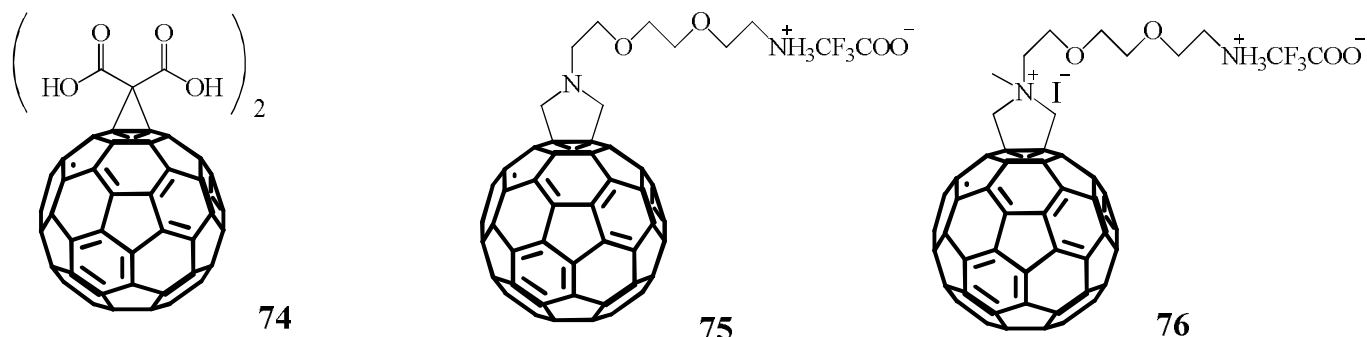


Рисунок 13 – Производные фуллерена с остатком бисмалоновой кислоты

Соединения **75** и **76** были более активными в опухолевых пролиферирующих клетках, чем в циркулирующих моноцитах. Соединение **76** оказалось более токсичным по сравнению с соединением **75**. Неясно, почему соединение **76** было токсично для макрофагов, но это можно объяснить высокой концентрацией данного соединения, которой подвергались клетки, а не негативным влиянием на функцию митохондрий.

В перспективе систематические токсикологические и фармакокинетические исследования отдельных производных фуллеренов будут продолжаться и станут более важной темой в области биомедицины. Помимо изучения их терапевтических эффектов, важна также модификация с биосовместимыми фрагментами, как описано в этом разделе. Учитывая быстрый рост этих соединений для различных биологических применений в сочетании с низкой токсичностью, ожидается, что для этих интересных соединений в будущем будет уделено много внимания в области биохимии и медицины.

1.4 Заключение по литературному обзору

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что значение фуллеренов и их производных в настоящее время трудно переоценить. Изучение их биологических свойств выявило, что эти соединения обладают следующими видами активности: радиозащитной, антибактериальной, антиоксидантной, противораковой, противовирусной, мембранотропной. Они могут быть также ингибиторами белков, контрастирующими агентами для МРТ и применимы для фотодинамической терапии. В процессе поиска лекарственных средств изменением структуры конъюгата фуллерена достигается необходимое строение вещества для получения лекарственного препарата с определенным биологическим действием. Следует отметить, что на сегодня синтетические работы по водорастворимым фуллеренам и изучению их свойств, достаточно известны, однако не менее интересные липофильные фуллерены освещены в научной литературе довольно скудно, хотя проблемы, связанные с ними, представляются актуальными. В плане функционализации фуллеренового ко́ра наиболее распространены реакции $[2+n]$ -циклоприсоединения и, прежде всего, проводимые в рамках методологии Бингеля. Основная проблема существующих методов синтеза конъюгатов C_{60} – образование смеси трудно разделяемых полиаддуктов. Поэтому поиск удобоваримых синтетических методов, основанных на доступных субстратах и способствующих повышению выхода целевых продуктов функционализации фуллерена с улучшенной растворимостью в липидах и типовых органических растворителях имеет и функциональное, и прикладное значение.

ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1 Синтез имидов на основе эндикового и янтарного ангидридов

Наличие ангидридной группы в молекулах эндикового и янтарного ангидридов позволяет получать различные имиды при взаимодействии с аминокислотами.

Интерес к химии соединений, включающих норборненовый (бицикло[2.2.1]гепт-2-еновый) фрагмент, обусловлен разнообразным биологическим действием производных промышленно доступного ангидрида бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-эндо-2,3-дикарбоновой (эндиковой) кислоты **1**. В частности, многочисленные имиды на основе ангидрида **1** обладают психотропным, антидепрессантным действием, используются как противоаритмические, жаропонижающие, седативные и противовоспалительные средства [231-232].

Для получения новых *N*-замещенных аминокислот с норборненовым фрагментом нами синтезированы имиды эндикового ангидрида **1** путем прямого сплавления на масляной бане при $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$ с такими аминокислотами как глицин, β -аланин, γ -аминомасляная, 5-аминовалериановая и аминокaproновая кислоты (схема 1).

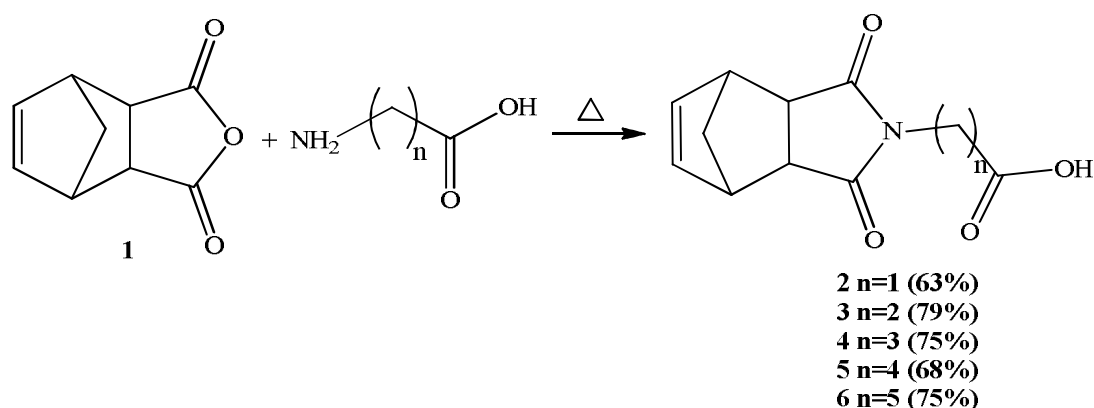


Схема 1

В аналогичных условиях сплавление эндикового ангидрида **1** с протеиногенными аминокислотами D, L-ряда (α -аланином, валином, лейцином и фенилаланином) привели к органическим кислотам **7-10** (схема 2).

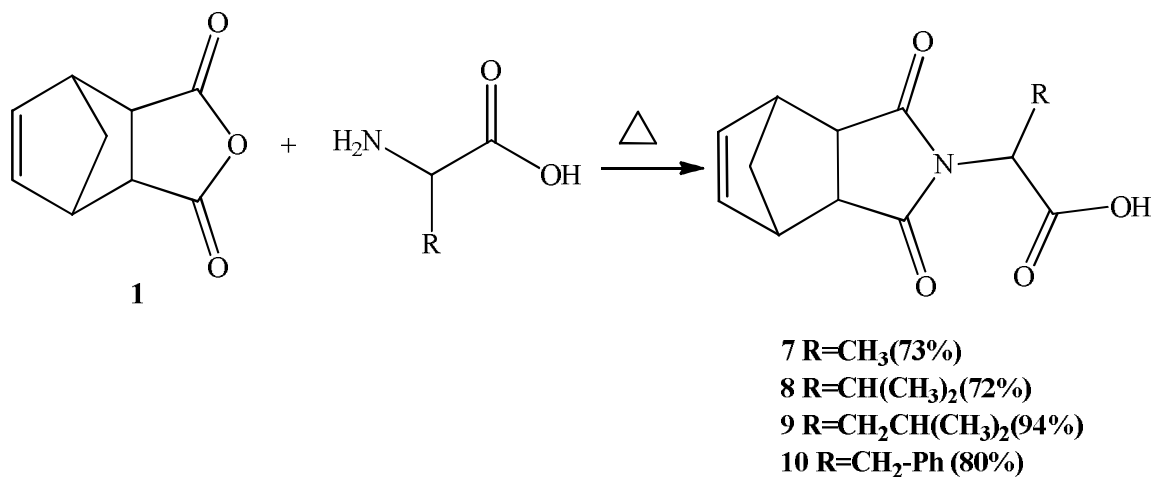


Схема 2

С целью синтеза новых замещенных *N*-аминокислот **12-16**, на основе 2-додецен-1-илсукцинового ангидрида **11** также провели прямое сплавление с аминокислотами неразветвленного строения (схема 3).

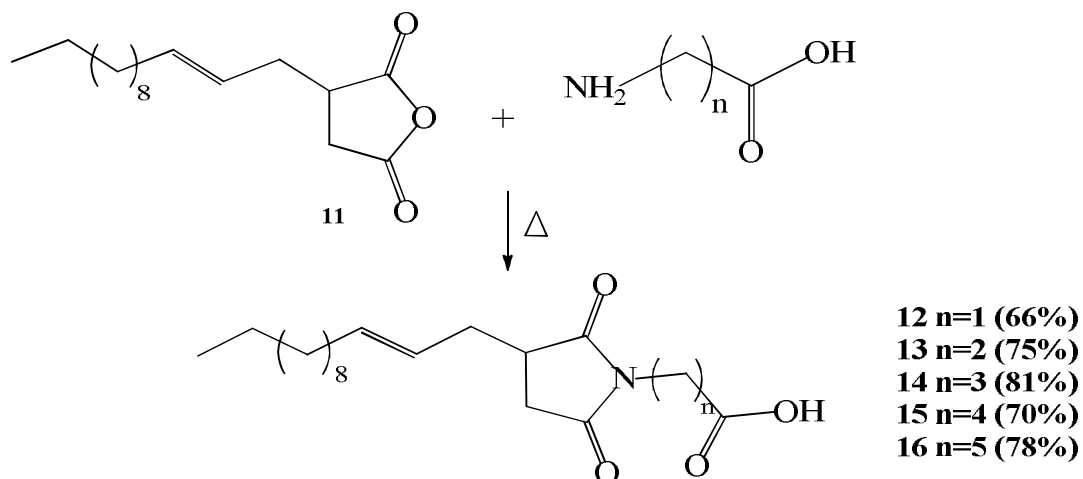


Схема 3

Таким образом, впервые получен ряд *N*-замещенных аминокислот с норборненовым и сукцинимидным фрагментами [233-235]. Структуры полученных соединений доказаны физико-химическими методами анализа.

2.2 Синтез 2,3-диеноатов на основе различных *N*-замещенных аминокислот

В последние годы были достигнуты значительные успехи в синтезе и исследовании химических свойств функционализированных алленоатов. На основе алленов возможен синтез непредельных органических соединений открытой и циклической структур, которые перспективны при создании лекарственных препаратов. Одними из наиболее перспективных алленоатов являются кетостабилизированные аллены, это связано с тем, что эти соединения доступны и устойчивы [236-237].

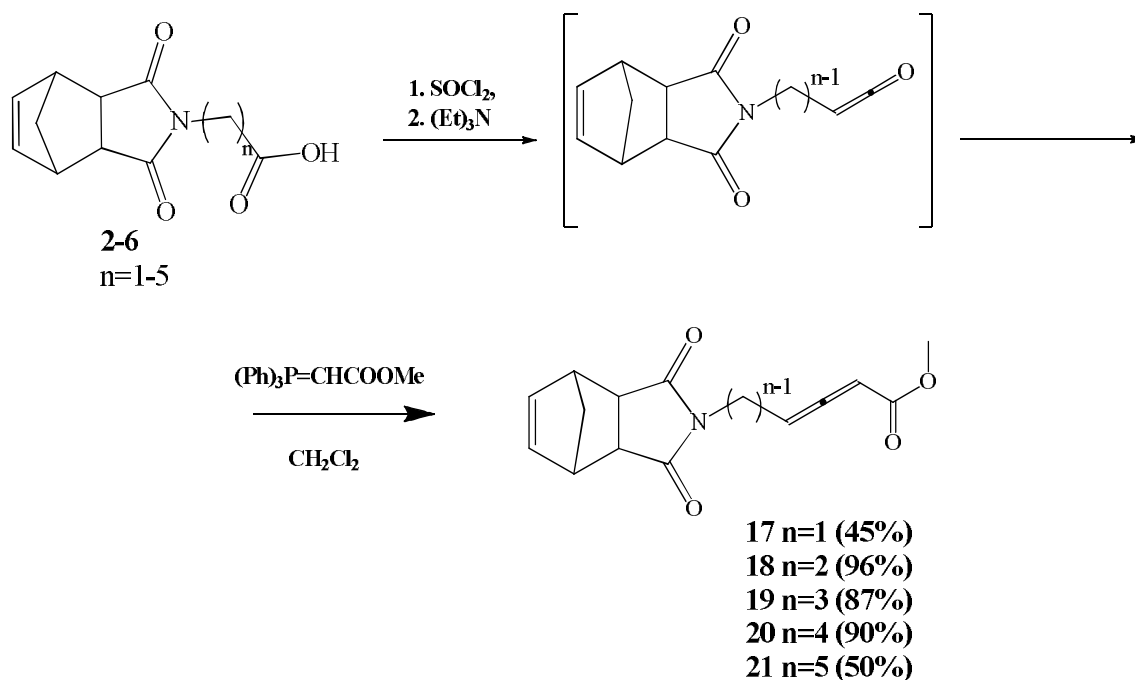


Схема 4

Из полученных *N*-замещенных аминокислот, содержащих эндиновый фрагмент **2-10**, провели дальнейшие трансформации, которые привели к образованию кетенов, олефинирование которых реакцией с 2-Метокси-2-оксоэтилиден трифенилфосфораном в присутствии триэтиламина по Виттигу, дает новые алленоаты с норборненовым фрагментом **17-25** (схема 4, 5).

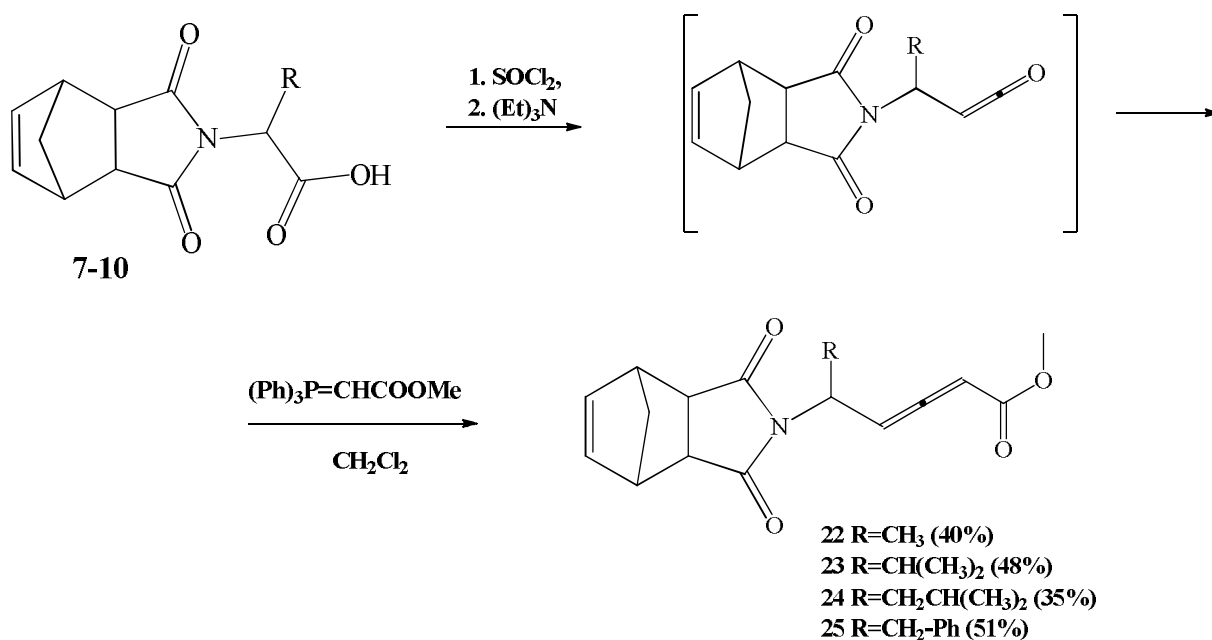


Схема 5

Аналогичным образом из *N*-замещенных аминокислот на основе 2-додецен-1-илсукцинового ангидрида **12-16** нами осуществлен синтез алленоатов **26 -30** путем олефинирования кетенов фосфониевым илдом по Виттигу. Замена хлорирующего агента хлористого тионила на оксалилхлорид позволила повысить выходы целевых продуктов **26-30**, что объясняется лучшим образованием хлорангидрида соответствующих кислот [233-234] (схема 6).

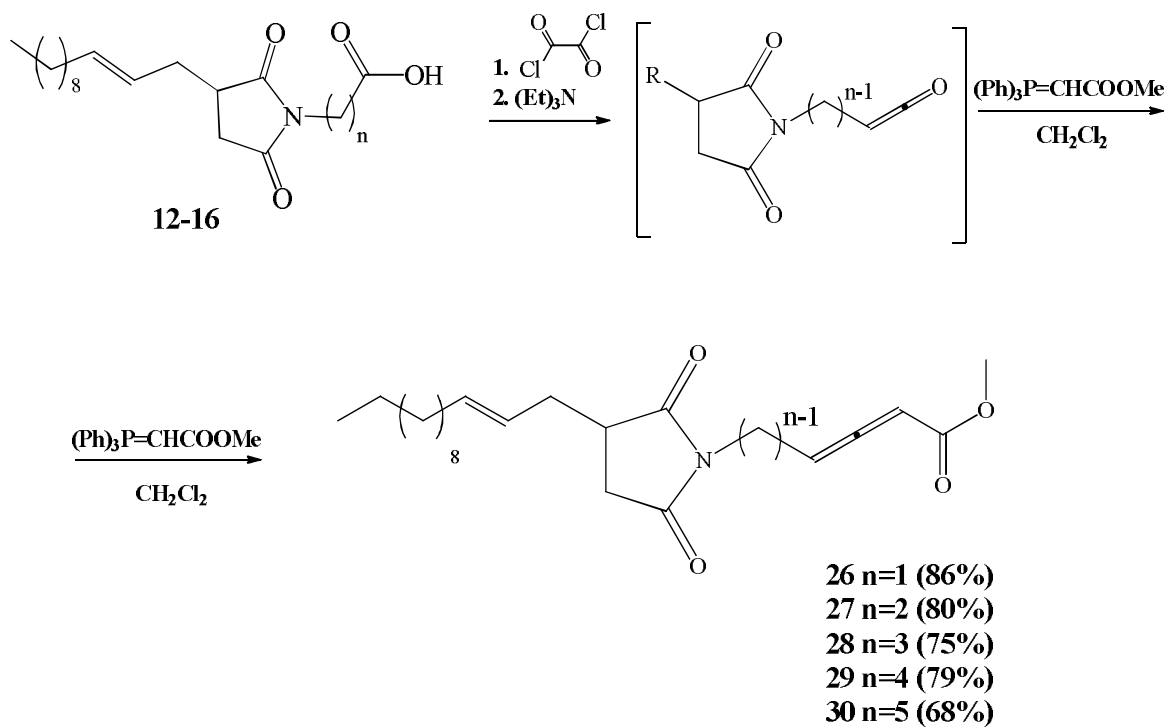


Схема 6

Также для получения алленоата **32** по Виттигу за основу взяли монометилловый эфир **31** адипиновой кислоты (схема 7).

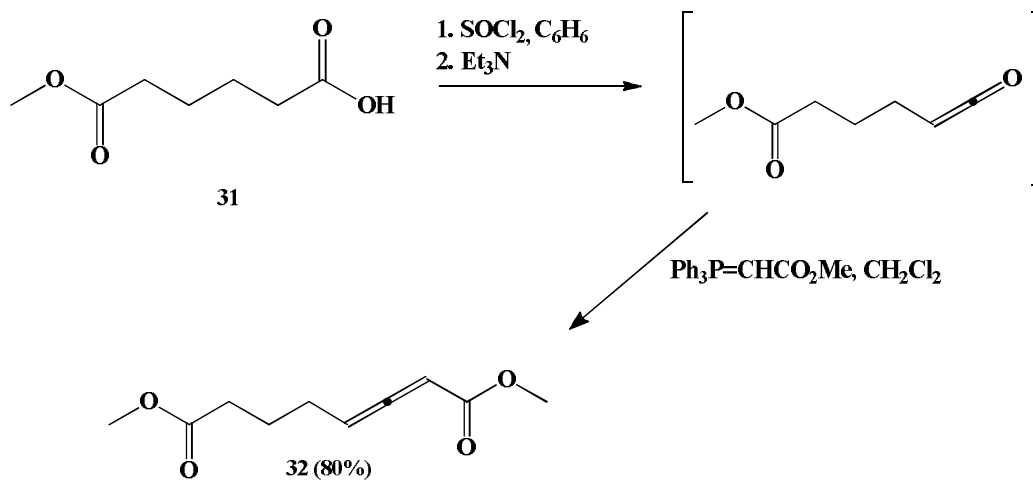


Схема 7

Аналогичные превращения с целью получения алленоата **34** провели с использованием моноэтилового эфира адипиновой кислоты **33** [238] (схема 8).

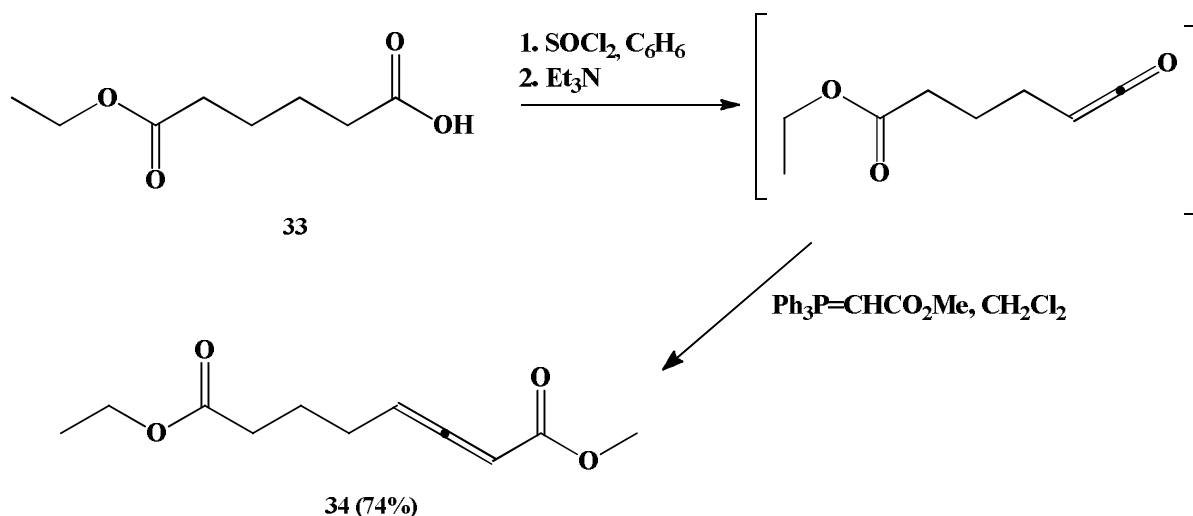


Схема 8

Аллоноаты **39-42** синтезировали на основе жирных кислот, таких как: лауриновая, миристиновая, стеариновая и бегеновая путем олефинирования кетенов фосфониевым илидом [239] (схема 9).

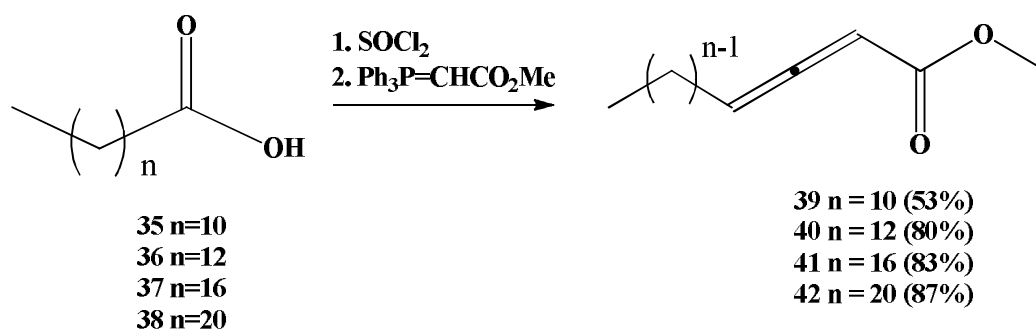


Схема 9

Структуры полученных алленов **17-30**, **32**, **34** и **39-42** доказаны с помощью физико-химических методов анализа. В спектре ЯМР ^1H характерные сигналы двух

олефиновых протонов алленового фрагмента наблюдаются в области δ 5.56 м.д. и δ 5.58 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C характерными являются сигналы двух терминальных алленовых атомов углерода $\text{C}^{1'}$ и $\text{C}^{3'}$ в области: δ 96.13 и 91.17 м.д., а также центрального четвертичного углеродного атома, который проявлялся в слабом поле в области δ 212.44 м.д. В вышеприведенных реакциях для получения 2,3-алленоатов нами был использован метил 2-(трифенилфосфоранилиден)ацетат. С целью получения нового типа стабильных алленов с экзоциклической кумуленовой группой проведен синтез с вовлечением в него илида, у которого карбанион встроен в циклический фрагмент сукцинимиды, — 1-фенил-3-(трифенилфосфоралиден)пирролидин-2,5-диона **43** (схема 10).

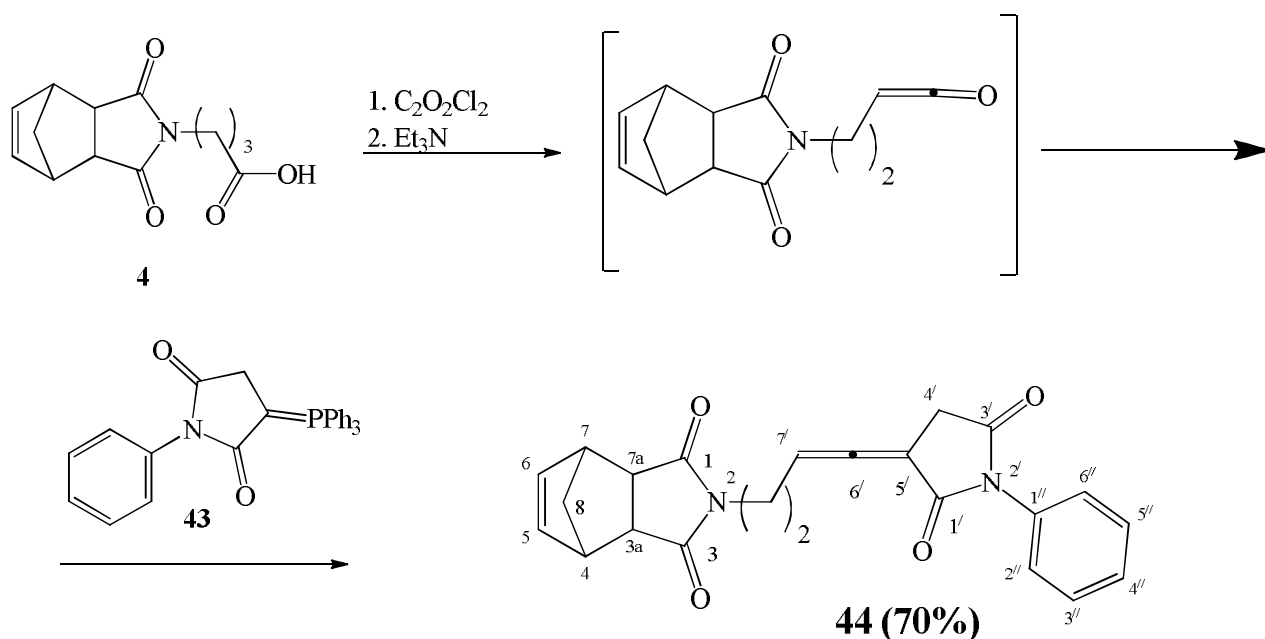


Схема 10

Синтез аллена **44** осуществлен на основе соединения **4**, полученного из эндикового ангидрида **2** и γ -аминомасляной кислоты. *N*-замещённая аминокислота получена путем прямого сплавления при 150 °С с выходом 75%. Хлорангидрид,

полученный из **4** при кипячении с избытком оксалилхлорида в среде сухого хлористого метилена, с триэтиламинообразует кетен **4'**. Последний, взаимодействуя с илидом **43**, образует экзоциклический алленоат **44** с выходом 70%. Более точное подтверждение структуры аллена **44** проводили с использованием ЯМР 2D экспериментов HSQC и HMBC. Наиболее значимые гетероядерные взаимодействия в режиме HMBC аллена **44** представлены на рисунке 1.

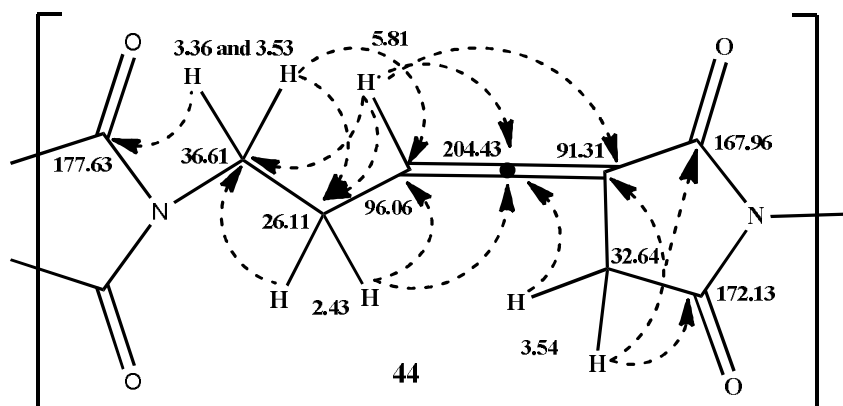


Рисунок 1 – Наиболее значимые гетероядерные взаимодействия в режиме HMBC аллена **44**

По представленной методике нами получены новые экзоциклические алленоаты **45**, **46** из *N*-замещенных валериановой и 6-аминогексановой кислот **5**, **6** с выходами 68%, 75%, соответственно (схема 11). Идентификация выделенных веществ проведена спектральными методами. Так, в ИК спектре алленов **44-46** присутствует характеристическая полоса поглощения средней интенсивности, обусловленная валентными колебаниями двойной связи, которая проявляется в области $\sim 1950 \text{ см}^{-1}$. В спектре ЯМР ^1H характерными являются сигналы протона алленового фрагмента в области $\delta_{\text{H}} 5.8$ м.д.

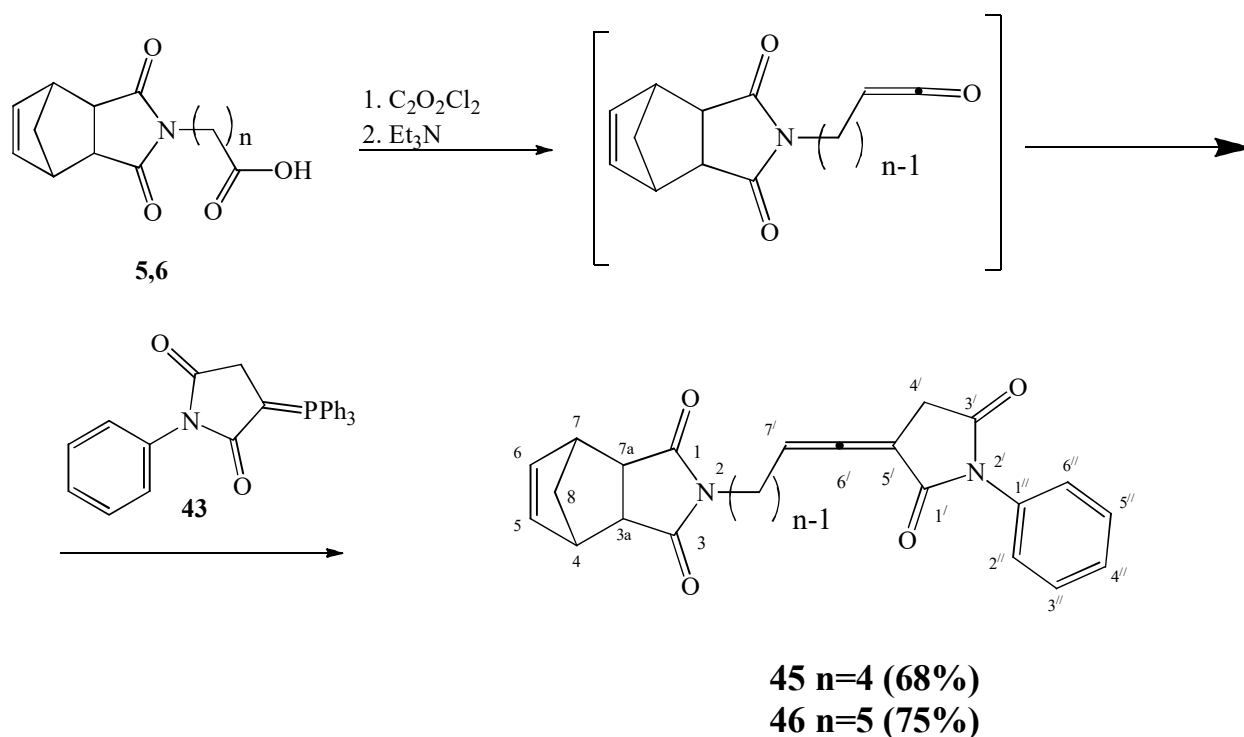


Схема 11

В спектре ЯМР ^{13}C характерными являются сигналы алленовых углеродов в области δ_c 91.3 м.д., δ_c 96.1 м.д., а также сигнал центрального четвертичного углеродного атома, который проявляется в слабом поле в области δ_c 204.4 м.д. [240].

2.3 Синтез бром- и хлорметилкетонов на основе эфиров адипиновой кислоты и *N*-замещенных аминокислот с сукцинимидным фрагментом

С целью получения липофильных метанофуллеренов по реакции Бингеля-Хирша, в качестве исходных веществ были взяты метиловый и этиловый эфиры адипиновой кислоты, а также *N*-замещенные аминокислоты на основе *N*-алкенил янтарного ангидрида [235, 238].

Синтез хлорметилкетона **48** осуществлен в условиях реакции Арндта-Эйстера на основе монометилового эфира адипиновой кислоты. При обработке соединения **31** избытком хлористого тионила получен соответствующий хлорангидрид, который

вовлекали в реакцию Арндта-Эйстера в присутствии четырехкратного избытка раствора диазметана в CH_2Cl_2 , что привело к образованию диазокетона **47**. При дальнейшем взаимодействии соединения **47** с концентрированной соляной кислотой образуется целевой хлорметилкетон **48** (схема 12).

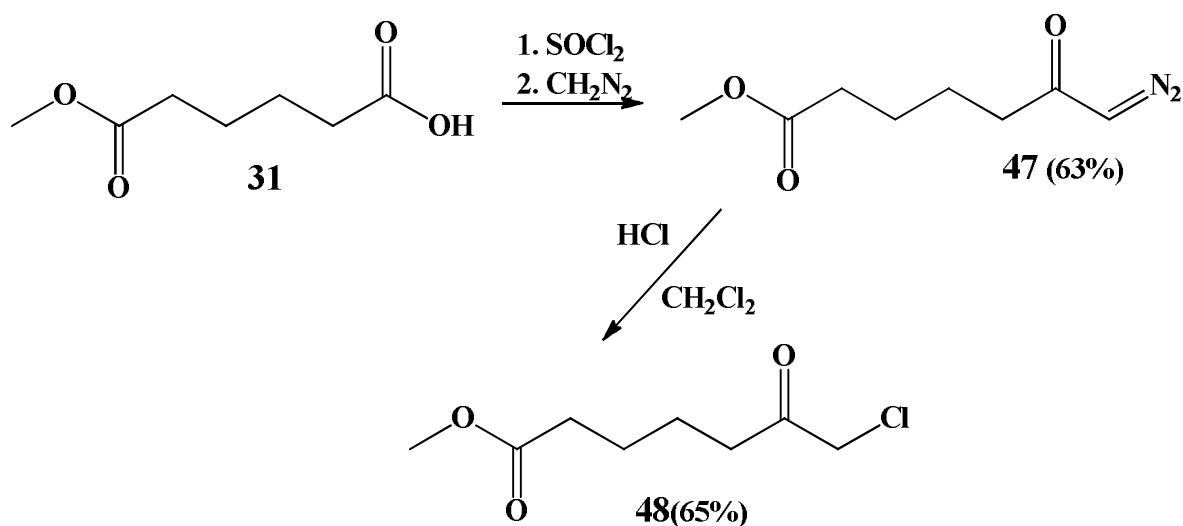


Схема 12

Синтез хлорметилкетона **50** осуществлен в условиях реакции Арндта-Эйстера на основе этилового эфира адипиновой кислоты. Для получения соединения **50** провели превращения аналогичные представленным выше. Диазокетон **49** также синтезирован по реакции Арндта-Эйстера в присутствии четырехкратного избытка раствора диазметана в CH_2Cl_2 (схема 13).

В ИК-спектрах диазосоединений **47**, **49** присутствует интенсивная полоса поглощения диазогруппы при $\sim 2100 \text{ см}^{-1}$.

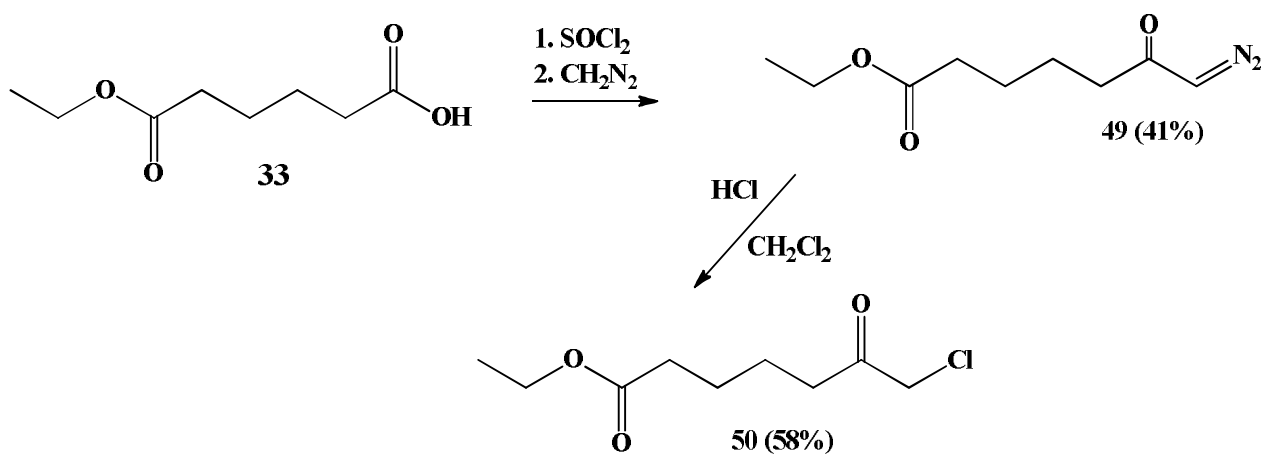


Схема 13

Кроме того, с использованием данного метода синтезированы хлорметилкетоны **56-60**, диазокетоны **51-55** из ранее полученных *N*-замещенных аминокислот с сукцинимидным фрагментом (схема 14).

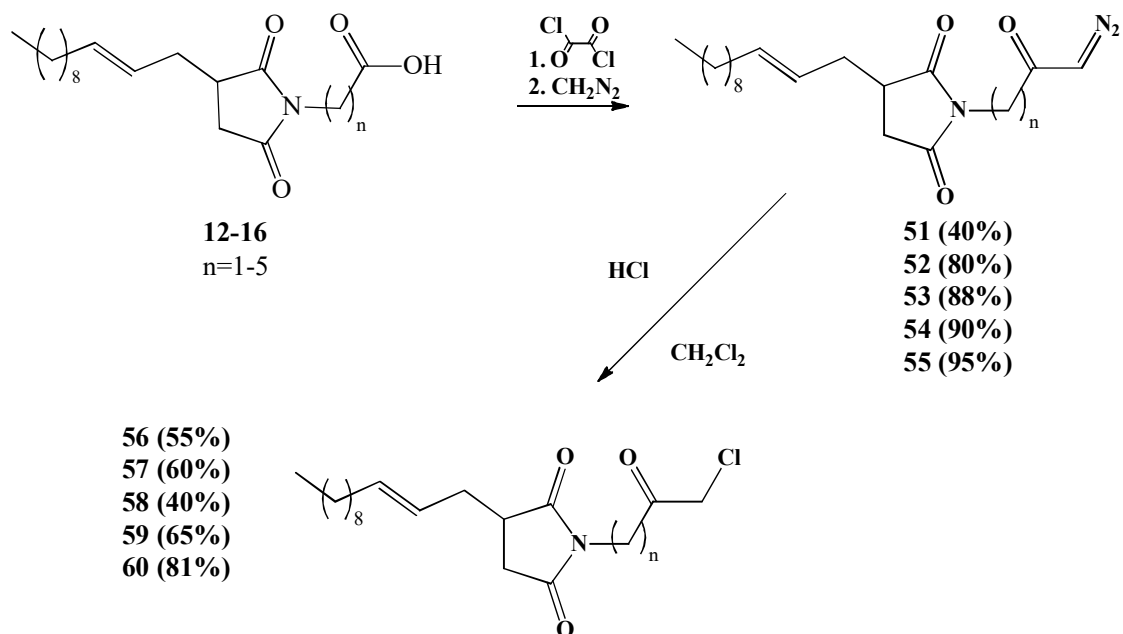


Схема 14

Образование хлорметилкетонов является следствием протекания побочной реакции Ниренштайна: диазокетон образуется в результате элиминирования хлороводорода из промежуточно образующегося diazonий-хлорида, а отщепление из него N_2 дает побочный продукт - хлорметилкетон [96, 97]. Они образуются и при обработке соединений **47**, **49**, **51-55** хлористоводородной кислотой.

В спектре ЯМР ^{13}C хлорметиленов **48**, **50**, **56-60** характерные сигналы хлорметиленовой группы идентифицируются в областях 48.11 и 48.14 м.д., а в спектре ЯМР H^1 протоны CH_2Cl -группы – в областях 4.04 и 4.13 м.д.

Взаимодействие диазокетонов **47**, **49** с бромистоводородной кислотой приводит к образованию бромметилкетонов **61,62** (Схема 15).

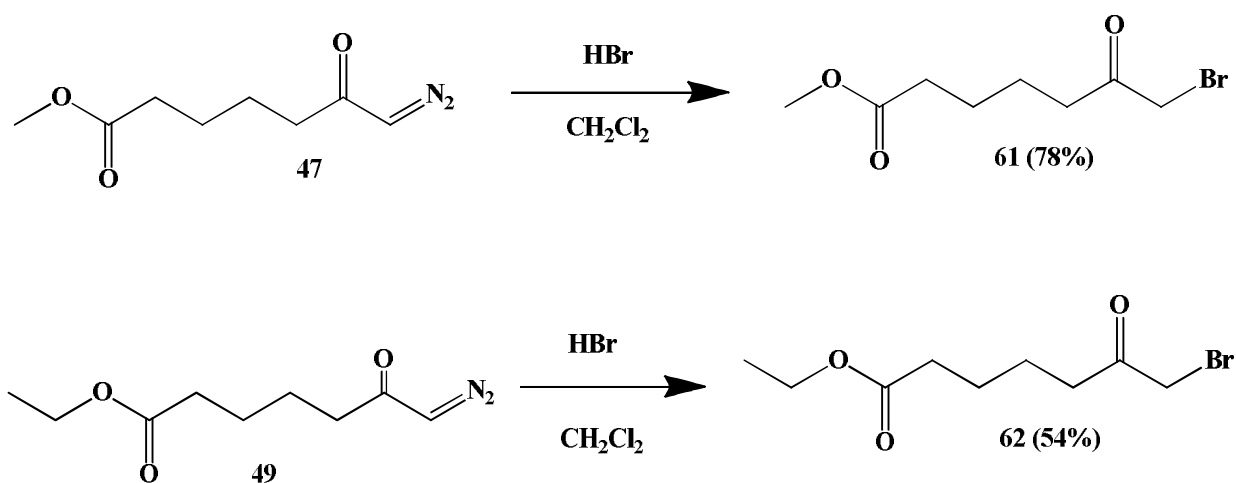


Схема 15

Структуры соединений подтверждены спектральными методами. Аналогично для бромметилкетонов спектре ЯМР ^{13}C бромметиленовые группы идентифицируются в областях 34.13 и 34.23 м.д., а в спектре ЯМР H^1 протоны CH_2Cl -группы – в областях 3.86 и 3.87 м.д.

Взаимодействием diaзокетонов **51-55** с бромистоводородной кислотой в хлористом метиле получены соответствующие бромметилкетоны **63-67** с выходами 87%, 35%, 90%, 78%, 81%, соответственно (схема 16).

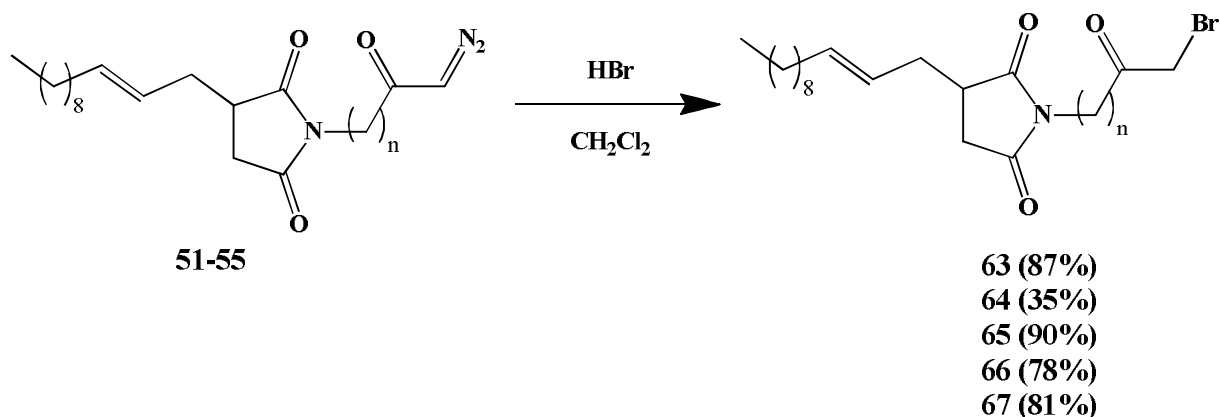


Схема 16

В спектре ЯМР ^{13}C бромметилкетонов **63-67** характерный сигнал атома углерода бромметилового группы идентифицируется в области 31.48 м.д., а в спектре ЯМР ^1H протоны CH_2Br -группы – в области 3.93 м.д. Структуры полученных соединений доказаны спектральными методами анализа. В ИК-спектре diaзосоединений **47**, **49**, **51-55** присутствует интенсивная полоса поглощения diaзогруппы при 2103 см^{-1} , в спектре ЯМР ^{13}C характерным для этого продукта является сигнал атома углерода группы $\text{C}=\text{HN}_2$ в области 60.24 м.д., а в спектре ЯМР ^1H – сигнал протона при diaзогруппе в области 5.21 м.д.

2.4 Синтез новых циклопентенофуллеренов фосфин-катализируемой реакцией [2+3]-циклоприсоединения 2,3-диеноатов к фуллерену C_{60}

Фуллерен C_{60} вступает в реакции радикального, нуклеофильного и циклоприсоединения. Наиболее удобным путем аннелирования к молекуле C_{60} пятичленных гомо- и гетероциклических фрагментов являются реакции [2+3]-циклоприсоединения разнообразных 1,3-диполей.

Из литературных данных известно, что алленоаты, активированные нуклеофильной атакой фосфина по центральному sp -гибридизованному атому, широко применяются как трехатомные строительные блоки в реакциях циклоприсоединения к электронодефицитным алкенам с образованием ненасыщенных пятичленных циклов [162]. Фосфин-катализируемое [2+3]-циклоприсоединение различных алленоатов к фуллереновому каркасу как диполярфила приводит к новым циклопентенофуллеренам [78-80]. Причем, процесс начинается с нуклеофильной атаки центрального атома углерода алленоата фосфином, что приводит к цвиттерионному интермедиату. Далее последний, выступающий в роли 1,3-диполя, по двойной связи атакует C_{60} и образуется пятичленный фосфорный илид; путем элиминирования катализатора получается целевой аддукт (схема 17).

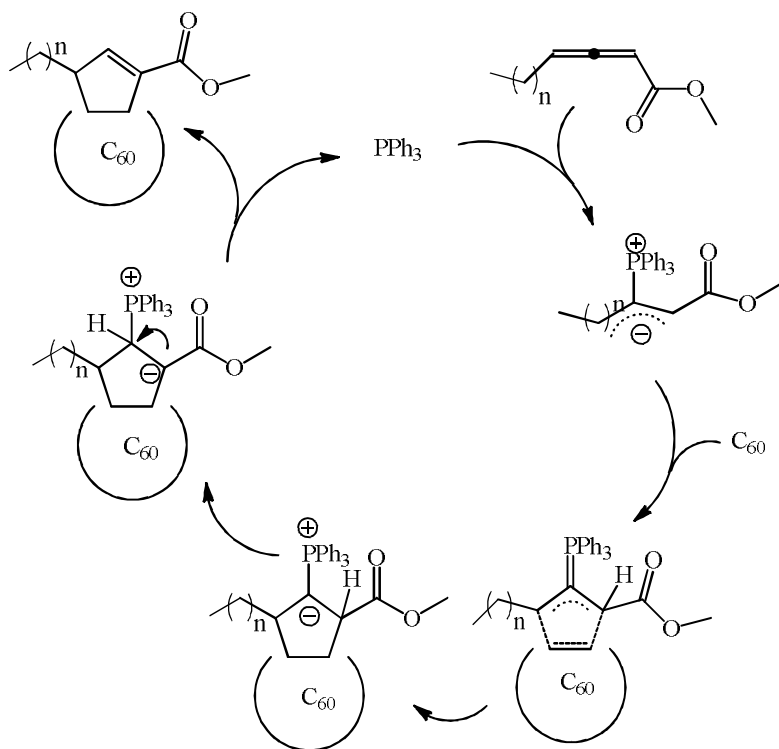


Схема 17

Используя обозначенную методику, из алленоатов **32**, **33** получены новые циклопентенофуллерены **68**, **69** с выходами 56% и 52%, соответственно (схема 11). Моноаддукты фуллерена C₆₀ хорошо растворяются в органических растворителях.

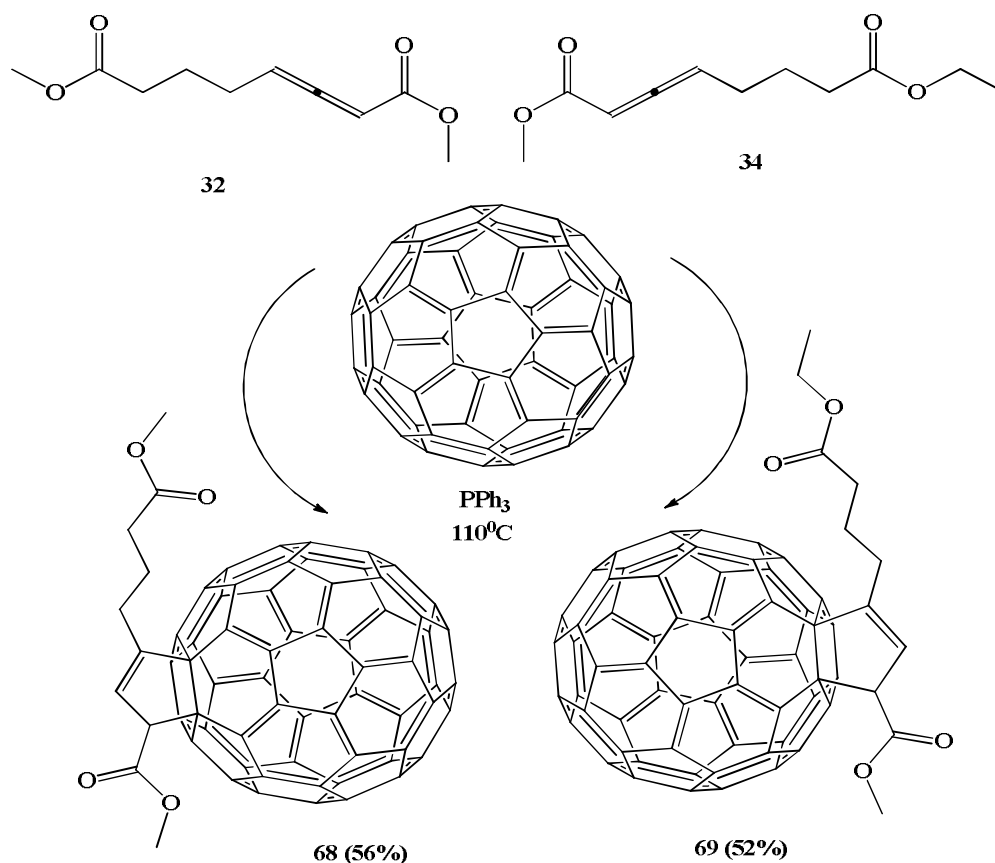


Схема 18

Полученные ранее алленоаты **39-42** на основе лауриновой, миристиновой, стеариновой и бегеновой жирных кислот с эквимольным количеством трифенилфосфина добавили к раствору фуллерена C₆₀ в толуоле и кипятили с обратным холодильником в течение 5 часов (схема 19). По ТСХ выявили наличие фуллерена C₆₀, который не прореагировал с соединениями **39-42** и основного продукта **70-73**. С помощью флэш хроматографии (толуол-петролейный эфир)

выделили аддукты в индивидуальном виде, выходы составили 30%, 41%, 52%, 36%, соответственно.

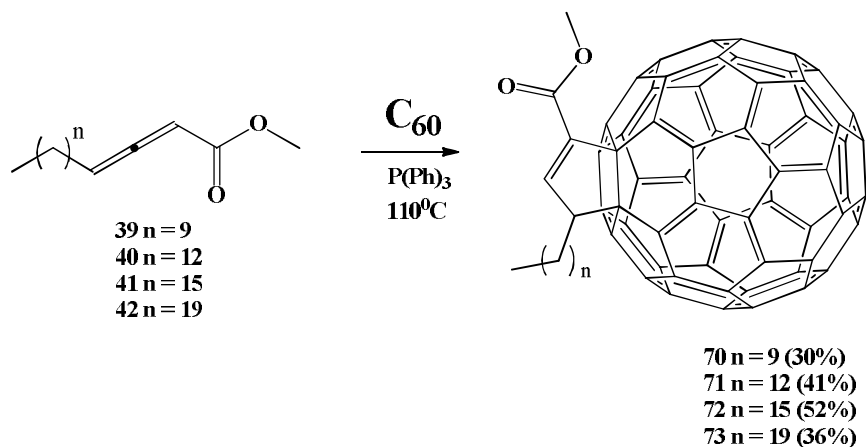


Схема 19

При проведении реакции фосфин-катализируемого [2+3]-циклоприсоединения норборненсодержащих алленоатов **18-21** к фуллереновой сфере привело к образованию новых циклопентенофуллеренов C_{60} **74-77** с выходами, превышающими таковые представленные по литературным данным (схема 20).

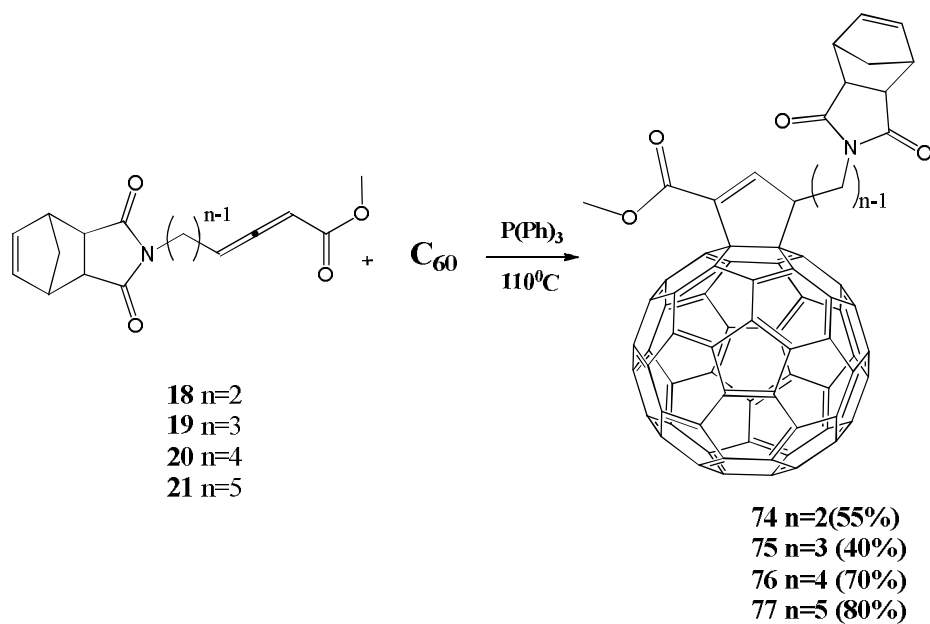


Схема 20

Циклопентенофуллерены на основе алленимидов, синтезированных из α -аминокислот **2**, **7-10** получить не удалось, что, по-видимому, объясняется стерическими затруднениями.

Структуры выделенных соединений доказаны комплексом физико-химических методов, включающих ЯМР 2D эксперименты HSQC и HMBC. Корреляции Heteronuclear Multiple Bond Correlation в циклопентеновом фрагменте соединения **74** представлены на рисунке 2.

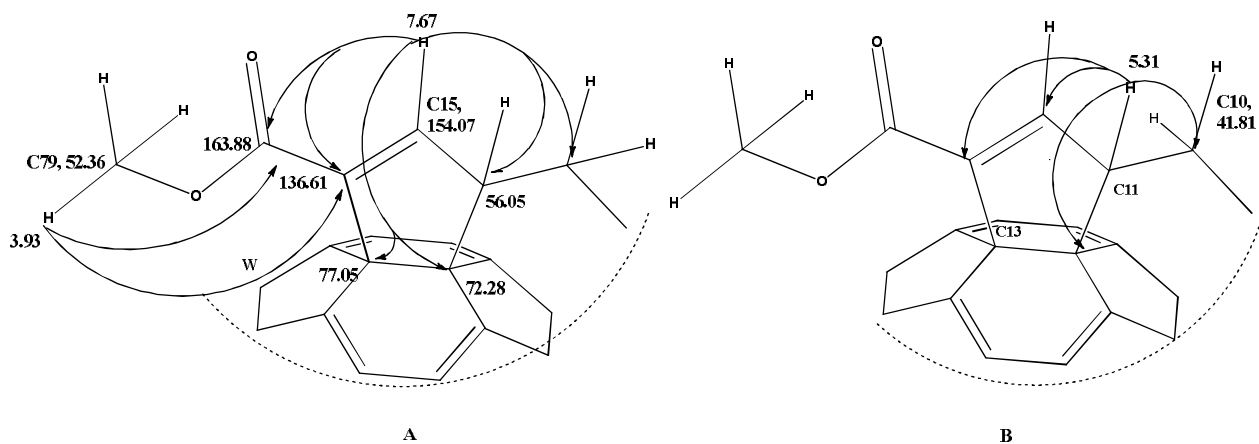


Рисунок 2 – Данные корреляции HMBC циклопентенового фрагмента молекулы соединения **74**. А - при C15, C79; В - при C11.

По обозначенной методике нами синтезированы новые циклопентенофуллерены **78-81** на основе алленоатов **26-30**, полученных в свою очередь из алкенилзамещенного янтарного ангидрида (схема 21).

Структуры индивидуально выделенных соединений были подтверждены набором физико-химических методов, включая HSQC и HMBC ЯМР 2D эксперименты.

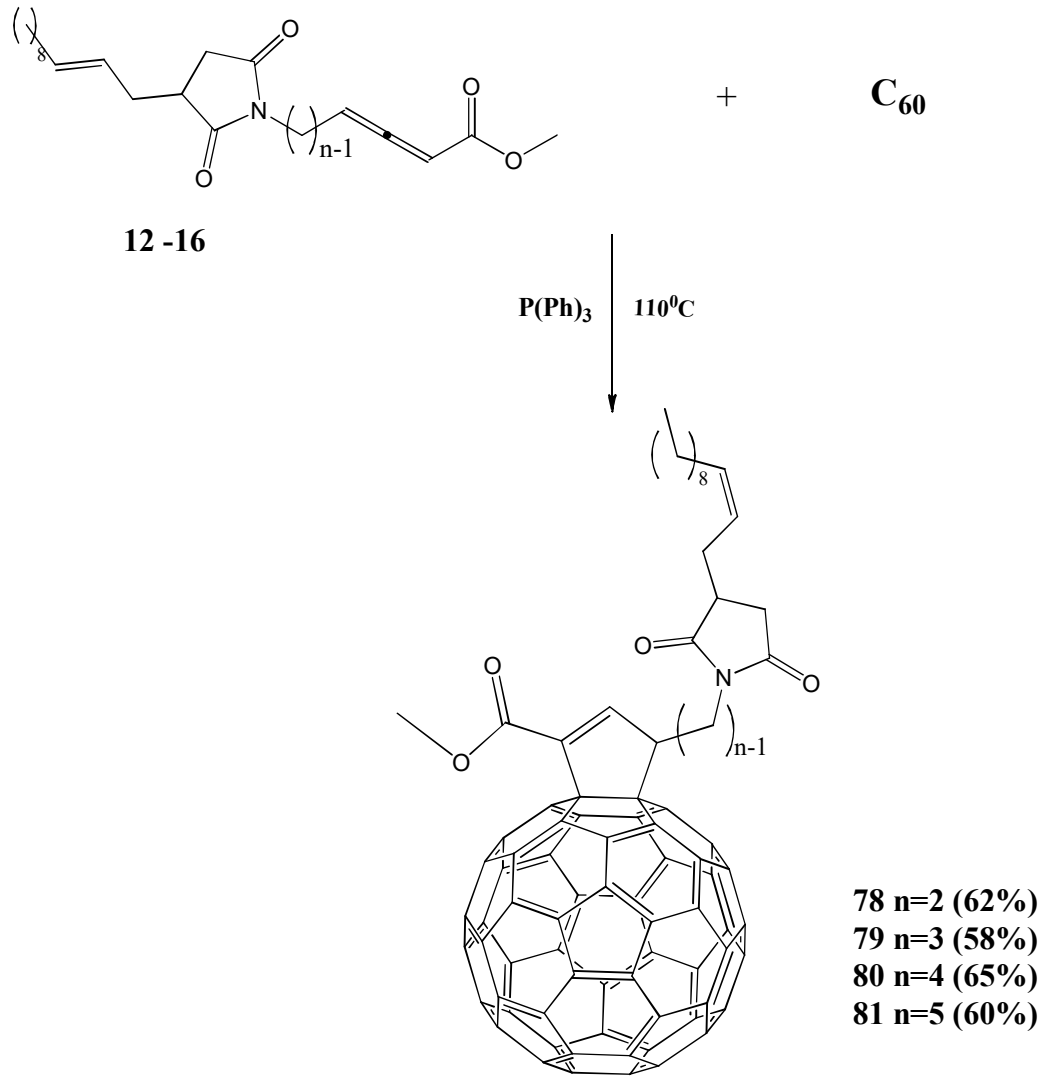


Схема 21

Полученные монопродукты фуллерена C₆₀ показали различную растворимость в льняном масле «Imperial Oil» (ISO 22000:2018), ТВИН-60 и подсолнечном масле (ГОСТ 1129-2013). Так, например, растворяя полученные циклопентенофуллерены в течение 12 ч в вышеперечисленных маслах, мы получили следующие данные (таблица 1).

Таблица 1 – Растворимость циклопентенофуллеренов **68-81** в различных маслах

Соединение	Льняное масло «Imperial Oil»	ТВИН-60	Подсолнечное масло (ГОСТ 1129-2013).
68	-	-	-
69	-	-	-
70	6%	3%	6%
71	6%	3%	6%
72	6%	3%	6%
73	6%	3%	6%
74	-	-	-
75	1%	-	1%
76	1%	-	1%
77	4%	1%	4%
78	3%	1%	3%
79	4%	1%	3%
80	6%	3%	6%
81	6%	3%	6%

Как видно из таблицы, лучшая растворимость с образованием 6 % растворов наблюдается у циклопентенофуллеренов, полученных на основе алленоатов жирных кислот и N-алкенилзамещенного янтарного ангидрида.

2.5 Синтез новых метанофуллеренов

Развивая наши работы по синтезу новых конъюгатов фуллерена C_{60} на основе различных карбоновых кислот [20-22], мы провели сравнительное исследование циклоприсоединения к фуллерену C_{60} бром- и хлорметилкетонов и алленоатов,

полученных из метилового, этилового эфиров адипиновой кислоты, а также *N*-замещенных аминокислот с сукцинимидным фрагментом. Самым распространенным способом первичной функционализации ядра C_{60} является подход Бингеля – [2+1]-циклоприсоединение к фуллереновому каркасу, приводящее к замещенным метанофуллеренам. Введением в реакцию полученных ранее хлор- **69**, **71** и бромметилкетонов **61**, **62** с фуллереном C_{60} в присутствии DBU в толуоле получены конъюгаты фуллерена C_{60} **82** и **83**, лучшие выходы наблюдались при использовании хлоркетонов **48** , **50**; 45% и 42%, соответственно (схема 22). Структуры выделенных соединений доказаны комплексом физико-химических методов, включающих ЯМР 2D эксперименты HSQC и HMBC.

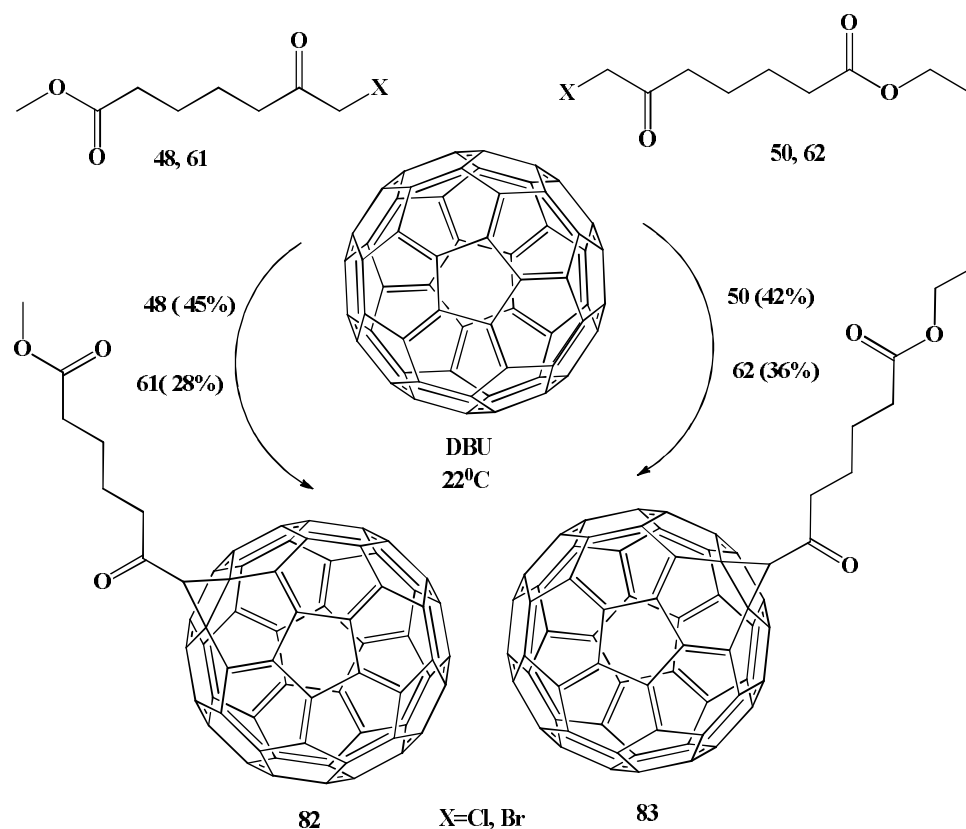


Схема 22

Нами также получены метанофуллерены **84-88** из хлор- **56-60** и бромметилкетонов **63-67** на основе *N*-замещенных аминокислот с сукцинимидным фрагментом (схема 23).

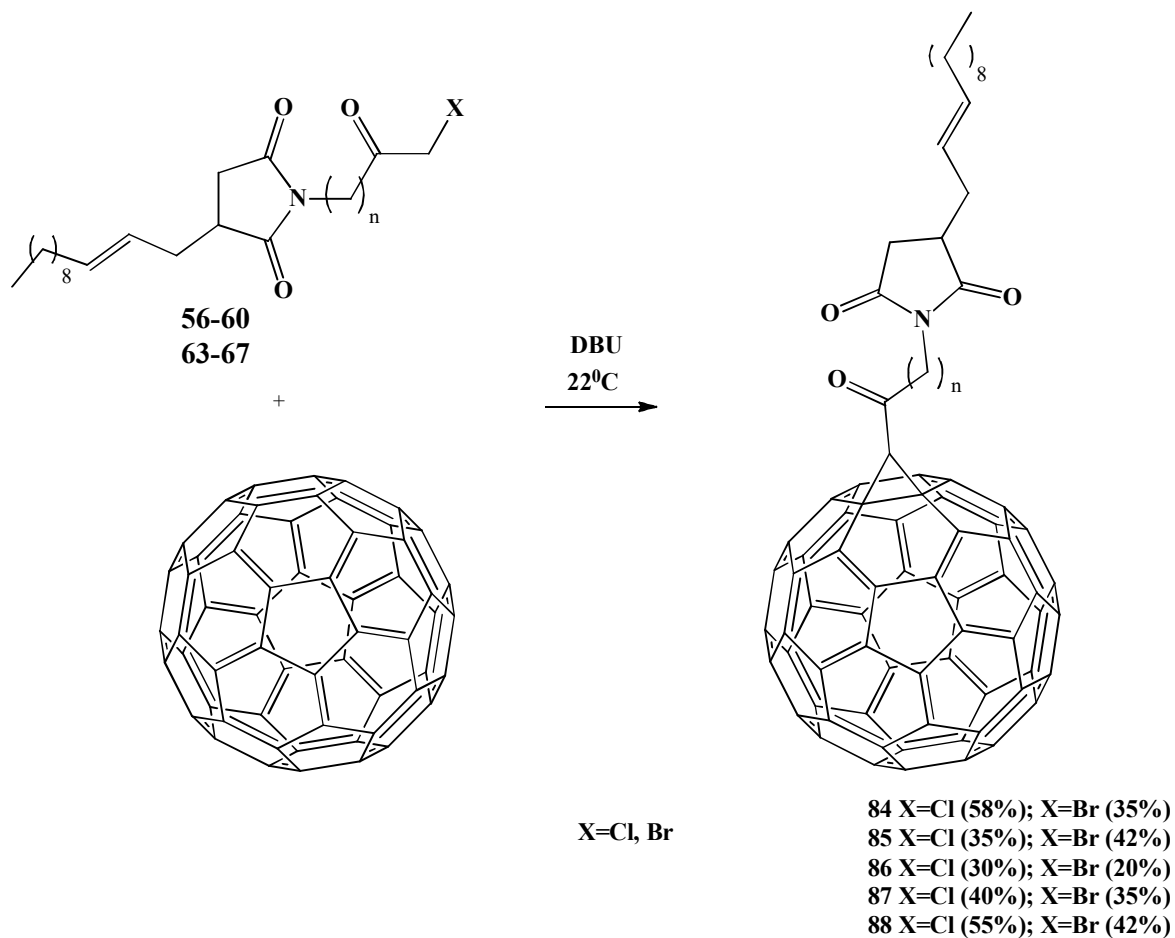


Схема 23

Полученные монопродукты фуллерена C_{60} показали различную растворимость. Так, например, растворяя полученные метанофуллерены в течение 12 ч в вышеперечисленных маслах, мы получили следующие данные (таблица 2).

Таблица 2 – Растворимость метанофуллеренов **82-88** в различных маслах

Соединение	Льняное масло «Imperial Oil»	ТВИН-60	Подсолнечное масло (ГОСТ 1129-2013).
82	-	-	-
83	-	-	-
84	-	-	-
85	-	-	-
86	2%	-	1%
87	2%	3%	1%
88	2%	1%	3%

Лучшую растворимость в подсолнечном масле показал метанофуллерен **88**, полученный из *N*-замещенной аминоксановой кислоты янтарного ангидрида. Таким образом, циклопентенофуллерены растворяются лучше по сравнению с метанофуллеренами.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записывали на приборе IR-Prestige-21 (Fourier Transform Spectrophotometer–Shimadzu) в тонком слое или вазелиновом масле. Спектры ЯМР получены на спектрометре Bruker-AM 500 с рабочей частотой 500.13 МГц (^1H), 125.76 МГц (^{13}C), внутренний стандарт – тетраметилсилан. Для корректного отнесения сигналов в спектрах ЯМР для продуктов реакций использовали методы гомо- и гетероядерной двумерной корреляции COSY, NOESY, HSQC и HMBC. За ходом реакции следили с использованием тонкослойной хроматографии на пластинках Sorbfil ПТСХ-АФ-А, вещества обнаруживали с помощью УФ-облучения, паров йода, опрыскивания пластинок раствором нингидринового проявителя или раствором 5%-ной серной кислоты с последующим нагреванием при 150-170°C. Масс-спектры получены на хроматомасс-спектрометре LCMS-2010EV фирмы Shimadzu в режиме химической ионизации при атмосферном давлении. Масс-спектры MALDI регистрировались на масс-спектрометре ULTRAFLEX III (Bruker Daltonik GmbH, Бремен, Германия) в линейном режиме с использованием р-нитроанилина в качестве матрицы. Температуру плавления определяли на нагревательном столике Voetius. Элементный анализ был осуществлен при помощи прибора EURO EA-3000 CHN. Для экспериментов под ультразвуковым воздействием использовали прибор “УЗДН-2Т”, рабочая частота 22 кГц. Продукты реакции выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле «Chemapol» с размером частиц 40/100 мкм и 100/160 мкм.

3.1 Экспериментальная часть к разделу 2.1

Общая методика получения *N*-замещенных аминокислот эндиковым ангидридом. 10 ммоль эндикового ангидрида и 10 ммоль аминокислоты тщательно растерли в фарфоровой ступке, затем проводим реакцию прямого сплавления на

масляной бане при $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1ч. После охлаждения реакционной массы до комнатной температуры, растворяли в чистом ацетоне и выделяли колоночной хроматографией на силикагеле (элюент: сухой ацетон) [233].

(1,3-Диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2H-4,7-метаноизоиндол-2-ил)уксусная кислота (2). Выход 1.39 г (63%). Белые кристаллы. $T_{пл.} = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1233, 1377, 1461, 1709, 1746, 3180. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 1.57 д (1H^a , C^8H_2 , J 8.6 Гц), 1.74 д (1H^b , C^8H_2 , J 8.6 Гц), 3.39 с (4H , $2\text{C}^{7,4}\text{H}$, $2\text{C}^{7a,3a}\text{H}$), 4.12 с (2H , C^2H_2), 6.08 с (2H , $2\text{C}^{5,6}\text{H}$), 8.73 с (1H , OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 38.98 (C^2H_2), 44.99 ($\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 46.11 ($\text{C}^{4,7}\text{H}$), 52.25 (C^8H_2), 134.67 ($\text{C}^{5,6}\text{H}$), 170.15 ($\text{C}^1=\text{O}$), 177.94 ($\text{C}^{1,3}=\text{O}$). Найдено, %: С 59.72, Н 5.00, N 6.35. Вычислено $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ (221,21), %: С, 59.73; Н, 5.01; О, 28.93; N 6.33.

3-(1,3-Диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2H-4,7-метаноизоиндол-2-ил)пропановая кислота (3). Выход 1.84г (79%). Густое желтое маслообразное вещество. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1229, 1462, 1680, 1738, 3163. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 1.56 д (1H^a , C^8H_2 , J 8.7 Гц), 1.73 д (1H^b , C^8H_2 , J 8.7 Гц), 2.54 т (2H , C^2H_2 , J 8.7 Гц), 3.29с (2H , $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 3.39 с (2H , $2\text{C}^{4,7}\text{H}$), 3.65 т (2H , C^3H_2 , J 7.5 Гц), 6.09 с (2H , $2\text{C}^{5,6}\text{H}$), 10.08 с (1H , OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 31.76 (C^3H_2), 33.63 (C^2H_2), 44.91 ($\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 45.65 ($\text{C}^{4,7}\text{H}$), 52.15 (C^8H_2), 134.38 ($\text{C}^{5,6}\text{H}$), 175.92 ($\text{C}^1=\text{O}$), 177.57 ($\text{C}^{1,3}=\text{O}$). Найдено, %: С 61.28, Н 5.60, N 5.93. Вычислено $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ (221,21), %: С, 61.27; Н, 5.57; О, 27.21; N 5.95.

4-(1,3-Диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2H-4,7-метаноизоиндол-2-ил)бутановая кислота (4). Выход 0.057 г (75%). Густое желтое маслообразное вещество. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 725, 1229, 1571, 1681, 1736, 1762, 3294. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 1.47 д (1H^a , C^8H_2 , J 8.7 Гц), 1.61д (1H^b , C^8H_2 , J 8.7 Гц), 1.69 м (2H , C^3H_2), 2.17 м (2H , C^2H_2), 3.18 с (2H , $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 3.32 м (4H , $2\text{C}^{4,7}\text{H}$, C^4H_2), 6.02 м (2H , $\text{C}^{5,6}\text{H}$), 11.1 (с, 1H , OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 22.84 (C^3H_2), 31.22 (C^2H_2), 37.63 (C^4H_2), 44.79 ($\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 45.62 ($\text{C}^{4,7}\text{H}$), 52.18 (C^8H_2), 134.4

(C^{5,6}H), 176.85 (C¹=O), 177.83 (C^{1,3}=O). Найдено, %: С 62.66, Н 6.09, N 5.63. Вычислено C₁₃H₁₅NO₄ (249,26), %: С, 62.64; Н, 6.07; О, 25.27; N 5.62.

5-(1,3-Диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2Н-4,7-метаноизоиндол-2-ил)пентановая кислота (5). Выход 1.78 г (68%). Белые кристаллы. T_{пл.} = 118 °С. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/см⁻¹: 720, 1230, 1551, 1692, 1713, 3435. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 1.42-1.56 м (4H, C^{3',4'}H₂; 1H^a, C⁸H₂), 1.70 д (1H^b, C⁸H₂, J 8.8 Гц), 2.31т (2H, C²H₂, J 7.3 Гц), 3.22 с (2H, C^{3a,7a}H), 3.31 т (2H, C⁵H₂, J 7.4 Гц), 3.35 с (2H, 2C^{4,7}H), 6.06 с (2H, C^{5,6}H), 10.64 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 21.80 (C^{3'}H₂), 27.03 (C⁴H₂), 33.31 (C²H₂), 37.78 (C⁵H₂), 44.84 (C^{3a,7a}H), 45.68 (C^{4,7}H), 52.22 (C⁸H₂), 134.42 (C^{5,6}H), 177.9 (C^{1,3}=O), 178.93 (C¹=O). Найдено, %: С 63.89, Н 6.54, N 5.33. Вычислено C₁₄H₁₇NO₄ (263,29), %: С, 63.87; Н, 6.51; О, 24.31; N 5.32.

6-(1,3-Диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2Н-4,7-метаноизоиндол-2-ил)гексановая кислота (6). Выход 2.07 г (75%). Желтое масло. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/см⁻¹: 725, 1227, 1552, 1695, 1731, 3273. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 1.19-1.57 м (6H, C^{3',4',5'}H₂; 1H^a, C⁸H₂), 1.66 д (1H^b, C⁸H₂, J 8.7 Гц), 2.23т (2H, C²H₂, J 7.3 Гц), 3.17 с (2H, C^{3a,7a}H), 3.24 т (2H, C⁶H₂, J 7.4 Гц), 3.31 с (2H, 2C^{4,7}H), 6.03 с (2H, C^{5,6}H), 10.98 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 24.12 (C⁴H₂), 26.18 (C^{3'}H₂), 27.35 (C⁵H₂), 33.77 (C²H₂), 37.99 (C⁶H₂), 44.8 (C^{3a,7a}H), 45.61 (C^{4,7}H), 52.15 (C⁸H₂), 134.33 (C^{5,6}H), 177.95 (C^{1,3}=O), 178.51 (C¹=O). Найдено, %: С 64.98, Н 6.93, N 5.03. Вычислено C₁₅H₁₉NO₄ (277,32), %: С, 64.97; Н, 6.91; О, 23.08; N 5.05.

2-(1,3-Диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2Н-4,7-метаноизоиндол-2-ил)пропановая кислота (7). Выход 1.72 г (73%). Белые кристаллы. T_{пл.} = 145 °С. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/см⁻¹: 736, 1223, 1463, 1674, 1743, 3286. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 1.56 д (1H^a, C⁸H₂, J 8.5 Гц), 1.67 д (1H^b, C⁸H₂, J 8.5 Гц), 1.36 д (3H, C³H₃, J 6.9 Гц), 3.28 с (2H, C^{3a,7a}H), 3.36 с (2H, 2C^{4,7}H), 4.62 м (1H, C²H), 6.06 с (2H, 2C^{5,6}H), 10.53 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.21 (C³H₃), 44.96

(C^{3a,7a}H), 45.77 (C^{4,7}H), 47.04 (C²H), 52.11 (C⁸H₂), 134.46 (C^{5,6}H), 174.14 (C¹=O), 176.90 (C^{1,3}=O). Найдено, %: С 61.25, Н 6.00, N 5.93. Вычислено C₁₂H₁₃NO₄ (235,24), %: С 61.27; Н 5.57; О 27.21; N 5.95.

2-(1,3-Диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2H-4,7-метаноизоиндол-2-ил)-3'метилбутановая кислота (8). Выход 1.89 г (72%). Белые кристаллы. T_{пл.} = 108 °С. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/см⁻¹: 721, 1193, 1213, 1404, 1512, 1676, 1708, 3225. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 0.74 д (3H, CH₃, J 6.9 Гц), 0.96 д (3H, CH₃, J 6.7 Гц), 1.54 д, (1H^a, C⁸H₂, J 8.5 Гц), 1.72 д (1H^b, C⁸H₂, J 9 Гц), 2.46 м (3H, C³H₃), 3.29 с (2H, C^{3a,7a}H), 3.35 с (2H, 2C^{4,7}H), 4.22 д (1H, C²H, J 8 Гц), 6.09 с (2H, 2C^{5,6}H), 10.8 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 19.36 (C⁴H₃), 20.76 (C⁵H₃), 27.75 (C³H), 44.88 (C^{3a,7a}H), 45.91 (C^{4,7}H), 52.67 (C⁸H₂), 57.64 (C²H), 134.93 (C^{5,6}H), 173.01 (C¹=O), 177.39 (C^{1,3}=O). Найдено, %: С 63.89, Н 6.49, N 5.35. Вычислено C₁₄H₁₇NO₄ (263,29), %: С, 63.87; Н, 6.51; О, 24.31; N 5.32

2-(1,3-Диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2H-4,7-метаноизоиндол-2-ил)-4-метилпентановая кислота (9). Выход 2.61 г (94%). Светло-желтые кристаллы. T_{пл.} = 110 °С. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/см⁻¹: 720, 1228, 1462, 1562, 1680, 1747, 3280. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 0.84 м (6H, 2×CH₃), 1.32 м (1H, C⁴H), 1.51 д (1H^a, C⁸H₂, J 8.7 Гц), 1.69 д (1H^b, C⁸H₂, J 8.8 Гц), 1.75 м (1H^b, C³H₂), 1.94 м (1H^a, C³H₂), 3.26 с (2H, C^{3a,7a}H), 3.35 с (2H, 2C^{4,7}H), 4.57 м (1H, C²H), 6.04 с (2H, 2C^{5,6}H), 10.53 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 20.82 (C¹H₃), 23.01 (C⁵H₃), 24.62 (C⁴H), 36.43 (C³H₂), 44.87 (C^{3a,7a}H), 45.90 (C^{4,7}H), 46.01 (C²H), 52.67 (C⁸H₂), 134.76 (C^{5,6}H), 174.12 (C¹=O), 177.28 (C^{1,3}=O). Найдено, %: С 65.00, Н 6.89, N 5.25. Вычислено C₁₅H₁₉NO₄ (263,29), %: С, 64.97; Н, 6.91; О 23.08; N 5.05

2-(1,3-Диоксо-3а,4,7,7а-тетрагидро-1H-4,7-метаноизоиндол-2(3H)-ил)-3-фенилпропановая кислота (10). Выход 2.49 г (80%). Белые кристаллы. T_{пл.} = 153 °С. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/см⁻¹: 721, 1224, 1456, 1684, 1752, 3251. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 1.4 д (1H^a, C⁸H₂, J 8.6 Гц), 1.57 д (1H^b, C⁸H₂, J 8.5 Гц),

3.10 с (2H, C^{3a,7a}H), 3.22 с (2H, 2C^{4,7}H), 3.37 м (2H, C³H₂), 5.01 м (1H, C²H), 5.68 с (2H, 2C^{5,6}H), 7.1- 7.26 м (5H, C₆H₅), 10.36 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 33.50 (C³H₂), 44.85 (C^{3a,7a}H), 45.82 (C^{4,7}H), 52.11 (C⁸H₂), 52.48 (C²H), 126.91 (C⁴H), 128.57 (C^{3'5}H), 129.01 (C^{2',6}H), 134.24 (C^{5,6}H), 136.14 (C¹H), (173.29 (C¹=O), 177.14 (C^{1,3}=O).
Найдено, %: С 69.46, Н 5.52, N 4.48. Вычислено C₁₈H₁₇NO₄ (263,29), %: С 69.44; Н 5.50; О 20.56; N 4.50

Общая методика получения N-замещенных аминокислот янтарным ангидридом. 10 ммоль янтарного ангидрида и 10 ммоль аминокислоты тщательно растерли в фарфоровой ступке, затем проводим реакцию прямого сплавления на масляной бане при T=150 °С в течение 1ч. После охлаждения реакционной массы до комнатной температуры, растворяли в чистом ацетоне и выделяли колоночной хроматографией на силикагеле (элюент: сухой ацетон) [235].

3-(2E)-Додец-2-ен-1-ил-2,5-диоксопирролидин-1-ил)уксусная кислота (12). Выход 2.77 г (86%). Белые кристаллы. T_{пл.} = 140 °С. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/см⁻¹: 972, 1186, 1436, 1682, 1753, 2922, 3002. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 0.85 (т, 3H, C¹²H₃), 1.23м (14H, 7CH₂), 1.87 (м, 2H, C⁴H₂), 2.16 м (1H^a, C¹H₂), 2.34 м (1H^b, C¹H₂), 2.71 (м, 1H^a, C⁴H₂), 2.78 (м, 1H^b, C⁴H₂), 4.25 с (2H, C⁶H₂), 5.51 м (2H, 2C^{2',3'}H), 10.96 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C: 14.08 (C¹²H₃), 22.65 (C¹¹H₂), 29.11 (C¹H₂), 29.28 (C^{6',7}H₂), 29.50 (C⁹H₂), 29.55 (C⁸H₂), 30.87 (C⁵H₂), 31.87 (C⁶H₂), 32.48 (C⁴H₂), 33.44 (C⁴H₂), 33.86 (C¹⁰H₂), 123.25 (C²H), 135.62 (C³H), 176.08 (C²=O), 178.86(C⁵=O). Найдено, %: С 66.86, Н 9.02. C₁₈H₂₉NO₄ (323,43) Вычислено, %: С 66.84, Н 9.04, N 4.33, О 19.79.

3-(2E)-Додец-2-ен-1-ил-2,5-диоксопирролидин-1-ил)пропановая кислота (13). Выход 2.19г (65%). Густое желтое маслообразное вещество. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν/см⁻¹: 1229, 1462, 1680, 1738, 3163. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 0.93 (т, 3H, C¹²H₃), 1.27 (м, 14H, 7CH₂), 1.98 (м, 2H, C⁴H₂), 2.20 м (1H^a, C¹H₂), 2.33 м (1H^b, C¹H₂), 2.75 (1H^a, C⁴H₂), 2.79 (1H^b, C⁴H₂), 2.94 (т, 2H, C⁷H₂ , J 7.1

Гц), 3.78 т (2H, C⁶H₂, *J* 7.1 Гц), 5.52 м (2H, 2C^{2,3}H), 10.97 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C: 14.07 (C¹²H₃), 22.64 (C¹¹H₂), 29.10 (C¹H₂), 29.29 (C^{6,7}H₂), 29.49 (C⁹H₂), 29.53 (C⁸H₂), 31.69 (C⁵H₂), 31.85 (C⁶H₂), 32.49 (C⁴H₂), 33.38 (C⁴H₂), 33.83 (C¹⁰H₂), 34.07 (C⁷H₂), 39.62 (C³H₂), 123.92 (C⁴H), 135.60 (C³H), 176.51 (C²=O), 179.30 (C⁵=O). Найдено, %: С 67.64, Н 9.28. C₁₉H₃₁NO₄ (337,45) Вычислено, %: С 67.63, Н 9.26, N 4.15, О 18.96.

3-(2E)-Додец-2-ен-1-ил-2,5-диоксопирролидин-1-ил)бутановая кислота (14). Выход 2.63г (75%). Густое желтое маслообразное вещество. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1157, 1344, 1698, 2919, 3459. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 0.85 (т, 3H, C¹²H₃, *J* 6.5), 1.22 (м, 14H, 7CH₂), 1.87 (м, 2H, C⁴H₂), 2.25 м (1H^a, C¹H₂), 2.34 м (1H^b, C¹H₂), 2.55 (м, 2H, C⁸H₂), 2.71 (м, 1H^a, C⁴H₂), 2.79 (м, 1H^b, C⁴H₂), 2.86 (т, 2H, C⁷H₂, *J* 4.4 Гц), 3.53 т (2H, C⁶H₂, *J* 6.8 Гц), 5.51 м (2H, 2C^{2,3}H), 11.48 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C: 14.16 (C¹²H₃), 22.67 (C¹¹H₂), 29.12 (C¹H₂), 29.32 (C^{6,7}H₂), 29.46 (C⁹H₂), 29.52 (C⁸H₂), 29.56 (C⁸H₂), 31.58 (C⁵H₂), 31.89 (C⁶H₂), 32.49 (C⁴H₂), 33.37 (C⁴H₂), 33.84 (C¹⁰H₂), 34.38 (C⁷H₂), 39.61 (C³H₂), 123.90 (C⁴H), 135.67 (C³H), 176.93 (C²=O), 177.93 (C⁹=O), 179.70 (C⁵=O). Найдено, %: С 68.36, Н 9.44. C₂₀H₃₃NO₄ (351,48) Вычислено, %: С 68.34, Н 9.46, N 3.99, О 18.21.

3-(2E)-Додец-2-ен-1-ил-2,5-диоксопирролидин-1-ил)пентановая кислота (15). Выход 2.01г (55%). Густое желтое маслообразное вещество. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1229, 1462, 1680, 1738, 3163. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 0.82 (т, 3H, C¹²H₃, *J* 6.8), 1.19 (м, 14H, 7CH₂), 1.91 (м, 2H, C⁴H₂), 2.25 м (1H^a, C¹H₂), 2.34 м (1H^b, C¹H₂), 2.55 (м, 2H, C⁸H₂), 2.71 (м, 1H^a, C⁴H₂), 2.79 (м, 1H^b, C⁴H₂), 2.86 (т, 2H, C⁷H₂, *J* 4.4 Гц), 3.53 т (2H, C⁶H₂, *J* 6.8 Гц), 5.51 м (2H, 2C^{2,3}H), 11.29 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C: 13.99 (C¹²H₃), 22.65 (C¹¹H₂), 27.29 (C⁷H₂), 28.16 (C⁷H₂), 29.00 (C⁹H₂), 29.19 (C¹H₂), 29.35 (C^{6,7}H₂), 29.44 (C^{8,9}H₂), 31.76 (C⁵H₂), 32.40 (C⁴H₂), 33.20 (C⁴H₂), 33.76 (C¹⁰H₂), 38.08 (C⁶H₂), 39.49 (C³H₂), 135.45 (C³H), 176.77 (C²=O), 178.81 (C¹⁰=OOH), 177.53 (C⁹=O), 179.56 (C⁵=O). Найдено, %: С 69.03, Н 9.66. C₂₁H₃₅NO₄ (365,51) Вычислено, %: С 69.01, Н 9.65, N 3.83, О 17.51.

3-(2E)-Додец-2-ен-1-ил-2,5-диоксопирролидин-1-ил)гексановая кислота (16). Выход 1.89г (50%). Густое желтое маслообразное вещество. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1145, 1342, 1698, 2918, 3454. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.82 (т, 3H, C^{12}H_3 , J 6.8), 1.19 (м, 14H, 7CH_2), 1.91 (м, 2H, C^4H_2), 2.25 м (1H^a , C^1H_2), 2.34 м (1H^b , C^1H_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), 3.46 т (2H, C^6H_2 , J 7.4 Гц), 5.53 м (2H, $2\text{C}^{2,3}\text{H}$), 11.28 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C : 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^7H_2), 29.30 (C^1H_2), 29.45 (C^6H_2), 29.45 ($\text{C}^{8,9}\text{H}_2$), 31.87 (C^5H_2), 32.52 (C^4H_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^2H), 135.54 (C^3H), 176.82 ($\text{C}^2=\text{O}$), 179.36 ($\text{C}^{11}=\text{OON}$), 179.62 ($\text{C}^5=\text{O}$). Найдено, %: С 69.63, Н 9.80. $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{NO}_4$ (379,53) Вычислено, %: С 69.62, Н 9.83, N 3.69, O 16.86.

3.2 Экспериментальная часть к разделу 2.2

Общая методика получения алленоатов межмолекулярной реакцией Виттига. К суспензии 1 г кислоты в 10 мл сухого хлористого метилена добавляли пятикратный избыток оксалилхлорида и оставили 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. Реакционную массу перемешивали в течение 2 ч. Растворитель отгоняли, продукты реакции выделяли колоночной хроматографией на силикагеле (элюент: петролейный эфир:этилацетат, 4:1) [235, 238-240].

Метил-4-(1,3-диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2H-4,7-метаноизоиндол-2-ил)бута-2,3-диеноат (17). Выход, 0.53 г (45%). Желтое масло. ИК-спектр, ν , см^{-1} :

719, 1170, 1380, 1456, 1598, 1704. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 1.51 д (1H^a , C^8H_2 , J 8.9 Гц), 1.69 д (1H^b , C^8H_2 , J 8.8 Гц), 3.29 с (2H, $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 3.36 с (2H, $2\text{C}^{4,7}\text{H}$), 3.68 с (3H, $\text{C}^{1''}\text{H}_3$), 6.05 с (1H, C^5H), 6.09 с (2H, $2\times\text{C}^{5,6}\text{H}$), 6.91 с (1H, C^3H); Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 45.24 ($\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 45.88 ($\text{C}^{4,7}\text{H}$), 52.16 ($\text{OC}^{1''}\text{H}_3$), 52.31 (C^8H_2), 91.31 ($=\text{C}^{4'}\text{H}$), 96.06 ($=\text{C}^{2'}\text{H}$), 134.56 ($\text{C}^{5,6}\text{H}$), 164.43 ($\text{C}^{1'}=\text{O}$), 174.14 ($\text{C}^{1,3}=\text{O}$), 210.13 ($=\text{C}=\text{C}$). Найдено, %: C, 64.84; H, 5.08, N 5.42. Вычислено $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ (259,26), %: C, 64.86; H, 5.05; O 24.68; N 5.40

Метил-5-(1,3-диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2H-4,7-метаноизоиндол-2-ил)пента-2,3-диеноат (18). Прозрачное масло. Выход, 1.12 г (96%). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 728, 1172, 1336, 1389, 1413, 1704, 1722, 2104. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 1.46 д (1H^a , C^8H_2 , J 8.9 Гц), 1.67 д (1H^b , C^8H_2 , J 8.8 Гц), 3.18 с (2H, $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 3.34 с (2H, $2\text{C}^{4,7}\text{H}$), 3.67 с (3H, $\text{C}^{1''}\text{H}_3$), 4.01 м (2H, C^6H_2), 5.52 м (1H, C^3H), 5.62 м (1H, C^5H), 6.06 с (2H, $2\times\text{C}^{5,6}\text{H}$); Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 35.35 (C^5H), 45.03 ($\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 45.74 ($\text{C}^{4,7}\text{H}$), 52.08 ($\text{OC}^{1''}\text{H}_3$), 52.12 (C^8H_2), 89.96 ($=\text{C}^{4'}\text{H}$), 90.36 ($=\text{C}^{2'}\text{H}$), 134.46 ($\text{C}^{5,6}\text{H}$), 165.38 ($\text{C}^{1'}=\text{O}$), 176.79 ($\text{C}^{1,3}=\text{O}$), 212.54 ($=\text{C}=\text{C}$). Найдено, %: C, 65.90; H, 5.53, N 5.15. Вычислено $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (273,28), %: C, 65.92; H, 5.53; O 23.42; N 5.13

Метил-6-(1,3-диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2H-4,7-метаноизоиндол-2-ил)гекса-2,3-диеноат (19). Густое желтое масло. Выход, 0.91 г (87%). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 726, 1164, 1262, 1397, 1436, 1498, 1767, 1962. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 1.12 м (2H, C^6H_2), 1.44 д (1H^a , C^8H , J 8.7 Гц), 1.61 д (1H^b , C^8H_2 , J 7.3 Гц), 2.17 м (2H, C^5H_2), 3.24 с (2H, $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 3.34 с (2H, $2\text{C}^{4,7}\text{H}$), 3.58 с (3H, $\text{C}^{1''}\text{H}_3$), 5.46 м (2H, $\text{C}^{2',4'}\text{H}$), 5.96 с (2H, $2\times\text{C}^{5,6}\text{H}$); Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 25.80 (C^5H), 35.94 (C^6H), 45.71 ($\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 45.62 ($\text{C}^{4,7}\text{H}$), 52.05 ($\text{OC}^{1''}\text{H}_3$), 52.36 (C^8H_2), 89.29 ($=\text{C}^{2'}\text{H}$), 91.87 ($=\text{C}^{4'}\text{H}$), 134.34 ($\text{C}^{5,6}\text{H}$), 165.93 ($\text{C}^{1'}=\text{O}$), 177.47 ($\text{C}^{1,3}=\text{O}$), 212.31 ($=\text{C}=\text{C}$). Найдено, %: C, 66.87; H, 5.99 N 4.90. Вычислено $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (287,31), %: C, 66.89; H, 5.96; O 22.27; N 4.88

Метил-7-(1,3-диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2H-4,7-метаноизоиндол-2-ил)гепта-2,3-диеноат (20) Прозрачное масло. Выход, 1.03 г (90%) ИК-спектр, ν , cm^{-1} :

728, 1162, 1263, 1398, 1439, 1688, 1763, 1975. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 1.51-1.61 м (4H, $2\text{C}^{6',7'}\text{H}_2$), 1.62 д (1H^a , C^8H_2 , J 8.7 Гц), 1.71 д (1H^b , C^8H_2 , J 7.3 Гц), 2.08 м (2H, C^5H_2), 3.23 с (2H, $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 3.36 с (2H, $2\text{C}^{4,7}\text{H}$), 3.71 с (3H, $\text{C}^{1''}\text{H}_3$), 5.58 м (2H, $\text{C}^{2',4'}\text{H}$), 6.03 с (2H, $2\text{C}^{5,6}\text{H}$); Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 24.87(C^6H), 25.82 (C^7H), 26.79 (C^5H), 44.90 ($\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 45.71 ($\text{C}^{4,7}\text{H}$), 52.02 ($\text{OC}^{1''}\text{H}_3$), 52.24 (C^8H_2), 88.57 ($=\text{C}^{2'}\text{H}$), 94.32 ($=\text{C}^{4'}\text{H}$), 134.42 ($\text{C}^{5,6}\text{H}$), 164.44 ($\text{C}^{1'}=\text{O}$), 177.68 ($\text{C}^{1,3}=\text{O}$), 212.23 ($=\text{C}=\text{C}$). Найдено, %: С, 67.78; Н, 6.38 N 4.67. Вычислено $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ (301,34), %: С, 67.76; Н, 6.36; О 21.24; N 4.65

Метил-8-(1,3-диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2H-4,7-метаноизоиндол-2-ил)окта-2,3-диеноат (21). Прозрачное масло. Выход, 0.5 г (50%). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 724, 1162, 1263, 1398, 1437, 1698, 1763, 1959. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 1.31-1.43 м (6H, $3\text{C}^{6',7',8'}\text{H}_2$), 1.48 д (1H^a , C^8H_2 , J 8.6 Гц), 1.68 д (1H^b , C^8H_2 , J 8.6 Гц), 2.08 м (2H, C^5H_2), 3.19 с (2H, $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 3.34 с (2H, $2\text{C}^{4,7}\text{H}$), 3.68 с (3H, $\text{C}^{1''}\text{H}_3$), 5.52 м (2H, $2\text{C}^{2',4'}\text{H}$), 6.03 с (2H, $2\text{C}^{5,6}\text{H}$); Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 25.75 (C^6H_2), 26.85 (C^7H_2), 26.97 (C^5H_2), 37.92 (C^8H_2), 44.85 ($\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 45.67 ($\text{C}^{4,7}\text{H}$), 51.98($\text{OC}^{1''}\text{H}_3$), 52.20 (C^8H_2), 88.17 ($=\text{C}^{2'}\text{H}$), 94.86 ($=\text{C}^{4'}\text{H}$), 134.40 ($\text{C}^{5,6}\text{H}$), 166.51 ($\text{C}^{1'}=\text{O}$), 177.52 ($\text{C}^{1,3}=\text{O}$), 212.28 ($=\text{C}=\text{C}$). Найдено, %: С, 68.58; Н, 6.73 N 4.46. Вычислено $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ (315,36), %: С, 68.55; Н, 6.71; О 20.29; N 4.44

Метил-4-(1,3-диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2H-4,7-метаноизоиндол-2-ил)пента-2,3-диеноат (22). Прозрачное масло. Выход, 0.47 г (40%). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 721, 1157, 1417, 1568, 1722, 1742. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 1.26д (3H, CH_3 , J 7 Гц), 1.51 д, (1H^a , C^8H_2 , J 8.7 Гц), 1.74 д, (1H^b , C^8H_2 , J 8.8 Гц), 3.28 с (2H, $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 3.43 с (2H, $2\text{C}^{4,7}\text{H}$), 3.68 с (3H, $\text{C}^{1''}\text{H}_3$), 4.58 м (1H, $\text{C}^{2'}\text{H}$), 6.12 с (2H, $2\text{C}^{5,6}\text{H}$); Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.21 (C^3H_3), 45.28 ($\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 45.93 ($\text{C}^{4,7}\text{H}$), 52.24 ($\text{OC}^{1''}\text{H}_3$), 52.24 (C^8H_2), 88.74 ($=\text{C}^{2'}\text{H}$), 110.79 ($=\text{C}^{4'}\text{H}$), 134.50 ($\text{C}^{5,6}\text{H}$), 166.96 ($\text{C}^{1'}=\text{O}$), 176.83 ($\text{C}^{1,3}=\text{O}$), 208.69 ($=\text{C}=\text{C}$). Найдено, %: С, 65.94; Н, 5.55 N 5.15. Вычислено $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (273,28), %: С, 65.92; Н, 5.53; О 23.42; N 5.13

Метил-4-(1,3-диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гескагидро-2H-4,7-метаноизоиндол-2-ил)-5-метилгекса-2,3-диеноат (23) Желтое масло. Выход, 0.48 г (48%). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 722, 1170, 1377, 1469, 1593, 1708. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.97 д (3H, C^6H_3 , J 6.8 Гц), 1.01 д (3H, C^7H_3 , J 7 Гц), 1.53 д (1H^a, C^8H_2 , J 8.9 Гц), 1.72 д (1H^b, C^8H_2 , J 8.8 Гц), 2.73 м (1H, C^5H), 3.29 с (2H, $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 3.41 с (2H, $2\text{C}^{4,7}\text{H}$), 3.72 с (3H, $\text{C}^{1''}\text{H}_3$), 5.92 м (1H, C^2H , C^4), 6.13 с (2H, $2\text{C}^{5,6}\text{H}$); Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 19.95 ($\text{C}^{6,7}\text{H}_2$), 28.70 (C^5H_2), 45.30 ($\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 45.97 ($\text{C}^{4,7}\text{H}$), 52.21 ($\text{OC}^{1''}\text{H}_3$), 52.23 (C^8H_2), 94.17 ($=\text{C}^2\text{H}$), 113.55 ($=\text{C}^4\text{H}$), 134.72 ($\text{C}^{5,6}\text{H}$), 164.59 ($\text{C}^1=\text{O}$), 175.73 ($\text{C}^{1,3}=\text{O}$), 209.80 ($=\text{C}=\text{C}$). Найдено, %: С, 67.78; Н, 6.33; N 4.67. Вычислено $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ (301,34), %: С, 67.76; Н, 6.36; O 21.24; N 4.65

Метил-4-(1,3-диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2H-4,7-метаноизоиндол-2-ил)-6-метилгепта-2,3-диеноат (24). Желтое масло. Выход, 0.42 г (35%). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 727, 1163, 1386, 1437, 1684, 1710. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.71 м (6H, $2\text{C}^{7,8}\text{H}_3$, J 6.8 Гц), 1.41 м (1H^a, C^8H_2 ; 1H, C^6H), 1.53 д (1H^b, C^8H_2 , J 9.0 Гц), 1.95 м (1H, C^6H), 2.02 м (2H, C^5H_2), 3.14 с (2H, $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 3.21 с (2H, $2\text{C}^{4,7}\text{H}$), 3.54 с (3H, $\text{C}^{1''}\text{H}_3$), 5.69 м (1H, C^2H , C^4), 5.93 с (2H, $2\text{C}^{5,6}\text{H}$); Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 20.79 ($\text{C}^{7,8}\text{H}_3$), 24.30 (C^6H), 36.18 (C^5H_2), 45.40 ($\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 45.92 ($\text{C}^{4,7}\text{H}$), 52.02 ($\text{OC}^{1''}\text{H}_3$), 52.30 (C^8H_2), 92.40 ($=\text{C}^2\text{H}$), 106.34 ($=\text{C}^4\text{H}$), 134.50 ($\text{C}^{5,6}\text{H}$), 164.23 ($\text{C}^1=\text{O}$), 176.26 ($\text{C}^{1,3}=\text{O}$), 210.86 ($=\text{C}=\text{C}$). Найдено, %: С, 69.26; Н, 7.06; N 4.24. Вычислено $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ (329,39), %: С, 69.28; Н, 7.04; O, 19.43; N 4.25

Метил-4-(1,3-диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2H-4,7-метаноизоиндол-2-ил)-5-фенилпента-2,3-диеноат (25). Белые кристаллы. Выход, 0.54 г (51%). $T_{\text{пл.}} = 90^\circ\text{C}$. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 717, 1162, 1269, 1349, 1456, 1710. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 1.41 д (1H^a, C^8H_2 , J 8.7 Гц), 1.56 д (1H^b, C^8H_2 , J 8.8 Гц), 3.16 с (2H, $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 3.25 с (2H, $2\text{C}^{4,7}\text{H}$), 3.37 м (2H, C^3H_2), 3.76 с (3H, $\text{C}^{1''}\text{H}_3$), 5.51 м (1H, C^2H , C^4), 5.93 с (2H, $2\text{C}^{5,6}\text{H}$), 7.1-7.26 (5H, C_6H_5); Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 36.16 (C^5H_2), 45.09 ($\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 45.82 ($\text{C}^{4,7}\text{H}$), 51.88 ($\text{OC}^{1''}\text{H}_3$), 52.37 (C^8H_2), 93.00 ($=\text{C}^2\text{H}$), 105.91 ($=\text{C}^4\text{H}$),

126.09 (C⁴H), 128.29 (C^{3',5'}H), 129.27 (C^{2'',6''}H), 134,11 (C^{5,6}H), 135.61 (C^{1'''} (C₆H₅), 164.41 (C^{1'} =O), 175.34 (C^{1,3}=O), 211.13 (=C=). Найдено, %: С, 72.17; Н, 5.51 N 4.03. Вычислено C₂₁H₁₉NO₄ (349,38), %: С, 72.19; Н, 5.48; О 18.32; N 4.01

Метил-4-{3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]-2,4-диоксопирролидин-1-ил}бута-2,3-диеноат (26) Выход 0.41г (35%). Желтое масло. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 718, 1231, 1452, 1685, 1740, 3160. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 0.84 т (3H, C¹²H₃), 1.25 м (14H, 7CH₂), 1.91 м (2H, C⁴H₂), 1.99 м (1H^a, C¹H₂), 2.26 м (1H^b, C¹H₂), 2.49 (1H^a, C⁴H₂), 2.52 (1H^b, C⁴H₂), 2.78 (1H, C³H), 2.84 (1H^b, C⁴H₂), 3.67 т (3H, C¹⁰H₃), 5.24 м (2H, C⁸H₂), 5.51 м (1H, C²H), 5.54 м (1H, C³H), 7.08 д (1H, C⁶H, J 6.2 Гц), Спектр ЯМР ¹³C: 14.15 (C¹²H₃), 22.63 (C¹¹H₂), 29.08 (C¹H₂), 29.28 (C^{6,7}H₂), 29.46 (C⁹H₂), 29.51 (C⁸H₂), 31.84 (C⁵H₂), 32.47 (C⁴H₂), 33.45 (C⁴H₂), 33.86 (C¹⁰H₂), 39.77 (C³H), 52.30 (C¹⁰H₃), 91.69 (C⁶H), 96.38 (C⁸H), 123.86 (C²H), 135.80 (C³H), 172.88 (C¹⁰H), 175.84 (C²=O), 178.88 (C⁵=O), 210.10 (=C=). Найдено, %: С, 69.80; Н, 8.63, N 3.89. Вычислено C₂₁H₃₁NO₄ (361,46), %: С, 69.78; Н, 8.64; О, 17.70; N 3.87

Метил-5-{3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]-2,4-диоксопирролидин-1-ил}пента-2,3-диеноат (27). Выход 0.75г (68%). Желтое маслообразное вещество. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 720, 1229, 1463, 1678, 1738, 3162. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 0.83 (т, 3H, C¹²H₃), 1.21 (м, 14H, 7CH₂), 1.96 (м, 2H, C⁴H₂), 2.18 м (1H^a, C¹H₂), 2.33 м (1H^b, C¹H₂), 2.68 (1H^a, C⁴H₂), 2.69 (1H^b, C⁴H₂), 2.71 (1H, C³H), 2.84 (1H^b, C⁴H₂), 3.67 т (3H, C¹¹H₃), 4.14-4.15 м (2H, C⁶H₂), 5.48 м (1H, C²H), 5.66 м (2H, 2C^{7,9}H). Спектр ЯМР ¹³C: 14.05 (C¹²H₃), 22.62 (C¹¹H₂), 29.08 (C¹H₂), 29.27 (C^{6,7}H₂), 29.48 (C⁹H₂), 29.51 (C⁸H₂), 31.83 (C⁵H₂), 32.45 (C⁴H₂), 33.32 (C⁴H₂), 34.00 (C¹⁰H₂), 35.52 (C⁶H₂), 39.74 (C³H), 52.11 (C¹¹H₃), 90.20 (C⁷H), 90.79 (C⁹H), 124.07 (C²H), 135.42 (C³H), 165.25 (C¹⁰H), 175.57 (C²=O), 178.48 (C⁵=O), 212.28 (=C=). Найдено, %: С 71.01, Н 8.88. C₂₂H₃₃NO₄ (375,50) Вычислено, %: С 70.37, Н 8.86, N 3.73, О 17.04.

Метил-6-{3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]-2,4-диоксопирролидин-1-ил}гекса-2,3-диеноат (28). Прозрачное масло. Выход, 0.68 г (62%). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 724, 1162, 1263, 1398, 1437, 1698, 1763, 1959. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 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^1H_2), 2.36 м (1H^b , C^1H_2), 2.72 (1H, C^3H), 2.73 (1H^a , C^4H_2), 2.75 (1H^b , C^4H_2), 2.91 (1H^b , C^4H_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^2H), 5.56 м (2H, C^{10}H , C^3H). Спектр ЯМР ^{13}C : 14.09 (C^{12}H_3), 22.66 (C^{11}H_2), 29.10 (C^1H_2), 29.31 ($\text{C}^{6,7}\text{H}_2$), 29.33 (C^7H_2), 29.45 (C^9H_2), 29.50 (C^8H_2), 31.87 (C^5H_2), 32.52 (C^4H_2), 33.35 (C^4H_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^2H), 135.35 (C^3H), 166.07 ($\text{C}^{11}=\text{O}$), 176.72 ($\text{C}^2=\text{O}$), 179.59 ($\text{C}^5=\text{O}$), 212.65 ($=\text{C}=\text{C}$). Найдено, %: С 70.94, Н 9.05. $\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{NO}_4$ (389,53) Вычислено, %: С 70.92, Н 9.06, N 3.60, O 16.43.

Метил-7-{3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]-2,4-диоксопирролидин-1-ил}гепта-2,3-диеноат (29). Прозрачное масло. Выход, 0.88 г (80%) ИК-спектр, ν , см^{-1} : 728, 1164, 1265, 1401, 1441, 1689, 1764, 1984. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 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^1H_2), 2.32 м (1H^b , C^1H_2), 2.68 (1H^a , C^4H_2), 2.70 (1H^b , C^4H_2), 2.72 (1H, C^3H), 2.84 (1H^b , C^4H_2), 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^2H), 5.58 м (1H, C^{11}H). Спектр ЯМР ^{13}C : 14.06 (C^{12}H_3), 22.62 (C^{11}H_2), 28.26 (C^8H_2), 29.07 (C^1H_2), 29.26 ($\text{C}^{6,7}\text{H}_2$), 29.42 (C^7H_2), 29.46 (C^9H_2), 29.51 (C^8H_2), 31.84 (C^5H_2), 32.49 (C^4H_2), 33.39 (C^4H_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^2H), 135.54 (C^3H), 166.34 ($\text{C}^{12}=\text{O}$), 176.59 ($\text{C}^2=\text{O}$), 179.43 ($\text{C}^5=\text{O}$), 212.21 ($=\text{C}=\text{C}$). Найдено, %: С 71.42, Н 9.23. $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{NO}_4$ (403,55) Вычислено, %: С 71.43, Н 9.24, N 3.47, O 15.86.

Метил-8-{3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]-2,4-диоксопирролидин-1-ил}окта-2,3-диеноат (30). Густое желтое масло. Выход, 0.44 г (40%). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 722, 1165, 1266, 1397, 1436, 1498, 1773, 1971. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.82

(т, 3H, C¹²H₃), 1.20 (м, 14H, 7CH₂), 1,58 м (2H, C⁷H₂), 1.92 (м, 2H, C⁹H₂), 1.95 (м, 2H, C⁴H₂), 2.12 м (2H, C⁸H₂), 2.23 м (1H^a, C¹H₂), 2.28 м (1H^b, C¹H₂), 2.66 (1H^a, C⁴H₂), 2.71 (1H^b, C⁴H₂), 2.72 (1H, C³H), 2.82 (1H^b, C⁴H₂), 3.44 т (2H, C⁶H₂), 3.67 с (3H, C¹⁴H₃), 5.22 м (1H, C¹⁰H), 5.52 м (1H, C²H), 5.54 м (2H, C³H, C¹²H). Спектр ЯМР ¹³C: 14.10 (C¹²H₃), 22.57 (C¹¹H₂), 27.33 (C⁷H₂), 28.23 (C⁸H₂), 29.02 (C¹H₂), 29.21 (C^{6,7}H₂), 29.37 (C⁹H₂), 29.46 (C⁸H₂), 31.78 (C⁵H₂), 32.43 (C⁴H₂), 33.14 (C⁹H₂), 33.33 (C⁴H₂), 33.83 (C¹⁰H₂), 38,24 (C⁶H₂), 39.51 (C³H), 60.24 (C¹⁴H₃), 88.14 (C¹⁰H), 94.70 (C¹²H), 123.97 (C²H), 135.41 (C³H), 166.35 (C¹³=O), 176.50 (C²=O), 179.36 (C⁵=O), 212.25 (=C=). Найдено, %: С 71.92, Н 9.42. C₂₅H₃₉NO₄ (417, 58) Вычислено, %: С 71.91, Н 9.41, N 3.35, O 15.33.

Общая методика получения алленоатов межмолекулярной реакцией

Виттига. К суспензии 6,25 ммоль кислоты в 15 мл сухого бензола добавляли 31,25 ммоль (2,34 мл) хлористого тионила. Смесь кипятили с обратным холодильником с хлоридкальциевой трубкой в течение 3 ч. Растворитель и избыток хлористого тионила упаривали на роторном испарителе. Хлорангидрид далее использовали без дополнительной очистки. К раствору 6,25 ммоль (2 г) метил (трифенилфосфоранилиден)ацетата в CH₂Cl₂ прикапывали эквимольное количество Et₃N, раствор охлаждали до -10 °С. К этому раствору медленно по каплям добавляли охлажденный раствор хлорангидрида кислоты. Реакционную массу перемешивали в течение 0.5 ч и в течение 4-6 ч выдерживали при 0 °С. Растворитель отгоняли, продукты реакции выделяли в индивидуальном виде с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир/этилацетат, 4/1) [240]

Диметил-окто-2,3-диендиоат (31). Прозрачное масло. Выход, 0.99 г (80%) ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1953 (C=C=C), 1722 (CO). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ м. д.: 1.71 м (2H, CH₂), 2.09 м (2H, CH₂), 2.32 м (2H, CH₂), 3.52 с (3H, CH₃), 3.63 с (3H, CH₃), 5.48-5.52 м (2H, 2HC=); Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ м. д.: 23.61 (CH₂), 26.70 (CH₂), 32,82 (CH₂), 51,39 (OCH₃), 51.82(OCH₃), 88.23 (=CH), 94.37 (=CH), 166.29 (C=O), 173.51

(C=O), 212.28 (=C=). Найдено, %: С, 60.58; Н, 7.13. Вычислено $C_{10}H_{14}O_4$ (198.2157), %: С, 60.59; Н, 7.12; О, 32.29.

8-Этил-1-метилокта-2,3-диендиоат (32). Прозрачное масло. Выход, 0.96 г (74%) ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1960 (C=C=C), 1726 (CO). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ м. д.: 1.12 т (3H, CH_3 , $J=7.1$), 1.65 м (2H, CH_2), 2.04 м (2H, CH_2), 2.23 м (2H, CH_2), 3.54 с (3H, CH_3), 3.95 м (2H, CH_2), 5.42 м (2H, 2HC=); Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ м. д.: 14.01(CH_3), 23.65 (CH_2), 26.63 (CH_2), 32,96 (CH_2), 51,69 (OCH_3), 60.05 (OCH_2), 88.09 (=CH), 94.31 (=CH), 166.15 (C=O), 172.94 (C=O), 212.22 (=C=). Найдено, %: С, 62.26; Н, 7.6. Вычислено $C_{11}H_{16}O_4$ (212.2423), %: С, 62.25; Н, 7.6; О, 30.15.

Метилтетрадека-2,3-диеноат (33). Прозрачное масло. Выход 0.79 г (53 %). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1955 (C=C=C), 1724 (CO). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 0.86 т (3H, C^1H_3), 1.25 – 1.34 м (14H, $C^{2-8}H_2$), 1.45 м (2H, C^9H_2), 2.12 м (2H, $C^{10}H_2$), 3.72 с (3H, CH_3), 5.56-5.62 м (2H, 2HC=). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 14.03 (CH_3), 22.62 (C^2H_2), 27.42 (C^8H_2), 28.63 (C^9H_2), 28.90 ($C^{10}H_2$), 29.18 (C^4H_2), 29.28 (C^5H_2), 29.38 (C^7H_2), 29.53 (C^6H_2), 31.84 (C^3H_2), 51.84 (OCH_3), 87.81 (=CH), 95.38 (=CH), 166.65 (C=O), 212.33 (=C=). Найдено, %: С 75.60; Н 11.00. $C_{15}H_{26}O_2$. Вычислено, %: С 75.58; Н 10.99; О 13.42. *M* 238.3657.

Метилгептадека-2,3-диеноат (34). Прозрачное масло. Выход 1.40 г (80 %). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1962 (C=C=C), 1722 (CO). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 0.86 т (3H, C^1H_3), 1.14 – 1.39 м (20H, $C^{2-8,11-13}H_2$), 1.46 м (2H, C^9H_2), 2.12 м (2H, $C^{10}H_2$), 3.94 с (3H, CH_3), 5.53-5.58 м (2H, 2HC=). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 14.06 (CH_3), 22.67 (C^2H_2), 28.67 ($C^{13}H_2$), 28.94 (C^7H_2), 29.35 (C^4H_2), 29.58 (C^5H_2), 29.63 ($C^{6,8,9}H_2$), 29.65 ($C^{10}H_2$), 29.68 ($C^{11,12}H_2$), 31.91 (C^3H_2), 51.88 (OCH_3), 87.83 (=CH), 95.10 (=CH), 166.61 (C=O), 212.36 (=C=). Найдено, %: С 77.10; Н 11.52. $C_{18}H_{32}O_2$. Вычислено, %: С 77.09; Н 11.50; О 11.41. *M* 280.4455.

Метиликоза-2,3-диеноат (35). Прозрачное масло. Выход 1.67 г (83 %). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1953 (C=C=C), 1723 (CO). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 0.85 м (3H, CH_3), 1.23 с (10H, 5 CH_2), 1.31 м (2H, $C^{13}H_2$), 1.39 м (2H, C^2H_2), 1.41– 1.44 м (14H,

8CH₂), 2.11 м (2H, C¹⁵H₂), 3.70 с (3H, CH₃), 5.55-5.59 м (2H, 2HC=). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 14.06 (CH₃), 22.67 (C²H₂), 28.67 (C¹³H₂), 28.94 (C¹⁵H₂), 29.34 (C¹⁴H₂), 29.35 (C⁴H₂), 29.58 (C⁵H₂), 29.63 (C^{6,8,9}H₂), 29.65 (C¹⁰H₂), 29.68 (C^{11,12}H₂), 31.91 (C³H₂), 51.81 (OCH₃), 87.83 (=CH), 95.37 (=CH), 166.60 (C=O), 212.35 (=C=). Найдено, %: С 78.18; Н 11.87. C₂₁H₃₈O₂. Вычислено, %: С 78.20; Н 11.88; О 9.92. *M* 322.525.

Метилтетракоза- 2,3 -диеноат (36). Белое кристаллическое вещество. Выход 2.06 г (87 %). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1962 (C=C=C), 1722 (CO). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 0.87 м (3H, CH₃), 1.25с (18H, 9C⁸⁻¹⁶H₂), 1.34 м (2H, C²H₂), 1.43-1.46 м (16H, 8CH₂), 2.12 м (2H, C²⁰H₂), 3.72 с (3H, CH₃), 5.57-5.61 м (2H, 2HC=). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 14.05 (CH₃), 22.64 (C²H₂), 27.43(C¹⁶⁻²⁰H₂), 28.65 (C¹³H₂), 28.91 (C¹⁵H₂), 29.31 (C¹⁴H₂), 29.55 (C⁴H₂), 29.59 (C⁵H₂), 29.65 (C⁶⁻¹²H₂), 31.88 (C³H₂), 51.83 (OCH₃), 87.82 (=CH), 95.38 (=CH), 166.64 (C=O), 212.33 (=C=). Найдено, %: С 79.32; Н 12.27. C₂₅H₄₆O₂. Вычислено, %: С 79.30; Н 12.25; О 8.45. *M* 378.6315.

2-[4-(2,5-Диоксо-1-фенилпирролидин-3-илиден)бут-3-ен-1-ил]-3а,4,7,7а-тетрагидро-1H-4,7-метаноизоиндол-1,3(2H)-дион (37). Выход 1.09 г (70%), желтое маслообразное вещество. ИК спектр, ν, см⁻¹: 724, 1166, 1377, 1456, 1653, 1767, 1952. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.53 д (1H^a, C⁸H₂, *J* 8.6 Гц), 1.69 д (1H^b, C⁸H₂, *J* 8.6 Гц), 2.43 с (2H, C⁸H₂), 3.26 с (2H, C^{3a,7a}H), 3.35 м (4H, C^{4,7}H и C⁹H₂), 3.54 уш.м (2H, C⁴H₂), 5.81 с (1H, =C⁷H), 6.08 м (2H, C^{5,6}H), 7.32 с (2H, C^{3',5'}H), 7.32 с (1H, C^{4''}H), 7.46 с (2H, C^{2'',6''}H). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 26.11(C⁸H₂), 32.64 (C⁴H₂), 36.61 (C⁹H₂), 44.62 (C^{4,7}H), 45.47 (C^{3a,7a}H), 51.92 (C⁸H₂), 91.31 (=C⁵), 96.06 (=C⁷H), 126.26 (C^{3',5'}H), 128.41 (C^{4''}H), 128.84 (C^{2'',6''}H), 131.77 (C^{1''}), 134.19 (C^{5,6}H), 167.96 (C¹), 172.13 (C³), 177.63 (C^{1,3}=O), 204.43 (=C=). Найдено, %: С 71.14; Н 5.17, N 7.20. Вычислено C₂₃H₂₀N₂O₄ (*M* 388.42), %: С 71.12; Н 5.19; О 16.48; N 7.21.

2-[5-(2,5-Диоксо-1-фенилпирролидин-3-илиден)пент-4-ен-1-ил]-3а,4,7,7а-тетрагидро-1H-4,7-метаноизоиндол-1,3(2H)-дион (38). Выход 1.22 г (80%), оранжевое маслообразное вещество. ИК спектр, ν, см⁻¹: 724, 1161, 1362, 1456, 1661,

1761, 1973. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.49 д (1H^a , C^8H_2 , J 8.5 Гц), 1.58 м (2H , C^9H_2), 1.65 д (1H^b , C^8H_2 , J 8.5 Гц), 2.12 м (2H , C^8H_2), 3.19 с (2H , $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 3.32–3.36 м (4H , $\text{C}^{4,7}\text{H}$ и C^{10}H_2), 3.58 уш.м (2H , C^4H_2), 5.91 с (1H , $=\text{C}^7\text{H}$), 6.03 м (2H , $\text{C}^{5,6}\text{H}$), 7.31 с (2H , $\text{C}^{3'',5''}\text{H}$), 7.26 с (1H , $\text{C}^4''\text{H}$), 7.46 с (2H , $\text{C}^{2'',6''}\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 24.91 (C^9H_2), 26.40 (C^{10}H_2), 32.99 (C^8H_2), 37.30 (C^4H), 44.88 ($\text{C}^{4,7}\text{H}$), 45.68 ($\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 52.21 (C^8H_2), 95.26 ($=\text{C}^5$), 98.78 ($=\text{C}^7\text{H}$), 126.43 ($\text{C}^{3'',5''}\text{H}$), 128.55 ($\text{C}^4''\text{H}$), 129.08 ($\text{C}^{2'',6''}\text{H}$), 132.13 ($\text{C}^{1''}$), 134.42 ($\text{C}^{5,6}\text{H}$), 168.53 ($\text{C}^{1'}$), 172.68 (C^3), 177.63 ($\text{C}^{1,3}=\text{O}$), 204.45 ($=\text{C}=\text{C}$). Найдено, %: С 71.61; Н 5.53, N 6.96. Вычислено $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ (402,44), %: С 71.63; Н 5.51; O 15.90; N 6.96.

2-[6-(2,5-Диоксо-1-фенилпирролидин-3-илиден)гекс-5-ен-1-ил]-3а,4,7,7а-тетрагидро-1H-4,7-метаноизоиндол-1,3(2H)-дион (39). Выход 1.16 г (78%). Желтое маслообразное вещество. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 730, 1192, 1377, 1436, 1695, 1768, 1948. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. 1.41 д (1H^a , C^8H_2 , J 8.6 Гц), 1.49 м (4H , $\text{C}^{9',10'}\text{H}_2$), 1.65 д (1H^b , C^8H_2 , J 8.6 Гц), 2.13 с (2H , C^8H_2), 3.18 с (2H , $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 3.31 м (4H , $\text{C}^{4,7}\text{H}$, C^{11}H_2), 3.55 уш.м (2H , C^4H_2), 5.88 м (1H , $=\text{C}^7\text{H}$), 6.05 м (2H , $\text{C}^{5,6}\text{H}$), 7.26 с (2H , $\text{C}^{3'',5''}\text{H}$), 7.33 с (1H , $\text{C}^4''\text{H}$), 7.45 с (2H , $\text{C}^{2'',6''}\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 25.68 (C^9H_2), 26.78 (C^{10}H_2), 30.91 (C^8H_2), 33.00 (C^4H_2), 37.84 (C^{11}H_2), 44.86 ($\text{C}^{4,7}\text{H}$), 45.71 ($\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 52.21 (C^8H_2), 94.34 ($=\text{C}^5$), 99.31 ($=\text{C}^7\text{H}$), 126.57 ($\text{C}^{3'',5''}\text{H}$), 128.53 ($\text{C}^4''\text{H}$), 129.06 ($\text{C}^{2'',6''}\text{H}$), 132.10 ($\text{C}^{1''}$), 134.36 ($\text{C}^{5,6}\text{H}$), 168.39 ($\text{C}^{1'}$), 172.56 (C^3), 177.71 ($\text{C}^{1,3}=\text{O}$), 204.65 ($=\text{C}=\text{C}$). Найдено, %: С 72.12; Н 5.81, N 6.71. Вычислено $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ (416.47), %: С 72.10; Н 5.81; O 15.37; N 6.73.

3.3 Экспериментальная часть к разделу 2.3

Получение diaзосоединений (общая методика). К суспензии 10 ммоль кислоты в 50 мл бензола прибавляли 40 ммоль хлористого тионила и кипятили с обратным холодильником сухого до окончания выделения газа (примерно 3ч). 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 $-5\text{ }^\circ\text{C}$ раствору диазометана, полученного из нитрозометилмочевины. Раствор перемешивали при этой температуре 0.5 ч и оставляли в холодильнике на 12 часов. Растворитель упаривали, диазокетоны выделяли колоночной хроматографией на силикагеле (элюент: петролейный эфир/этилацетат, 4/1) [235, 238].

Метил 7-диазо-6-оксогепаноат (47). Выход 1.09 г (63%). Густое бледно-желтое маслообразное вещество. ИК-спектр (в.м.) $\nu/\text{см}^{-1}$: 1630, 1715, 1742, 2108. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 1.51 (м, 4H, 2 CH_2), 2.19 (м, 4H, 2 CH_2), 3.52 (с, 3H, CH_3), 5.24 (с, 1H, CHN_2). Спектр ЯМР ^{13}C : 24.22 (CH_2), 24.35 (CH_2), 33.50 (CH_2), 40.26 (CH_2), 51.34 (OCH_3), 54.24 (CHN_2), 173.57 ($\text{C}=\text{O}$), 194.53 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: C 52.19, H 6.60, N 15.23. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 52.17, H 6.57, N 15.21, O 26.06.

Этил 7-диазо-6-оксогепаноат (49). Выход 0.82 г (41%). Густое бледно-желтое маслообразное вещество. ИК-спектр (в.м.) $\nu/\text{см}^{-1}$: 1377, 1462, 1634, 1717, 1738, 2102. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 1.27 (т, 3H, CH_3 , $J=7.1$), 1.30 (м, 4H, 2 $\times\text{CH}_2$), 1.61 (м, 4H, 2 $\times\text{CH}_2$), 4.03 (м, 2H, CH_2), 5.09 (с, 1H, CHN_2). Спектр ЯМР ^{13}C : 14.01 (CH_3), 24.04 (CH_2), 24.47 (CH_2), 33.50 (CH_2), 40.37 (CH_2), 54.38 (CHN_2), 60.29 (CH_2), 173.38 ($\text{C}=\text{O}$), 194.85 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: C 54.51, H 7.13, N 14.13. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 54.53, H 7.12, N 14.13, O 24.21.

1-(3-Диазо-2-оксопропил)-3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион (51). Выход 1.81г (52%). Желтое кристаллы. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1465, 1680, 1720, 3163. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.94 т (3H, C^{12}H_3), 1.33 (м, 14H, 7 CH_2), 2.03 м (2H, C^4H_2), 2.14 м (1H^a, C^1H_2), 2.52 м (1H^b, C^1H_2), 2.42 м (1H^b, 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^2H), 5.64 м (1H, C^3H). Спектр ЯМР ^{13}C : 14.15 (C^{12}H_3), 22.65 (C^{11}H_2), 29.11

(C¹H₂), 29.30 (C^{6,7}H₂), 29.45 (C⁹H₂), 29.54 (C⁸H₂), 31.87 (C⁵H₂), 32.50 (C⁴H₂), 33.32 (C⁴H₂), 33.98 (C¹⁰H₂), 39.87 (C⁶H₂), 39.87 (C³H), 54.00 (CHN₂), 124.23 (C²H), 135.49 (C³H), 176.89 (C²=O), 179.01 (C⁵=O), 185.77 (C⁷=O). Найдено, %: С 65.47, Н 8.69. С₁₉Н₃₀Н₃О₃ (348,46) Вычислено, %: С 65.49, Н 8.68, N 12.06, О 13.77.

1-(4-Диазо-3-оксобутил)-3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион (52)
 Выход 2.88г (80%). Желтое маслообразное вещество. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1456, 1459, 1682, 1702, 3160. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 0.88 (т, 3H, C¹²H₃), 1.31 (м, 14H, 7CH₂), 1.98 м (2H, C⁴H₂), 2.33 м (1H^a, C¹H₂), 2.51 м (1H^b, C¹H₂), 2.43 м (1H^b, C⁴H₂), 2.64 м (2H, C⁷H₂), 2.76 м (1H^b, C⁴H₂), 2.89 м (1H, C³H), 3.79 м (2H, C⁶H₂), 5.24 м (1H, C²H), 5.33 с (1H, CHN₂), 5.55 м (1H, C³H). Спектр ЯМР ¹³C: 14.12 (C¹²H₃), 22.70 (C¹¹H₂), 29.16 (C¹H₂), 29.35 (C^{6,7}H₂), 29.49 (C⁹H₂), 29.54 (C⁸H₂), 31.91 (C⁵H₂), 32.55 (C⁴H₂), 33.32 (C⁴H₂), 34.32 (C¹⁰H₂), 34.54 (C⁶H₂), 37.66 (C⁷H₂), 39.70 (C³H), 55.13 (CHN₂), 124.12 (C²H), 135.53 (C³H), 176.58 (C²=O), 179.37 (C⁵=O), 191.55 (C⁸=O). Найдено, %: С 66.47, Н 8.63. С₂₀Н₃₁Н₃О₃ (361,48) Вычислено, %: С 66.45, Н 8.64, N 11.62, О 13.28.

1-(5-Диазо-4-оксопентил)-3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион (53). Выход 3.31г (88%). Желтое маслообразное вещество. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1231, 1462, 1683, 1701, 3168. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 0.94 (т, 3H, C¹²H₃), 1.34 (м, 14H, 7CH₂), 2.02 м (2H, C⁴H₂), 2.11 м (1H^a, C¹H₂), 2.22 м (2H, C⁸H₂), 2.39 м (1H^b, C⁴H₂), 2.51 м (1H^b, C¹H₂), 2.79 м (2H, C⁷H₂), 2.83 м (1H^b, C⁴H₂), 2.95 м (1H, C³H), 3.61 м (1H, CHN₂), 4.19 м (2H, C⁶H₂), 4.71 с (1H, C²H), 5.62 м (1H, C³H). Спектр ЯМР ¹³C: 14.13 (C¹²H₃), 22.64 (C¹¹H₂), 29.10 (C¹H₂), 29.29 (C^{6,7}H₂), 29.44 (C⁹H₂), 29.53 (C⁸H₂), 31.86 (C⁵H₂), 32.51 (C⁴H₂), 33.26 (C⁴H₂), 33.84 (C¹⁰H₂), 35.94 (C⁶H₂), 37.82 (C⁷H₂), 38.14 (C⁸H₂), 39.63 (C³H), 54.79 (CHN₂), 124.04 (C²H), 135.51 (C³H), 176.99 (C²=O), 179.24 (C⁵=O), 193.90 (C⁹=O). Найдено, %: С 66.96, Н 9.12. С₂₁Н₃₄Н₃О₃ (376,51) Вычислено, %: С 66.98, Н 9.10, N 11.16, О 12.75.

1-(6-Диазо-5-оксогексил)-3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион (54). Выход 3.51г (90%). Желтое маслообразное вещество. ИК-спектр (вазелиновое

масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1231, 1465, 1682, 1708, 3163. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.93 (т, 3H, C^{12}H_3), 1.25 (м, 14H, 7CH_2), 2.04 м (2H, C^4H_2), 2.14 м (1H^a , C^1H_2), 2.27 м (2H, C^8H_2), 2.48 м (1H^b , C^4H_2), 2.60 м (1H^b , C^1H_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^2H), 5.59 м (1H, C^3H). Спектр ЯМР ^{13}C : 14.06 (C^{12}H_3), 20.92 ($\text{C}^{6,7}\text{H}_2$), 22.62 (C^{11}H_2), 27.36 (C^1H), 29.47 (C^9H_2), 29.51 (C^8H_2), 31.84 ($\text{C}^{5,10}\text{H}_2$), 32.48 (C^4H_2), 33.84 (C^4H_2), 38.01 ($\text{C}^{6,7}\text{H}_2$), 38.07 (C^8H_2), 39.58 ($\text{C}^{3,9}\text{H}$), 60.50 (CHN_2), 123.96 (C^2H), 135.52 (C^3H), 177.13 ($\text{C}^2=\text{O}$), 179.87 ($\text{C}^5=\text{O}$), 195.21 ($\text{C}^{10}=\text{O}$). Найдено, %: С 67.68, Н 9.30. $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{O}_3$ (390,54) Вычислено, %: С 67.66, Н 9.29, N 10.76, O 12.29.

1-(7-Диазо-6-оксогептил)-3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион

(55). Выход 3.82г (95%). Желтые кристаллы. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1231, 1460, 1701, 1740, 3159. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.83 (т, 3H, C^{12}H_3), 1.21 (м, 14H, 7CH_2), 1.99 м (2H, C^1H_2), 2.04 м (2H, C^4H_2), 2.33 м (2H, C^8H_2), 2.44 м (2H, C^9H_2), 2.47 м (1H^b , 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^2H), 5.52 м (1H, C^3H). Спектр ЯМР ^{13}C : 14.08 (C^{12}H_3), 20.99 ($\text{C}^{6,7}\text{H}_2$), 22.64 (C^{11}H_2), 24.52 (C^9H_2), 27.35 (C^7H_2), 27.39 (C^1H), 29.44 (C^9H_2), 29.53 (C^8H_2), 31.85 ($\text{C}^{5,10}\text{H}_2$), 32.51 (C^4H_2), 33.89 (C^4H_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^2H), 135.50 (C^3H), 176.80 ($\text{C}^2=\text{O}$), 179.62 ($\text{C}^5=\text{O}$), 194.93 ($\text{C}^{11}=\text{O}$). Найдено, %: С 68.46, Н 9.26. $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_3$ (403,56) Вычислено, %: С 68.45, Н 9.24, N 10.41, O 11.89.

Получение хлорметилкетонов (общая методика). К раствору 1 ммоль диазокетона в 10 мл хлористого метилена при перемешивании прибавляли 1 мл 40%-го 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) [235, 238].

Метил 7-хлор-6-оксогептаноат (48). Выход 0,1 г (65%). Маслообразный продукт светло-желтого цвета. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 1.54 (м, 4H, 2CH_2), 2.29 (м, 2H, CH_2), 2.66 (м, 2H, CH_2), 3.61 (с, 3H, CH_3), 4.13 (с, 2H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C : 22.82 (CH_2), 24.10 (CH_2), 33.56 (CH_2), 39.14 (CH_2), 48.14 (Cl-CH_2), 51.48 (CH_3), 173.62 (C=O), 202.15 (C=O). Найдено, %: С 49.87, Н 6.78, Cl 18.38. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClO}_3$ Вычислено, %: С 49.88, Н 6.80, Cl 18.40, О 24.92.

Этил 7-хлор-6-оксогептаноат (50). Выход 0,087 г (58%). Маслообразный продукт светло-желтого цвета. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 1.11 (т, 3H, CH_3 , $J=7.1$), 1.59 (м, 4H, 2CH_2), 2.19 (м, 2H, CH_2), 2.51 (м, 2H, CH_2), 3.99 (м, 2H, CH_2), 4.04 (с, 2H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C : 14.09 (CH_3), 22.79 (CH_2), 24.24 (CH_2), 33.78 (CH_2), 39.11 (CH_2), 48.13 (Cl-CH_2), 60.18 (O-CH_2), 173.11 (C=O), 202.06 (C=O). Найдено, %: С 52.29, Н 7.35, Cl 17.18. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ClO}_3$ Вычислено, %: С 52.30, Н 7.32, Cl 17.15, О 23.22.

1-(3-Хлоро-2-оксопропил)-3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]-2,5-дион (56) Выход 0,21 г (55%). Маслообразный продукт светло-желтого цвета. ИК-спектр (в.м.) ν/cm^{-1} : 1379, 1460, 1636, 1717, 1738. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.91 (т, 3H, C^{12}H_3), 1.28 (м, 14H, 7CH_2), 2.11 (м, 2H, C^4H_2), 2.35 м (1H^a , C^1H_2), 2.60 м (1H^b , C^1H_2), 2.83 (1H^a , C^4H_2), 2.86 (1H^b , C^4H_2), 4.05 (т, 2H, C^6H_2 , J 7.1 Гц), 4.58 (т, 2H, C^1H_2), 5.35 (м, 1H, C^3H), 5.58 (м, 1H, C^2H). Спектр ЯМР ^{13}C : 14.10 (C^{12}H_3), 22.62 (C^{11}H_2), 29.08 (C^1H_2), 29.26 ($\text{C}^{6,7}\text{H}_2$), 29.47 (C^9H_2), 29.51 (C^8H_2), 31.83 (C^5H_2), 32.46 (C^4H_2), 33.25 (C^4H_2), 33.85 (C^{10}H_2), 39.82 (C^3H_2), 44.89 (C^6H_2), 46.40 ($\text{C}^1\text{H}_2 - \text{Cl}$), 123.40 (C^3H), 135.46 (C^2H), 176.62 ($\text{C}^2=\text{O}$), 178.79 ($\text{C}^5=\text{O}$), 193.82 ($\text{C}^7=\text{O}$). Найдено, %: С 64.10, Н 8.55, Cl 9.96, N 3.96, О 31.50. $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{ClNO}_3$ (369,925) Вычислено, %: С 64.12, Н 8.50, Cl 9.96, N 3.94, О 13.49.

1-(4-Хлоро-3-оксобутил)-3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион (57). Выход 0,23г (60%). Маслообразный продукт светло-желтого цвета. . ИК-спектр (в.м.) ν/cm^{-1} : 1381, 1464, 1634, 1728, 1740, 2105. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.95 (т, 3H, C^{12}H_3), 1.35 (м, 14H, 7CH_2), 2.06 (м, 2H, C^4H_2), 2.18 м (1H^a , C^1H_2), 2.33 м (1H^b ,

C^1H_2), 2.75 ($1H^a$, C^4H_2), 2.81 ($1H^b$, C^4H_2), 2.94 (т, 2H, C^7H_2 , J 7.1 Гц), 3.78 (т, 2H, C^6H_2 , J 7.1 Гц), 4.77 (с, 2H, C^1H_2), 5.35 (м, 1H, C^3H), 5.54 (м, 1H, C^2H). Спектр ЯМР ^{13}C : 14.11 ($C^{12}H_3$), 22.68 ($C^{11}H_2$), 29.14 (C^1H_2), 29.32 ($C^{6,7}H_2$), 29.47 (C^9H_2), 29.56 (C^8H_2), 31.89 (C^5H_2), 32.53 (C^4H_2), 33.25 (C^4H_2), 33.62 ($C^{10}H_2$), 33.85 (C^6H_2), 37.07 (C^7H_2), 39.66 (C^3H_2), 47.75 ($C^1H_2 - Cl$), 123.86 (C^2H), 135.71 (C^3H), 176.51 ($C^2=O$), 179.34 ($C^5=O$), 200.45 ($C^8=O$). Найдено, %: С 64.93, Н 8.70, Cl 9.57. $C_{20}H_{32}ClNO_3$ (383,925)
Вычислено, %: С 64.94, Н 8.72, Cl 9.58, N 3.79, O 12.98.

1-(4-Хлоро-3-оксопентил)-3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион

(58) Выход 0,15 г (40%). Маслообразный продукт желтого цвета. ИК-спектр (в.м.) ν/cm^{-1} : 1375, 1462, 1634, 1710, 1728, 2111. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): 0.85 (т, 3H, $C^{12}H_3$), 1.23 (м, 14H, 7CH₂), 1.94 (м, 2H, C^4H_2), 2.26 м ($1H^a$, C^1H_2), 2.43 м ($1H^b$, C^1H_2), 2.73 ($1H^a$, C^4H_2), 2.85 м ($1H^b$, C^4H_2), 2.88 (м, 2H, C^7H_2), 3.52 (т, 2H, C^6H_2), 4.07 (с, 2H, C^1H_2), 5.26 (м, 1H, C^3H), 5.55 (м, 1H, C^2H). Спектр ЯМР ^{13}C : 14.04 ($C^{12}H_3$), 22.61 ($C^{11}H_2$), 29.07 (C^1H_2), 29.27 ($C^{6,7}H_2$), 29.41 (C^9H_2), 29.50 (C^8H_2), 31.83 (C^5H_2), 32.48 (C^4H_2), 33.24 (C^4H_2), 33.41 ($C^{10}H_2$), 33.78 (C^6H_2), 36.77 (C^8H_2), 37.80 (C^7H_2), 39.62 (C^3H_2), 48.09 ($C^1H_2 - Cl$), 123.98 (C^2H), 135.51 (C^3H), 176.89 ($C^2=O$), 179.74 ($C^5=O$), 201.62 ($C^9=O$). Найдено, %: С 65.70, Н 8.95, Cl 9.25. $C_{21}H_{34}ClNO_3$ (383,95)
Вычислено, %: С 65.69, Н 8.93, Cl 9.23, N 3.65, O 12.50.

1-(4-Хлоро-3-оксогексил)-3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион

(59). Выход 0,25 г (65%). Маслообразный продукт светло-желтого цвета. ИК-спектр (в.м.) ν/cm^{-1} : 1379, 1466, 1645, 1721, 1740, 2105. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): 0.98 (т, 3H, $C^{12}H_3$), 1.35 (м, 14H, 7CH₂), 1.68 (т, 2H, C^8H_2), 2.05 (м, 2H, C^4H_2), 2.08 м ($1H^a$, C^1H_2), 2.37 м ($1H^b$, C^1H_2), 2.57 (м, 2H, C^9H_2), 2.74 ($1H^a$, C^4H_2), 2.84 м ($1H^b$, C^4H_2), 2.98 (м, 2H, C^7H_2), 3.63 (т, 2H, C^6H_2), 4.83 (с, 2H, C^1H_2), 5.34 (м, 1H, C^3H), 5.65 (м, 1H, C^2H). Спектр ЯМР ^{13}C : 14.12 ($C^{12}H_3$), 20.34 (C^8H_2), 22.68 ($C^{11}H_2$), 29.14 (C^1H_2), 29.33 ($C^{6,7}H_2$), 29.48 (C^9H_2), 29.57 (C^8H_2), 31.90 (C^5H_2), 32.54 (C^4H_2), 33.25 (C^4H_2), 33.43 ($C^{10}H_2$), 33.94 (C^6H_2), 37.99 (C^7H_2), 38.71 (C^9H_2), 39.63 (C^3H_2), 48.13 ($C^1H_2 - Cl$), 123.98 (C^2H), 135.63 (C^3H), 176.72 ($C^2=O$), 179.58 ($C^5=O$), 202.09

(C¹⁰=O). Найдено, %: С 66.40, Н 9.14, Cl 8.93. C₂₂H₃₆ClNO₃ (397,98) Вычислено, %: С 66.39, Н 9.12, Cl 8.91, N 3.52, O 12.06.

1-(4-Хлоро-3-оксогептил)-3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион (60). Выход 0,33 г (81%). Маслообразный продукт светло-желтого цвета. ИК-спектр (в.м.) $\nu/\text{см}^{-1}$: 1370, 1468, 1634, 1718, 1742, 2103. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 0.85 (т, 3H, C¹²H₃), 1.23 (м, 14H, 7CH₂), 1.56 (т, 2H, C⁸H₂), 1.95 (м, 2H, C⁴H₂), 2.31 м (1H^a, C¹H₂), 2.41 м (1H^b, C¹H₂), 2.41 м (2H, C¹⁰H₂) 2.56 (м, 2H, C⁹H₂), 2.72 (м, 1H^a, C⁴H₂), 2.83 м (1H^b, C⁴H₂), 2.86 (м, 2H, C⁷H₂), 3.45 (м, 2H, C⁶H₂), 4.04 (с, 2H, C¹¹H₂), 5.23 (м, 1H, C³H), 5.53 (м, 1H, C²H). Спектр ЯМР ¹³C: 14.11 (C¹²H₃), 22.67 (C⁸H₂), 22.93 (C¹¹H₂), 26.15 (C¹⁰H₂), 27.40 (C⁷H₂), 29.12 (C¹H₂), 29.31 (C^{6,7}H₂), 29.47 (C⁹H₂), 29.55 (C⁸H₂), 31.89 (C⁵H₂), 32.54 (C⁴H₂), 33.25 (C⁴H₂), 33.43 (C¹⁰H₂), 38.37 (C⁹H₂), 39.33 (C⁶H₂), 39.62 (C³H₂), 48.11 (C¹H₂ – Cl), 124.01 (C²H), 135.55 (C³H), 176.72 (C²=O), 179.57 (C⁵=O), 202.39 (C¹¹=O). Найдено, %: С 67.07, Н 9.28, Cl 8.62. C₂₃H₃₈ClNO₃ (412,01) Вычислено, %: С 67.05, Н 9.30, Cl 8.60, N 3.40, O 11.65.

Получение бромметилкетонов (общая методика). К раствору 0.5 г (2,5 ммоль) диазокетона в 10 мл хлористого метилена при перемешивании прибавляли 1 мл 48%-го водного раствора HBr. После окончания выделения газа раствор перемешивали 1 ч, затем органический слой отделяли и сушили над MgSO₄. После отгонки растворителя остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент: петролейный эфир/этилацетат, 4/1) [235, 238].

Метил 7-бром-6-оксогептаноат (61). Выход 0.53 г (78%). Маслообразный продукт светло-желтого цвета. ИК-спектр (в.м.) $\nu/\text{см}^{-1}$: 1660, 1710, 1725, 2125. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 1.51 (м, 4H, 2CH₂), 2.28 (м, 2H, CH₂), 2.64 (м, 2H, CH₂), 3.61 (с, 3H, CH₃), 3.86 (с, 2H, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C: 23.09 (CH₂), 24.08 (CH₂), 33.57 (CH₂), 34.23 (Br-CH₂), 39.25 (CH₂), 51.49 (CH₃), 173.61 (C=O), 201.58 (C=O). Найдено, %: С 40.50, Н 5.53, Br 33.58. C₈H₁₃BrO₃ Вычислено, %: С 40.53, Н 5.53, Br 33.60, O 20.24.

Этил 7- бром -6-оксогептаноат (62). Выход 0.34 г (54%). Маслообразный продукт светло-желтого цвета. ИК-спектр (в.м.) $\nu/\text{см}^{-1}$: 1180, 1712, 1727, 2940. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 1.22 (т, 3H, CH_3 , $J=7.1$), 2.33 (м, 4H, 2CH_2), 2.67 (м, 2H, CH_2), 2.50 (м, 2H, CH_2), 3.87 (с, 2H, CH_2), 4.21 (м, 2H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C : 14.07 (CH_3), 22.74 (CH_2), 24.15 (CH_2), 33.89 (CH_2), 34.13 (Br-CH_2), 39.31 (CH_2), 60.31 (O-CH_2), 173.25 (C=O), 201.69 (C=O). Найдено, %: С 43.12, Н 6.03, Br 31.85, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{BrO}_3$ Вычислено, %: С, 43.05; Н, 6.02; Br, 31.82; O, 19.11

1-(3-Бromo-2-оксопропил)-3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион (63). Выход 0.87 г (87%). Прозрачный маслообразный продукт. ИК-спектр (в.м.) $\nu/\text{см}^{-1}$: 1666, 1712, 1724, 2128. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.91 (т, 3H, C^{12}H_3), 1.28 (м, 14H, 7CH_2), 2.11 (м, 2H, C^4H_2), 2.35 м (1H^a , C^1H_2), 2.60 м (1H^b , C^1H_2), 2.84 (1H^a , C^4H_2), 2.86 (1H^b , C^4H_2), 4.05 (т, 2H, C^6H_2 , J 7.1 Гц), 4.58 (т, 2H, C^{11}H_2), 5.35 (м, 1H, C^3H), 5.58 (м, 1H, C^2H). Спектр ЯМР ^{13}C : 14.10 (C^{12}H_3), 22.62 (C^{11}H_2), 29.08 (C^1H_2), 29.26 ($\text{C}^{6,7}\text{H}_2$), 29.47 (C^9H_2), 29.51 (C^8H_2), 31.83 (C^5H_2), 32.46 (C^4H_2), 33.25 (C^4H_2), 33.76 ($\text{C}^{11}\text{H}_2 - \text{Br}$), 33.85 (C^{10}H_2), 39.82 (C^3H_2), 44.89 (C^6H_2), 123.40 (C^3H), 135.46 (C^2H), 176.62 ($\text{C}^2=\text{O}$), 178.79 ($\text{C}^5=\text{O}$), 193.82 ($\text{C}^7=\text{O}$). Найдено, %: С 57.02, Н 7.57, Br 19.98. $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{BrNO}_3$ (400,351) Вычислено, %: С 57.00, Н 7.55, Br 19.96, N 3.50, O 11.99.

1-(3-Бromo-2-оксопропил)-3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион (64). Выход 0.36 г (35%). Маслообразный продукт светло-желтого цвета. ИК-спектр (в.м.) $\nu/\text{см}^{-1}$: 1660, 1708, 1725, 2127. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 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^1H_2), 2.43 м (1H^b , C^1H_2), 2.73 (1H^a , C^4H_2), 2.84 (1H^b , C^4H_2), 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^{11}H_2), 5.24 (м, 1H, C^3H), 5.54 (м, 1H, C^2H). Спектр ЯМР ^{13}C : 14.09 (C^{12}H_3), 22.66 (C^{11}H_2), 29.12 (C^1H_2), 29.31 ($\text{C}^{6,7}\text{H}_2$), 29.45 (C^9H_2), 29.55 (C^8H_2), 31.87 (C^5H_2), 32.52 (C^4H_2), 33.25 (C^4H_2), 33.66 ($\text{C}^{11}\text{H}_2 - \text{Br}$), 33.83 (C^{10}H_2), 33.84 (C^6H_2), 37.09 (C^7H_2), 39.65 (C^3H_2), 123.91 (C^3H), 135.64 (C^2H), 176.44 ($\text{C}^2=\text{O}$), 179.29 ($\text{C}^5=\text{O}$),

199.51 ($C^8=O$). Найдено, %: С 57.99, Н 7.75, Br 19.28. $C_{20}H_{32}BrNO_3$ (414,377)
Вычислено, %: С 57.97, Н 7.78, Br 19.28, N 3.38, O 11.58.

1-(4-Бromo-3-оксопентил)-3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион (65). Выход 0,96 г (90%). Маслообразный продукт светло-желтого цвета. ИК-спектр (в.м.) ν/cm^{-1} : 1662, 1712, 1728, 2128. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 0.85 (т, 3H, $C^{12}H_3$), 1.23 (м, 14H, 7CH₂), 1.84 (т, 2H, C^8H_2), 2.05 (м, 2H, C^4H_2), 2.07 м (1H^a, C^1H_2), 2.39 м (1H^b, C^1H_2), 2.63 (м, 2H, C^9H_2), 2.71(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, $C^{10}H_2$), 5.24 (м, 1H, C^3H), 5.54 (м, 1H, C^2H). Спектр ЯМР ^{13}C : 14.03 ($C^{12}H_3$), 22.60 ($C^{11}H_2$), 29.06 (C^1H_2), 29.25 ($C^{6,7}H_2$), 29.40 (C^9H_2), 29.49 (C^8H_2), 31.81 (C^5H_2), 32.48 (C^4H_2), 33.22 (C^4H_2), 33.39 ($C^{10}H_2$), 33.77 ($C^{10}H_2 - Br$), 34.22 (C^6H_2), 36.89 (C^8H_2), 37.81 (C^7H_2), 39.60 (C^3H_2), 123.98 (C^2H), 135.50 (C^3H), 176.97 ($C^2=O$), 179.77 ($C^5=O$), 201.00 ($C^9=O$). Найдено, %: С 58.90, Н 8.02, Br 18.66. $C_{21}H_{34}BrNO_3$ (428,40) Вычислено, %: С 58.88, Н 8.00, Br 18.65, N 3.27, O 11.20.

1-(4-Бromo-3-оксогексил)-3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион (66). Выход 0,86 г (78%). Маслообразный продукт светло-желтого цвета. ИК-спектр (в.м.) ν/cm^{-1} : 1660, 1714, 1729, 2130. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 0.85 (т, 3H, $C^{12}H_3$), 1.23 (м, 14H, 7CH₂), 1.56 (т, 2H, C^8H_2), 1.95 (м, 2H, C^4H_2), 2.34 м (1H^a, C^1H_2), 2.43 м (1H^b, C^1H_2), 2.67 (м, 2H, C^9H_2), 2.71 (1H^a, C^4H_2), 2.83 м (1H^b, C^4H_2), 2.86 (м, 2H, C^7H_2), 3.46 (м, 2H, C^6H_2), 3.84 (с, 2H, $C^{10}H_2$), 5.23 (м, 1H, C^3H), 5.52 (м, 1H, C^2H). Спектр ЯМР ^{13}C : 14.05 ($C^{12}H_3$), 20.65 (C^8H_2), 22.61 ($C^{11}H_2$), 29.06 (C^1H_2), 29.40 ($C^{6,7}H_2$), 29.45 (C^9H_2), 29.49 (C^8H_2), 31.82 (C^5H_2), 32.46 (C^4H_2), 33.18 (C^4H_2), 33.36 ($C^{10}H_2$), 33.86 ($C^{10}H_2 - Br$), 34.07 (C^6H_2), 37.99 (C^7H_2), 38.76 (C^9H_2), 39.56 (C^3H_2), 123.94 (C^2H), 135.51 (C^3H), 176.61 ($C^2=O$), 179.47 ($C^5=O$), 201.35 ($C^{10}=O$). Найдено, %: С 59.72, Н 8.22, Br 18.08. $C_{22}H_{36}BrNO_3$ (442,43) Вычислено, %: С 59.72, Н 8.20, Br 18.06, N 3.17, O 10.85.

1-(4-Бromo-3-оксогептил)-3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]пирролидин-2,5-дион (67). Выход 0,91 г (80%). Маслообразный продукт желтого цвета. Спектр ЯМР 1H

(CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 0.85 (т, 3H, C¹²H₃), 1.23 (м, 14H, 7CH₂), 1.56 (т, 2H, C⁸H₂), 1.95 (м, 2H, C⁴H₂), 2.31 м (1H^a, C¹H₂), 2.41 м (1H^b, C¹H₂), 2.41 м (2H, C¹⁰H₂) 2.56 (м, 2H, C⁹H₂), 2.72 (м, 1H^a, C⁴H₂), 2.83 м (1H^b, C⁴H₂), 2.86 (м, 2H, C⁷H₂), 3.45 (м, 2H, C⁶H₂), 4.04 (с, 2H, C¹H₂), 5.23 (м, 1H, C³H), 5.53 (м, 1H, C²H). Спектр ЯМР ¹³C: 14.11 (C¹²H₃), 22.67 (C⁸H₂), 22.93 (C¹¹H₂), 26.15 (C¹⁰H₂), 27.40 (C⁷H₂), 29.13 (C¹H₂), 29.32 (C^{6,7}H₂), 29.47 (C⁹H₂), 29.56 (C⁸H₂), 31.89 (C⁵H₂), 32.54 (C⁴H₂), 33.25 (C⁴H₂), 33.43 (C¹⁰H₂), 33.93 (C¹H₂ – Br), 38.37 (C⁹H₂), 39.34 (C⁶H₂), 39.61 (C³H₂), 124.01 (C²H), 135.55 (C³H), 176.72 (C²=O), 179.56 (C⁵=O), 202.37 (C¹¹=O). Найдено, %: С 60.54, Н 8.40, Br 17.52. C₂₃H₃₈BrNO₃ (456,46) Вычислено, %: С 60.52, Н 8.39, Br 17.51, N 3.07, O 10.52.

3.4 Экспериментальная часть к разделу 2.4

Методика получения циклопентенофуллеренов C₆₀

Фуллерен C₆₀ 0.14 ммоль (100 мг) предварительно (за 12 часов) растворяли в 35 мл толуола. Алленоаты 0.14 ммоль, растворенные при rt в 5 мл толуола, добавляли к фуллерену C₆₀. Затем вводили эквимольное количество PPh₃ и кипятили с обратным холодильником на магнитной мешалке (300 об/мин) в течение 12 часов. Соединения **8**, **9** выделяли в индивидуальном виде с помощью флэш хроматографии (элюент: толуол, петролейный эфир/этилацетат 4/1) [233-235, 238-239]

1-Метоксикарбонил-3-(4-метокси-4-оксобутил)-1-циклопентен[4,5:1,2]фуллерен C₆₀ (68). Выход 65 мг (56%), Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 2.11 (м, 2H, CH₂), 2.28(м, 2H, CH₂), 2.51(м, 2H, CH₂), 3.69 (с, 3H, CH₃), 3.92 (с, 3H, CH₃), 4.74 (м, 1H, CH), 7.89 (м, H, =CH). Спектр ЯМР ¹³C: 23.79(CH₂), 34.03(CH₂), 35.01(CH₂), 51.81(CH₃), 52.23(CH₃), 57.61(CH), 74.24, 77.18, 134.06, 135.69, 135.79, 136.11, 139.25, 139.38, 139.73, 140.23, 141.58, 141.65, 141.88, 141.63, 142.12, 142.20, 142.24, 142.43(=CH), 142.63, 142.68, 142.73, 143.09, 143.13, 144.39,

144.47, 144.53, 144.76, 145.03, 145.12, 145.23, 145.35, 145.38, 145.48, 145.59, 145.91, 145.99, 146.12, 146.23, 146.28, 146.35, 146.39, 147.26, 147.37, 147.50, 148.11, 149.23, 150.66, 150.95, 152.64, 156.92, 164.11(C=O), 173.53 (C=O). Найдено, %: С, 91.52; Н, 1.56. Вычислено $C_{70}H_{14}O_4$ (918.8577), %: С, 91.50; Н, 1.54; О, 6.96.

1-Метоксикарбонил-3-(4-этокси-4-оксобутил)-1-циклопентен[4,5:1,2]фуллерен C_{60} (69). Выход 61 мг (52%). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 1.26 (т, 3H, CH_3 , J=7.2), 2.13 (м, 2H, CH_2), 2.31(м, 2H, CH_2), 2.54(м, 2H, CH_2), 3.93 (с, 3H, CH_3), 4.18 (дд, 2H, CH_2 , J=7.2), 4.75 (м, 1H, CH), 7.82 (м, H, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C : 14.28(CH_3), 23.78(CH_2), 34.25(CH_2), 35.00(CH_2), 52.22(CH_3), 57.57(CH), 60.60(CH_2), 74.16, 77.18, 134.12, 135.70, 135.82, 136.11, 139.265, 139.38, 139.72, 140.24, 141.58, 141.65, 141.88, 141.64, 142.13, 142.21, 142.24, 142.41(=CH), 142.62, 142.69, 142.73, 143.09, 143.12, 144.38, 144.46, 144.52, 144.76, 145.02, 145.10, 145.24, 145.36, 145.38, 145.48, 145.59, 145.91, 146.00, 146.12, 146.23, 146.28, 146.35, 146.39, 147.26, 147.37, 147.50, 148.10, 149.22, 150.66, 150.96, 152.65, 156.92, 164.10(C=O), 173.54 (C=O). Найдено, %: С, 91.39; Н, 1.75. Вычислено $C_{71}H_{16}O_4$ (932.8843), %: С, 91.41; Н, 1.73; О, 6.86

1'-Метилкарбонил-3'-метилтетрадека-1-циклопентено [4',5':1,2][60] фуллерен (70). Выход 40 мг (30%). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 0.86 т (3H, C^1H_3), 1.14 – 1.39 м (14H, $C^{2-8}H_2$), 1.46 м (2H, C^9H_2), 2.12 м (2H, $C^{10}H_2$), 3.94 с (3H, CH_3), 4.71 м (1H, CH), 7.87 м (1H, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ м. д.: 14.16(CH_3), 22.71(C^2H_2), 28.57(C^9H_2), 29.37(C^8H_2), 29.58(C^5H_2), 29.64(C^7H_2), 29.70(C^6H_2), 29.88(C^4H_2), 31.92(C^3H_2), 35.74($C^{11}H_2$), 52.16(OCH_3), 57.87(CH), 74.44, 77.28, 132.96, 133.65, 133.98, 135.34, 135.70, 135.97, 140.21, 141.57, 141.93, 142.19, 142.41(=CH), 142.60, 142.72, 143.11, 144.46, 144.87, 144.98, 145.17, 145.96, 146.19, 146.27, 147.25, 147.34, 148.15, 148.31, 157.19, 164.26 (C=O). Найдено, %: С, 93.90; Н, 3.32. Вычислено $C_{75}H_{26}O_2$ (959.0077), %: С, 93.93; Н, 2.73; О, 3.34.

1'-Метилкарбонил-3'- метилгептадека -1-циклопентено [4',5':1,2][60] фуллерен (71). Выход 57 мг (41%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.86 т (3H, C^1H_3), 1.14 – 1.39 м (14H, C^{2-8}H_2), 1.46 м (2H, C^9H_2), 2.12 м (2H, C^{10}H_2), 3.94 с (3H, CH_3), 4.71 м (1H, CH), 7.87 м (1H, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ м. д.: 14.17 (CH_3), 22.72 (C^2H_2), 28.63 (C^{13}H_2), 28.94 (C^{15}H_2), 29.34 (C^{14}H_2), 29.41 (C^4H_2), 29.58 (C^5H_2), 29.71($\text{C}^{6,8,9}\text{H}_2$), 29.77 (C^{10}H_2), 29.95 ($\text{C}^{11,12}\text{H}_2$), 31.96 (C^3H_2), 52.20 (CH), 57.88(OCH_3), 74.42, 128.59, 129.65, 131.77,131.93, 132.00, 132.01, 132.06, 132.14, 132.76, 134.00, 135.27, 135.74, 135.97, 139.19, 139.33, 139.69, 140.22, 141.54, 141.62, 141.87, 141.93, 142.14, 142.19, 142.40(=CH), 142.71, 143.08, 144.39, 144.47, 144.86, 144.97, 145.10, 145.18, 145.30,145.34, 145.42,145.35, 145.96, 146.07, 146.15, 146.26, 146.38, 148.18, 148.35, 157.37, 166.21 (C=O). Найдено, %: C, 93.56; H, 3.23. Вычислено $\text{C}_{78}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (1001.0875), %: C, 93.58; H, 3.22; O, 3.20.

1'-Метилкарбонил-3'- метиликоза -1-циклопентено [4',5':1,2][60] фуллерен (72). Выход 75 мг (52%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.87 т (3H, C^1H_3), 1.25 с (8H, 4 CH_2), 1.39 м (2H, C^2H_2), 1.41 м (2H, C^{13}H_2), 1.42- 1.44 м (14H, 8 CH_2), 1.92 м (2H, C^{15}H_2), 3.93 с (3H, CH_3), 4.71 м (1H, CH), 7.86 м (1H, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ м. д.: 14.20 (CH_3), 22.74 (C^2H_2), 28.63 (C^{13}H_2), 28.94 (C^{15}H_2), 29.34 (C^{14}H_2), 29.41 (C^4H_2), 29.58 (C^5H_2), 29.71($\text{C}^{6,8,9}\text{H}_2$), 29.77 (C^{10}H_2), 29.95 ($\text{C}^{11,12}\text{H}_2$), 31.96 (C^3H_2), 52.20 (CH), 57.88(OCH_3), 74.42, 128.59, 129.65, 131.77,131.93, 132.00, 132.01, 132.06, 132.14, 132.76, 134.00, 135.27, 135.74, 135.97, 139.19, 139.33, 139.69,140.21, 141.55, 141.61, 141.89, 141.92, 141.98,142.14, 142.18, 142.23, 142.40 (=CH), 142.63,142.69, 143.05, 143.10, 144.40, 144.44, 144.88, 144.97, 145.07, 145.16, 145.29,145.33, 145.44,145.56, 145.94, 146.07, 146.17, 146.25,146.35, 147.22, 147.32, 148.15, 148.28, 148.36, 157.17, 164.21 (C=O). Найдено, %: C, 93.28; H, 3.65. Вычислено $\text{C}_{81}\text{H}_{38}\text{O}_2$ (1043.1672), %: C, 93.26; H, 3.67; O, 3.07.

1'-Метилкарбонил-3'- метилтетракоза -1-циклопентено [4',5':1,2][60] фуллерен (73). Выход 55 мг (36%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.91 т (3H,

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

1'-Метилкарбонил-3'-((1,3-диоксо-3а,4,7,7а-тетрагидро-1Н-4,7-метаноизоиндол-2(3Н)-ил) метил) -1'-циклопентено [4',5':1,2][60] фуллерен (74).
 Выход 0.071 г (55%), Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 1.71 д ($1H^a$, C^8H_2 , J 8.5 Гц), 1.91 д ($1H^b$, C^8H_2 , J 9.0 Гц), 3.49 с (2H, $2C^{4,7}H$), 3.58 с (2H, $2C^{3a,7a}H$), 3.78 с (3H, CH_3), 4.39 д ($1H^b$, $C^{1''}H_2$, J 5.0 Гц), 4.41 д ($1H^a$, $C^{1''}H_2$, J 5.0 Гц), 5.03 м (1H, C^1H), 6.38 с (2H, $2C^{5,6}H$), 7.56 м (1H, C^2H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 42.26 ($C^{1''}H_2$), 45.26 ($C^{4,7}H$), 46.04 ($C^{3a,7a}H$), 52.42(OCH_3), 52.68(C^8H_2), 55.23(C^1H_3), 72.22 (C^4), 72.27 (C^5), 128.57, 128.68, 131.80, 131.88, 134.29, 134.46, 134.71, 135.05 ($C^{5,6}H$), 135.58, 135.69, 136.55, 136.67, 139.35, 139.41, 139.81, 140.44, 141.61, 141.72, 141.83, 141.89, 141.94, 142.25, 142.46, 142.67, 142.72, 142.73, 142.79, 143.11, 143.13, 144.33, 144.46, 144.50, 144.57, 145.20, 145.29(C^2H), 145.35, 145.44, 145.53, 145.63, 145.89, 145.90, 146.06, 146.16, 146.26, 146.29, 146.32, 146.39, 147.29, 147.41, 148.08 (C^3), 150.46, 150.52, 150.77, 156.14, 163.90 ($C^1=O$), 177.53 ($C^{1,3}=O$). Найдено, %: С, 90.58; Н 1.72, N 1.41. Вычислено $C_{75}H_{15}NO_4$ (1007.95), %: С, 90.56; Н, 1.70; О, 6.35; N 1.39.

1'-Метилкарбонил-3'-(2'-(1,3-диоксо-3а,4,7,7а-тетрагидро-1Н-4,7-метаноизоиндол-2(3Н)-ил) этил) -1-циклопентено[4,5:1f,2f][60]фуллерен (75)
 Выход 0.056 г (40%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 1.74 д (1H^a , C^8H_2 , J 8.5 Гц), 1.91 д (1H^b , C^8H_2 , J 9.0 Гц), 2.33 м (1H , $\text{C}^{2''}\text{H}^a$), 2.68 м (1H , $\text{C}^{2''}\text{H}^b$), 3.21с (2H , $2\text{C}^{4,7}\text{H}$), 3.33 м (2H , $\text{C}^{1''}\text{H}_2$), 3.52 с (2H , $2\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 3.55 м (1H , $\text{C}^{3''}\text{H}$), 3.72 с (3H , CH_3), 6.09 с (2H , $2\text{C}^{5,6}\text{H}$), 7.26 м (1H , C^4H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 25.78 ($\text{C}^{2''}\text{H}_2$), 36.96 ($\text{C}^{1''}\text{H}_2$), 45.03 ($\text{C}^{4,7}\text{H}$), 45.93 ($\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 52.16(OCH_3), 52.52 (C^8H_2), 54.69($\text{C}^{3''}\text{H}_3$), 76.22(C^4), 77.24(C^5), 128.46, 128.56, 131.20, 132.07, 132.15, 133.93, 134.41, 134.53, 134.62, 134.79, 134.95, 135.95 ($\text{C}^{5,6}\text{H}$), 135.56, 135.95, 136.14, 139.28, 139.40, 139.83, 140.15, 141.57, 141.65, 141.91, 142.02, 142.16, 142.24, 142.43, 142.63, 142.68, 142.73, 143.07, 143.10, 144.41, 144.47, 144.51, 145.14, 145.27, 145.47, 145.59, 145.92, 145.99, 146.12, 146.21, 146.29, 146.32, 146.39, 146.71 (C^4H), 147.25, 147.38, 148.22 (C^3), 150.54, 150.82, 152.03, 156.49, 164.08 ($\text{C}^1=\text{O}$), 177.68 ($\text{C}^{1,3}=\text{O}$). Найдено, %: С, 90.54; Н, 1.72. N 1.37. Вычислено $\text{C}_{76}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (1007,95), %: С, 90.56; Н, 1.70; О, 6.35; N 1.39.

1'-Метилкарбонил-3'-(3'-(1,3-диоксо-3а,4,7,7а-тетрагидро-1Н-4,7-метаноизоиндол-2(3Н)-ил) н-пропил) -1'-циклопентено[4',5':1f,2f][60]фуллерен (76). Выход 0.1 г (70%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 1.51 м (2H , $\text{C}^{2''}\text{H}_2$), 1.57 д (1H^a , C^8H_2 , J 7.4 Гц), 1.72 д (1H^b , C^8H_2 , J 9.0 Гц), 2.02 м (1H , $\text{C}^{3''}\text{H}^a$), 2.48 м (1H , $\text{C}^{3''}\text{H}^b$), 3.36 с (2H , $2\text{C}^{4,7}\text{H}$), 3.37 м (2H , $\text{C}^{1''}\text{H}_2$), 3.54 с (2H , $2\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 3.71 с (3H , CH_3), 4.62 м (1H , C^1H), 6.07 с (2H , $2\text{C}^{5,6}\text{H}$), 7.65 м (1H , C^2H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 24.89, 26.81, 32.63, 45.64 ($\text{C}^{4,7}\text{H}$), 45.77 ($\text{C}^{3a,7a}\text{H}$), 52.27(OCH_3), 52.68(C^8H_2), 57.06, 76.22(C^4), 77.24(C^5), 128.46, 128.56, 131.20, 132.07, 132.15, 133.93, 134.41, 134.53, 134.62, 134.79, 134.95, 135.95 ($\text{C}^{5,6}\text{H}$), 135.56, 135.95, 136.14, 139.28, 139.40, 139.83, 140.15, 141.57, 141.65, 141.91, 142.02, 142.16, 142.24, 142.43, 142.63, 142.68, 142.73, 143.07, 143.10, 144.37, 145.25(C^3H), 145.88, 146.07, 147.22, 147.29, 147.99, 148.11 (C^2), 150.49, 150.86, 156.72, 163.98 ($\text{C}^1=\text{O}$), 177.57

(C^{1,3}=O). Найдено, %: С, 90.51; Н, 1.88, N 1.39 Вычислено C₇₇H₁₉NO₄ (1021,98), %: С,90.49; Н, 1.87; О, 6.26; N 1.37.

1'-Метилкарбонил-3'-(4'-(1,3-диоксо-3а,4,7,7а-тетрагидро-1Н-4,7-метаноизоиндол-2(3Н)-ил) н-бутил) -1'-циклопентено[4',5':1f,2f][60]фуллерен (77). Выход 0.136г (80%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 1.22 с (2Н, C¹H₂), 1.50 м (2Н, C³H₂), 1.66 д (1Н^а, C⁸H₂, J 7.4 Гц), 1.71 д (1Н^б, C⁸H₂, J 9.0 Гц), 2.12 м (1Н, C²H^а), 2.58 м (1Н, C²H^б), 3.27 с (2Н, 2C^{4,7}H), 3.39 м (2Н, C⁴H₂), 3.56 с (2Н, 2C^{3а,7а}H), 3.70 с (3Н, CH₃), 5.24 м (1Н, C¹H), 6.02 с (2Н, 2C^{5,6}H), 7.62 м (1Н, C²H). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 19.87 (C¹H₂), 20.02 (C²H₂), 29.26 (C³H₂), 32.47 (C⁴H₂), 44.88 (C^{4,7}H), 45.70 (C^{3а,7а}H), 52.27 (OCH₃), 53.50 (C⁸H₂), 69.47 (C¹H₃), 76.22(C⁴), 77.24(C⁵), 94.54, 120.71, 128.54, 128.64, 131.71, 132.07, 132.44, 133.47, 134.09, 134.42, 134.53, 134.62, 134.79, 134.95, 135.95 (C^{5,6}H), 135.56, 135.95, 136.14, 139.28, 139.40, 139.83, 140.15, 141.57, 141.65, 141.91, 142.02, 142.16, 142.24, 142.43, 142.63, 142.68, 142.73, 143.07, 143.10, 144.37, 145.25(C²H), 145.88, 146.07, 147.22, 147.29, 147.99, 148.11 (C³'), 150.49, 150.86, 156.72, 166.30 (C¹=O), 177.68 (C^{1,3}=O). Найдено, %: С, 90.45; Н, 2.06. N 1.34. Вычислено C₇₈H₂₁NO₄ (1021,98), %: С,90.43; Н, 2.04; О, 6.18; N 1.35.

1'-метилкарбонил-3'-(3-{3-[(2Е)-додец-2-ен-1-ил]-2,5-диоксопирролидин-1-ил) пропил) -1'-циклопентено [4',5':1,2][60] фуллерен (78). Выход 0.083 г (55%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 0.88 (т, 3Н, C¹²H₃), 1.26 (м, 14Н, 7CH₂), 2.45 д (1Н^а, C¹H, J 4.2 Гц), 2.56 д (1Н^б, C⁴H₂, J 9.0 Гц), 2.64 д (1Н^б, C¹H, J 8.1 Гц), 2.91 д (1Н^а, C⁴H₂, J 9.2 Гц), 3.01 м (1Н, C³H), 3.94 с (3Н, C¹³H₃), 4.31 д (1Н^б, C⁶H₂, J 6.0 Гц), 4.56 д (1Н^а, C⁶H₂, J 6.5 Гц), 5.19 м (2Н, C⁷H₂), 5.37 м (1Н, C³H), 5.64 м (1Н, C²H), 7.17 м (1Н, C¹¹H). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.16 (C¹²H₂), 22.71 (C¹¹H₂), 29.23 (C⁸H₂), 29.37 (2C^{6,7}H₂), 29.54 (C⁹H₂), 29.62 (C⁵H₂), 31.92 (C⁴H₂), 32.62 (C⁴H₂), 33.37 (C¹H₂), 33.88 (C¹⁰H₂), 34.07 (C⁶H₂), 39.82 (C³H), 42.52 (C⁷H), 52.32(OCH₃), 55.05(C⁸), 72.27 (C⁹), 118.96, 123.01, 123.63, 123.82 (C²H), 125.31, 128.23, 128.46, 129.04, 132.32,

134.34 (C³H), 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 (C¹¹), 146.33, 146.38, 146.48, 147.28, 147.41, 148.08 (C¹⁰), 150.43, 150.48, 150.71, 156.10, 163.79 (C¹²=O), 176.43 (C⁵=O), 179.30 (C²=O). Найдено, %: С, 89.85; Н 3.02, N 1.30. Вычислено C₈₂H₃₃NO₄ (1096,14), %: С, 89.85; Н, 3.03; О, 5.84; N 1.28.

1'-Метилкарбонил-3'-(3-{3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]-2,5-диоксопирролидин-1-ил) бутил) -1'-циклопентено [4',5':1,2][60] фуллерен (79). Выход 0.061 г (40%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 0.86 (т, 3H, C¹²H₃), 1.24 (м, 14H, 7CH₂), 2.32 д (1H^a, C¹H, J 4.2 Гц), 2.44 м (2H, C⁷H₂), 2.56 д (1H^b, C⁴H₂, J 5.3 Гц), 2.72 д (1H^b, C¹H, J 4.2 Гц), 2.91 д (1H^a, C⁴H₂, J 5.3 Гц), 2.94 м (1H, C³H), 3.94 с (3H, C¹⁴H₃), 4.15 д (1H^b, C⁶H₂, J 7.1 Гц), 4.68 д (1H^a, C⁶H₂, J 7.1 Гц), 5.23 м (2H, C⁷H₂), 5.28 м (1H, C³H), 5.59 м (1H, C²H), 7.26 м (1H, C¹²H). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.16 (C¹²H₂), 22.69 (C¹¹H₂), 29.18 (C⁸H₂), 29.39 (2C^{6,7}H₂), 29.53 (C⁹H₂), 29.61 (C⁵H₂), 31.89 (C⁴H₂), 32.61 (C⁴H₂), 33.37 (C¹H₂), 33.87 (C¹⁰H₂), 33.60 (C⁷H₂), 37.42 (C³H), 37.45 (C⁶H₂), 39.75 (C⁸H), 52.27 (OCH₃), 55.17 (C⁹), 73.89 (C¹⁰), 123.55, 123.74 (C²H), 124.27, 134.19 (C³H), 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 (C¹²), 146.30, 146.35, 146.41, 147.26, 147.39, 148.06 (C¹¹), 150.46, 150.77, 152.04, 156.45, 163.98 (C¹³=O), 176.74 (C⁵=O), 179.56 (C²=O). Найдено, %: С, 89.82; Н 3.19, N 1.28. Вычислено C₈₃H₃₅NO₄ (1109,26), %: С, 89.80; Н, 3.18; О, 5.76; N 1.26.

1'-Метилкарбонил-3'-(3-{3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]-2,5-диоксопирролидин-1-ил) амил) -1'-циклопентено [4',5':1,2][60] фуллерен (80). Выход 0.094 г (60%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 0.87(т, 3H, C¹²H₃), 1.25 (м, 14H, 7CH₂), 2.01 м

(2H, C⁴H₂), 2.19 м (2H, C¹H₂), 2.21 м (2H, C⁸H₂), 2.50 м (C⁴H₂), 2.88 м (1H, C³H), 3.93 с (3H, C¹⁵H₃), 4.79 м (C⁶H₂), 5.26 м (2H, C⁷H₂), 5.29 м (1H, C³H), 5.56 м (1H, C²H), 7.26 м (1H, C¹³H). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.12 (C¹²H₃), 22.65 (C¹¹H₂), 27.46 (C⁸H₂), 29.12 (C⁸H₂), 29.32 (2C⁶⁷H₂), 29.47 (C⁹H₂), 29.55 (C⁵H₂), 31.86 (C⁴H₂), 32.55 (C⁴H₂), 33.34 (C¹H₂), 33.88 (C¹⁰H₂), 34.05 (C⁷H₂), 38.29 (C³H), 38.36 (C⁶H₂), 39.70 (C⁹H), 52.14 (OCH₃), 56.90 (C¹¹), 74.15 (C¹⁰), 123.20, 123.98 (C²H), 124.02, 128.17, 134.03 (C³H), 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 (C¹³), 146.24, 146.30, 146.34, 147.21, 147.32, 148.06 (C¹²), 150.55, 150.89, 152.39, 156.77, 163.94 (C¹⁴=O), 176.52 (C⁵=O), 179.39 (C²=O). Найдено, %: C, 89.76; H 3.31, N 1.26. Вычислено C₈₄H₃₇NO₄ (1124,19), %: C, 89.74; H, 3.32; O, 5.69; N 1.25.

1'-Метилкарбонил-3'-(3-{3-[(2E)-додец-2-ен-1-ил]-2,5-диоксопирролидин-1-ил)гексил) -1'-циклопентено [4',5':1,2][60] фуллерен (81). Выход 0.092г (58%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 0.86 (т, 3H, C¹²H₃), 1.24 (м, 14H, 7CH₂), 1.94 (м, 2H, C⁹H₂), 2.14 м (2H, C⁸H₂), 2.31 д (1H^a, C¹H), 2.43 м (2H, C⁷H₂), 2.52 м (1H^b, C⁴H₂), 2.71 м (1H^b, C¹H), 2.72 м (1H^b, C⁴H₂), 2.73 м (1H, C³H), 2.74 м (1H^a, C⁴H₂), 3.23 м (1H, C³H), 3.62 т (1H, C¹⁰H), 3.72 с (3H, C¹⁶H₃), 4.68 д (1H^b, C⁶H₂, J 4.9 Гц), 4.71 д (1H^a, C⁶H₂, J 4.9 Гц), 5.22 м (2H, C⁷H₂), 5.26 м (1H, C³H), 5.59 м (1H, C²H), 7.26 м (1H, C¹⁴H). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.11(C¹²H₃), 22.67 (C¹¹H₂), 27.44 (C⁸H₂), 28.33 (C⁹H₂), 29.13 (C⁸H₂), 29.32 (2C⁶⁷H₂), 29.47 (C⁹H₂), 29.56 (C⁵H₂), 31.89 (C⁴H₂), 32.54 (C⁴H₂), 33.35 (C¹H₂), 33.95 (C¹⁰H₂), 34.00 (C⁷H₂), 38.22 (C³H), 38.30 (C⁶H₂), 39.70 (C¹⁰H), 52.18 (OCH₃), 57.67 (C¹²), 74.29 (C¹¹), 119.50 (C²H), 124.03, 134.02 (C³H), 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, %: С, 89.71; Н, 3.46. N 1.24. Вычислено $C_{85}H_{39}NO_4$ (1138,22), %: С, 89.69; Н, 3.45; О, 5.62; N 1.23.

3.5 Экспериментальная часть к разделу 2.5

Реакция Бингеля соединений с фуллереном C_{60} . Фуллерен C_{60} 0.14 ммоль (100 мг) предварительно (за 12 часов) растворяли в 35 мл толуола. 0.035 г (0.138 ммоль) соединения, растворенные при комнатной температуре в 5 мл толуола, добавляли к фуллерену C_{60} . Затем вводили в реакцию 0.021 мл (0.138 ммоль) DBU и полученную смесь ставили перемешиваться в течение 15 мин. Смесь отфильтровали, фильтрат промыли 5% раствором HCl, и органический слой сушили над $MgSO_4$ и упаривали на роторном испарителе. Остаток разделяли колоночной хроматографией (элюент: толуол, петролейный эфир/этилацетат 4/1) [235, 238]

Метил 6-[циклопропано[1^f,2^f][60]фуллерен]-6-оксогексаноат (82). Выход X=Cl: 55 мг (45%), X=Br: 34 мг (28%). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 1.89 (м, 2H, CH_2), 1.98 (м, 2H, CH_2), 2.48 (м, 2H, CH_2), 3.22 (м, 2H, CH_2), 3.72(с, 3H, CH_3), 5.01 (с, 2H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 22.72(CH_2), 34.46(CH_2), 34.96(CH_2), 43.99(CH_2), 45.31(CH), 51.68(CH_2), 72.00, 77.14, 136.38, 137.88, 140.33, 140.95, 141.17, 142.03, 142.09, 142.26, 142.77, 142.98, 143.03, 143.33, 143.69, 143.97, 144.36, 144.55, 144.63, 144.69, 145.05, 145.10, 145.17, 145.27, 145.47, 145.85, 148.13; 173.86($C=O$), 200.93 ($C=O$). Найдено, %: С, 93.17; Н, 1.38. Вычислено $C_{68}H_{12}O_3$ (876.8210), %: С, 93.15; Н, 1.38; О, 5.47.

Адипиновая Этил 6-[циклопропано[1^f,2^f][60]фуллерен]-6-оксогексаноат (83). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 1.26 (т, 3H, CH_3 , J=7.1), 1.86 (м, 2H, CH_2), 1.98 (м, 2H, CH_2), 2.44 (м, 2H, CH_2), 3.21 (с, 3H, CH_3), 4.17(м, 2H, CH_2), 5.01 (с, 2H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.31 (CH_3), 23.10(CH_2), 24.47(CH_2), 34.11(CH_2),

44.03(CH₂), 45.32(CH), 60.46(CH₂), 72.00, 77.12, 136.37, 140.32, 140.94, 141.16, 142.02, 142.08, 142.25, 142.43, 142.76, 142.97, 143.02, 143.15, 143.32, 143.68, 143.96, 144.35, 144.54, 144.57, 144.62, 144.66, 144.84, 145.04, 145.05, 145.16, 145.26, 145.47, 145.85, 148.12, 173.35(C=O), 200.85(C=O). Найдено, %: С, 93.06; Н, 1.60. Вычислено С₆₉Н₁₄О₃ (890.8476), %: С, 93.03; Н, 1.58; О, 5.39.

3-[(2E)-Додец-2-ен-1-ил]-1-([1^f,2^f-метанофуллерен-3'-ил]-2'-оксопропил)пирролидин-2,5-дион (84) Выход X=Cl: 0,083 г (58%), X=Br: 0,51 г (35%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 0.91 (т, 3H, C¹²H₃), 1.28 (м, 14H, 7CH₂), 2.11 (м, 2H, C⁴H₂), 2.35 м (1H^a, C¹H₂), 2.60 м (1H^b, C¹H₂), 2.84 (1H^a, C⁴H₂), 2.86 (1H^b, C⁴H₂), 4.05 (т, 2H, C⁶H₂, J 7.1 Гц), 4.58 (т, 2H, C¹H₂), 5.35 (м, 1H, C³H), 5.58 (м, 1H, C²H). Спектр ЯМР ¹³C: 14.10 (C¹²H₃), 22.62 (C¹¹H₂), 29.08 (C¹H₂), 29.26 (C^{6,7}H₂), 29.47 (C⁹H₂), 29.51 (C⁸H₂), 31.83 (C⁵H₂), 32.46 (C⁴H₂), 33.25 (C⁴H₂), 33.76 (C¹H₂ – Br), 33.85 (C¹⁰H₂), 39.82 (C³H₂), 44.89 (C⁶H₂), 123.40 (C³H), 135.46 (C²H), 176.62 (C²=O), 178.79 (C⁵=O), 193.82 (C⁷=O). Найдено, %: С 91.22, Н 2.80. С₇₉Н₂₉NO₃ (1040,08). Вычислено, %: С 91.23, Н 2.81, N 1.35, О 4.61.

3-[(2E)-Додец-2-ен-1-ил]-1-([1^f,2^f-метанофуллерен-3'-ил]3-оксобутил)пирролидин-2,5-дион (85) Выход X=Cl: 52 мг (35%), X=Br: 0,061 г (42%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 0.88 (т, 3H, C¹²H₃), 1.23 (м, 14H, 7CH₂), 2.03 (м, 2H, C⁴H₂), 2.32 м (1H^a, C¹H₂), 2.46 м (1H^b, C¹H₂), 2.76 (1H^a, C⁴H₂), 2.81 (1H^b, C⁴H₂), 2.92 (т, 2H, C⁷H₂, J 7.1 Гц), 3.72 (т, 2H, C⁶H₂, J 7.1 Гц), 3.89 (с, 2H, C¹H₂), 5.31 (м, 1H, C³H), 5.55 (м, 1H, C²H). Спектр ЯМР ¹³C: 14.12 (C¹²H₃), 22.71 (C¹¹H₂), 29.14 (C¹H₂), 29.33 (C^{6,7}H₂), 29.47 (C⁹H₂), 29.56 (C⁸H₂), 31.92 (C⁵H₂), 32.53 (C⁴H₂), 33.28 (C⁴H₂), 33.57 (C¹⁰H₂), 33.73 (C⁶H₂), 34.44 (C⁷H₂), 39.66 (C³H₂), 123.24 (C³H), 135.59 (C²H), 118.96, 123.01, 123.63, 123.82 (C²H), 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 (C⁵=O), 179.34 (C²=O),

198.39 (C⁸=O). Найдено, %: С 91.17, Н 2.98. С₈₀Н₃₁NO₃ (1054,11) Вычислено, %: С 91.15, Н 2.96, N 1.33, O 4.55.

3-[(2E)-Додец-2-ен-1-ил]-1-([1^f,2^f-метанофуллерен-3'-ил]-2'-оксопентил)пирролидин-2,5-дион (86). Выход X=Cl: 0,044 г (30%), X=Br: 0,03 мг (20%). ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 0.85 (т, 3H, C¹²H₃), 1.23 (м, 14H, 7CH₂), 1.84 (т, 2H, C⁸H₂), 2.05 (м, 2H, C⁴H₂), 2.07 м (1H^a, C¹H₂), 2.39 м (1H^b, C¹H₂), 2.63 (м, 2H, C⁹H₂), 2.71(1H^a, C⁴H₂), 2.85 м (1H^b, C⁴H₂), 3.48 (м, 2H, C⁷H₂), 3.51 (т, 2H, C⁶H₂), 3.88 (с, 2H, C¹H₂), 5.24 (м, 1H, C³H), 5.54 (м, 1H, C²H). Спектр ЯМР ¹³C: 14.16 (C¹²H₃), 22.71 (C¹¹H₂), 29.14 (C¹H₂), 29.20 (C^{6,7}H₂), 29.39 (C⁹H₂), 29.53 (C⁸H₂), 31.92 (C⁵H₂), 32.55 (C⁴H₂), 33.30 (C⁴H₂), 33.48 (C¹⁰H₂), 33.97 (C⁶H₂), 37.79 (C⁸H₂), 38.14 (C⁷H₂), 39.68 (C³H₂), 124.21 (C²H), 135.52 (C³H), 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 (C²=O), 179.86 (C⁹=O), 200.17 (C⁵=O). Найдено, %: С 91.10, Н 3.12. С₈₁Н₃₁NO₃ (1068,13) Вычислено, %: С 91.08, Н 3.11, N 1.31, O 4.49.

3-[(2E)-Додец-2-ен-1-ил]-1-([1^f,2^f-метанофуллерен-3'-ил]-2'-оксогексил)пирролидин-2,5-дион (87). Выход X=Cl: 0,06 г (40%), X=Br: 0,052 г (35%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 0.87 (т, 3H, C¹²H₃), 1.26 (м, 14H, 7CH₂), 1.56 (т, 2H, C⁸H₂), 1.99 (м, 2H, C⁴H₂), 2.34 м (1H^a, C¹H₂), 2.43 м (1H^b, C¹H₂), 2.66 (м, 2H, C⁹H₂), 2.75 (1H^a, C⁴H₂), 2.84 м (1H^b, C⁴H₂), 3.17 (т, 2H, C⁷H₂), 3.49 (м, 2H, C⁶H₂), 3.86 (с, 2H, C¹H₂), 5.27 (м, 1H, C³H), 5.53 (м, 1H, C²H). Спектр ЯМР ¹³C: 14.13 (C¹²H₃), 22.69 (C⁸H₂), 22.94 (C¹¹H₂), 27.57 (C¹H₂), 29.14 (C^{6,7}H₂), 29.33 (C⁹H₂), 29.49 (C⁸H₂), 31.90 (C⁵H₂), 32.56 (C⁴H₂), 33.27 (C⁴H₂), 33.34 (C¹⁰H₂), 34.02 (C⁶H₂), 38.39 (C⁷H₂), 39.35 (C⁹H₂), 39.62 (C³H₂), 123.20, 123.98 (C²H), 124.02, 124.10 (C²H), 128.17, 135.58 (C³H), 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, 176.68 (C²=O), 173.06 (C⁵=O), 201.24 (C¹⁰=O). Найдено, %: С 91.17, Н 2.98. C₈₂H₃₅NO₃ (1082,16) Вычислено, %: С 91.01, Н 3.26, N 1.29, O 4.44.

3-[(2E)-Додец-2-ен-1-ил]-1-([1^f,2^f-метанофуллерен-3'-ил]-2'-оксогептил)пирролидин-2,5-дион (88). Выход X=Cl: 0,084 г (55%), X=Br: 0,065 г (42%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 0.86 (т, 3H, C¹²H₃), 1.23 (м, 14H, 7CH₂), 1.56 (т, 2H, C⁸H₂), 1.95 (м, 2H, C⁴H₂), 2.31 м (1H^a, C¹H₂), 2.41 м (1H^b, C¹H₂), 2.41 м (2H, C¹⁰H₂) 2.56 (м, 2H, C⁹H₂), 2.72 (м, 1H^a, C⁴H₂), 2.83 м (1H^b, C⁴H₂), 2.86 (м, 2H, C⁷H₂), 3.55 (м, 2H, C⁶H₂), 4.04 (с, 2H, C¹H₂), 5.26 (м, 1H, C³H), 5.53 (м, 1H, C²H). Спектр ЯМР ¹³C: 14.12 (C¹²H₃), 22.68 (C⁸H₂), 22.94 (C¹¹H₂), 26.15 (C¹⁰H₂), 27.40 (C⁷H₂), 29.13 (C¹H₂), 29.32 (C^{6,7}H₂), 29.48 (C⁹H₂), 29.56 (C⁸H₂), 31.89 (C⁵H₂), 32.55 (C⁴H₂), 33.26 (C⁴H₂), 33.44 (C¹⁰H₂), 38.37 (C⁹H₂), 39.34 (C⁶H₂), 39.68 (C³H₂), 123.20, 124.02, 124.11 (C²H), 128.17, 135.55 (C³H), 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 (C²=O), 179.59 (C⁵=O), 202.37 (C¹¹=O). Найдено, %: С 90.96, Н 3.38. C₈₃H₃₇NO₃ (1096,19). Вычислено, %: С 90.94, Н 3.40, N 1.28, O 4.38.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационной работы разработан метод получения неописанных в научной литературе имидов с норборненовым фрагментом, а также синтез нового типа стабильных экзоциклических алленоатов на основе *N*-замещенных аминокислот. Скрининг противоопухолевой активности в ряду синтезированных алленоатов проявил их в качестве перспективных противораковых агентов (приложение 1). Устойчивые функционализированные аллены, бром- и хлорметилкетоны с норборненовым и сукцинимидным фрагментами оказались эффективными группами, усиливающими солюбилизирующее действие модифицированного фуллерена. Среди синтезированных липофильных производных обнаружены соединения, проявляющие ингибирующую способность в процессах жидкофазного радикально-цепного окисления (приложение 2). Полученный результат представляется весьма перспективным в качестве основы для направленной разработки биологически активных препаратов антиоксидантного действия.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены *N*-замещенные аминокислоты на основе эндикового и алкенилзамещенного янтарного ангидридов. Показано, что олефинирование трифенилфосфоралиденом кетенов моноэфиров адипиновой кислоты, жирных кислот, *N*-замещенных аминокислот по Виттигу приводит к образованию новых стабильных 2,3-алленоатов.
2. Разработан метод синтеза нового типа стабильных экзоциклических алленоатов на основе *N*-замещенных аминокислот и 1-фенил-3-(трифенилфосфоралиден)пирролидин-2,5-диона.
3. Осуществлен синтез новых циклопентенофуллеренов путем фосфин-катализируемого [2+3]-циклоприсоединения к фуллереновой сфере алленоатов на основе моноэфиров адипиновой кислоты, жирных кислот, *N*-замещенных аминокислот.
4. В условиях реакции Бингеля впервые получены метанофуллерены из бром- и хлорметилкетенов на основе моноэфиров адипиновой кислоты и *N*-алкенилзамещенного янтарного ангидрида.
5. Показана улучшенная растворимость циклопентенофуллеренов **78-81** в ТВИН-60 и растительных маслах с образованием 6%-ных растворов.
6. В ряду синтезированных алленоатов выявлена выраженная цитотоксическая активность в отношении клеточных линий опухолевого происхождения Jurkat. Большинство полученных метано – и циклопентенофуллеренов обнаружило ингибирующее действие в процессах жидкофазного радикально-цепного окисления.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

FLDB – компьютерная база данных Fullerene Literature Data Base

ТБАСlO₄ – тетра-*трет*-бутиламмония перхлората

MNDO – Modified Neglect of Diatomic Overlap (модифицированное пренебрежение двухатомным перекрыванием)

FRET – флуоресцентно-резонансный электронный перенос

TMM – триметиленметан

DnsCl – дансилхлорид

NCS – *N*-хлорсукцинимид

ODCB – *орто*-дихлорбензол

DBU – диазобициклоундецен

ФДТ – фотодинамическая терапия

АФК – активная форма кислорода

DFT – теория функционала плотности

DOX – доксорубицин

ИК – инфракрасный спектр

ЯМР – ядерно-магнитный резонанс

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kroto, H.W. C₆₀: buckminsterfullerene / H. W. Kroto, J. R. Heath, S.C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley // Nature. – 1985. – V. 318. – P. 162-165
2. Смоли, Р. Е. Открывая фуллерены / Р. Е. Смоли // Усп. Физических наук. – 1998. – Т. 168 (3). – С. 323-330.
3. David, W. I. F. Chemistry and the synthesis of novel materials / W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Mathewman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton // Nature (London). – 1991. V. 353. – P. 147-158.
4. Андриевский Г. В., Токсична ли молекула фуллерена C₆₀, или к вопросу: «какой свет будет дан фуллереновым нанотехнологиям – красный или все-таки зеленый?» / Г. В. Андриевский, В. К. Ключков, Л. И. Деревянченко – Институт Терапии АМН Украины, 2004. – С. 5-12.
5. Калинин, Ю. К. Экологический потенциал шунгита / Ю. К. Калинин // Первая Всероссийская научно-практическая конференция «Шунгиты и безопасность жизнедеятельности человека». – Петрозаводск – 2007. – С. 5-10.
6. Соколов, В. И., Станкевич И. В. Фуллерены – новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства // Успехи химии. – 1993. – Т. 62. – С.455.
7. Andrievsky, G. V., Is C₆₀ fullerene molecule toxic fullerenes, Nanotubes and Carbon / G. V. Andrievsky, V. K. Klochkov, L. I. Derevyanchenko // Nanostructures. – 2005. – V. 13. – № 4. – P.363-376.
8. Пиотровский Л. Б., На пути к наномедицине. Фуллерены в биологии / Л. Б. Пиотровский, О. И. Киселев // Северо-западное отделение Российской академии наук. СПб.: Росток. – 2006. – С. 257-258.
9. Yoshida, Z. Aromaticity / Z. Yoshida, E. Osawa // Chemical Monograph Series 22. Kyoto: Kagakudojin. – 1971. – P. 174-178.

10. Бочвар, Д.А. О гипотетических системах: карбододекаэдре, s-икосаэдре и карбон-икосаэдре / Д.А. Бочвар, Е.Г. Гальперн // Докл. АН СССР. – 1973. – Т. 209. – P.610-612.
11. Osawa, E. Superaromaticity / E. Osawa // Kagaku (Kyoto). – 1970 – V.25. – P.854-863.
12. Braun, T. Diagnosis of the fullerene fever on the occasion of the 1996 nobel prize in chemistry T. Braun, E. Osawa // Full. Sci. Techn. – 1997 – V.5. – R3.
13. Prassides, K. Fullerene physics / K. Prassides, H.W. Kroto // Physics World. – 1992 – V.4. – P.44-49.
14. Akasaka, T. Exohedral adducts of La@C82 / T. Akasaka, T. Kato, K. Kobayashi, S. Nagase, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi // Nature. – 1995. – V.374. – P.600-601.
15. Wudl F., Fullerenes: Synthesis, Properties, and Chemistry of Large Carbon Clusters / F. Wudl, A. Hirsch, K. C. Khemani, T. Suzuki, P. M. Allemand, A. Koch, H. Eckert, G. Srdanov, H. M. Webb // ACS Symposium Series – 1992. – V.481. – P.161-175
16. Yurovskaya, M. A. Cycloaddition to buckminsterfullerene C₆₀: advancements and future prospects / M. A. Yurovskaya, I. V. Trushkov // RUCB – 2002. – V.51. – P.367-443.
17. Wilson S. R. Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology / S. R. Wilson, D. I. Schuster, B. Nuber, M. S. Meier, M. Maggini, M. Prato, R. Taylor // R. S. Ruoff, John Wiley & Sons, Inc., New York– 2000. – P.91-176.
18. Suzuki, T. Systematic Inflation of Buckminsterfullerene C₆₀: Synthesis of Diphenyl Fulleroids C₆₁ to C₆₆ / T. Suzuki, Q. Li, K.C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson // Science. – 1991. – V. 254. – P.1186-1188.
19. Wudl, F. The chemical properties of buckminsterfullerene (C₆₀) and the birth and infancy of fulleroids / F. Wudl // Acc. Chem. Res. – 1992. – V. 25. – P.157-161

20. Suzuki T., Dihydrofulleroid H_3C_{61} : synthesis and properties of the parent fulleroid / T. Suzuki Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V.114. – P.7301-7302.
21. Shi, S. A polyester and polyurethane of diphenyl C_{61} : retention of fulleroid properties in a polymer / S. Shi, K. C. Khemani, Q. Li, F. Wudl // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114. – P.10656-10657.
22. Smith, A. B. III 1,2-Methanobuckminsterfullerene ($C_{61}H_2$), the parent fullerene cyclopropane: synthesis and structure / A. B. Smith, III, R. M. Strongin, L. Brard, G. T. Furst, W. J. Romanow, K. G. Owens, R. C. King // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V.115. – P.5829-5830.
23. Prato, M. Experimental evidence for segregated ring currents in C_{60} / M. Prato, T. Suzuki, F. Wudl, V. Lucchini, M. Maggini // *J. Am. Chem.Soc.* – 1993. – V. 115. – P.7876-7877.
24. Prato, M. Energetic preference in 5,6 and 6,6 ring junction adducts of C_{60} : fullerenoids and methanofullerenes / M. Prato, V. Lucchini, M. Maggini, E. Stimpfl, G. Scorrano, M. Eiermann, T. Suzuki, F. Wudl // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V.115. – P.8479- 8480.
25. M. Prato, M. Synthesis and characterization of the first fullerene-peptide / M. Prato, A. Bianco, M. Maggini, G. Scorrano, C. Toniolo, F. Wudl // *J. Org. Chem.* – 1993. – V.58. – P.5578-5580.
26. Wooley K. L., Fullerene-bound dendrimers: soluble, isolated carbon clusters / K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Frechet, F. Wudl, G. Srdanov, S. Shi, C. Li, M. Kao // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993 – V.115. – P.9836-9837.
27. Isaacs, L. Structures and Chemistry of Methanofullerenes: A Versatile Route into *N*-[(Methanofullerene)carbonyl]-Substituted Amino Acids / L. Isaacs, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* – 1993 – V.76. – P.2454-2464.
28. Zhu, C. Preparation and Characterization of Novel Amphiphilic C_{60} Derivatives / C. Zhu, Y. Xu, Y. Liu, D. Zhu // *J. Org. Chem.* – 1997. – V.62. – P.1996-2000.

29. Hall, M. H Observation of Both Thermal First-Order and Photochemical Zero-Order Kinetics in the Rearrangement of [6,5] Open Fulleroids to [6,6] Closed Fullerenes / M. H. Hall, H. Lu, P. B. Shevlin // J. Am.Chem. Soc. – 2001. – V.123. – P.1349-1354.
30. Hummelen, J. C. Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives / J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins // J. Org. Chem. – 1995. – V.60. – P.532-538.
31. Timmerman, P. Fullerene-acetylene hybrids: towards a novel class of molecular carbon allotropes P. Timmerman, H. L. Anderson, R. Faust, J.-F. Nierengarten, T. Habicher, P. Seiler, F. Diederich // Tetrahedron – 1996. – V.52. – P.4925-4947.
32. Li, Z. Convenient synthesis of 6,5 open and 6,6 closed cycloalkylidenefullerenes / Z. Li, K. H. Bouhadir, P. B. Shevlin //Tetrahedron Lett. – 1996. – V.37. – P.4651-4654.
33. Ohno, T. Quinone-Type Methanofullerene Acceptors: Precursors for Organic Metals / T. Ohno, N. Martin, B. Knight, F. Wudl, T. Suzuki, H. Yu // J. Org. Chem. –1996. –V. 61. – P.1306-1309.
34. Beulen, M. W. J. Reductive Electrochemistry of Spiromethanofullerenes / M. W. J. Beulen, J. A. Rivera, M. A. Herranz, B. Illescas, N. Martin, L. Echegoyen // J. Org. Chem. – 2001. – V.66. – P.4393-4398.
35. Ohno, T. Intramolecular Charge-Transfer Interaction in a New Dyad Based on C₆₀ and Bis(4'-*tert*-butylbiphenyl-4-yl)aniline (BBA) / Donor T. Ohno, K. Moriwaki, T. Miyata // J. Org. Chem. – 2001 – V. 66. – P.3397-3401.
36. Giacalone, F. Synthesis of 1,1'-Binaphthyl-Based Enantiopure C₆₀ Dimers / F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martin // J. Org. Chem. – 2002. – V.67. – P.3529-3532.
37. Liu, D. A new C₆₀ dyad with intramolecular charge-transfer interaction / D. Liu, J. Li, H. Pan, Y. Li, Z.-X. Guo, D. Zhu // Synth. Methods – 2003. – V.135–136. – P.851-852.

38. Martin, N. Stabilisation of charge-separated states via gain of aromaticity and planarity of the donor moiety in C₆₀-based dyads / N. Martin, L. Sanchez, D. M. Guldi // Chem. Commun. – 2000. – P.113-114.
39. Avent, A. G. Synthesis and electrochemical behaviour of [60]fullerene possessing poly(arylacetylene) dendrimer addends / P. R. Birkett, F. Paolucci, S. Roffia, R. Taylor, N. K. Wachter, J. Chem. Soc. // Perkin Trans. 2 – 2000. – P.1409-1414.
40. Schwell, M. Coupling a dendrimer and a fullerene chromophore: a study of excited state properties of C₆₁(poly(aryl)acetylene)₂ M. Schwell, N. K. Wachter, J. H. Rice, J. P. Galaup, S. Leach, R. Taylor, R. V. Bensasson // Chem. Phys. Lett. – 2001. – V. 339. – P.29-35.
41. Kay, K.-Y. The first methano-bridged diferrocenyl fullerene (C₆₀) / K.-Y. Kay, L. H. Kim, I. C. Oh // Tetrahedron Lett. – 2000. – V.41. – P.1397-1400.
42. Meijer, M. D. New “bucky-ligands”. Potentially monoanionic terdentate diamino aryl pincer ligands anchored to C₆₀ / M. D. Meijer, M. Rump, R. A. Gossage, J. H. T. B. Jastrzebski, G. Van Koten // Tetrahedron Lett. – 1998 – V.39. – P.6773-6776.
43. Isaacs, L. Improved Purification of C₆₀ and Formation of σ- and π-Homoaromatic methano bridged fullerenes by reaction with alkyl diazoacetates / L. Isaacs, A. Wehrsig, F. Diederich // Helv. Chim. Acta – 1993. – V.76. – P.1231-1250.
44. Pellicciari R., Dirhodium (II) Tetraacetate-Mediated Decomposition of Ethyldiazoacetate and Ethyldiazomalonate in the Presence of Fullerene. A New Procedure for the Selective Synthesis of [6-6]-Closed Methanofullerenes / R. Pellicciari, D. Annibali, G. Costantino, M. Marinozzi, B. Natalini // Synlett – 1997. – V. 10 – P.1196-1198.
45. Skiebe, A. A facile method for the synthesis of amino acid and amido derivatives of C₆₀ / A. Skiebe, A. Hirsch // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1994. – P.335-336.
46. Pellicciari, R. Synthesis of methano[60]fullerenephosphonic- and Methano[60]fullerenediphosphonic / Acids R. Pellicciari, B. Natalini, L. Amori, M. Marinozzi, R. Seraglia // Synlett. – 2000. – P.1816-1819.

47. Bestmann, H. J. Reaction of C₆₀ with α -Diazoketones: methano- and Dihydrofuranofullerenes / H. J. Bestmann, C. Moll, C. Bingel // *Synlett* – 1996. – P.729-730.
48. Cases, M. Mechanism of the addition reaction of alkyl azides to [60]Fullerene and the Subsequent N₂ Extrusion to Form Monoimino-[60]fullerenes / M. Cases, M. Duran, J. Mestres, N. Martin, M. Sola // *J. Org. Chem.* – 2001. – V.66. – P.433-442.
49. Prato, M. Addition of azides to fullerene C₆₀: synthesis of azafulleroids / M. Prato, Q. C. Li, F. Wudl, V. Lucchini // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – P.1148-1150.
50. Grsser, T. Ringexpansion des fullerengerüsts durch hochregioselektive bildung von diazafulleroiden / T. Grsser, M. Prato, V. Lucchini, A. Hirsch, F. Wudl // *Angew. Chem.* –1995. – V.107. – P.1462-1464.
51. Nuber, B. X-Ray structure of 1'-(2-methoxyethoxymethyl)triazoliny[4',5':1,2]-1,2-dihydro[60]fullerene / B. Nuber, F. Hampel, A. Hirsch // *Chem.Comm.* – 1996. – P.1799-1800.
52. Gonzalez, S. Addition reaction of azido-exTTFs to C₆₀: synthesis of fullerotriazoline and azafulleroid electroactive dyads / S. Gonzalez, N. Martin, A. Swartz, D. M. Guldi // *Org. Lett.* – 2003. – V.5. – P.557-560.
53. Hummelen, J. C. Heterofullerenes / J. C. Hummelen, C. Bellavia-Lund, F. Wudl // *Top. Curr. Chem.* –1999– V. 199. – P.93-134.
54. Ulmer, L. Preparation and characterization of sulfonyl-azafulleroid and sulfonylaziridino-fullerene derivatives / L. Ulmer, J. Mattay // *Eur. J. Org. Chem.* – 2003. – P.2933-2940.
55. Hawker, C. J. The synthesis and characterization of a self-assembling amphiphilic fullerene / P. M. Saville, J. W. White // *J. Org. Chem.* – 1994. – V.59. – P.3503-3505.

56. Yamakoshi, Y. N. Acridine adduct of [60]fullerene with enhanced dna-cleaving activity T. Yagami, S. Sueyoshi, N. Miyata // *J. Org. Chem.* – 1996. – V.61. – P.7236-7237.
57. Jagerovic, N. Reaction of 2-azidobenzothiazole and 1-azido-4-(3',5'-dimethyl-1'-pyrazolyl) tetrafluorobenzene with [60]fullerene and characterization of the adducts by fast-atom bombardment mass spectrometry / J. Elguero, J.-L. Aubagnac // *Tetrahedron* – 1996. – V.52. – P.6733-6738.
58. Baran, P. S. Synthesis and Cation-Mediated Electronic Interactions of Two Novel Classes of Porphyrin–Fullerene Hybrids / P. S. Baran, R. R. Monaco, A. U. Khan, D. I. Schuster, S. R. Wilson // *J. Am.Chem. Soc.* – 1997. – V.119. – P.8363-8364.
59. Fullerene glycoconjugates: A general synthetic approach via cycloaddition of per-*O*-acetyl glycosyl azides to [60]fullerene / A. Yashiro, Y. Nishida, M. Ohno, S. Eguchi, K. Kobayashi // *Tetrahedron Lett.* – 1998. –V.39. – P.9031-9034.
60. Okamura, H. Preparation of water-soluble pullulans bearing pendant C₆₀ and their aqueous solubility / H. Okamura, K. Miyazono, M. Minoda, T. Miyamoto // *Macromol. Rapid Commun.* – 1999. – V.20. – P.41-45.
61. Du, C. Synthesis and characterization of [60]fullerene-substituted oligopyridines ruthenium complexes / C. Du, Y. Li, S. Wang, Z. Shi, S. Xiao, D. Zhu // *Synth. Met.* –2001. – V.124. – P.287-289.
62. Kato, H. Syntheses and Biological Evaluations of α -d-Mannosyl [60]fullerenols / H. Kato, A. Yashiro, A. Mizuno, Y. Nishida, K. Kobayashi, H. Shinohara // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2001. – V.11. – P.2935-2939.
63. Romanova, I. P. The synthesis of N-isocyanurato-substituted aziridino[1,2][60]fullerenes / I. P. Romanova, G. G. Yusupova, S. G. Fattakhov, A. A. Nafikova, V. I. Kovalenko, V. V. Yanilkin, V. E. Kataev, N. M. Azancheev, V. S. Reznik, O. G. Sinyashin // *Russ. Chem. Bull.* – 2001. – V.50. – P.445-452.
64. Sinyashin, O. G. Study of the factors determining the outcome of cycloaddition of isocyanurato-substituted azides to [60]fullerene / O. G. Sinyashin, I. P. Romanova,

- G. G. Yusupova, A. A. Nafikova, V. I. Kovalenko, N. M. Azancheev, S. G. Fattakhov, V. S. Reznik // *Russ. Chem. Bull.* – 2001. – V.50 – P.2162-2171.
65. Du, C. The self-assembly of [60]fullerene-substituted 2,2'-bipyridine on the surface of Au(111) and Au nanoparticles / C. Du, B. Xu, Y. Li, C. Wang, S. Wang, Z. Shi, H. Fang, S. Xiao, D. Zhu // *New J. Chem.* – 2001. – V.25. – P.1191-1194.
66. Xiao, S. Synthesis and characterization of a novel class of PPV derivatives covalently linked to C₆₀ / S. Xiao, S. Wang, H. Fang, Y. Li, Z. Shi, C. Du, D. Zhu // *Macromol. Rapid Commun.* – 2001. – V.22. – P.1313-1318.
67. Wang, S. Synthesis and characterization of new C₆₀-PPV dyads containing carbazole moiety / S. Wang, S. Xiao, Y. Li, Z. Shi, C. Du, H. Fang, D. Zhu // *Polymer* – 2002. – V.43. – P.2049-2054.
68. Fang, H. Synthesis and properties of an organo-[C₆₀]fullerene-containing ppv unit / H. Fang, S. Wang, S. Xiao, Y. Li, Y. Liu, L. Fan, Z. Shi, C. Du, D. Zhu // *Synth.Met.* 2002. – V.128. – P.253-259.
69. Fang, H. Self-assembly of the [60]fullerene-substituted oligopyridines on Au nanoparticles and the optical nonlinearities of the nanoparticles / H. Fang, C. Du, S. Qu, Y. Li, Y. Song, H. Li, H. Liu, D. Zhu, // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V.364. – P.290-296.
70. Xiao, S. Synthesis and Characterization of Three Novel [60]Fullerene Derivatives toward Self-Assembled Nanoparticles through Interaction of Hydrogen Bonding / S. Xiao, Y. Li, H. Fang, H. Li, H. Liu, Z. Shi, L. Jiang, D. Zhu // *Org. Lett.* – 2002. – V.4. – P.3063-3066.
71. Nakamura, E. Thermal Reactions of Dipolar Trimethylenemethane Species / E. Nakamura, S. Yamago // *Acc. Chem.Res.* – 2002. – V.35. – P.867-877.
72. Yamago, S. Thermal hetero [3+2] cycloaddition approach to functionalized tetrahydrofurans / S. Yamago, E. Nakamura // *J. Org. Chem.* – 1990. – V.55. – P.5553-5555.

73. Yamago, S. Use of methylenecyclopropanone ketals for cyclopentane synthesis. A new efficient thermal [3+2] cycloaddition / S. Yamago, E. Nakamura // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – V.111. – P.7285-7286.
74. Maggini, M. Addition of azomethine ylides to C₆₀: synthesis, characterization, and functionalization of fullerene pyrrolidines / M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V.115. – P.9798-9799.
75. Tagmatarchis, N. The Addition of Azomethine Ylides to [60]Fullerene Leading to Fulleropyrrolidines / N. Tagmatarchis, M. Prato // *Synlett* – 2003. – V.3. – P.768 – 779.
76. Prato, M. Fulleropyrrolidines: a family of full-fledged fullerene derivatives / M. Prato, M. Maggini // *Acc. Chem. Res.* – 1998. – V.31. – P.519-526.
77. Bianco, A. Fullerene-based amino acids and peptides / A. Bianco, T. Da Ros, M. Prato, C. Toniolo // *J. Pept. Sci.* – 2001 – V.7. – P.208-219.
78. Bagno, A. [60] Fullerene as a substituent / A. Bagno, S. Claeson, M. Maggini, M. L. Martini, M. Prato, G. Scorrano // *Chem. Eur. J.* – 2002. – V.8. – P.1015-1023.
79. D'Souza, F. Acid–base properties of fulleropyrrolidines: experimental and theoretical investigations / F. D'Souza, M. E. Zandler, G. R. Deviprasad, W. Kutner // *J. Phys. Chem. A* – 2000. – V.104. – P.6887-6893.
80. Thomas, K. G. Excited-state interactions in pyrrolidinofullerenes K. G. Thomas, V. Biju, M. V. George, D. M. Guldi, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. A* – 1998. – V.102. – P.5341-5348.
81. Bianco, A. Synthesis, chiroptical properties, and configurational assignment of fulleroproline derivatives and peptides / A. Bianco, M. Maggini, G. Scorrano, C. Toniolo, G. Marconi, C. Villani, M. Prato // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V.118. – P.4072-4080.
82. Bianco, A. Molecular recognition by a silica-bound fullerene derivative / A. Bianco, F. Gasparri, M. Maggini, D. Misiti, A. Polese, M. Prato, G. Scorrano, C. Toniolo, C. Villani // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V.119. – P.7550-7554.

83. Zhang, X. 1,3-Dipolar cycloaddition of *N*-benzyl azomethine ylide to C₆₀: Formation of a C₆₀-fused *N*-benzylpyrrolidine / X. Zhang, M. Willems, C. S. Foote // *Tetrahedron Lett.* – 1993. – V.34 – P.8187-8188.
84. Iyoda, M. Reactions of C₆₀ with α -Silylamine derivatives: two types of [3+2] addition of azomethine ylides to C₆₀ / M. Iyoda, F. Sultana, M. Komatsu // *Chem. Lett.* – 1995. – V.24 – P.1133-1134.
85. Wu, S.-H. Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology / S.-H. Wu, W.-Q. Sun, D.-W. Zhang, L.-H. Shu, H.-M. Wu, J.-F. Xu, X.-F. Lao // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* – 1998. – P.1733.
86. Komori, A. Unusual reactions of C₆₀ with aldehydes in the presence of aqueous ammonia / A. Komori, M. Kubota, T. Ishida, H. Niwa, T. Nogami // *Tetrahedron Lett.* – 1996. – V.37. – P.4031-4034.
87. Lawson, G. E. Photoinduced inter- and intra-molecular electron transfer reactions of [60]fullerene and a tertiary amine. Formation of the cycloadduct *N*-ethyl-*trans*-2',5'-dimethylpyrrolidino[3',4':1,2][60]fullerene / G. E. Lawson, A. Kitaygorodskiy, B. Ma, C. E. Bunker, Y.-P. Sun // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1995. – P.2225-2226.
88. Liou, K.-F. Photoinduced reactions of tertiary amines with [60]fullerene; addition of an α -C–H bond of amines to [60]fullerene / K.-F. Liou, C.-H. Cheng // *Chem. Commun.* – 1996. – P.1423-1424.
89. Wu, S.-H. Photoinduced reaction of [60]fullerene with tertiary amines: synthesis of [60]fulleropyrrolidines / S.-H. Wu, D.-W. Zhang, G.-W. Wang, L.-H. Shu, H.-M. Wu, J.-F. Xu, X.-F. Lao // *Synth. Commun.* – 1997. – V.27 – P.2289-2298.
90. Zhou, D. Fullerene induced C-N bond breaking and formation: synthesis of fullerene pyrrolidine and methanofullerene sarcosine derivatives by photochemical addition of sarcosine ester to C₆₀ / D. Zhou, H. Tan, C. Luo, L. Gan, C. Huang, J. Pan, M. Lu, Y. Wu // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – V.36. – P.9169-9172.

91. Gan, L. Synthesis of Fullerene Amino Acid Derivatives by Direct Interaction of Amino Acid Ester with C_{60} / L. Gan, D. Zhou, C. Luo, H. Tan, C. Huang, M. Lue, J. Pan, Y. Wu // *J. Org. Chem.* – 1996. – V.61. – P.1954-1961.
92. Cruz, P. De La Solvent-free phase transfer catalysis under microwaves in fullerene chemistry. A convenient preparation of *N*-alkylpyrrolidino[60]fullerenes / P. De La Cruz, A. De La Hoz, L. M. Font, F. Langa, M. C. Perez-Rodriguez // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – V.39. – P.6053-6056.
93. Langa, F. Modification of regioselectivity in cycloadditions to C_{70} under microwave irradiation / F. Langa, P. De la Cruz, A. De la Hoz, E. Espildora, F. P. Cossio, B. Lecea // *J. Org. Chem.* – 2000. – V. 65. – P.2499-2507.
94. Wang, G.-W. Solvent-free reactions of fullerenes and *n*-alkylglycines with and without aldehydes under high-speed vibration milling / G.-W. Wang, T.-H. Zhang, E.-H. Hao, L.-J. Jiao, Y. Murata, K. Komatsu // *Tetrahedron* – 2003. – V.59. – P.55-56.
95. Shi, Z. C_{60} based nanoparticles: self-assembly of a novel fullerene derivative / Z. Shi, J. Jin, Y. Li, Z. Guo, S. Wang, L. Jiang, D. Zhu // *New J. Chem.* – 2001. – V.25. – P.670-672.
96. Ge, Z. Synthesis of a new crown ether-bearing [60]fulleropyrrolidine containing a benzothiazolium styryl dye / Z. Ge, Y. Li, Z. Guo, Z. Shi, D. Zhu // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – V.40. – P.5759-5762.
97. Liddell, P. A. Photoinduced charge separation and charge recombination to a triplet state in a carotene-porphyrin-fullerene triad / P. A. Liddell, D. Kuciauskas, J. P. Sumida, B. Nash, D. Nguyen, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V.119. – P.1400-1405.
98. Fong, R. Synthesis and Photophysical Properties of Steroid-Linked Porphyrin-Fullerene Hybrids R. Fong, II, D. I. Schuster, S. R. Wilson, *Org. Lett.* – 1999. – V.1. – P.729-732.

99. Pantarotto, D. Solid-Phase Synthesis of Fullerene-peptides / D. Pantarotto, A. Bianco, F. Pellarini, A. Tossi, A. Giangaspero, I. Zelezetsky, J.-P. Briand, M. Prato // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V.124. – P.12543-12549.
100. Polese, A. Solvent-dependent Intramolecular Electron Transfer in a Peptide-Linked [Ru(bpy)₃]²⁺-C₆₀ dyad / A. Polese, S. Mondini, A. Bianco, C. Toniolo, G. Scorrano, D. M. Guldi, M. Maggini // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V.121. – P.3446-3452.
101. Maggini, M. Synthesis of N-acylated fulleropyrrolidines: new materials for the preparation of Langmuir-Blodgett films containing fullerenes / M. Maggini, A. Karlsson, L. Pasimeni, G. Scorrano, M. Prato, L. Valli // *Tetrahedron Lett.* – 1994. – V.35. – P. 2985-2988.
102. D'Souza, F. A Ferrocene-C₆₀-Dinitrobenzene Triad: Synthesis and Computational, Electrochemical, and Photochemical Studies / F. D'Souza, M. E. Zandler, P. M. Smith, G. R. Deviprasad, K. Arkady, M. Fujitsuka, O. Ito // *J. Phys. Chem. A* – 2002. – V.106. – P.649-656.
103. Herranz, M. A. Donor/Acceptor fulleropyrrolidine triads / M. A. Herranz, B. Illescas, N. Martin, C. Luo, D. M. Guldi // *J. Org. Chem.* – 2000. – V.65. – P.5728-5738.
104. Cruz, P. De la N-arylation of pyrrolidino[3',4':1,2][60]fullerene: synthesis under solvent-free conditions and electrochemistry of new C₆₀-acceptor dyads / P. De la Cruz, A. De la Hoz, F. Langa, N. Martin, M. C. Perez, L. Sanchez // *Eur. J. Org. Chem.* – 1999. – P.3433-3436.
105. Deviprasad, G. R. N-(2,4-Dinitrophenyl)-2-phenylfulleropyrrolidine: an electroactive organofullerene dyad / G. R. Deviprasad, M. S. Rahman, F. D'Souza // *Chem. Commun.* – 1999. – P.849-850.
106. Tan, X. Resolution and absolute configuration of a C₂-symmetric *trans*-2, 5-disubstituted fulleropyrrolidine / X. Tan, D. I. Schuster, S. R. Wilson // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – V.39. – P.4187-4190.

107. Illescas, B. M. [60] Fullerene adducts with improved electron acceptor properties / B. M. Illescas, N. Martin // *J. Org. Chem.* – 2000. – V.65. – P.5986-5995.
108. Meier, M. S. Addition of nitrile oxides to C₆₀: formation of isoxazoline derivatives of fullerenes / M. S. Meier, M. Poplawska // *J. Org. Chem.* – 1993. – V.58. – P.4524-4525.
109. Irgartinger, H. Funktionalisierung von C₆₀ mit Nitriloxiden zu 4,5-Dihydroisoxazolen und deren Strukturbestimmung / H. Irgartinger, C. M. Kohler, U. Huber-Patz, W. Krotzschmer // *Chem. Ber.* – 1994. – V.127. – P.581-584.
110. Meier, M. S. The addition of nitrile oxides to C₆₀ / M. S. Meier, M. Poplawska // *Tetrahedron* – 1996. – V.52 – P.5043-5052.
111. Meier, M. S. Preparation and isolation of three Isomeric C₇₀ isoxazolines: strong deshielding in the polar region of C₇₀ / M. S. Meier, M. Poplawska, A. L. Compton, J. P. Shaw, J. P. Selegue, T. F. Guarr // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V.116. – P.7044- 7048.
112. H. Irgartinger, Photooxidation and Intramolecular Reaction of the Anthryl Moiety in [60]Fullerene Derivatives / H. Irgartinger, A. Weber, T. Escher // *Eur. J. Org. Chem.* – 2000. – P.1647-1651.
113. Sinyashin, O. G. Cycloaddition of phosphorylnitrile oxide to C₆₀ O. G. Sinyashin, I. P. Romanova, F. R. Sagitova, V. A. Pavlov, V. I. Kovalenko, Y. V. Badeev, N. M. Azancheev, A. V. Il'yasov, A. V. Chernova, I. I. Vandyukova // *Mendeleev Commun.* – 1998. – V.8. – P.79-81.
114. Ermolaeva, L. V. Conformational analysis and regioisomerism of mono- and diadducts of O, O-diisopropyl isoxazolinophosphonate with C₆₀ L. V. Ermolaeva, V. E. Kataev, S. I. Strobykin, A. P. Timosheva, V. I. Kovalenko, I. P. Romanova, O. G. Sinyashin // *Russ. Chem. Bull.* – 2002. – V.51. – P.593-601.
115. Kowalska, E. Ferrocene derivative in 1,3 dipolar cycloaddition reactions to fullerene C₆₀ / E. Kowalska, P. Byszewski, M. Poplawska, L. Gladczyk, J. Suwalski, R. Diduszko, J. Radomska // *J. Therm. Anal. Cal.* – 2001. – V.65. – P.647-653.

116. Yashiro, A. β -hydroxy nitrile and β -hydroxy oxime derivatives of [60]fullerene by nucleophilic ring cleavage of fulleroisoxazoline and -isoxazolidine in the presence of methanol / A. Yashiro, Y. Nishida, K. Kobayashi, M. Ohno // *Synlett* – 2000. – P.361-362.
117. Ohno, M. The first example of nitrene cycloaddition with [60]fullerene. a facile access to isoxazoline-fused C₆₀ with nitroalkanes / M. Ohno, A. Yashiro, S. Eguchi // *Synlett* – 1996. – P.815-816.
118. Irngartinger, H. Twofold cycloaddition of 2,4,6-trimethoxy-benzonitrile oxide to [60]fullerene / H. Irngartinger, P. W. Fettel // *Tetrahedron* – 1999. – V.55. – P.10735- 10752.
119. Irngartinger, H. Twofold cycloaddition of [60]fullerene to a bifunctional nitrile oxide / H. Irngartinger, A. Weber // *TetrahedronLett.* – 1996. – V.37. – P.4137-4140.
120. Cruz, P. De la Electroactive 3'-(N-phenylpyrazolyl) isoxazoline[4',5':1,2][60]fullerene dyads / P. De la Cruz, E. Espildora, J. J. Garcia, A. De la Hoz, F. Langa, N. Martin, L. Sanchez // *Tetrahedron Lett.* – 1999 – V.40. – P.4889-4892.
121. Ros, T. Da Cycloaddition of nitrile oxides to [60]fullerene / T. Da Ros, M. Prato, F. Novello, M. Maggini, M. De Amici, C. De Micheli // *Chem. Commun.* – 1997. – P.59-60.
122. Illescas, B. Stereoselective synthesis of C₆₀ based cyclopropane amino acids B. Illescas, J. Rife, R. M. Ortuno, N. Martin // *J. Org. Chem.* – 2000. – V.65. – P.6246-6248.
123. Muthu, S. Reaction of buckminsterfullerene with 1,3-diphenylnitrilimine: synthesis of pyrazoline derivatives of fullerene / S. Muthu, P. Maruthamuthu, R. Raganathan, P. R. V. Rao, C. K. Mathews // *Tetrahedron Lett.* – 1994. – V.35. – P.1763-1766.
124. Cruz, P. de la Synthesis of new C₆₀ donor dyads by reaction of pyrazolylylhydrazones with [60]fullerene under microwave irradiation P. de la Cruz, A. Diaz-Ortiz, J. J.

- Garcia, M. J. Gomez-Escalonilla, A. de la Hoz, F. Langa, *Tetrahedron Lett.* – 1999. – V.40. – P.1587-1590.
125. F. Langa, C₆₀-Based triads with improved electron-acceptor properties: pyrazolylpyrazolino[60]fullerenes / F. Langa, P. de la Cruz, E. Espildora, A. de la Hoz, J. L. Bourdelande, L. Sanchez, N. Martin // *J. Org. Chem.* – 2001. – V. 66. – P.5033- 5041.
126. Langa, F. The importance of the linking bridge in donor–C₆₀ electroactive dyads / F. Langa, P. de la Cruz, J. L. Delgado, M. J. Gomez-Escalonilla, A. Gonzalez-Cortes, A. de la Hoz, V. Lopez-Arza // *New J. Chem.* – 2002. – V.26. – P.76-80.
127. E. Espildora, Synthesis and properties of pyrazolino[60]fullerene-donor systems / J. L. Delgado, P. de la Cruz, A. de la Hoz, V. Lopez-Arza, F. Langa // *Tetrahedron* – 2002. – V.58. – P.5821-5826.
128. Delgado, J. L. A ready access to unprecedented *N*-anilinopyrazolino[60]fullerenes / J. L. Delgado, P. de la Cruz, V. Lopez-Arza, F. Langa // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – V.45. – P.1651-1654.
129. Vasella, A. Fullerenzucker: herstellung enantiomerenreiner, spiroverknüpfter C-glycoside von C₆₀ / P. Uhlmann, C. A. A. Waldruff, F. Diederich, C. Thilgen // *Angew.Chem.* – 1992. – V.104. – P.1383-1385.
130. Diederich, F. Syntheses, structures, and properties of methanofullerenes / F. Diederich, L. Isaacs, D. Philp // *Chem.Soc. Rev.* – 1994. – V.23. – P.243-255.
131. Komatsu, K. Reaction of C₆₀ with chlorophenyldiazirine. Spectral and electronic properties of the C₆₀-chlorophenylcarbene 1:1 adduct / K. Komatsu, A. Kagayama, Y. Murata, N. Sugita, K. Kobayashi, S. Nagase, T. S. M. Wan // *Chem. Lett.* – 1993. – P. 2163-2166.
132. Photolysis of diazirines in the presence of C₆₀: a chemical probe for carbene/diazomethane partitioning / T. Akasaka, M. T. H. Liu, Y. Niino, Y. Maeda, T. Wakahara, M. Okamura, K. Kobayashi, S. Nagase // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V.122. – P.7134-7135.

133. Wakahara, T. A nonspectroscopic method to determine the photolytic decomposition pathways of 3-chloro-3-alkyldiazirine: carbene, diazo and rearrangement in excited state / T. Wakahara, Y. Niino, T. Kato, Y. Maeda, T. Akasaka, M. T. H. Liu, K. Kobayashi, S. Nagase // *J. Am. Chem.Soc.* – 2002. – V. 124. – P.9465-9468.
134. Isaacs, L. Structures and chemistry of methanofullerenes: a versatile route into n-[(methanofullerene)carbonyl]-substituted amino acids / L. Isaacs, F. Diederich // *Helv. Chim. Acta* – 1993. – V.76. – P.2454-2464.
135. Win, W. W. Methyl 1,2-dihydrofullerenecarboxylate / W. W. Win, M. Kao, M. Eiermann, J. J. McNamara, F. Wudl, D. L. Pole, K. Kassam, J. Warkentin // *J. Org. Chem.* – 1994. – V.59. – P.5871-5876.
136. Gonzalez, R. An unusual addition–rearrangement of a dialkoxycarbene to C₆₀: exclusion of methanofullerene products R. Gonzalez, F. Wudl, D. L. Pole, P. K. Sharma, J. Warkentin // *J. Org.Chem.* – 1996. – V.61. – P.5837-5839.
137. Sharma, P. K. Mechanism of migration of the trimethylsilyl group during reactions of methoxy[(trimethylsilyl)ethoxy]carbene with n-phenylmaleimide and C₆₀ / P. K. Sharma, M.-I. Dawid, J. Warkentin, R. M. Vestal, F. Wudl // *J. Org. Chem.* – 2001. – V.66. – P.7496-7499.
138. Osterodt, J. C₆₁Br₂: a new synthesis of dibromomethanofullerene and mass spectrometric evidence of the carbon allotropes C₁₂₁ and C₁₂₂ / J. Osterodt, F. Vogtle // *Chem. Commun.* – 1996. – P.547-548.
139. Kiely, A. F. The first structurally characterized homofullerene (fulleroid) / A. F. Kiely, R. C. Haddon, M. S. Meier, J. P. Selegue, C. P. Brock, B. O. Patrick, G.-W. Wang, Y. Chen // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V.121. – P.7971-7972.
140. M. Tsuda, C₆₁Cl₂. Synthesis and characterization of dichlorocarbene adducts of C₆₀ / M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono, M. Ohashi // *Tetrahedron Lett.* – 1993. – V. 34. – P.6911-6912.

141. Tokuyama, H. [1+2] and [3+2] cycloaddition reactions of vinylcarbenes with C₆₀ / H. Tokuyama, M. Nakamura, E. Nakamura // *Tetrahedron Lett.* – 1993. – V.34. – P.7429-7432.
142. Dragoë, N. Carbon allotropes of dumbbell structure: C₁₂₁ and C₁₂₂ / N. Dragoë, S. Tanibayashi, K. Nakahara, S. Nakao, H. Shimotani, L. Xiao, K. Kitazawa, Y. Achiba, K. Kikuchi, K. Nojima // *Chem. Commun.* – 1999. – P.85-86.
143. Dragoë, N. First unsymmetrical bisfullerene, C₁₂₁: evidence for the presence of both homofullerene and methanofullerene cages in one molecule / N. Dragoë, H. Shimotani, J. Wang, M. Iwaya, A. de Bettencourt-Dias, A. L. Balch, K. Kitazawa // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V.123. – P.1294-1301.
144. Fabre, T. S. The reaction of buckminsterfullerene with diazotetrazole. synthesis, isolation, and characterization of (C₆₀)₂C₂ / T. S. Fabre, W. D. Treleaven, T. D. McCarley, C. L. Newton, R. M. Landry, M. C. Saraiva, R. M. Strongin // *J. Org. Chem.* – 1998. – V.63. – P. 3522-3523.
145. Merlic, C. A. Cyclopropanation of C₆₀ via a fischer carbene complex / C. A. Merlic, H. D. Bendorf // *Tetrahedron Lett.* – 1994. – V.35. – P. 9529-9532.
146. Schick, G. Opening and closure of the fullerene cage in cis-bisimino adducts of C₆₀: the influence of the addition pattern and the addend / G. Schick, A. Hirsch, H. Mauser, T. Clark // *Chem. Eur. J.* – 1996. – V.2. – P.935-943.
147. Tang, B. Z. C₆₀-Containing poly(1-phenyl-1-alkynes): synthesis, light emission, and optical limiting / B. Z. Tang, H. Xu, J. W. Y. Lam, P. P. S. Lee, K. Xu, Q. Sun, K. K. L. Cheuk // *Chem. Mater.* – 2000. – V.12. – P.1446-1455.
148. Cases, M. The [2+1] cycloaddition of singlet oxycarbonylnitrenes to C₆₀ / M. Cases, M. Duran, M. Sola // *J. Mol. Mod.* – 2000. – V.6. – P.205-212.
149. Smith III, A. B. Nitrene additions to [60]fullerene do not generate [6,5] aziridines / A. B. Smith III, H. Tokuyama // *Tetrahedron* – 1996. – V.52. – P.5257-5262.

150. Ishida, T. Fullerene aziridine. Facile synthesis and spectral characterization of fullerene urethane, $C_{60}NCO_2CH_2CH_3$ / T. Ishida, K. Tanaka, T. Nogami // *Chem. Lett.* – 1994. – P. 561-562.
151. Schick, G. The transannular bond in [5,6]- NCO_2R -bridged monoadducts of [60]fullerene is open / G. Schick, T. Grosser, A. Hirsch // *Chem. Commun.* – 1995. – P.2289-2290.
152. Averdung, J. Synthesis of 1,2-(2,3-dihydro-1H-azirino)-[60]fullerene, the parent fulleroaziridine / J. Averdung, H. Luftmann, J. Mattay, K.-U. Calus, W. Abraham // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – V.36. – P.2957-2958.
153. J. Averdung, Syntheses of urethano-, amido- and sulfonamido-[60]fullerenes by nucleophilic substitutions with 1,2-(2,3-dihydro-1H-azirino)-[60]fullerene / J. Averdung, C. Wolff, J. Mattay // *Tetrahedron Lett.* – 1996. – V.37. – P.4683-4684.
154. Djojo, F. Regiochemistry of twofold additions to [6,6] bonds in C_{60} : influence of the addend-independent cage distortion in 1,2-monoadducts / F. Djojo, A. Herzog, I. Lamparth, F. Hampel, A. Hirsch // *Chem. Eur. J.* – 1996. – V.2. – P.1537-1547.
155. Averdung, J. Addition of photochemically generated acylnitrenes to C_{60} . Synthesis of fulleroaziridines and thermal rearrangement to fullerooxazoles / J. Averdung, J. Mattay, D. Jacobi, W. Abraham // *Tetrahedron* – 1995. – V.51. – P.2543-2552.
156. Yan, M. Photochemical and thermal reactions of C_{60} with N-succinimidyl 4-azido-2,3,5,6-tetrafluorobenzoate: a new method for functionalization of C_{60} / M. Yan, S. X. Cai, J. F. W. Keana // *J. Org. Chem.* – 1994. – V.59. – P.5951-5954.
157. Banks, M. R. Chemical transformations on the surface of [60]fullerene: Synthesis of [60]fullereno[1',2':4,5]oxazolidin-2-one / M. R. Banks, J. I. G. Cadogan, I. Gosney, P. K. G. Hodgson, P. R. R. Langridge-Smith, J. R. A. Millar, A. T. Taylor // *Tetrahedron Lett.* – 1994. – V.35. – P.9067-9070.
158. Kuwashima, S.-Y. Synthesis and structure of nitrene- C_{60} adduct $C_{60}NPhth$ (Phth = Phthalimido) / S.-Y. Kuwashima, M. Kubota, K. Kushida, T. Ishida, M. Ohashi, T. Nogami // *Tetrahedron Lett.* – 1994. – V.35. – P.4371-4374.

159. Akasaka, T. Reaction of C₆₀ with silylene, the first fullerene silirane derivative / T. Akasaka, W. Ando, K. Kobayashi, S. Nagase // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V.115. – P.1605-1606.
160. Akasaka, T. Regioselective addition of silylene on to [70]fullerene / T. Akasaka, E. Mitsuhide, W. Ando, K. Kobayashi, S. Nagase // *J. Chem. Soc.* – 1995. – P.1529-1530.
161. Wakahara, T. Silylation of fullerenes with active species in photolysis of polysilane / T. Wakahara, Y. Maeda, M. Kako, T. Akasaka, K. Kobayashi, S. Nagase // *J. Organomet. Chem.* – 2003. – V.685. – P.177-188
162. Sijbesma, J R. Synthesis of a Fullerene Derivative for the Inhibition of HIV Enzymes / J R. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, J. A. Castoro, C. Wilkins, S. H. Friedman, D. L. De Camp and G. L. Kenyon // *Am. Chem. Soc.* – 1993. – V.115. – P.6510-6512.
163. Barron A. R. [60]Fullerene-peptides: bio-nano conjugates with structural and chemical diversity / A. R. Barron // *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* – 2016. – V.31. – P.164-176.
164. Jennepalli, S. [60]Fullerenyl amino acids and peptides: a review of their synthesis and applications / S. Jennepalli, S. G. Pyne, P. A. Keller // *RSC Adv.* – 2014. – V.4. – P.46383-46398.
165. Vance, S. J. Aqueous solubilization of C₆₀ fullerene by natural protein surfactants, latherin and ranaspumin-2 / S. J. Vance, V. Desai, B. O. Smith, M. W. Kennedy, A. Cooper // *Biophys. Chem.* – 2016. – V.214–215. – P.27-32.
166. S. Bhatia, Multivalent glycoconjugates as vaccines and potential drug candidates / S. Bhatia, M. Dimde, R. Haag // *Med. Chem. Comm.* – 2014. – V.5. – P.862-878.
167. Muñoz, A. Synthesis of giant globular multivalent glycofullerenes as potent inhibitors in a model of Ebola virus infection / A. Muñoz, D. Sigwalt, B. M. Illescas, J. Luczkowiak, L. Rodríguez-Pérez, I. Nierengarten, M. Holler, J.-S. Remy, K.

- Buffet, S. P. Vincent, J. Rojo, R. Delgado, J.-F. Nierengarten, N. Martín // *Nat. Chem.* – 2016. – V.8. – P.50-57.
168. Grebowski, J. Fullerenols as a new therapeutic approach in nanomedicine / J. Grebowski, P. Kazmierska and A. Krokosz // *BioMed. Research International.* – 2013. – P.1-9.
169. Semenov, K. N. Fullerenols: Physicochemical properties and applications / K. N. Semenov, N. A. Charykov, V. N. Postnov, V. V. Sharoyko, I. V. Vorotyntsev, M. M. Galagudza, I. V. Murin // *Prog. Solid State Chem.* – 2016. – V.44. – P.59-74.
170. Ali, S. S. SOD Activity of carboxyfullerenes predicts their neuroprotective efficacy: a structure-activity study / S. S. Ali, J. I. Hardt, L. L. Dugan // *Nanomedicine: NBM* – 2008. – V.4. – P.283-294.
171. Kornev, A. B. Synthesis and antiviral activity of highly water-soluble polycarboxylic derivatives of [70]fullerene / A. B. Kornev, A. S. Peregudov, V. M. Martynenko, J. Balzarini, B. Hoorelbeke, P. A. Troshin // *Chem. Commun.* – 2011. – V.47. – P. 8298-8300.
172. H. Kataoka, Novel fullerene derivatives as dual inhibitors of Hepatitis C virus NS5B polymerase and NS3/4A protease / H. Kataoka, T. Ohe, K. Takahashi, S. Nakamura, T. Mashino // *Bioor. Med. Chem. Lett.* – 2016. – V.26. – P.4565-4567.
173. Pastorin, G. Design and activity of cationic fullerene derivatives as inhibitors of acetylcholinesterase / G. Pastorin, S. Marchesan, J. Hoebeke, T. Da Ros, L. Ehret-Sabatier, J.-P. Briand, M. Prato, A. Bianco // *Org. Biomol. Chem.* – 2006. – V.4. – P.2556-2562.
174. Castro, E. Characterization of new cationic N,N-dimethyl[70]fulleropyrrolidinium iodide derivatives as potent hiv-1 maturation inhibitors / E. Castro, Z. S. Martinez, C. S. Seong, A. Cabrera-Espinoza, M. Ruiz, G. Hernandez, A. F. Valdez, M. Llano, L. A. Echegoyen // *J. Med. Chem.* – 2016. – V. 59. – P.10963-10973.

175. Ikeda, A. Photodynamic Activity of Fullerenes and Other Molecules Incorporated into Lipid Membranes by Exchange /A. Ikeda // Chem. Rec. – 2016. – V.16. – P.249-260.
176. Ikeda, A. Improved photodynamic activities of liposome-incorporated [60]fullerene derivatives bearing a polar group / A. Ikeda, T. Mae, M. Ueda, K. Sugikawa, H. Shigeto, H. Funabashi, A. Kuroda, M. Akiyama // Chem. Commun. 2017. – V.53. – P.2966-2969.
177. F. Cantalado, Medicinal chemistry and pharmacological potential of fullerenes and carbon nanotubes / F. Cantalado, T. Da Ros, // Springer – 2008. – V.1. – P.107-121.
178. Yang, X. Fullerene–biomolecule conjugates and their biomedical applications / X. Yang, A. Ebrahimi, J. Li, Q. Cui // Int. J. Nanomed. – 2014. –V.9. – P.77-92.
179. Nozdrenko, D. M. C₆₀ Fullerene as promising therapeutic agent for the prevention and correction of skeletal muscle functioning at ischemic injury / D. M. Nozdrenko, D. O. Zavodovskyi, T. Y. Matvienko, S. Y. Zay, K. I. Bogutska, Y. I. Prylutskyy, U. Ritter and P. Scharff // Nanoscale Res. Lett. – 2017. – V.12. – P.115-124.
180. Galvan, P. Y. Fullerenes as anti-aging antioxidants / P. Y. Galvan, I. Alperovich, P. Zolotukhin, E. Prazdnova, M. Mazanko, A. Belanova, V. Chistyakov // Current Aging Science. – 2017. – V.10. – P.56-67.
181. Vance, S. J. Aqueous solubilization of C₆₀ fullerene by natural protein surfactants, latherin and ranaspumin-2 / S. J. Vance, V. Desai, B. O. Smith, M. W. Kennedy, A. Cooper. // Biophys. Chem. – 2016. – V.214 – 215. – P.27-32.
182. Friedman, S. H. Inhibition of the HIV-1 protease by fullerene derivatives: model building studies and experimental verification / S. H. Friedman, D. L. DeCamp, R. P. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, G. L. Kenyon // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – V.115. – P. 6506-6509.
183. Martinez, Z. S. Fullerene derivatives strongly inhibit HIV-1 replication by affecting virus maturation without impairing protease activity / Z. S. Martinez, E. Castro, C.

- S. Seong, M. R. Ceron, L. Echevoyen, M. Llano // *Antimicrob. Agents Chemother.* 2016. – V.60. – P.5731-5741.
184. Durdagi, S. *In silico* drug screening approach for the design of magic bullets: a successful example with anti-hiv fullerene derivatized amino acids / S. Durdagi, C. T. Supuran, T. A. Strom, N. Doostdar, M. K. Kumar, A. R. Barron, T. Mavromoustakos, M. G. Papadopoulos // *J. Chem. Inf. Model.* – 2009. – V.49. – P.1139-1143.
185. Strom, T. A. Fullerene-based inhibitors of HIV-1 protease / T. A. Strom, S. Durdagi, S. S. Ersoz, R. E. Salmas, C. T. Supuran, A. R. Barron // *J. Pep. Sci.* – 2015. – V.21. – P.862-870.
186. Buffet, K. Fucofullerenes as tight ligands of RSL and LecB, two bacterial lectins / K. Buffet, E. Gillon, M. Holler, J.-F. Nierengarten, A. Imberty, S. P. Vincent // *Org. Biomol. Chem.* – 2015. – V.13. – P.6482-6492.
187. Nierengarten, I. Fullerene sugar balls: a new class of biologically active fullerene derivatives / I. Nierengarten, J. F. Nierengarten // *Chem. Asian J.* – 2014. – V.9. – P.1436-1444.
188. Tikad, A. Mechanistic insight into heptosyltransferase inhibition by using Kdo multivalent glycoclusters / A. Tikad, H. Fu, C. M. Sevrain, S. Laurent, J.-F. Nierengarten, S. P. Vincent // *Chem. Eur. J.* – 2016. – V.22. – P.13147-13155.
189. Stauffert, F. Potent glycosidase inhibition with heterovalent fullerenes: unveiling the binding modes triggering multivalent inhibition / F. Stauffert, A. Bodlener, T. M. Nguyet Trinh, M. I. Garcia-Moreno, C. Ortiz Mellet, J.-F. Nierengarten, P. Compain // *New J. Chem.* – 2016. – V.40. – P.7421-7430.
190. J. Luczkowiak, Glycofullerenes inhibit viral infection / J. Luczkowiak, A. Muñoz, M. Sánchez-Navarro, R. Ribeiro-Viana, A. Ginieis, B. M. Illescas, N. Martín, R. Delgado, J. Rojo // *Biomacromolecules.* – 2013 – V.14. – P.431-437.
191. S. Gross, A. Gilead, A. Scherz, M. Neeman and Y. Salomon. *Nat. Med.* – 2003. – V. 9. – P.1327-1331.

192. Broekgaarden, M. Monitoring photodynamic therapy of solid tumors online by BOLD-contrast MRI / M. Broekgaarden, R. Weijer, T. M. van Gulik, M. R. Hamblin, M. Heger // *Cancer Metastasis Revi.* – 2015. – V.34. – P.643-690.
193. Zhen, Z. Ferritin nanocages to encapsulate and deliver photosensitizers for efficient photodynamic therapy against cancer / Z. Zhen, W. Tang, C. Guo, H. Chen, X. Lin, G. Liu, B. Fei, X. Chen, B. Xu, J. Xie // *ACS Nano.* – 2013. – V.7. – P.6988-6996.
194. Arbogast, J. W. Photophysical properties of sixty atom carbon molecule (C_{60}) / J. W. Arbogast, A. P. Darmany, C. S. Foote, F. N. Diederich, R. L. Whetten, Y. Rubin, M. M. Alvarez, S. J. Anz // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V.95. – P.11-12.
195. Yamakoshi, Y. Active oxygen species generated from photoexcited fullerene (C_{60}) as potential medicines: $O_2^{\cdot -}$ versus 1O_2 / Y. Yamakoshi, N. Umezawa, A. Ryu, K. Arakane, N. Miyata, Y. Goda, T. Masumizu, T. Nagano // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V.125. – P.12803-12809.
196. Huang, L. Antimicrobial photodynamic therapy with decacationic monoadducts and bisadducts of [70]fullerene: *in vitro* and *in vivo* studies / L. Huang, M. Wang, T. Dai, F. F. Sperandio, Y.-Y. Huang, Y. Xuan, L. Y. Chiang and M. R. Hamblin // *Nanomedicine.* – 2013. – V.9. – P.253-266.
197. Zhang, Y. Potentiation of antimicrobial photodynamic inactivation mediated by a cationic fullerene by added iodide: *in vitro* and *in vivo* studies / Y. Zhang, T. Dai, M. Wang, D. Vecchio, L. Y. Chiang and M. R. Hamblin // *Nanomedicine.* – 2015. – V.10. – P.603-614.
198. Lu, Z. Photodynamic therapy with a cationic functionalized fullerene rescues mice from fatal wound infections / Z. Lu, T. Dai, L. Huang, D. B. Kurup, G. P. Tegos, A. Jahnke, T. Wharton, M. R. Hamblin // *Nanomedicine (Lond).* – 2010. – V.5. – P.1525-1533.
199. Mroz, P. Photodynamic therapy with fullerenes / P. Mroz, G. P. Tegos, H. Gali, T. Wharton, T. Sarna, M. R. Hamblin // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2007. – V.6. – P.1139-1149.

200. Yu, C. Photodynamic therapy with hexa (sulfo-n-butyl)[60] fullerene against sarcoma in vitro and in vivo / C. Yu, P. Avci, T. Canteenwala, L. Y. Chiang, B. J. Chen and M. R. Hamblin. *J // Nanosci. Nanotechnol.* – 2016. – V.16. – P.171-181.
201. Li, Q. Induction of endogenous reactive oxygen species in mitochondria by fullerene-based photodynamic therapy / Q. Li, C. Liu, H. Li. *J. Nanosci // Nanotechnol.* – 2016. – V.16. – P.5592-5597.
202. Franskevych, D. Fullerene C₆₀ penetration into leukemic cells and its photoinduced cytotoxic effects / D. Franskevych, K. Palyvoda, D. Petukhov, S. Prylutska, I. Grynyuk, C. Schuetze, L. Drobot, O. Matyshevskaya, U. Ritter. *Nanoscale Res. Lett.* – 2017. – V.12. – P.40-49.
203. Miller, C. R. Liposome–cell interactions in vitro: effect of liposome surface charge on the binding and endocytosis of conventional and sterically stabilized liposomes / C. R. Miller, B. Bondurant, S. D. McLean, K. A. McGovern, D. F. O'Brien // *Biochemistry.* – 1998. – V.37. – P.12875-12883.
204. Xiao, L. The water-soluble fullerene derivative ‘Radical Sponge exerts cytoprotective action against UVA irradiation but not visible-light-catalyzed cytotoxicity in human skin keratinocytes / L. Xiao, H. Takada, X. H. Gan, N. Miwa // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2006. – V.16 – P.1590-1595.
205. Krusic, P. J. Radical Reactions of C₆₀ / P. J. Krusic, E. Wasserman, P. N. Keizer, J. R. Morton, K. F. Preston // *Science* – 1991 – V.254 – P.1183-1185.
206. Krokosz, A. Carbon nanoparticles as possible radioprotectors in biological systems / A. Krokosz, A. Lichota, K. E. Nowak, J. Grebowski // *Radiat. Phys. Chem.* – 2016. – V.128. – P.143-150.
207. Wang, Z. A precision structural model for fullerenols / Z. Wang, X. Chang, Z. Lu, M. Gu, Y. Zhao, X. Gao // *Chem. Sci.* – 2014. – V.5 – P.2940-2948.
208. Ueno, H. Systematic evaluation and mechanistic investigation of antioxidant activity of fullerenols using β -carotene bleaching assay / H. Ueno, S. Yamakura, R. S. Arastoo, T. Oshima, K. Kokubo // *J. Nanomater.* – 2014. – V.2014. – P. 1-7.

209. Grebowski, J. Rate constants of highly hydroxylated fullerene C₆₀ interacting with hydroxyl radicals and hydrated electrons. Pulse radiolysis study / J. Grebowski, A. Krokosz, A. Konarska, M. Wolszczak, M. Puchala // *Radiat. Phys. Chem.* – 2014. – V.103. – P.146-152.
210. Guldi, D. M. Activity of water-soluble fullerenes towards OH-radicals and molecular oxygen / D. M. Guldi, K.-D. Asmus // *Radiat. Phys. Chem.* – 1999. – V.56. – P.449-456.
211. B. Srđenović, Activity of water-soluble fullerenes towards OH-radicals and molecular oxygen / B. Srđenović, M. Slavić, K. Stankov, N. Kladar, D. Jović, M. Seke, V. Bogdanović // *Hem. Ind.* – 2015 – V.69. – P.425-431.
212. Sun, M. Enhanced microwave hyperthermia of cancer cells with fullerene / M. Sun, A. Kiourti, H. Wang, S. Zhao, G. Zhao, X. Lu, J. L. Volakis, X. He // *Mol. Pharmaceutics*. 2016. – V.13. – P.2184-2192.
213. Wang, H. Combined cancer therapy with hyaluronan-decorated fullerene-silica multifunctional nanoparticles to target cancer stem-like cells / H. Wang, P. Agarwal, S. Zhao, J. Yu, X. Lu, X. He // *Biomaterials*. – 2016. – V.97. – P.62-73.
214. Hsieh, F.-Y. Water-soluble fullerene derivatives as brain medicine: surface chemistry determines if they are neuroprotective and antitumor / F.-Y. Hsieh, A. V. Zhilenkov, I. I. Voronov, E. A. Khakina, D. V. Mischenko, P. A. Troshin, S.-h. Hsu // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2017. – V.9. – P.11482-11492.
215. Wu, G. Fullerenes and their derivatives as inhibitors of tumor necrosis factor- α with highly promoted affinities / G. Wu, X. J. Gao, J. Jang, X. Gao // *J. Mol. Model.* – 2016. – V.22. – P.161-168.
216. Prylutska, S. V. Complex of C₆₀ fullerene with doxorubicin as a promising agent in antitumor therapy / S. V. Prylutska, L. M. Skivka, G. V. Didenko, Y. I. Prylutsky, M. P. Evstigneev, G. P. Potebnya, R. R. Panchuk, R. S. Stoika, U. Ritter, P. Scharff // *Nanoscale. Res. Lett.* – 2015. – V.10. – P.499-506.

217. Raza, K. C₆₀-fullerenes for delivery of docetaxel to breast cancer cells: A promising approach for enhanced efficacy and better pharmacokinetic profile / K. Raza, N. Thotakura, P. Kumar, M. Joshi, S. Bhushan, A. Bhatia, V. Kumar, R. Malik, G. Sharma, S. K. Guru, O. P. Katare // *Int. J. Pharm.* – 2015. – V.495. – P.551-559.
218. Zhang, H. Transferrin-mediated fullerenes nanoparticles as Fe²⁺-dependent drug vehicles for synergistic anti-tumor efficacy / H. Zhang, L. Hou, X. Jiao, Y. Ji, X. Zhu, Z. Zhang // *Biomaterials.* – 2015. – V.37. – P.353-366.
219. Watanabe, T. Pyrrolidinium fullerene induces apoptosis by activation of procaspase-9 via suppression of Akt in primary effusion lymphoma / T. Watanabe, S. Nakamura, T. Ono, S. Ui, S. Yagi, H. Kagawa, H. Watanabe, T. Ohe, T. Mashino, M. Fujimuro // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 2014 – V.451. – P.93-100.
220. S. Prylutska, I. Grynyuk, O. Matyshevskaya, Y. Prylutsky, M. Evstigneev, P. Scharff and U. Ritter. *Drugs R. D.* – 2014. – V.14. – P.333-340.
221. Magoulas, G. E. Synthesis and Evaluation of Anticancer Activity in Cells of Novel Stoichiometric Pegylated Fullerene-Doxorubicin Conjugates / G. E. Magoulas, M. Bantzi, D. Messari, E. Voulgari, C. Gialeli, D. Barbouri, A. Giannis, N. K. Karamanos, D. Papaioannou, K. Avgoustakis // *Pharm. Res.* – 2015. – V.32 – P.1676-1693.
222. Chen, B. X. Antigenicity of fullerenes: antibodies specific for fullerenes and their characteristics / B. X. Chen, S. R. Wilson, M. Das, D. J. Coughlin, B. F. Erlanger // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* – 1998. – V.95. – P.10809-10813.
223. Shershakova, N. Anti-inflammatory effect of fullerene C₆₀ in a mice model of atopic dermatitis / N. Shershakova, E. Baraboshkina, S. Andreev, D. Purgina, I. Struchkova, O. Kamyshnikov, A. Nikonova, M. Khaitov // *J. Nanobiotechnol.* – 2016. – V.14. – P.8-19.
224. Braden, B. C. X-ray crystal structure of an anti-Buckminsterfullerene antibody Fab fragment: Biomolecular recognition of C₆₀ / B. C. Braden, F. A. Goldbaum, B.-X.

- Chen, A. N. Kirschner, S. R. Wilson, B. F. Erlanger // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* – 2000. – V.97. – P.12193-12197.
225. Petrovic, D. Review of synthesis and antioxidant potential of fullerene nanoparticles / D. Petrovic, M. Seke, B. Srdjenovic, A. Djordjevic // *J. Nanomater.* – 2015. – V.2015. – P.1-15.
226. M. Turabekova, Immunotoxicity of nanoparticles: a computational study suggests that CNTs and C₆₀ fullerenes might be recognized as pathogens by Toll-like receptors / M. Turabekova, B. Rasulev, M. Theodore, J. Jackman, D. Leszczynska, J. Leszczynski // *Nanoscale.* – 2014. – V.6. – P.3488-3495.
227. Funakoshi-Tago, M. A bis-malonic acid fullerene derivative significantly suppressed IL-33-induced IL-6 expression by inhibiting NF- κ B activation / M. Funakoshi-Tago, Y. Miyagawa, F. Ueda, T. Mashino, Y. Moriwaki, K. Tago, T. Kasahara, H. Tamura // *Int. Immunopharmacol.* – 2016. – V.40. – P.254-264.
228. Miller, A. M. Role of IL-33 in inflammation and disease / A. M. Miller // *J. Inflamm.* – 2011. – V.8. – P.22-34.
229. Martin, N. T. Interleukin 33 is a guardian of barriers and a local alarmin / N. T. Martin, M. U. Martin // *Nat. Immunol.* – 2016. – V.17. – P.122-131.
230. Pacor, S. Effects of two fullerene derivatives on monocytes and macrophages / S. Pacor, A. Grillo, L. Đorđević, S. Zorzet, M. Lucafò, T. Da Ros, M. Prato, G. Sava // *BioMed Res. Int.* – 2015. – V.2015. – P.1-13.
231. Пальчиков, В.А. Синтез и нейротропная активность соединений, включающих норборненовый и сульфолановый фрагменты / В.А. Пальчиков, Е.Т. Зленко, П.Г. Дульнев, А.О. Касьян, О.В. Крищик, И.С. Пришляк, И.Н. Тарабара, Л.И. Касьян // *Журнал Орг. и Фарм. Химии.* – 2011. – Т.9. – P.31-37.
232. Тарабара, И.Н. Синтез и нейротропная активность производных эндикового ангидрида / И.Н. Тарабара, Е.Т. Зленко, Я.С. Бондаренко, О.В. Крищик, Л.И. Касьян // *Журнал Орг. и Фарм. Химии.* – 2006. – Т.4. – P.54-59.

233. Мухаметьянова (Исламова), А.Ф. Синтез новых циклопентенофуллеренов с норборненовым фрагментом / А.Ф. Мухаметьянова (Исламова), И.М. Сахаутдинов // ЖОрХ – 2019. – Т. 55. – №9. – С. 1359-1366.
234. Мухаметьянова (Исламова), А.Ф. Синтез циклопентенофуллеренов на основе эндикового ангидрида / А.Ф. Мухаметьянова (Исламова), И.М. Сахаутдинов // Известия уфимского научного центра РАН – 2020. – № 1. – С. 5-18.
235. Исламова, А.Ф. Синтез новых липофильных производных фуллерена C_{60} / И.М. Сахаутдинов, А.Ф. Исламова, Т.А. Мананов, А.М. Гумеров // Вестник Башкирск. ун-та – 2021. – № 3. – С. 615-621.
236. Hoffmann-Roeder, A. Modern allene chemistry / A. Hoffmann-Roeder, N. Krause // *Angew. Chem., Int Ed.* – 2004. –V.43. – P.1196-1201.
237. Rivera-Fuentes, P. Allenes in Molecular Materials / P. Rivera-Fuentes, F. Diederich // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2012. –V.51. – P.2818-2828.
238. Мухаметьянова (Исламова), А.Ф. Реакции циклоприсоединения бром(хлор)метилкетонов и алленоатов моноэфиров адипиновой кислоты к фуллерену C_{60} / А.Ф. Мухаметьянова (Исламова), И.М. Сахаутдинов // ЖОХ – 2018. – Т. 88. – № 12. – С. 2011-2017.
239. Мухаметьянова (Исламова), А.Ф. Синтез новых липофильных циклопентенофуллеренов C_{60} на основе алленоатов жирных кислот / А.Ф. Мухаметьянова (Исламова), И.М. Сахаутдинов, Т.Р. Нугуманов, Ю.Н. Биглова // ЖОрХ – 2020. – Т. 56. – №7. – С. 2-7.
240. Мухаметьянова (Исламова), А.Ф. Синтез новых экзоциклических алленов с норборненовым фрагментом / А.Ф. Мухаметьянова (Исламова), И.М. Сахаутдинов, Т.Р. Нугуманов, М.С. Юнусов // ЖОрХ – 2019. – Т. 55 – №5. – С.742-746.

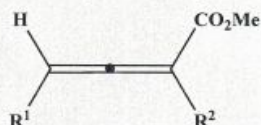
ПРИЛОЖЕНИЕ А (справочное)

Цитотоксическая активность 2,3-алленоатов *in vitro* по отношению к клеточным линиям опухолевого происхождения

Утверждаю
Директор ОСП - Институт биохимии и генетики УФИЦ РАН
проф. Хуснутдинова Э.К.



Цитотоксическая активность 2,3-алленоатов *in vitro* по отношению к клеточным линиям опухолевого происхождения*



Соединения	Выход, %	R ¹	R ²	IC ₅₀ , мкМ		
				HEK293	Jurkat	HepG2
18	96	N-NB-CH ₂	H	44.47±10.55	11.53±7.47 *	64.65±18.01
17	45	N-NB	H	42.14±7.61	6.77±6.32 *	88.87±9.14 *
19	87	N-NB(CH ₂) ₂	H	34.18±17.43	7.65±6.04 *	79.42±2.27 *
20	50	N-NB(CH ₂) ₄	H	25.97±11.89	14,97±9.36	82.37±6.6 *
21	92	N-NB(CH ₂) ₃	H	36.51±4.06	17.84±3.93 *	79.43±2.27 *

Примечания.

^{a, 6} – различия значений IC₅₀ в клетках Jurkat^a и HepG2⁶ относительно значений IC₅₀ в клетках HEK293 статистически достоверны (однофакторный парный дисперсионный анализ (ANOVA) с последующим тестом Тьюки).

*- Цитотоксические свойства соединений определяли *in vitro* на клетках линии HEK293 (клетки эмбриональной почки человека), HepG2 (клетки карциномы печени человека), Jurkat (клетки лимфобластной лейкемии) сотрудниками Института биохимии и генетики УНЦ РАН.

Доктор биологических наук, заведующая лабораторией молекулярной фармакологии и иммунологии ОСП - Институт биохимии и генетики Уфимского научного центра Российской академии наук Вахитова Юлия Венеровна, не возражаю против использования данных, приведенных в таблице в качестве Приложения к диссертационной работе Исламовой А.М., в связи с совместной работой и публикацией.

Отвественный исполнитель,
зав. лаб. молекулярной фармакологии
и иммунологии ИБГ УФИЦ РАН



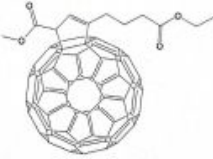
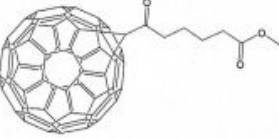
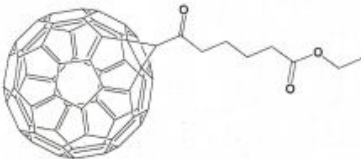

д.б.н.Вахитова Ю.В.

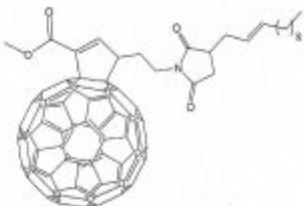
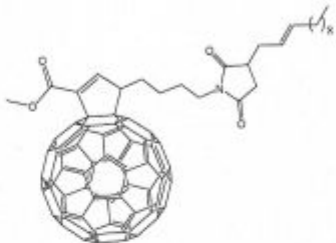
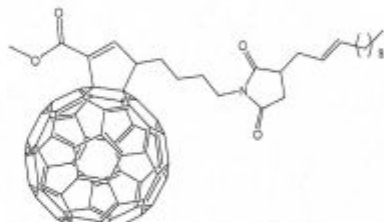
ПРИЛОЖЕНИЕ В

(справочное)

Утверждаю
директор Уфимского Института химии
УФИЦ РАН
проф. Сафиуллин Р.Л.

Влияние конъюгатов фуллерена, содержащего остаток моноэфира
адипиновой и янтарной кислоты, на кинетику жидкофазного радикально-
цепного окисления этилбензола

№	Структура молекулы	Константы скорости ингибирования k_7
1		$1,67 \times 10^3$
2		$3,9 \times 10^3$
3		$3,87 \times 10^3$
4		$8,70 \times 10^3$

5		$7,30 \times 10^3$
6		$4,60 \times 10^3$
7		$1,66 \times 10^3$

Примечания. Большинство полученных метанофуллеренов обнаружило ингибирующее действие в процессах жидкофазного радикально-цепного окисления.

Доктор химических наук, заведующий лабораторией химической кинетики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Уфимского научного центра Российской академии наук Сафиуллин Рустам Лутфуллович, не возражаю против использования данных, приведенных в таблице в качестве Приложения к диссертационной работе Исламовой А.М., в связи с совместной работой и публикацией.

Отвественный исполнитель
с.н.с., лаб.химической кинетики



к.х.н. Якупова Л.Р.