

М. А. Юровская, А. А. Овчаренко

**1,3-ДИПОЛЯРНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ
КАК МЕТОД СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀,
СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ФРАГМЕНТЫ***

Обобщены литературные и собственные экспериментальные данные по использованию реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения для синтеза производных фуллерена C₆₀, содержащих аннелированные гетероциклические фрагменты.

Доступность фуллерена C₆₀ в макроскопических количествах открыла в последние годы беспрецедентные возможности в новой области «трехмерной химии». Менее чем за 10 лет фуллерен стал одним из популярнейших строительных блоков в органической химии. Модификации фуллеренового ядра привлекают внимание исследователей в связи с тем, что на его основе получены принципиально новые материалы, обладающие ценными биологическими и технологическими свойствами. Особенно интересными в этом плане должны быть производные фуллерена с аннелированными гетероциклическими фрагментами.

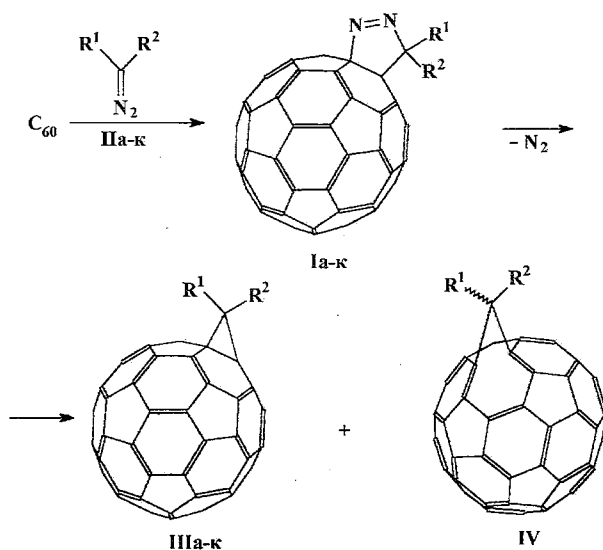
Возможности химических модификаций молекулы фуллерена C₆₀ обусловлены его выраженной электрооакцепторностью, а отсюда основные свойственные ему химические превращения — это реакции нуклеофильного, радикального и циклоприсоединения.

Один из наиболее перспективных путей аннелирования к молекуле C₆₀ гетероциклических фрагментов — использование процессов [3+2]-циклоприсоединения разнообразных 1,3-диполей. В 1995 г. в печати появилась работа [1] по реакциям присоединения к фуллерену C₆₀. Детальный обзор А. Хирша включает в качестве одной из глав материал по реакциям [3+2]-циклоприсоединения. Анализ литературы двух последних лет свидетельствует о том, что интерес к этой области органической химии по-прежнему сохраняется. Впервые о способности C₆₀ выступать в роли 1,3-диполярофила было сообщено на симпозиуме по химии больших углеродных кластеров в 1992 г. [2].

Несмотря на то, что темой доклада является синтез производных фуллерена C₆₀, содержащих гетероциклические фрагменты, в начале следует уделить внимание получению метанофуллеренов взаимодействием C₆₀ с различными диазосоединениями. Это обусловлено, во-первых, тем, что процесс идет с промежуточным образованием фуллеренопиразолинов, и, во-вторых, тем, что именно на этих примерах была впервые продемонстрирована возможность получения при реакции фуллерена с 1,3-диполями как 6,6-закрытых, так и 5,6-открытых моноциклоаддуктов. В первом случае циклоприсоединение идет с разрывом двойной связи 6—6, во втором — формально с разрывом σ -связи между пятичленным и шестичленным фрагментами фуллеренового остова.

Итак, очень широкий круг разнообразных метанофуллеренов стал доступен благодаря реакции C₆₀ с различными диазометанами [3—13], диазоацетатами [14,15], диазокетонами [16], диазоамидами [17].

* Доклад на Гиллеровских чтениях (Рига, Латвия, 18 февраля 1998 г.).



Первой стадией присоединения диазосоединений к двойной связи 6—6 является образование фуллеренопиразолинов I. При использовании диазо-метана (IIa) был выделен и охарактеризован пиразолиновый интермедиат Ia [4]. Экструзия азота из пиразолина ведет к образованию как 6,6-закрытой структуры III, так 5,6-открытых структур IV в виде смеси диастереомеров в различных соотношениях. В случае присоединения диазосоединений $\text{R}^1\text{R}^2\text{CN}_2$ с $\text{R}^1 = \text{R}^2$ возможно образование двух мостиковых структур с радикалом R^1 , расположенным над шести- или пятичленным фрагментом фуллерена.

Реакции диазосоединений с C_{60}

Диазосоединение			Условия*	Выход, %	Литература
II	R^1	R^2			
а	H	H	А	44	[4]
б	Ph	Ph	Б	-	[3]
в	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	Б	73	[5]
г	H	<i>p</i> - <i>t</i> -BuO ₂ CC ₆ H ₄	Б	-	[10]
д	EtO ₂ C	EtO ₂ C	А	10	[12]
е	H	<i>p</i> - <i>t</i> -BuO ₂ CC ₆ H ₄	А	25	[15]
ж	H	CO-N-морфолил	А	25	[17]
з	H	COPh	А	18	[16]
и	H	COCH=CHCO ₂ CH ₃	А	18	[16]

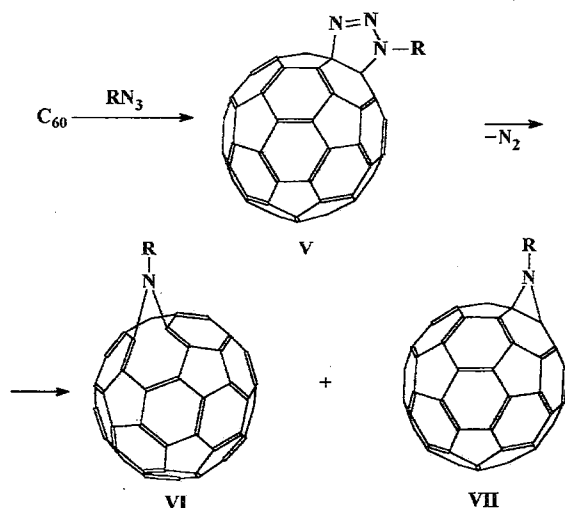
* А — кипячение в толуоле, Б — реакция в толуоле при комнатной температуре.

При термической экструзии азота из молекулы пиразолина Ia образуется исключительно 5,6-открытый изомер IVa, тогда как при фотолизе основным продуктом реакции является 6,6-закрытая форма IIIa. Отнесение изомерных структур к тому или иному типу осуществляется на основании данных спектров ЯМР [12].

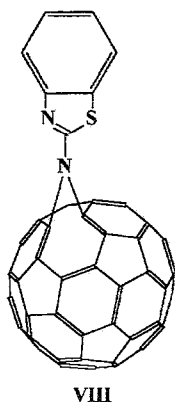
Условия проведения реакции в значительной степени зависят от строения диазосоединений. Так, если присоединение дифенилдиазометана (IIб)

проводят при комнатной температуре, то при использовании диазоацетатов (например, IIд,е) и диазоамидов (например, IIж) необходимо кипячение в толуоле. Образование открытых структур IV считается кинетически контролируемым процессом. Закрытые 6,6-изомеры термодинамически более стабильны, поэтому диастереомерные 5,6-открытые метанофуллерены могут находиться в равновесии с 6,6-закрытыми формами после кипячения в толуоле в течение нескольких часов. По мнению авторов работы [12], термическая изомеризация представляет собой электроциклический процесс с [1,5]-сигматропным сдвигом мостикового атома углерода.

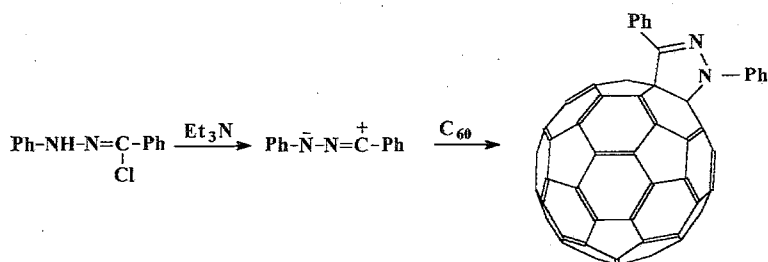
Циклоприсоединение алкилазидов к C_{60} в кипящем хлорбензоле происходит аналогично через промежуточный триазолин V, который после экструзии N_2 перегруппировывается в 5,6-открытый азамостиковый изомер VI с примесью 6,6-закрытого изомерного аддукта VII [18].



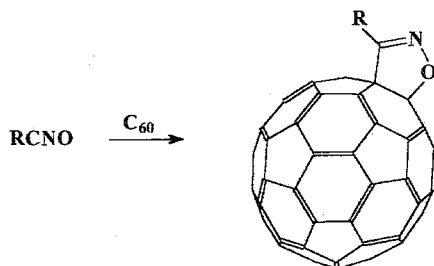
При использовании арилазидов удалось выделить и охарактеризовать триазолиновые структуры V ($R=Ph$ и $p-NCC_6H_4$). Аналогично предыдущему случаю, термическая экструзия азота ведет к образованию открытых азамостиковых структур VI, тогда как фотохимический процесс дает исключительно закрытые азиридинофуллерены VII, причем обнаружен процесс изомеризации фуллероидных (открытых) структур в фуллереновые (закрытые) под действием УФ облучения [19]. На основании данных ББА-масс-спектрометрии и спектров ЯМР ^{13}C обнаружено, что присоединение к фуллерену C_{60} 2-азидобензотиазола в кипящем хлорбензоле приводит к образованию N-гетарилзамещенного π -азидофуллероида VIII и открытого бисаддукта π -бисазидофуллероида [20].



Если 1,3-диполярное циклоприсоединение диазосоединений и азидов к фуллерену C_{60} не дает стабильных аддуктов, а приводит в результате разложения гетероциклических интермедиатов к метано- и азиридинофуллеренам и фуллероидам, то использование в качестве 1,3-диполя 1,3-дифенилнитрилимина, генерированного *in situ* из N-(α -хлорбензильден)-N'-фенилгидразина под действием триэтиламина, позволяет получать устойчивый 6,6-закрытый продукт аннелирования к фуллерену пиразолинового ядра [21].



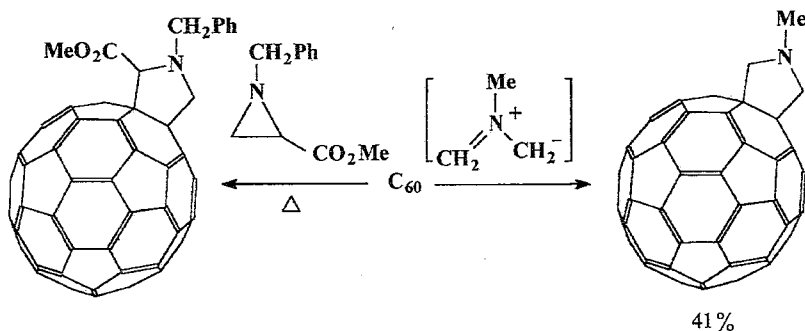
Аналогичные производные фуллерена C_{60} с аннелированным изоксазолиновым фрагментом можно получить, используя 1,3-диполярное циклоприсоединение по связи 6-6 нитрилоксидов [22—25].



R = Me, Et, CO₂Et, *p*-C₆H₄OMe, *p*-C₆H₄CHO, (CH₂)₄CO₂Me, антрил

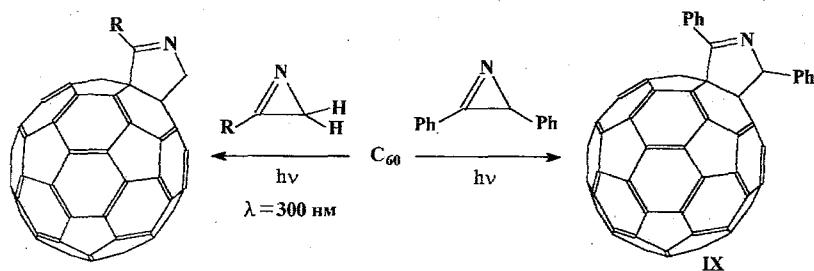
Данные РСА изоксазолинофуллерена с R=антрил полностью подтверждают 6,6-закрытую фуллереновую форму образующегося моноаддукта.

Использование активных 1,3-диполей — азометинилидов общей формулы $(R^1R^2)C=N^+(R^3)-C^-(R^4R^5)$ — дает возможность получения пирролидинофуллеренов [26—29]. Азометинилиды, как правило, генерируют *in situ* из легко доступных предшественников. Например, азометинилид, получаемый декарбоксилированием N-метилглицина в присутствии параформа в кипящем толуоле, при взаимодействии с C_{60} образует N-метилпирролидинофуллерен с выходом 41% [26].



Для получения азометилилидов помимо химического пути генерирования можно использовать термическое раскрытие азиридинового цикла [27]. Есть данные о существенном ускорении процесса циклоприсоединения азометилилидов к C_{60} под действием микроволнового облучения [29].

Фотохимическое расщепление производных азирина ведет к образованию нитрилилидов — еще одного класса 1,3-диполей, циклоприсоединение которых к фуллерену C_{60} приводит к аннелированию пирролинового фрагмента [19,30]. Так, фотореакция C_{60} с 10-кратным избытком 2,3-дифенил-2Н-азирина ведет к образованию 6,6-закрытого 1,2-(3,4-дигидро-2,5-дифенил-2Н-пирроло)фуллерена [60] (IX) с выходом 31%, получаемого вместе с продуктами полиприсоединения [30].

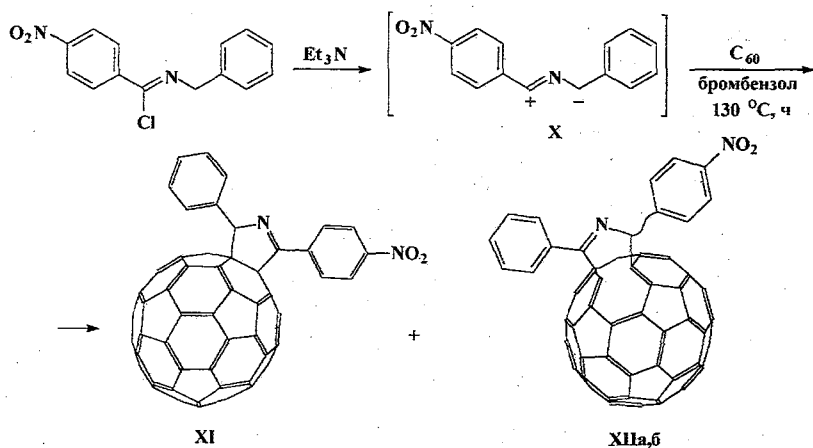


R=Ph (22%), *p*-ClC₆H₄ (26%), *p*-MeOC₆H₄ (56%)

Аналогично ведут себя и монозамещенные арил-2Н-азирины [19].

Во всех описанных ранее случаях аннелирования фрагментов пятичленных гетероциклов к фуллерену C_{60} было обнаружено образование только 6,6-закрытых фуллереновых производных. Образование же 5,6-открытых структур наблюдалось лишь при 1,3-диполярном присоединении к фуллерену C_{60} диазосоединений и азидов и считалось вторичным результатом экструзии азота из образующихся 6,6-закрытых гетероциклических интермедиатов пиразолинового или триазолинового типов.

Однако полученные нами результаты свидетельствуют о том, что в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилилидов к C_{60} возможно также образование и 5,6-открытых аддуктов. Так, мы показали [31], что циклоприсоединение 1-(4-нитрофенил)-3-фенилнитрилилида (X),



генерированного *in situ* из N-бензил-4-нитрофенилимидоилхлорида, к фуллерену C₆₀ приводит не только к образованию 6,6-закрытого 1,2-[3,4-дигидро-2-фенил-5-(4-нитрофенил)-2H-пирроло]фуллерена [60] (XI), но и к диастереомерной смеси двух 5,6-открытых изомеров XIIa,b в соотношении 2:1. Кроме того, обнаружено, что двойная связь в 5,6-открытых аддуктах локализована в α -положении по отношению к незамещенному фенильному кольцу, тогда как в 6,6-закрытом изомере XI она расположена в α -положении по отношению к нитрофенильному заместителю. Установлено также, что изомерные структуры не переходят друг в друга при длительном кипячении в бромбензоле.

Причины обнаруженного направления наблюдаемых реакций и механизмы образования закрытого и открытого аддуктов пока до конца не ясны. Ведутся дальнейшие исследования по выяснению влияния электронных и стерических факторов на направление процесса 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилидов к фуллерену C₆₀. Однако эти результаты нельзя игнорировать при создании единых теоретических представлений о процессах 1,3-диполярного циклоприсоединения к фуллерену.

Авторы приносят благодарность Российской научно-технической Программе "Актуальные направления в физике конденсированных сред", направление "Фуллерены и атомные кластеры" за финансирование наших исследований (грант 98005 "Фрагмент").

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hirsch A. // *Synthesis*. — 1995. — N 8. — P. 895.
2. Wudl F., Hirsch A., Khemani K. C., Suzuki T., Allemand P.-M., Koch A., Eckert H., Srdanov G., Webb H. M. // *Fullerenes: Synthesis, Properties, and Chemistry of Large Carbon Clusters* / G. S. Hammond, V. J. Kuck, Eds. — ACS Symposium Series 468. — Washington, 1992. — P. 161.
3. Suzuki T., Li Q., Khemani K. C., Wudl F., Almarsson O. // *Science*. — 1991. — Vol. 254. — P. 1186.
4. Suzuki T., Li Q., Khemani K. C., Wudl F. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1992. — Vol. 114. — P. 7301.
5. Shi S., Khemani K. C., Li Q., Wudl F. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1992. — Vol. 114. — P. 10656.
6. Smith III A. B. R. M., Strongin L., Bzard G. T., Furst W. J., Romanov K. G., Owens R. C., King J. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1993. — Vol. 115. — P. 5829.
7. Prato M., Suzuki T., Wudl F., Lucchini V., Maggini M. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1993. — Vol. 115. — P. 7876.
8. Prato M., Lucchini V., Maggini M., Stimpfl E., Scorrano G., Eiermann M., Suzuki T., Wudl F. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1993. — Vol. 115. — P. 8479.
9. Issacs L., Diederich F. // *Helv. chim. acta*. — 1993. — Vol. 76. — P. 2454.
10. Prato M., Bianco A., Maggini M., Scorrano G., Toniolo C., Wudl F. // *J. Org. Chem.* — 1993. — Vol. 58. — P. 5578.
11. Diederich F., Isaacs L., Philp D. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*. — 1994. — N 3. — P. 391.
12. Diederich F., Isaacs L., Philp D. // *Chem. Soc. Rev.* — 1994. — N 3. — P. 243.
13. Osterdt J., Zett A., Vogtle F. // *Tetrahedron*. — 1996. — Vol. 52. — P. 4949.
14. Wudl F. // *Acc. Chem. Res.* — 1992. — Vol. 25. — P. 157.
15. Issacs L., Wehrsig A., Diederich F. // *Helv. chim. acta*. — 1993. — Vol. 76. — P. 1231.
16. Bestmann H. J., Moll C. // *Synlett*. — 1996. — N 8. — P. 729.
17. Skiebe A., Hirsch A. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1994. — N 3. — P. 335.
18. Prato M., Li Q., Wudl F., Lucchini V. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1993. — Vol. 115. — P. 1148.
19. Averdung J., Mattay J. // *Tetrahedron*. — 1996. — Vol. 52. — P. 5407.
20. Jagerovic N., Elguero J., Aubagnac J.-L. // *Tetrahedron*. — 1996. — Vol. 52. — P. 6733.
21. Matsubara Y., Tada H., Nagase S., Yoshida Z.-i. // *J. Org. Chem.* — 1995. — Vol. 60. — P. 5372.
22. Meier M. S., Poplawska M. // *J. Org. Chem.* — 1993. — Vol. 58. — P. 4524.
23. Irrgartinger H., Kohler C. M., Huber-Patz U., Kratschmer W. // *Chem. Ber.* — 1994. — Bd 127. — S. 581.
24. Meier M. S., Poplawska M. // *Tetrahedron*. — 1996. — Vol. 52. — P. 5043.

25. Дрозд В. Н., Князев В. Н., Стоянович Ф. М., Долгушин Ф. М., Яновский А. И. // Изв. АН. Сер. хим. — 1997. — № 1. — С. 118.
26. Maggini M., Scorrano G., Bianco A., Toniolo C., Sijbesma R. P., Wudl F., Prato M. // J.Chem. Soc. Chem. Commun. — 1994. — N 3. — P. 305.
27. Maggini M., Scorrano G., Prato M. // J. Amer. Chem. Soc. — 1993. — Vol. 115. — P. 9798.
28. Prato M., Maggini M., Giacometti C., Scorrano G., Sandona G., Farina G. // Tetrahedron. — 1996. — Vol. 52. — P. 5221.
29. de la Cruz P., de la Hoz A., Langa F., Illescas B., Martin N. // Tetrahedron. — 1997. — Vol. 53. — P. 2599.
30. Averdung J., Albrecht E., Lauterwein J., Mattay J., Mohn H., Muller W. H., ter Meer H. U. // Chem. Ber. — 1994. — Bd 127. — S. 787.
31. Ovcharenko A. A., Chertkov V. A., Karchava A. V., Yurovskaya M. A. // Tetrah. Lett. — 1997. — Vol. 38. — P. 6933.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова,
Москва 119899, Россия
e-mail: yumar@org.chem.msu.su

Поступило в редакцию 28.01.98