

М. В. Рейнов, М. А. Юровская, А. В. Стрелецкий, О. В. Болталига

### ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub>

#### 2\*. ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ К ФУЛЛЕРЕНУ C<sub>60</sub> ПРОДУКТОВ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ N-БЕНЗИЛТРИФТОРАЦЕТИМИДОИЛХЛОРИДОВ

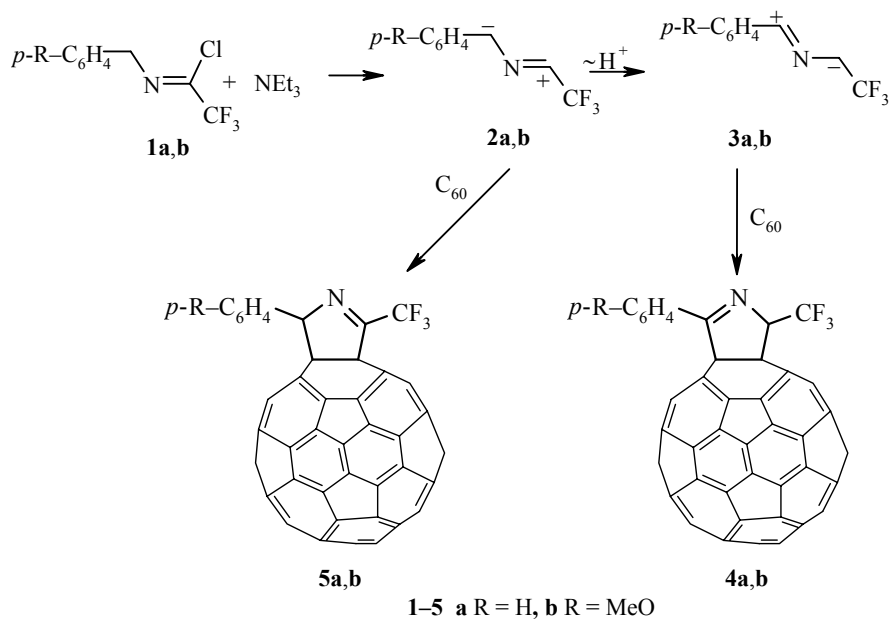
Показано, что в зависимости от строения N-бензилтрифторацетимидоилхлоридов реакции продуктов их дегидрохлорирования под действием триэтиламина с C<sub>60</sub> идут как процессы [3+2]- (с образованием фуллеропирролинов) или [4+2]-циклоприсоединения (с образованием фуллеропиперидинов).

**Ключевые слова:** N-бензилтрифторацетимидоилхлорид, N-(метилбензил)трифторацетимидоилхлорид, N-(*n*-метоксибензил)трифторацетимидоилхлорид, фуллеропиперидины, фуллеропирролины, [3+2]-циклоприсоединение, [4+2]-циклоприсоединение.

Реакции циклоприсоединения к фуллерену [60] предоставляют наиболее эффективные возможности его функционализации и, особенно, построения гетероциклических фрагментов на фуллереновой сфере (см., например, обзор [2]). Одним из основных методов синтеза фуллеропирролинов служит 1,3-диполярное циклоприсоединение нитрилилидов к C<sub>60</sub> [4]. Для подавляющего большинства нитрилилидов реакция с C<sub>60</sub> приводила исключительно к [6,6]-закрытым циклоаддуктам (см., например, [4]). Впервые аномальное течение такой реакции было обнаружено для 1-(4-нитрофенил)-3-фенилнитрилилида, когда наряду с [6,6]-закрытым фуллеропирролином образовывалась смесь диастереомерных [5,6]-открытых фуллероидных аддуктов [5]. В дальнейшем оказалось, что этот результат воспроизводился и на других замещенных 1,3-диарилнитрилилидах [6], особенно имеющих нитрогруппы в *пара*- и *мета*-положениях C-арильного заместителя, однако окончательно причина этого явления до сих пор не выяснена. Для четкого ответа на вопрос о причинах возникновения фуллероидных циклоаддуктов необходимо исследовать как можно больше нитрилилидов разнообразного строения. Именно в этом ключе и выполнено настоящее исследование, посвященное изучению процессов [3+2]-циклоприсоединения нитрилилидов, генерируемых из N-бензилтрифторацетимидоилхлоридов **1a–c** под действием триэтиламина. В результате взаимодействия нитрилилидов, генерированных из N-бензилтрифторацетимидоилхлоридов **1a,b** под действием триэтиламина с фуллереном в кипящем хлорбензоле, были выделены моноаддукты **4a,b** и **5a,b**.

Для анализа полученных соединений нами был использован один из наиболее мягких способов ионизации в масс-спектрометрии MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization). Этот метод уже успел зарекомен-

\* Сообщение 1 см. [1].



довать себя как один из наиболее надежных аналитических средств для характеристики органических производных фуллеренов [7], которые при использовании традиционных методов (масс-спектрометрия ЭУ), как правило, подвержены полной или значительной фрагментации/деградации.

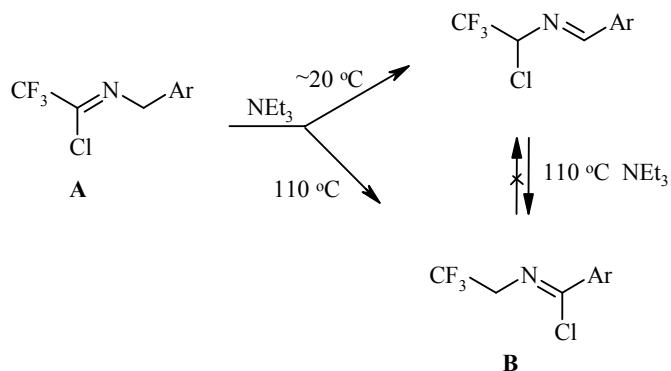
Аддукты **4a,b** – 1,2-[3,4-дигидро-2-трифторметил-5-фенил-2Н-пирроло]фуллерен[60] и 1,2-[3,4-дигидро-2-трифторметил-5-(4-метоксифенил)-2Н-пирроло]фуллерен[60] – являются основными продуктами реакции. Результаты, полученные методом масс-спектрометрии MALDI, доказывают, что эти соединения представляют собой моноаддукты: в масс-спектрах отрицательных ионов наиболее интенсивные пики,  $m/z$  906 и 936, были отнесены к молекулярным ионам моноаддуктов **4a** и **4b**, соответственно, содержание фрагментарного аниона  $C_{60}$  в обоих случаях было незначительно.

Спектроскопия ЯМР  $^{13}C$  является единственным надежным методом, позволяющим определить, образуются ли [6,6]-закрытые циклоаддукты или [5,6]-открытые фуллероидные структуры. Характеристическим в случае образования [6,6]-закрытых изомеров служит появление в спектре сигналов  $sp^3$ -гибридизованных атомов углерода. В спектре ЯМР  $^{13}C$  соединения **4b** помимо сигналов атомов углерода фуллерена, ароматического ядра, группы  $CF_3$  и  $C=N$  есть сигналы: 54.6 ( $CH_3O$ ) и  $sp^3$ -гибридизованных атомов углерода при 73.4, 86.2 и 86.4 м. д., которые соответствуют атомам  $C_{(2)}$ ,  $C_{(3)}$ ,  $C_{(4)}$  пирролинового цикла, что свидетельствует об образовании [6,6]-закрытого циклоаддукта. В случае образования фуллероидных структур в спектре в алифатической области должны были отсутствовать сигналы ядер атомов  $C_{(3)}$  и  $C_{(4)}$ .

Спектры ЯМР  $^1H$  этих соединений дают исчерпывающую информацию о тонких особенностях строения аннелированного пирролинового фрагмента. Так, в спектрах ЯМР  $^1H$  обоих аддуктов **4a** и **4b** при  $\sim 6.6$  м. д. наблюдаются квадруплетные сигналы, соответствующие метиновым протонам, находящимся в  $\alpha$ -положении к группе  $CF_3$ . Таким образом, двойная

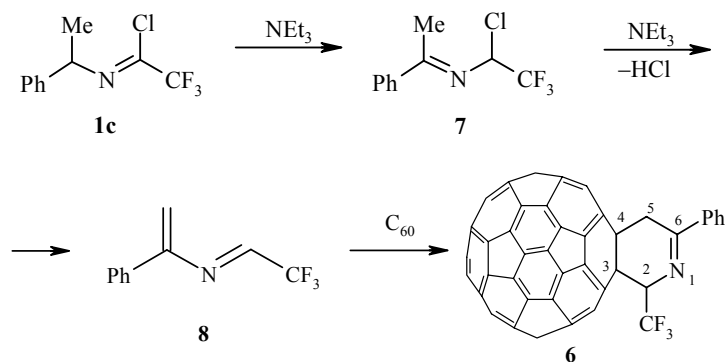
связь C=N в аддуктах оказалась смещенной по сравнению с исходным имидоилгалогенидом.

Согласно данным работ [8, 9], N-бензилтрифторацетимидоилхлориды **A** могут в присутствии основания претерпевать превращение в изомерные имидоилхлориды **B**. Возможно, перегруппировка **A**→**B** идет быстрее 1,3-диполярного присоединения к фуллерену и нитрилиды **3a,b**, взаимодействующие с фуллереном с образованием основных продуктов **4a,b**, генерируются из имидоилхлоридов **B**:



Аддукты **5a,b** образуются в незначительном количестве, недостаточном для того, чтобы получить их спектры ЯМР <sup>1</sup>H. Однако, согласно данным масс-спектрометрии MALDI, они представляют собой, как и аддукты **4a,b**, продукты моноприсоединения. Мы предполагаем, что это 1,2-[3,4-дигидро-2-фенил-5-трифторметил-5Н-пирроло]фуллерен[60] и 1,2-[3,4-дигидро-2-(4-метоксифенил)-5-трифторметил-5Н-пирроло]фуллерен[60], продукты присоединения нитрилидов **2a,b**, генерированных из **A**.

Неожиданные результаты были получены при переходе к N-(метилбензил)трифторацетимидоилхлориду (**1c**): вместо ожидаемого фуллеро-пирролина был получен 2,3,4,5-тетрагидро-2-трифторметил-6-фенилпиридино[3',4':1,2]фуллерен[60] (**6**).



По данным масс-спектров MALDI, основной сигнал в области высоких масс имеет масса молекулярного иона  $m/z$  920, что соответствует молекулярной массе аддукта **6**. В отличие от спектров пирролиновых структур **4**, спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **6** четко свидетельствует об образовании шестичленного цикла. Действительно, аргументом в пользу этого утверждения служит появление в спектре сигналов АВ-системы неэквивалентных протонов в положении 5 аннелированного кольца в виде двух дублетов при 4.70 и 5.06 м. д. с  $J = 14.2$  Гц. Остальные сигналы отвечают предложенной структуре. Образование соединения **6** можно объяснить [4+2]-циклоприсоединением к фуллерену диена **8**, который может образоваться из имидоилхлорида **1c** по предложенной схеме. По-видимому, первоначально образуется изомер имидоилхлорида **7**, согласно приведенной ранее схеме изомеризации имидоилхлоридов, который под действием триэтиламина подвергается дегидрохлорированию и переходит в азиdien **8**.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на приборе VARIAN XL-400 (400 и 100 МГц, соответственно), внутренний стандарт ТМС.

Анализ методом MALDI был выполнен на времяпролетном масс-спектрометре Vision 2000 с  $\text{N}_2$  лазером, длина волны излучения которого составляет 336 нм.

В качестве матрицы нами успешно использовалась орторомбическая сера. Порядок подготовки пробы веществ для анализа заключался в следующем [10]. На металлическую мишень с помощью тонкого капилляра наносили несколько капель (менее 1 мкл) насыщенного толуольного раствора матрицы до образования, после испарения растворителя, тонкой пленки. Фракцию анализируемого вещества, полученную ТСХ, также растворяли в толуоле. Затем несколькими каплями этого раствора с помощью тонкого капилляра смачивали поверхность матричной пленки. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Разделение и очистку веществ проводили на колонке с силикагелем L 40/100, элюируя смесью гексан–бензол, 1:10.

**N-Бензилтрифторацетимидоилхлориды 1a–c** и предшествующие им **N-трифторацетамиды** синтезированы по методикам [8, 9].

**N-Бензилтрифторацетимидоилхлорид 1a**. Выход 35%. Т. кип. 110–112 °С (10 мм рт. ст.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 4.83 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7.35 (5H, м, Ph).

**N-n-Метоксибензилтрифторацетимидоилхлорид 1b**. Выход 40%. Т. кип. 96–100 °С (15 мм рт. ст.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.81 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 4.77 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 6.90 (2H, д,  $J = 9.3$ , 3-, 5- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 7.27 (2H, д,  $J = 9.3$ , 2-, 6- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ).

**N-(Метилбензил)трифторацетимидоилхлорид 1c**. Выход 30%. Т. кип. 65 – 70 °С (12 мм рт. ст.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.68 (3H, д,  $J = 7$ ,  $\text{CH}_3$ ); 5.12 (1H, к,  $J = 7$ , CH); 7.50 (5H, м, Ph).

**Фуллеропирролины 4a,b, 5a,b** и фуллеропиперидин **6**. К раствору 50 мг (0.07 ммоль) фуллерена  $\text{C}_{60}$  и 100 мкл (0.73 ммоль) триэтиламина в 20 мл сухого кипящего хлорбензола прибавляют в течение 1 ч раствор 0.21 ммоль имидоилхлорида в 10 мл сухого хлорбензола. После прибавления смесь кипятят еще 2 ч. После отгонки растворителя в вакууме остаток обрабатывают метанолом, осадок отфильтровывают, промывают несколько раз метанолом и разделяют методом колоночной хроматографии, элюент бензол–гексан, 1:3.

**3,4-Дигидро-2-трифторметил-5-фенил-2H-пирроло[3',4':1,2]фуллерен[60] (4a)**. Выход 25%. Масс-спектр MALDI:  $m/z$  906  $[\text{M}]^-$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CS}_2$ -ацетон- $d_6$ , 5:1),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 6.68 (1H, к,  $J = 7.9$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}$ ); 7.53 (3H, м, 3-, 4-, 5- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 8.10 (2H, д, 2-, 6- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ).

**3,4-Дигидро-2-трифторметил-5-(4-метоксифенил)-2Н-пирроло[3',4':1,2]фуллерен[60] (4b).** Выход 30%. Масс-спектр MALDI:  $m/z$  935  $[M]^-$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CS_2$ -ацетон- $d_6$ , 5:1),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.87 (3H, с,  $CH_3O$ ); 6.60 (1H, к,  $J = 7.8$ ,  $CF_3CH$ ); 7.00 (2H, д,  $J = 9.3$ , 3-,5- $H_{Ph}$ ); 8.18 (2H, д,  $J = 9.3$ , 2-, 6- $H_{Ph}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CS_2$ -ацетон- $d_6$ , 5:1),  $\delta$ , м. д.: 54.6 ( $CH_3O$ ); 73.4 ( $Csp^3$ ); 86.2 ( $Csp^3$ ); 86.4 ( $Csp^3$ ); 116 ( $CF_3$ ), группа сигналов углеродных ядер в области 120–161, 175 (C=N).

**Аддукт 5a.** Масс-спектр MALDI:  $m/z$  906  $[M]^-$ .

**Аддукт 5b.** Масс-спектр MALDI:  $m/z$  935  $[M]^-$ .

**2,3,4,5-Тетрагидро-2-трифторметил-6-фенилпиридино[3',4':1,2]фуллерен[60] (6).** Выход 25%. Масс-спектр MALDI: 920  $[M]^-$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CS_2$ -ацетон- $d_6$ , 5:1),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.70 (1H, д,  $J = 14.2$ , 5-H); 5.06 (1H, д,  $J = 14.2$ , 5'-H); 5.82 (1H, к,  $J = 7.5$ ,  $CF_3-CH$ ); 7.56 (3H, м, 2 $m$ -,  $p$ - $H_{Ph}$ ); 8.22 (2H, м, 2 $o$ - $H_{Ph}$ ).

*Авторы благодарят фонд Фольксваген (проект № I-77/855) и фонд РФФИ (проект № 03-03-32855) за частичную материальную поддержку.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. В. Рейнов, М. А. Юровская, Д. В. Давыдов, А. В. Стрелецкий, *ХГС*, 223 (2004).
2. М. А. Юровская, И. В. Трушков, *Изв. РАН, Сер. хим.*, 343 (2002).
3. М. А. Юровская, А. А. Овчаренко, *ХГС*, 291 (1998).
4. J. Averdung, E. Albrecht, J. Lauterwein, J. Mattay, H. Mohn, W. H. Muller, H. U. ter Meer, *Chem. Ber.*, **127**, 787 (1994).
5. А. А. Ovcharenko, V. A. Chertkov, A. V. Karchava, M. A. Yurovskaya, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 6933 (1997).
6. P. P. Demenuk, M. V. Reinov, A. A. Ovcharenko, M. A. Yurovskaya, *Book of Abstr. "4<sup>th</sup> Biennial Int. Workshop in Russia "Fullerenes and Atomic Clusters"*, St-Peterburg, P-188 (1999).
7. T. Brown, N. L. Clipston, N. Simjee, H. Luftmann, H. Hungerbuhler, T. Drewello, *Int. J. Mass Spectrom.*, **210**, 249 (2001).
8. K. Tanaka, H. Daikaku, K. Mitsuhashi, *Chem. Lett.*, 1463 (1983).
9. K. Tanaka, H. Daikaku, K. Mitsuhashi, *Heterocycles*, **21**, 611 (1984).
10. A. V. Streletskiy, I. V. Kouvitcko, S. E. Esipov, O. V. Boltalina, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **16**, 99 (2002).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова, Москва 119234,  
Россия  
e-mail: yumar@org.chem.msu.su

Поступило в редакцию 01.11.2003