

На правах рукописи



Рейнов Михаил Викторович

**Изучение процессов циклоприсоединения
нитриллиминов и продуктов дегидрохлорирования
иминоилхлоридов к фуллерену C₆₀**

Специальность 02.00.03 - органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва -2006 год

Работа выполнена на кафедре органической химии Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Юровская Марина Абрамовна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Пржевальский Николай Михайлович
кандидат химических наук
Горюнков Алексей Анатольевич

Ведущая организация: Институт проблем химической
физики РАН

Защита состоится 20 октября 2006 г. в 12.00 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.97 при Московском государственном университете им. М.В.Ломоносова по адресу: Москва, 119992, ГСП-3, Ленинские горы, Химический факультет МГУ в аудитории 446

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ

Автореферат разослан

2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ю.С.Кардашева

2006 А
18657

Общая характеристика работы

Актуальность темы:

В настоящее время практическое применение фуллеренов во многих областях, прежде всего в медицинской химии, находится на стадии начальных разработок и представляется довольно перспективным. Именно поэтому большой интерес исследователи уделяют изучению и разработке методов введения разнообразных заместителей в фуллереновую сферу, причем в основном, за счет процессов циклоприсоединения. Свидетельством этого интереса является большое количество работ, посвященных синтезу самых различных соединений, содержащих фуллереновый фрагмент. Исследования, проведенные в рамках данной диссертационной работы, также посвящены получению на основе реакций циклоприсоединения новых производных фуллерена и изучению процессов, ведущих к их образованию.

Ожидаемым результатом аннелирования фрагментов пятичленных гетероциклов к фуллереновому сфероиду является образование [6,6]-закрытых аддуктов, что и наблюдалось за одним исключением во всех описанных в литературе случаях. Однако в лаборатории биологически активных органических соединений Химического факультета МГУ было обнаружено, что циклоприсоединение 1-(4-нитрофенил)-3-фенилнитриллида, генерированного *in situ* из N-бензил-4-нитрофенилимидоилхлорида под действием триэтиламина, приводит не только к образованию [6,6]-закрытого 1,2-[3,4-дигидро-2-фенил-5-(4-нитрофенил)-2H-пирроло]фуллерена[60], но и смеси диастереомерных [5,6]-открытых фуллероидных циклоаддуктов. Такой неожиданный результат, характерный лишь для радикальных реакций с участием фуллерена, и совершенно не свойственный реакциям циклоприсоединения, стал отправной точкой настоящей диссертационной работы.

Цель работы:

1. Исследование закономерностей взаимодействия продуктов дегидрогалогенирования замещенных имидоилхлоридов с C_{60} . Выявление факторов, влияющих на образование [6,6]-закрытых и [5,6]-открытых циклоаддуктов
2. Изучение процессов циклоприсоединения к фуллерену[60] замещенных нитриллиминов, генерированных различными путями. Синтез замещенных фуллеропиразолинов.

Таким образом, диссертация посвящена разработке новых методов функционализации фуллеренового сфероида, синтезу ряда новых производных фуллерена, изучению процессов, ведущих к их образованию.

Научная новизна и практическая значимость

При изучении процесса 1,3-диполярного циклоприсоединения к фуллерену [60] широкого круга 1,3-диарилнитрилидов различного строения выявлены факторы, влияющие на образование [6,6]-закрытых и [5,6]-открытых аддуктов. Установлено, что аномальное течение циклоприсоединения с образованием [5,6]-открытых фуллероидных аддуктов реализуется только при наличии нитрогруппы в *para*-положении C-арильного заместителя диарилнитрилида, что можно объяснить стабилизацией бирадикальной формы диполя и осуществлением радикального механизма циклоприсоединения.

При взаимодействии продуктов дегидрохлорирования N-бензилтрифторацетимидоилхлоридов с фуллереном получены [6,6]-закрытые фуллеропирролины со смещенной по отношению к исходному имидоилхлориду двойной связью C=N. Выявлено, что причиной образования таких аддуктов является изомеризация имидоилхлоридов под действием основания, в результате чего преимущественно генерируется нитрилид со смещенной двойной связью C=N.

Впервые обнаружено аномальное течение процесса циклоприсоединения для замещенных N-(метилбензил)трифторацетимидоилхлоридов. Оказалось, что их дегидрохлорирование не приводит к нитрилидам, вместо этого образуются азилены, которые вступают в реакцию Дильса-Альдера с фуллереном с образованием нового класса производных фуллерена - 1,2-[6-арил-2-трифторметил-2,3,4,5-тетрагидропиридино]фуллеренов [60].

Показано, что взаимодействие нитрилиминов с фуллереном C_{60} приводит к образованию новых устойчивых [6,6]-закрытых циклоаддуктов – фуллеропиразолинов, содержащих в пятичленном цикле арильные, гетарильные и трифторметильный заместители. Для аннелирования к фуллереновой сфере пиразолинового фрагмента мы разработали простой в препаративном отношении способ генерирования нитрилиминов термическим разложением 2,5-диарилтетразолов. Благодаря доступности 2,5-диарилтетразолов различного строения разработанный нами новый метод создает большие возможности для функционализации фуллеренового сфероида, чем

традиционный способ генерирования нитриллиминов дегидрогалогенированием соответствующих гидразоноилгалогенидов, ограниченный доступностью последних.

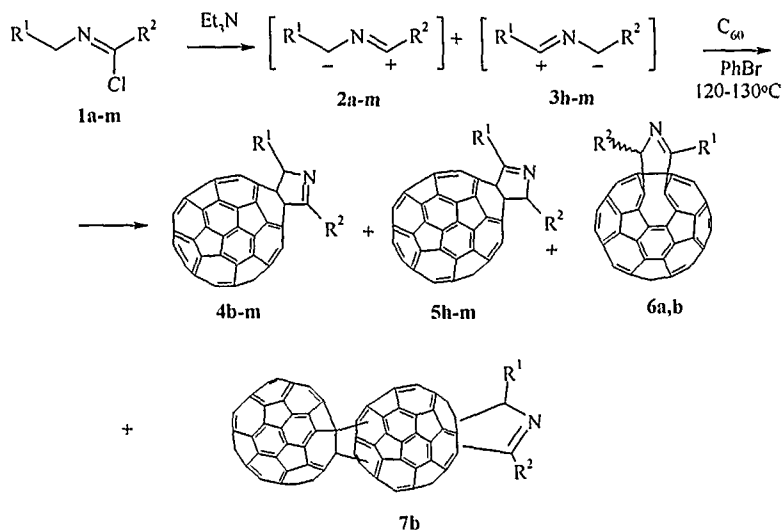
Публикации: По теме диссертации опубликовано 5 печатных работ (2 статьи и 3 тезиса докладов на международных конференциях)

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, посвященного образованию [5,6] и [6,6]-открытых фуллеронидных структур, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов и содержит 99 страниц машинописного текста, включая 13 таблиц на 13 страницах и списка цитируемой литературы из 111 наименований на 9 страницах.

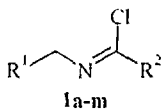
Основные результаты работы.

I Взаимодействие фуллера C₆₀ с нитриллидами.

Взаимодействие фуллера C₆₀ с нитриллидами осуществляется по общей схеме с генерированием диполя *in situ* из соответствующих имидонхлоридов:



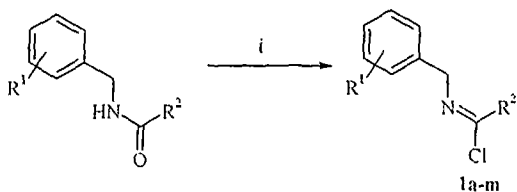
В качестве исходных для получения *in situ* модельных нитриллидов нами были выбраны следующие имидонхлориды:



Имидонхлориды I	R ¹	R ²
1a	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄
1b	<i>p</i> -CH ₃ OCO-C ₆ H ₄	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄
1c	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	Ph
1d	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄
1e	<i>o</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
1f	<i>o</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	<i>o</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄
1g	Ph	<i>o</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄
1h	Ph	<i>m</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄
1i	Ph	CF ₃
1j	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	CF ₃
1k	<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄	CF ₃
1l	<i>p</i> -MeOOC-C ₆ H ₄	CF ₃
1m	<i>o</i> -MeO-C ₆ H ₄	CF ₃

Обозначенный ряд имидонхлоридов содержит заместители, позволяющие выявить влияние электронных свойств заместителей и пространственных факторов на направление процесса циклоприсоединения.

Синтез имидонхлоридов был осуществлен по следующей схеме:



Диарилимидонхлориды получены кипячением соответствующих амидов в тионилхлориде от 1 до 10 ч, в зависимости от заместителей, влияющих за счет электронных и пространственных факторов на скорость реакции. Поскольку содержание побочных продуктов в данном случае не велико, и они на ход последующей реакции циклоприсоединения к фуллерену влияния не оказывают, в большинстве случаев полученные имидонхлориды использовали без дополнительной очистки. Диарилимидонхлориды, содержащие донорные заместители и незамещенный N-бензилфенилимидонхлорид, получить из амидов не удалось. По-видимому, причиной

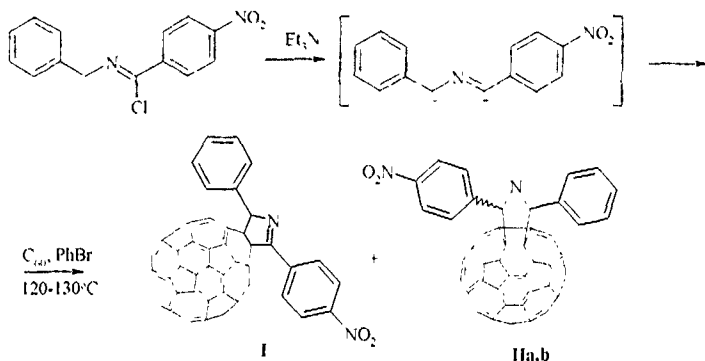
этого служит термическая нестабильность не содержащих электроноакцепторных групп имидонилхлоридов, способных распадаться по реакции фон Брауна.

N-Бензилтрифторацетимидонилхлориды получены в более жестких условиях – взаимодействием расплава амида с пентахлоридом фосфора, поскольку в более мягких условиях – при взаимодействии амидов с тионилхлоридом – указанные трифторацетимидонилхлориды не образуются. Эти стабильные имидонилхлориды были выделены в чистом виде перегонкой в вакууме, поскольку в жестких условиях проведения реакции образовывалось значительное количество побочных продуктов, выходы составляли от 30 до 50%.

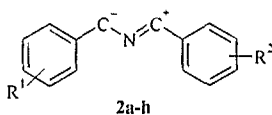
1.1 Образование [6,6]-закрытых 1,2-(2,5-диарил-3,4-дигидропирроло)фуллеренов[60] и [5,6]-открытых фуллереноидных циклоаддуктов

Фуллерен C_{60} является активным диполярофилом и в реакции циклоприсоединения вступает достаточно легко. 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 аддуктов пиразолинового или триазолинового типов.

Однако есть литературные данные, которые свидетельствуют о том, что в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилидов к C_{60} возможно также образование и [5,6]-открытых аддуктов. Так, циклоприсоединение 1-(4-нитрофенил)-3-фенилнитрилида, генерированного *in situ* из N-бензил-4-нитрофенилимидонилхлорида к фуллерену C_{60} приводит не только к образованию [6,6]-закрытого 1,2-[3,4-дигидро-2-фенил-5-(4-нитрофенил)-2H-пирроло]фуллерена, но и к диастереомерной смеси двух [5,6]-открытых изомеров в соотношении 2:1.



С целью выяснения влияния заместителей в обоих фенольных фрагментах на направление циклоприсоединения к фуллерену C_{60} 1,3-дигалогенилидилов, генерированных *in situ* из соответствующих имидонхлоридов, была предпринята попытка получения циклоаддуктов с модельными нитрилидами **2g-m**.



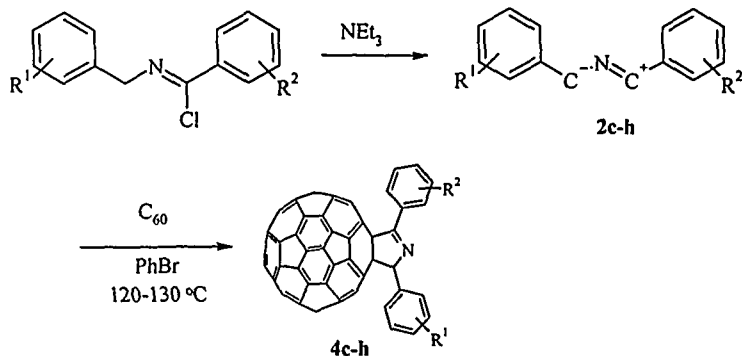
Нитрилиды 2	R ¹	R ²
2a	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄
2b	<i>p</i> -CH ₃ OCO-C ₆ H ₄	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄
2c	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	Ph
2d	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄
2e	<i>o</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
2f	<i>o</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	<i>o</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄
2g	Ph	<i>o</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄
2h	Ph	<i>m</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄

Во всех случаях мы пользовались общей методикой, в соответствии с которой раствор имидонхлорида в бромбензоле прибавляюг по каплям в течение 3-5 ч к раствору фуллерена и триэтиламина в бромбензоле при температуре 120-130°C в атмосфере аргона. Выходы реакции колеблются от 15% до 45%.

Основным вопросом идентификации образующихся циклоаддуктов является отнесение к ряду [6,6]-закрытых или [5,6]-открытых изомеров. Также как и в случае метанофуллеренов, наиболее информативным методом анализа является спектроскопия ЯМР ¹³C. В случае образования [6,6]-закрытых изомеров в результате циклоприсоединения два атома углерода фуллерена меняют свою гибридизацию с *sp*² на *sp*³, что приводит к появлению в алифатической области спектра (60-90 м.д.) двух

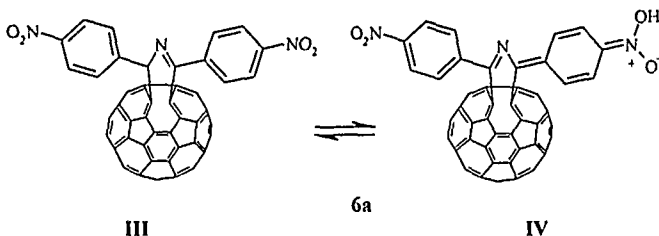
сигналов, соответствующих этим четвертичным атомам углерода. Кроме того, в этой же области наблюдается сигнал метинового атома углерода пирролинового фрагмента. В случае же образования фуллероида ([5,6]-открытого изомера) гибридизация атомов углерода фуллереина не меняется и единственным сигналом в указанной области является сигнал метинового атома углерода адденда.

Руководствуясь этим критерием, мы установили, что при взаимодействии C_{60} с нитрилидами 2с-н образуются только [6,6]-закрытые циклоаддукты.



В спектрах ЯМР ^{13}C соединений 4с-н в смеси CS_2 -ацетон- d_6 , 7:1, в области 75-90 м.д. наблюдаются два сигнала четвертичных атомов углерода фуллереновой сферы, а также сигнал метинового атома углерода пирролинового кольца. В спектрах ЯМР ^1H проявляется синглетный сигнал метинового протона в области 7,5 м.д., химические сдвиги, мультиплетность и относительная интегральная интенсивность сигналов в ароматической области спектров соответствуют предложенным структурам.

Иные результаты были получены в процессе циклоприсоединения 1,3-бис(4-нитрофенил)нитрилида, в результате которого образовался только [5,6]-открытый фуллероид 6а, причем преобладающей является хиноидная форма IV аддукта. Характерной особенностью спектра ЯМР ^{13}C является отсутствие сигналов sp^3 -гибридизованных четвертичных атомов углерода фуллероидной части аддукта в области 75-90 м.д. В спектре ЯМР ^1H наблюдается синглет при 10.12 м.д. и отсутствует сигнал метинового протона. В присутствии дейтерированного метанола указанный синглет исчезает со временем. Эти данные служат обоснованием предложенной хиноидной структуры IV.

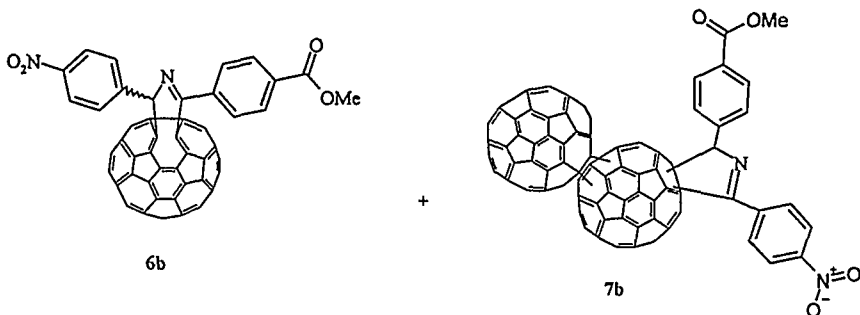


Необходимо отметить, что использование нитриллида **2f**, *орто,орто*-дизамещенного аналога нитриллида **2a**, приводит к изменению направления реакции в сторону образования [6,6]-закрытого аддукта. В связи с тем, что электронное влияние нитрогрупп, находящихся в *орто*- и *пара*-положениях бензольных колец диарилнитриллидов аналогично, образование [6,6]-закрытого аддукта, по-видимому, объясняется пространственными факторами.

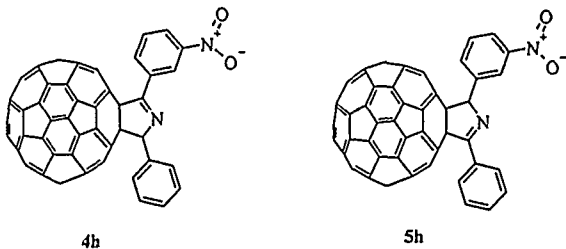
Присоединение 1-(4-нитрофенил)-3-(4-метоксикарбонилфенил)нитриллида приводит к образованию двух продуктов циклоприсоединения **6b** и **7b**, помимо ряда смолообразных побочных продуктов. Согласно данным спектроскопий МАЛДИ, ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C основной продукт реакции **6b** представляет собой смесь двух открытых диастереомеров моноциклоаддукта в соотношении 1:1. В спектре ЯМР ^1H представлен двойной набор сигналов протонов, соответствующий двум изомерам. В спектре ЯМР ^{13}C помимо сигналов углеродных ядер фуллереновой части и двойного набора сигналов ароматических атомов углерода аннелированного фрагмента, в алифатической области присутствуют только четыре сигнала – два в области 51, относящихся к метокси группам, и два в области 88 м.д., относящихся к метиновым атомам углерода СН изомеров. Сигналы *sp*³-гибридизованных четвертичных атомов углерода фуллереновой части молекулы в спектре не обнаружены.

В масс-спектре МАЛДИ аддукта **7b** основным является пик M^+ m/z 1736, соответствующий структуре, содержащей две молекулы фуллерена и один фрагмент адденда, и меньший по интенсивности пик M^+ m/z 1016, соответствующий моноциклоаддукту, наличие которого можно объяснить фрагментацией молекулярного иона с отщеплением одного фуллеренового ядра. Аддукт **7b** мог образоваться в результате поэтапного радикального присоединения промежуточного продукта взаимодействия фуллерена с нитриллидом ко второму фуллереновому сферонду. Надо сказать, что образование фуллереновых олигомерных структур характерно для радикальных реакций, и образование аддукта **7b** является доводом в пользу радикального характера взаимодействия 1-(4-нитрофенил)-3-(4-метоксикарбонилфенил)нитриллида с фуллереном.

В спектре ^1H ЯМР представлена смесь сигналов, которые, по всей видимости, относятся к различным, хроматографически не разделяемым изомерным структурам 7b, но определить по этим сигналам конкретные структуры этих изомеров не представляется возможным. В спектре есть три синглетных сигнала различной интенсивности в области 4 м.д., относящихся к метоксигруппе, и набор сигналов в ароматической области. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов в алифатической области 4 м.д. (соответствующих метоксигруппе) и сигналов в ароматической области равно 1:3, что соответствует предложенной структуре аддукта 7b.



В результате циклоприсоединения нитриллида 2h к фуллерену образовалось два соединения 4h и 5h в соотношении примерно 2:3, выход составил 16 и 24 % соответственно. В аддукте 5h двойная связь смещена по отношению к исходному имидоилхлориду, также, как в описанных в литературе и упомянутых выше открытых аддуктах IIa,b. Однако ряд характеристик соединения 5h, главным образом, данные спектра ЯМР ^{13}C , показывающие наличие трех сигналов в области 75-90 м.д., свидетельствуют в пользу того, что аддукт 5h представляет собой [6,6]-закрытый фуллеропирролин.



Согласно литературным данным, N-бензиларилимидоилхлориды могут в присутствии основания претерпевать превращение в изомерные имидоилхлориды со

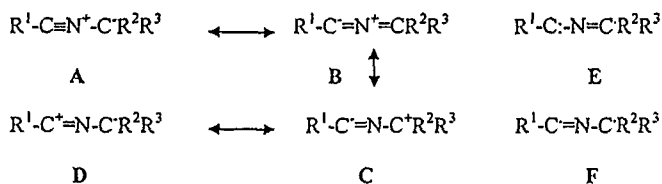
смещением двойной связи. Мы предположили, что смещение двойной связи C=N в аддукте 5h обусловлено тем, что в реакционной смеси N-бензил-(3-нитрофенил)имидоилхлорид претерпевает изомеризацию в N-(3-нитробензил)-фенилимидоилхлорид, который генерирует нитрилид, взаимодействующий с фуллереном с образованием соединения 5h.

Были проведены эксперименты по выявлению возможности миграции метинового протона в образующихся аддуктах в условиях реакции. Выделенные аддукты 4h и 5h, а также описанные в литературе аддукты I и IIa,b нагревали в бромбензоле в присутствии триэтиламина. После проведения экспериментов изомеризации обнаружено не было, на основании чего нами был сделан вывод, что образование [5,6]-открытых структур не связано с перегруппировкой первоначально образующихся [6,6]-закрытых аддуктов, включающей миграцию протона.

На образование открытых структур оказывает влияние температура реакции. При комнатной температуре открытые структуры не образуются.

Известные в литературе случаи образования [5,6]-открытых фуллероидных структур обусловлены процессами с участием радикалов.

Нитрилиды представляют собой дипольные системы, имеющие фрагмент C-N-C и содержащие шесть электронов на π - и n -орбиталях. Нитрилиды можно представить мезомерными дипольными (A, B, C, D), а также карбеновой (E) и бирадикальной формами (F).



Открытые [5,6]-фуллероидные циклоаддукты в процессе циклоприсоединения нитрилидов были обнаружены лишь для трех случаев – при наличии n -нитрогруппы у C-арильного заместителя в нитрилиде: описанные в литературе стереоизомеры IIa и IIb, и полученные нами соединения 6a и 6b. Но наличие n -нитрогруппы в бензильном заместителе приводит к образованию только закрытого аддукта. На основании всего изложенного сделаны следующие предположения:

1. Отрицательный заряд в нитрилиде, образованном из N-(4-нитробензил)бензимидаилхлорида, локализуется у атома углерода, связанного с ароматическим кольцом, содержащим нитрогруппу. Таким образом, локализация

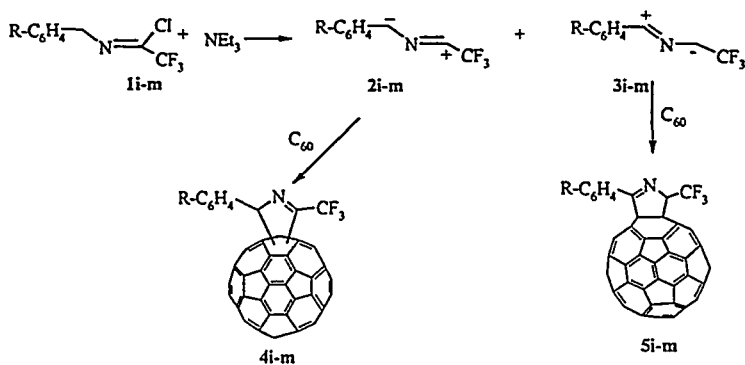
отрицательного заряда дополнительно обеспечивается *n*-нитрофенильным заместителем. Бирадикальная форма здесь не выгодна. Из этого нитрилилида образуется [6,6]-закрытый аддукт. По всей видимости, происходит ионное 1,3-диполярное циклоприсоединение по связи [6,6].

2. Положительный заряд в ионной форме нитрилилида, образованного из *N*-бензил-4-нитробензимидаилхлорида, локализуется у ароматического кольца, содержащего электроноакцепторную нитрогруппу, благодаря чему локализация положительного заряда оказывается не выгодной. Возможно, выгодными формами являются куммуленовая и бирадикальная, поэтому с фуллереном может реагировать именно эта радикальная форма.

3. В результате поэтапного присоединения обозначенной радикальной формы нитрилилида к фуллерену, возможно, через перегруппировочные процессы, включающие миграцию протона, образуются [5,6]-открытые аддукты.

1.2 Образование [6,6]-закрытых 1,2-(арилтрифторметил-3,4-дигидропирроло)-фуллеренов[60]

Как оказалось, образование [5,6]-открытых фуллероидных аддуктов происходит при использовании замещенных 1,3-диарилнитрилилидов, имеющих акцепторную нитрогруппу в *para*-положении *C*-арильного заместителя. Для четкого ответа на вопрос о причинах возникновения фуллероидных циклоаддуктов необходимо исследовать как можно больше нитрилилидов разнообразного строения. Для сравнения мезомерного и индуктивного влияния акцепторных заместителей в образующемся илиде на направление процесса циклоприсоединения мы выбрали замещенные в ароматическом кольце производные *N*-бензилтрифторацетимидонилхлорида. Исходя из интереса к нитрилилидам, содержащим акцепторную группу CF_3 , выполнено исследование, посвященное изучению процессов [3+2]-циклоприсоединения нитрилилидов, генерируемых из *N*-бензилтрифторацетимидонилхлоридов Ii-m под действием триэтиламина.



Соединения 1-5	R ¹	R ²
i	Ph	CF ₃
j	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	CF ₃
k	<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄	CF ₃
l	<i>p</i> -MeOOC-C ₆ H ₄	CF ₃
m	<i>o</i> -MeO-C ₆ H ₄	CF ₃

Полученный ряд имидоилхлоридов включает в себя набор субстратов, содержащих заместители, позволяющие в достаточной степени выявить влияние электронных свойств этих заместителей и пространственных факторов на направление процесса циклоприсоединения.

В результате взаимодействия с фуллереном нитрилилидов, генерированных из *N*-бензилтрифторацетимидоилхлоридов 1i-m под действием триэтиламина в кипящем хлорбензоле, были выделены только закрытые моноаддукты 4i-m и 5i-m.

Аддукты 5i-m, в которых двойная связь C=N оказалась смещенной по сравнению с исходным имидоилгалогенидом, - 1,2-[5-арил-2-трифторметил-3,4-дигидро-2H-пирроло]фуллерены[60] - являются основными продуктами реакции. Выходы колеблются в диапазоне от 25 до 35 %.

Согласно литературным данным *N*-бензилтрифторацетимидоилхлориды могут в присутствии основания претерпевать превращение в изомерные имидоилхлориды. Видимо, изомеризация идет быстрее 1,3-диполярного присоединения к фуллерену и нитрилилиды 3i-m, взаимодействующие с фуллереном с образованием основных продуктов 5i-m, генерируются из изомерных имидоилхлоридов.

Аддукты 4i-m образуются в незначительном количестве, недостаточном для того, чтобы получить их спектры ЯМР ¹H. Однако, согласно данным масс-спектрометрии МАЛДИ, они представляют собой как и соединения 5i-m продукты моноприсоединения. Мы предположили, что это 1,2-(2-арил-5-трифторметил-3,4-дигидро-5H-

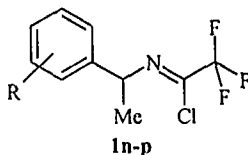
пирроло)фуллерены[60]. продукты присоединения нитриллидов 2i-m. Аддукт 4m получен в достаточном количестве для получения его спектра ЯМР ^1H , который подтверждает предложенную структуру. Образование сравнительно большого количества этого соединения (примерно 20% от основного аддукта 5m) можно объяснить тем, что метоксигруппа в *орто*-положении оказывает стерическое влияние, благодаря чему скорость изомеризации имидоилхлорида уменьшается и образуется в сравнительно большом количестве нитриллид 2m, взаимодействующий с фуллереном с образованием аддукта 4m.

Таким образом, несмотря на выраженное электроноакцепторное действие группы CF_3 , близкое к действию ароматического ядра с нитрогруппой, наблюдаются существенные различия в результатах циклоприсоединения соответствующих нитриллидов. Видимо, неспособность группы CF_3 к делокализации неспаренного электрона является решающей причиной отсутствия в продуктах реакции [5,6]-открытых изомеров, что служит еще одним аргументом в пользу «радикальной» природы их образования.

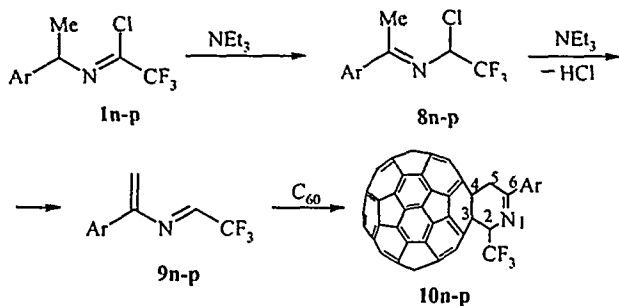
II. Образование фуллеропиперидинов.

Неожиданные результаты были получены при переходе к *N*-(метилбензил)-трифторацетимидоилхлоридам: при их дегидрогалогенировании вместо ожидаемых нитриллидов образуются азилены, вступающие в реакцию Дильса-Альдера с фуллереном, что приводит к получению нового класса производных фуллерена: фуллеропиперидином

В качестве модельных были использованы следующие имидоилхлориды:



Трифторацетимидоилхлориды I	R
In	H
Io	<i>p</i> -Me
Ip	<i>p</i> -Cl



Соединения 8-10	Ar	Выход соединений 10, в %
n	Ph	25
o	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	5
p	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	35

Образование соединений **10n-p** можно объяснить [4+2]-циклоприсоединением к фуллерену диенов **9**, которые могут образоваться из имидоилхлоридов **1** по предложенной схеме. По-видимому, первоначально образуются изомеры имидоилхлоридов **8** согласно приведенной ранее схеме изомеризации имидоилхлоридов, которые под действием триэтиламина подвергаются дегидрогалогенированию и переходят в азидиены **9**.

В масс-спектрах МАЛДИ имеются интенсивные пики, соответствующие пикам молекулярных ионов аддуктов **10n-p**. Спектры ЯМР ¹H соединений **10n-p** четко свидетельствуют об образовании шестичленного цикла. Действительно, аргументом в пользу этого утверждения служит появление в спектрах сигналов АВ-системы неэквивалентных протонов в положении 5 аннелированного кольца в виде двух дублетов при ~4.7 и ~5 м.д. с *J*-14. Остальные сигналы отвечают предложенной структуре. В спектре ЯМР ¹³C соединения **10p** есть сигнал при 40.53 м.д., соответствующий углеродному атому 5 аннелированного кольца. Три сигнала *sp*³-гибридизованных атомов углерода 66.04, 68.23 и 68.76 м. д. соответствуют атомам углерода в положениях 2, 3 и 4; сигналы при 128.62 и 174.5 соответствуют атомам углерода в группах CF₃ и C=N.

Проведено дополнительно исследование, которое показало, что дегидрохлорирование N-(метилбензил)трифторацетимидоилхлоридов не приводит к нитриллидам, вместо этого образуется азидиен **8**, который вступает в реакцию Дильса-Альдера с фуллереном. Было исследовано взаимодействие чувствительного к реакциям диполярного циклоприсоединения модельного N-фенилмалеинида с продуктом дегидрохлорирования N-(метилбензил)трифторацетимидоилхлорида, при этом

варьировались условия реакции. Был выделен с низким выходом продукт реакции [2+4]-циклоприсоединения, однако каких-либо продуктов 1,3-диполярного циклоприсоединения обнаружено не было.

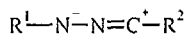
Использование N-(этилбензил)трифторацетимидонхлорида в реакции с фуллереном не привело к образованию каких-либо выделяемых фуллеренсодержащих продуктов, что свидетельствует о чувствительности реакции образования фуллеропиперидинов к пространственным факторам.

III Взаимодействие фуллерена с нитриллиминами

III.1 Генерирование нитриллиминов

Второе направление работы – изучение процесса 1,3-диполярного циклоприсоединения нитриллиминов к фуллерену.

Представлялось интересным выяснить, возможно ли образование открытых аддуктов при взаимодействии фуллерена с нитриллиминами, являющихся азааналогами нитриллидов. Для получения фуллереновых аддуктов были использованы нитриллимины, генерированные различными способами, содержащие следующие заместители:



13a-m

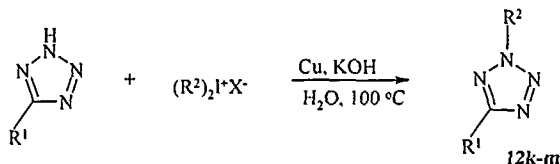
Нитриллимины 13	R ¹	R ²
13a	Ph	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄
13b	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	Ph
13c	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	Ph
13d	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄
13e	Ph	<i>p</i> -EtO-C ₆ H ₄
13f	<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄	<i>p</i> -EtO-C ₆ H ₄
13g	Ph	CF ₃
13h	<i>p</i> -Me-C ₆ H ₄	CF ₃
13i	<i>o</i> -MeO-C ₆ H ₄	CF ₃
13j	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	тиенил-2
13k	Ph	Ph
13l	Ph	4-Py
13m	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	Ph

Нитриллимины 13a-i были генерированы *in situ* из соответствующих гидразониягалогенидов

Нитриллимины 13j-m были генерированы термоллизом соответствующих гетразолов. Термоллиз диарилгетразолов является альтернативным путем получения нитриллиминов. Причем доступность 2,5-диарилгетразолов различного строения создаст возможность

генерирования более разнообразных нитрилминов, чем при использовании гидразоноцигалогенидов, что связано с ограниченной доступностью последних.

Для синтеза диарилтетразолов **12k-m** была разработана новая оригинальная методика, заключающаяся в региоселективном арилировании 5-арилтетразолов различными диарилдодоневыми солями в воде с использованием катализа металлической медью. Указанная методика разработана научной группой под руководством к.х.н. Д.В. Давыдова (химический факультет МГУ), любезно согласившегося принять участие в совместном исследовании новых способов генерирования нитрилминов в реакции циклоприсоединения к фуллерену.

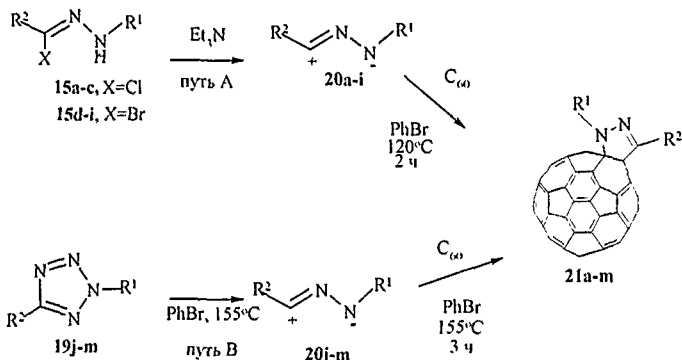


12k: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$, 60%; **12l:** $\text{R}^1 = 4\text{-Py}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$, 72%; **12m:** $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, 85%

Неоспоримым преимуществом предлагаемого метода синтеза диарилтетразолов **12** служит простота осуществления эксперимента (проведение реакции в воде), легкость выделения целевых соединений и достаточно высокие выходы (60-85%) в зависимости от строения соли подония.

III.2 Получение фуллеропипиразолинов

Образование фуллеропипиразолинов с учетом различных способов генерирования диполей (путь А и путь В) можно представить следующей общей схемой:



Фуллеропипиразолины 14	R^1	R^2
a	Ph	$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$

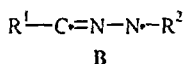
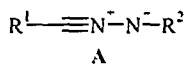
b	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	Ph
c	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	Ph
d	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄
e	Ph	<i>p</i> -EtOC ₆ H ₄
f	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄	<i>p</i> -EtOC ₆ H ₄
g	Ph	CF ₃
h	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	CF ₃
i	<i>o</i> -MeOC ₆ H ₄	CF ₃
j	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	тиенил-2
k	Ph	Ph
l	Ph	4-Пу
m	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	Ph

Выходы конечных продуктов колеблются в диапазоне от 10 до 35%.

Циклоприсоединение нитрилимнинов **13a-i** гладко приводит к образованию устойчивых [6,6]-закрытых фуллеропиразолинов **14a-i**. Литературные данные свидетельствуют о том, что в результате циклоприсоединения нитрилимнинов в основном образуются моноаддукты. Однако есть упоминание, что при взаимодействии 1,3-дифенилнитрилимнина с C₆₀ в сходных условиях моноаддукт не образуется, а основным выделенным соединением является бисаддукт. В нашем случае присоединение практически всех нитрилимнинов **13a-i** ведет к образованию моноаддуктов в качестве главных продуктов, в случае использования нитрилимнина **13h** в качестве побочного продукта реакции был зафиксирован бисаддукт (согласно данным масс-спектрометрии МАЛДИ).

Помимо стандартного метода - использования гидразонилгалогенидов (путь А), впервые был применен простой в препаративном отношении способ (путь В) генерирования нитрилимнинов гермическим разложением 2,5-диарилтетразолов. Этим методом были синтезированы циклоаддукты **14j-m**, содержащие в пиразолиновом фрагменте арильные и гетарильные заместители, в частности такие как тиенил и пиридил. Доступность 2,5-диарилтетразолов различного строения создает большие возможности для функционализации фуллеренового сфероида, чем способ А, ограниченный доступностью соответствующих гидразонилгалогенидов. И в этом случае получены [6,6]-закрытые фуллеропиразолины **14j-m**.

В отличие от некоторых нитрилимнидов, радикальная форма В для нитрилимнинов является энергетически не выгодной. Здесь предпочтительной является диполярная форма А.



В наших исследованиях, а также во всех известных в литературе случаях взаимодействие нитрилимминов с фуллереном приводит к образованию [6,6]-закрытых аддуктов. Таким образом, исследование процессов циклоприсоединения нитрилимминов к фуллерену дало еще один аргумент в пользу «радикальной» природы образования [5,6]-открытых изомеров.

Выводы

1. Установлено, что аномальное течение циклоприсоединения с образованием [5,6]-открытых фуллеронидных аддуктов реализуется только при наличии нитрогруппы в *para*-положении С-арильного заместителя диарилнитрилилида. Высказано предположение об осуществлении для таких нитрилилидов радикального механизма циклоприсоединения.

2 При взаимодействии продуктов дегидрохлорирования N-бензилтрифторацетимидонилхлоридов с фуллереном получены [6,6]-закрытые фуллеропирролины со смещенной по отношению к исходному имидонилхлориду двойной связью C=N.

3. Впервые обнаружено, что дегидрохлорирование замещенных N-(метилбензил)трифторацетимидонилхлоридов приводит к образованию не нитрилилидов, а азидиенов, образующих с фуллереном по реакции Дильса-Альдера новый класс производных фуллерена - 1,2-[6-арил-2-трифторметил-2,3,4,5-тетрагидропирrido]-фуллерены[60].

4. Показано, что взаимодействие нитрилимминов с фуллереном C₆₀ приводит к образованию новых устойчивых [6,6]-закрытых циклоаддуктов – фуллеропиразолинов, содержащих в пятичленном цикле арильные, гетарильные и трифторметильный заместители.

5. Разработан простой в препаративном отношении и эффективный способ получения фуллеропиразолинов при генерировании диарилнитрилимминов термическим разложением 2,5-диарилтетразолов.

Основные материалы диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. М.В. Рейнов, П.П. Деменок, А.А. Овчаренко, «Образование 5,6-открытых аддуктов циклоприсоединения 1,3-диарилнитрилидов к фуллерену C_{60} » // Тезисы международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-99»-Москва. -1999. –С. -144.
2. M.V. Reinov, «The Study of 1,3-Bipolar Nitrilimines and Fullerene C_{60} Cycloaddition» //Book of Abstracts 6th Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters. –St Peterburg. -2003. –P. –126
3. М.В. Рейнов, М.А. Юровская, Д.В. Давыдов, А.В. Стрелецкий, «Синтез новых фуллеропиразолинов по реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилиминов.» //Химия Гетероциклических Соединений. - 2004. - №2. – С. - 223-228
4. М.В. Рейнов, М.А. Юровская, А.В. Стрелецкий, О.В. Болталиня, «Циклоприсоединение к фуллерену C_{60} продуктов дегидрохлорирования N-бензилтрифторацетимидоилхлоридов.» //Химия Гетероциклических Соединений. - 2004. - № 9, – С. – 1331-1335
5. М.В. Рейнов, «Циклоприсоединение к фуллерену C_{60} продуктов дегидрохлорирования N-бензилтрифторацетимидоилхлоридов» //Тезисы Международной конференции по химии гетероциклических соединений, посвященной 90-летию со дня рождения профессора А.Н. Коста., - Москва. - 2005. –С. – 72.



2006A

18657

№ 18657