

УДК 547

ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ ФУЛЛЕРЕНА ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНАМИДОМ

© 2023 г. В. В. Астахова*, С. В. Зинченко, М. Ю. Москалик

ФГБУН «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН», Россия, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1
*e-mail: astakhova_vera@iriokh.irk.ru

Поступила в редакцию 30.05.2023 г.
После доработки 11.06.2023 г.
Принята к публикации 13.06.2023 г.

Взаимодействие фуллерена C_{60} с трифторметансульфонамидом, N,N -дихлортрифламидом или N -(трифторметилсульфонил)имино- λ^3 -иоданом в присутствии N -иодсукцинимидом приводит к образованию N -(трифторметилсульфонил)аза[60]фуллероид в качестве единственного продукта.

Ключевые слова: фуллерен, трифторметансульфонамид, имино- λ^3 -иодан, окислительное присоединение, N -иодсукцинимид, гетероциклизация

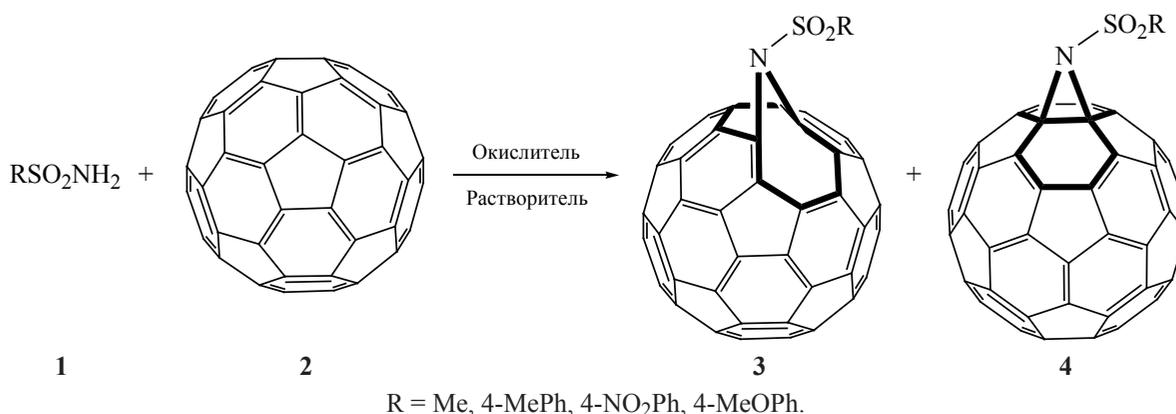
DOI: 10.31857/S0514749223120108, EDN: NLNFSP

Реакции сульфонамидов **1** с фуллереном **2** протекают по двум направлениям – с образованием соответствующих аза[60]фуллероидов **3** и азиридино[60]фуллеренов **4** (схема 1) [1, 2].

Реакции аминирования фуллерена, как правило, проводят в среде хлорбензола в присутствии окислителей [t -BuOCl, t -BuOI, NCS, NBS, PhIO, $PhI(OAc)_2/I_2$ и др.] [1]. Например, при выборе $PhI(OAc)_2/I_2$ в качестве окислителя протекает

аминирование фуллерена с образованием аза[60]фуллероидов **3** с выходами 49–59%, а при использовании в качестве окислителя $PhI=O$ в присутствии $CuCl$ и лутидина образуются соответствующие азиридино[60]фуллерены **4** с выходами 34–50% [2]. Фотолиз или термолиз перфторалкансульфонилазидов $R_fSO_2N_3$ в среде o -дихлорбензола в присутствии фуллерена C_{60} приводит к образованию соответствующих аза[60]фуллероидов, в то

Схема 1



время как аналогичная реакция трифторэтилазида $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{N}_3$ даёт два моноаддукта – аза[60]фуллерены и азиридино[60]фуллерены [3].

Азиридино[60]фуллерены также получают аминированием карбаматами, мочевины, карбоксамидами и фосфорамидами [4]. Реакции диаминирования фуллерена C_{60} вицинальными сульфонидами или фосфорилдиамидами в присутствии источников электрофильного иода дают циклические сульфонидами и производные фосфорилдиамидов, конденсированных с C_{60} [5]. Известно окислительное [4+2]-присоединение дисульфонидами, производных *o*-фенилендиамина, к фуллерену C_{60} с образованием соответствующих продуктов диаминирования [6].

Карбоксамиды в окислительных условиях также реагируют с фуллереном C_{60} с образованием соответствующих фуллероксазолов [7, 8]. Фуллероксазолы можно получить реакцией фуллеренов с *N,N*-дииодбензамидом, который предварительно получают из бензамида и *t*-BuOI в ацетонитриле. Выходы продуктов 25–40% [9].

В настоящей работе мы исследовали реакции фуллерена **2** с трифторметансульфонидами **5** (трифламидом) и *N*-трифлилимино- λ^3 -иоданом **6** в присутствии NIS в среде *o*-дихлорбензола, а также с *N,N*-дихлортрифламидом **7**. Все реакции проводили в условиях ультразвуковой активации и при нагревании до 70°C в течении 5–7 ч. В результате с хорошим выходом был получен единственный продукт – трифламидосодержащий аза[60]фуллероид **8** (схема 2). Это первый пример окислительного трифламидирования фуллерена.

Конверсия исходного фуллерена для трифламиды **5** составила 52%, а выход продукта **8** был практически 70%. Взаимодействие фуллерена с *N*-трифлилимино- λ^3 -иоданом **6** также приводит к продукту **8**, но с более низким выходом 42% и конверсией фуллерена 38%.

Для сравнения в реакцию с фуллереном был введён *N,N*-дихлортрифламид **7**. Однако в спектре ЯМР ^{13}C реакционной смеси наблюдались лишь сигналы исходного фуллерена.

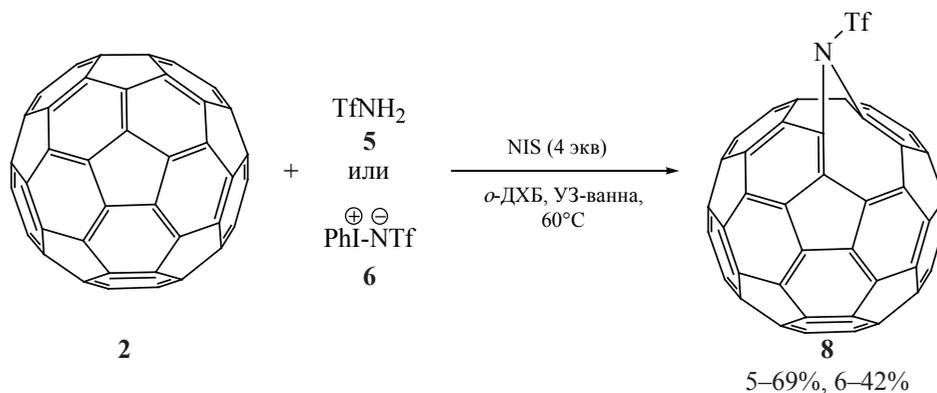
На образование продукта **8** именно фуллероидного типа указывает наличие в спектре ЯМР ^{13}C двух интенсивных сигналов при 143.6 и 143.7 м.д., что соответствует сигналам двух атомов углерода продуктов фуллероидного типа, а также наличие квартета CF_3 -группы при 119 м.д. с константой 322 Гц. Для альтернативного продукта азиридинового типа характерны сигналы в гораздо более сильном поле (~ 80 м.д.) [1].

Преимущественное или исключительное образование фуллероидов **3** (схема 1 [1, 2]) или **8** (схема 2) связано с тем, что при их образовании ароматичность шестичленных циклов, окружающих реакционный центр, фактически не меняется, тогда как в азиридино[60]фуллеренах **4** шестичленные циклы, сочленённые с азиридиновым кольцом, теряют свою ароматичность.

УФ спектры разбавленных растворов аза[60]фуллероида **8** с концентрацией 10^{-4} М в CH_3CN или $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ измеряли при комнатной температуре в диапазоне от 200 до 700 нм.

Во всех случаях аза[60]фуллероид **8** показал отчётливое поглощение около 322–324 нм и широ-

Схема 2



кий пик с центром около 486 нм, характерный для [5,6]-открытых аза[60]фуллероидов, в то время как для продуктов 1,2-присоединения (азиридино[60]-фуллеренов) характерный пик поглощения в спектрах наблюдается около 420 нм.

ИК спектры регистрировали на спектрофотометре Bruker Vertex 70 в тонком слое. Спектры UV/VIS записывали на спектрофотометре Lambda 35. Спектры ЯМР снимали на спектрометре Bruker DPX-400 на рабочих частотах 400 (^1H), 100 (^{13}C), 376 (^{19}F) МГц в смеси CDCl_3 и CS_2 (1:1), химические сдвиги приведены относительно ТМС (^1H , ^{13}C) и CCl_3F (^{19}F). За ходом реакций следили с помощью ТСХ на пластинках с силикагелем 60 F_{254} , элюент – гексан–толуол 1:1. Ультразвуковую активацию проводили в ультразвуковой ванне Вилитек VBS-41DP с частотой 40 кГц.

***N*-(Трифторметилсульфонил)аза[60]фуллероид (8).** 0.5 г (0.69 ммоль) фуллерена C_{60} в течение 30 мин нагревали до 50°C в 200 мл *o*-ДХБ. Затем добавляли к этому раствору 0.310 г (2.08 ммоль) трифламида и перемешивали смесь 30 минут, после чего вносили 0.469 г (2.08 ммоль) NIS. Полученную смесь перемешивали в течение 5 ч при нагревании до 60°C . Все операции проводили в условиях ультразвуковой активации для увеличения растворимости исходного фуллерена. После завершения реакции полученный раствор пропускали через колонку с крупным силикагелем Acros Organics (0.060–0.200 мм), после чего растворитель удаляли на вакууме. Сырой остаток ~ 0.75 г очищали на колонке с силикагелем, элюируя последовательно гексаном, затем смесью гексан–толуол (2:1) и чистым толуолом. Из гексановой фракции выделяли 0.240 г исходного фуллерена C_{60} , а из гексан-толуольной фракции и чистого толуола выделяли 0.197 г (69%) продукта **8** в виде кристаллического вещества чёрного цвета. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2919, 2849, 1632, 1409, 1337, 1260, 1228, 1202, 1134, 1106, 998, 957, 901, 800, 769, 730, 675, 665, 621, 581, 527, 505. Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{CDCl}_3+\text{CS}_2$), δ , м.д.: 147.39, 145.07, 143.34, 143.06, 142.57, 142.55, 142.43, 142.42, 142.41, 142.39, 142.36, 142.27, 142.01, 141.97, 141.83, 141.61, 141.49, 141.10, 140.98, 140.73, 140.01, 139.80, 138.55, 138.23, 137.91, 136.95, 136.90, 136.48, 135.71, 133.65, 132.56, 119 к (CF_3 , J 322 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ , м.д.: -74.5 . UV-VIS (CH_3CN), λ_{max} , нм: 220, 258, 324. Найдено, %: С 84.00; Н 0.28; N 1.53; S 3.55; F 6.49. $\text{C}_{61}\text{H}_4\text{F}_3\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 84.04; Н 0.46; N, 1.61; S 3.68; F 6.54.

0.137 г (0.19 ммоль) фуллерена C_{60} добавляли к 100 мл *o*-ДХБ и в течение 30 мин нагревали раствор при 50°C . Затем добавляли 0.2 г (0.57 ммоль) *N*-трифлилимино- λ^3 -иодана, который получали взаимодействием PhIO с трифламидом в CH_2Cl_2 при комнатной температуре в течение нескольких минут, PhINTf представлял собой белый осадок с выходом ~ 90% [10], и перемешивали при той же температуре 30 мин, после чего вносили 0.128 г (0.57 ммоль) NIS. Смесь перемешивали в течение 5 ч при нагревании до 60°C . Все операции проводили в условиях ультразвуковой активации для увеличения растворимости исходного фуллерена. Обработку реакционной смеси проводили, как указано выше. Из сырого остатка ~0.30 г получали 0.085 г исходного фуллерена C_{60} и 0.044 г (42%) продукта **8** в виде кристаллического вещества чёрного цвета.

0.413 г (0.57 ммоль) фуллерена C_{60} добавляли к 200 мл *o*-ДХБ и в течение 30 мин нагревали смесь при 50°C . Затем добавляли к раствору 0.250 г (1.20 ммоль) *N,N*-дихлортрифламида и перемешивали в течение 5 ч при нагревании до 70°C . Все операции проводили в условиях ультразвуковой активации для увеличения растворимости исходного фуллерена. После завершения реакции растворитель удаляли на вакууме, а остаток ~ 0.68 г сушили и анализировали методом ЯМР ^{13}C . В спектре наблюдались лишь сигналы исходного фуллерена C_{60} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реакция фуллерена C_{60} с трифламидом и *N*-трифлилимино- λ^3 -иоданом в присутствии *N*-иодсукцинимидом протекает с образованием единственного продукта – *N*-(трифторметилсульфонил)-аза[60]фуллероида. Изучены УФ спектры поглощения аза[60]фуллероида в различных растворителях (CH_3CN и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00036).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Астахова Вера Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9716-6004>.

Зинченко Сергей Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6428-2137>.

Москалик Михаил Юрьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9460-3413>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nagamachi T., Takeda Y., Nakayama K., Minakata S. *Chem. Eur. J.* **2012**, *17*, 12035–12045. doi 10.1002/chem.201201680
- Miao C.-B., Lu X.-W., Wu P., Li J., Ren W.-L., Xing M.-L., Sun X.-Q., Yang H.-T. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 12257–12262. doi 10.1021/jo402079m
- Wu R., Lu X., Zhang Y., Zhang J., Xiong W., Zhu S. *Tetrahedron.* **2008**, *64*, 10694–10698. doi 10.1016/j.tet.2008.09.016
- Tsuruoka R., Nagamachi T., Murakami Y., Komatsu M., Minakata S. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1691–1697. doi 10.1021/jo8025737
- Yang H.-T., Lu X.-W., Xing M.-L., Sun X.-Q., Miao C.-B. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5882–5885. doi 10.1021/ol5028305
- Sun Y., Qian C., Emge T.J., Li Y., Kopcha W.P., Wang L., Zhang J. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 6417–6422. doi 10.1021/acs.orglett.2c02494
- Yang H.-T., Ren W.-L., Dong C.-P., Yang Y., Sun X.-Q., Miao C.-B. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 6799–6803. doi 10.1016/j.tetlet.2013.09.002
- Yang H.-T., Liang X.-C., Wang Y.-H., Yang Y., Sun X.-Q., Miao C.-B. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4650–4653. doi 10.1021/ol401909z
- Takeda Y., Enokijima S., Nagamachi T., Nakayama K., Minakata S. *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 91–97. doi 10.1002/ajoc.201200114
- Sunagawa S., Morisaki F., Baba T., Tsubouchi A., Yoshimura A., Miyamoto K., Uchiyama M., Saito A. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 5230–5234. doi 10.1021/acs.orglett.2c02264

Heterocyclization of Fullerene with Trifluoromethanesulfonamide

V. V. Astakhova*, S. V. Zinchenko, and M. Yu. Moskalik

Irkutsk Institute of Chemistry A. E. Favorsky Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, ul. Favorskogo, 1, Irkutsk, 664033 Russia
*e-mail: astakhova_vera@irioch.irk.ru

Received May 30, 2023; revised June 11, 2023; accepted June 13, 2023

The reaction of fullerene with trifluoromethanesulfonamide (triflamide), *N,N*-dichlorotriflamide and *N*-trifluoromethylsulfonyl(phenyl)iodinane in the presence of *N*-iodosuccinimide was studied. A single product of the aza[60]fulleroid structure was isolated.

Keywords: fullerene, trifluoromethanesulfonamide, iodane, oxidative system, *N*-iodosuccinimide, heterocyclization