

УДК 547.113+543.194

МЕТАЛЛОЦЕНИЛСОДЕРЖАЩИЕ И НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУЛЛЕРОПИРРОЛИДИНА: СИНТЕЗ И ГИДРИРОВАНИЕ

© 2019 г. Н. В. Абрамова¹, *, В. А. Шмакова¹, А. П. Плешкова¹, В. И. Соколов¹

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*e-mail: natalyaanv@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.06.2018 г.

После доработки 03.07.2018 г.

Принята к публикации 24.08.2018 г.

Изучена возможность гидрирования ферроценил-, цимантренил- и рутеноценилсодержащих производных N-метил-2-(3-хлорвинил)-фуллеропирролидина и N-метил-2-(2-стирил)-фуллеропирролидина водородом при катализе Pd/C. Синтезировано новое соединение N-метил-2-(3-хлорвинил-3-рутеноценил)-фуллеропирролидин.

Ключевые слова: фуллеропирролидин, металлоцен, гидрирование, гидрогенолиз

DOI: 10.1134/S0132344X19020014

Функционализации фуллеренов посвящен большой объем публикаций, так как эта область исследований является молодой и активно развивающейся. Среди известных способов модификации фуллерена C₆₀ следует выделить реакции циклоприсоединения как основной способ получения гетероциклических производных фуллерена. Наиболее известным методом получения фуллеропирролидинов является реакция Прато, заключающаяся в присоединении азометинида, образующегося в результате взаимодействия альдегида и аминокислоты, по двойной связи фуллерена [1–3].

В литературе описан ряд соединений, содержащих металлоценильный и фуллереновый фрагменты. Среди них были выделены производные ферроцена [4, 5], рутеноцена [6], циклопентадиенилтрикарбонилмарганца (цимантрена), циклопентадиенилтрикарбонилрения [7–9] и некоторых других замещенных металлоценов [10, 11]. Молекулы, имеющие в своем составе фуллереновый и металлоценильный фрагменты, представляют особый интерес с точки зрения электрофизических и оптических свойств. Не менее интересны химические свойства этих соединений, обусловленные наличием кратных связей и металла в своем составе.

В настоящей работе мы исследовали возможность гидрирования хлорвинилметаллоценозамещенных (ферроцен-, цимантрен- и рутеноцен-) фуллеропирролидинов в разных условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее были получены и охарактеризованы N-метил-2-(3-хлорвинил-3-ферроценил)-фуллеропирролидин (**IIa**) и N-метил-2-(3-хлорвинил-3-цимантренил)-фуллеропирролидин (**IIb**) [7]. Мы продолжили ряд производных металлоценов, получив новое соединение – N-метил-2-(3-хлорвинил-3-рутеноценил)-фуллеропирролидин (**IIc**) по реакции Прато (схема 1).

Исходный альдегид (2-рутеноценил-2-хлоракролеин, **Ic**) получали известным способом [12] из моноацетилрутеноцена (**III**), синтезированного по модифицированной нами методике. Согласно известной методике [13], для ацилирования уксусным ангидридом использовали двукратный избыток рутеноцена, при этом выход **III** составил 14% при отсутствии побочных продуктов. Ввиду низкого выхода продукта монозамещения мы попробовали использовать реагенты в эквивалентном количестве и увеличить время реакции в 2 раза. В результате образовалась смесь моно- и диацетилрутеноцена в соотношении 9 : 1. Выход **III** составил 27%, что почти в 2 раза превышает первоначальный результат (схема 2).

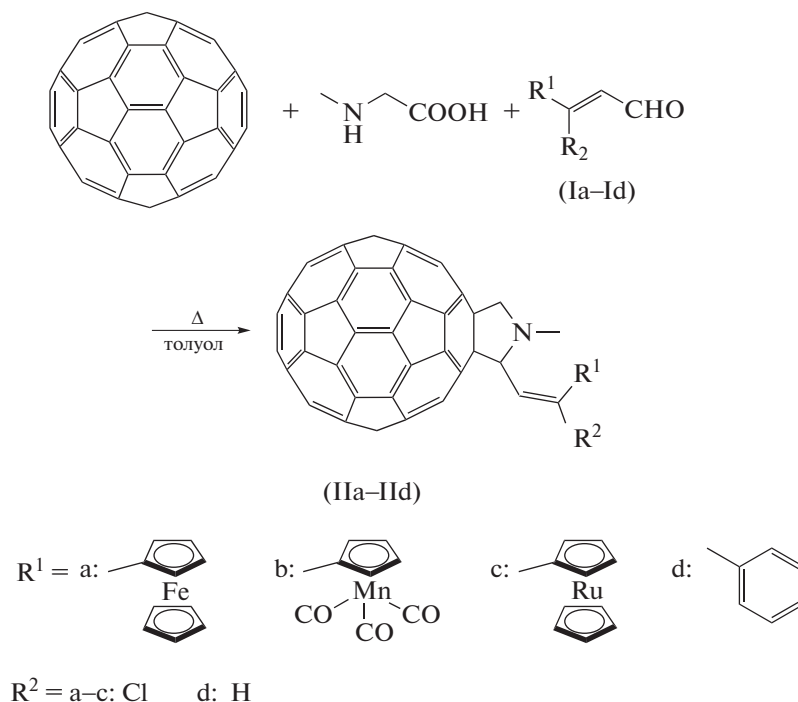


Схема 1.

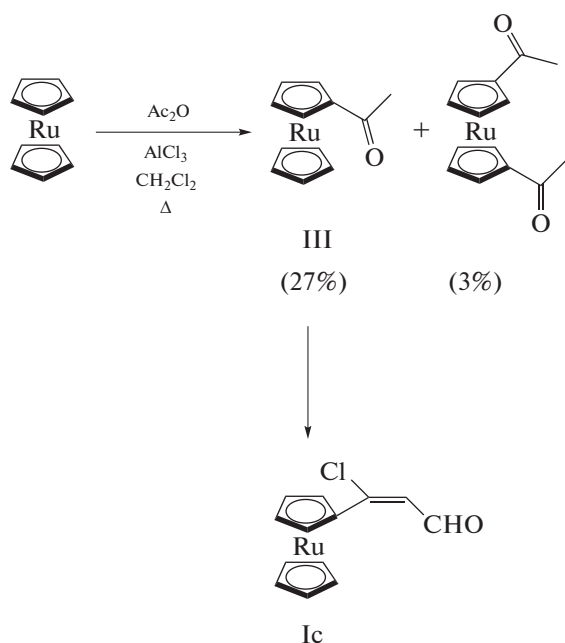


Схема 2. III и Ic – светл.

Соединение IIc было получено с выходом 12% и идентифицировано по спектрам ЯМР ¹H и ¹³C. Так, в спектре ЯМР ¹H наблюдаются сигналы от протонов пирролидинового цикла (один синглет от N-метильной группы (2.89 м. д.) и три дублета (4.17, 4.84 и 5.07 м. д.), дублет от протона винильной группы (6.44 м. д.) и сигналы протонов неза-

мещенного (4.38 м. д.) и замещенного (4.61, 4.65, 4.92, 5.02 м. д.) Cp-кольца металлоценильного фрагмента. Примечательно, что в спектре IIc наблюдается сдвиг сигнала от пирролидинового протона в сильное поле относительно сигнала от протонов свободного циклопентадиенильного кольца, чего не наблюдается у остальных производных. Спектр ЯМР ¹³C содержит сигналы от атомов углерода N-метильной группы (40.2 м. д.), пирролидинового (69.0, 70.1 м. д.) и рутеноценового (72.0) фрагментов, винильной группы (71.5 м. д.) и фуллерепа (120.7–147.4 м. д.).

С целью изучения влияния фуллеренового и металлоценильного фрагментов в соединениях IIa–IIc на их химические свойства, мы проводили реакции их гидрирования. Согласно [14] производные ферроцена, содержащие дополнительную сопряженную двойную связь, восстанавливаются водородом до циклопентановых производных, причем сначала происходит восстановление свободной двойной связи, а затем циклопентадиенильного кольца. Мы предположили, что гидрирование хлорвинилметаллоценов в составе молекул фуллеропирролидинов будет протекать аналогичным путем с образованием N-метил-2-[(β-циклопентил)этил]-фуллеропирролидина (IV) (схема 3).

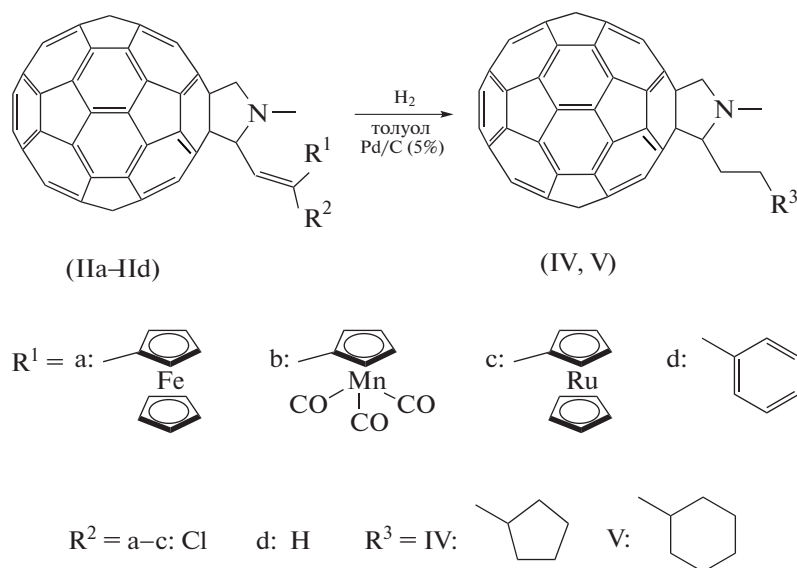


Схема 3.

К сожалению, нам не удалось выделить соединение IV в индивидуальном виде методом колоночной хроматографии. Однако его присутствие в выделенной смеси и соотношение с исходным субстратом было определено по спектрам ЯМР 1H и MALDI-TOF.

При изучении гидрирования металлоценилсодержащих хлорвинил-фуллеропирролидинов мы обнаружили, что гидрирование в среде $CF_3C(O)OH$ приводит к разрушению соединения IIa, в то же время проведение реакции в растворе толуола при катализе Pd/C приводит к образованию смеси соединений IIa и IV в соотношении 2 : 3 соответственно. Этот вывод сделан на основании анализа спектра ЯМР 1H . В спектре, помимо сигналов от протонов исходного соединения IIa, наблюдаются сигналы от протонов продукта гидрогенолиза IV: мультиплеты, принадлежащие протонам цикlopентильного (0.55 м. д.) и этильного (0.97 м. д.) фрагментов, синглет от протонов N-метильной группы при 2.84 м. д., смещенный в более сильное поле относительно аналогичного сигнала в субстрате (2.91 м. д.) [7], и сигналы от пирролидиновых протонов (4.23, 4.96, 5.02 м. д.). Кроме того, молекулярный ион с массой 874, соответствующий продукту гидрогенолиза IV, наблюдается в спектре MALDI-TOF. С целью повышения выхода продукта IV мы провели реакцию при температуре 50°C, однако наблюдали разрушение пирролидинового фрагмента исходного фуллеропирролидина, о чем свидетельствует отсутствие сигналов от пирролидиновых протонов исходного соединения и появление сигналов от алифатических протонов в сильном поле в спектре ЯМР 1H .

В случае аналогичной реакции с соединениями IIb и IIc мы не наблюдаем образование продукта гидрирования ни по двойной связи, ни по

циклопентадиенильному кольцу. В то же время проведение гидрирования этих соединений с добавкой нескольких капель $CF_3C(O)OH$ приводит к образованию N-метил-2-[(β-циклопентил)этил]-фуллеропирролидина в различных соотношениях. Для сравнения мы также проводили гидрирование N-метил-2-(2-стирил)-фуллеропирролидина (IIд), полученного по методике [9]. Результаты гидрирования IIa–IIд в различных условиях представлены в табл. 1. Соединение IIд не подвергается гидрированию с образованием продукта V в выбранных нами условиях.

Мы наблюдаем интересный результат: два близких по свойствам заместителя – рутеноцен и ферроцен, по-разному ведут себя в реакциях гидрирования. Ферроценильный заместитель частично восстанавливается в толуоле, но разрушается в среде $CF_3C(O)OH$, в то время как рутеноценильный фрагмент успешно гидрируется в присутствии $CF_3C(O)OH$. Наличие в молекуле цимантренильного фрагмента также способствует восстановлению в присутствии $CF_3C(O)OH$. Стирильный фрагмент в тех же условиях оказался полностью инертным. Таким образом, металлоценильные группы в составе исследуемых молекул имеют решающее значение для гидрирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения реакций использовали C_{60} 99.9%-ной чистоты производства Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева. 3-Хлор-3-ферроценилакролеин, 3-хлор-3-цимантренилакролеин и соединения IIa и IIб получали по методике [7]. Соединение IIд получали по методике [9].

Таблица 1. Результаты гидрирования IIa–IId в различных условиях

Субстрат	Время реакции, ч	Добавление CF ₃ C(O)OH	Соотношение IIx : IV (V) (x = a–d)
IIa	2		2 : 3
IIb	6.5		
IIb	6.5	+	2.5 : 1
IIc	8		
IIc	10.5		
IIc	10.5	+	1 : 5
IId	6.5		
IId	6.5	+	

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на спектрометре Bruker 400 НХ (в CDCl₃, внутренний стандарт – TMS). Масс-спектры положительных ионов MALDI регистрировали на приборе Bruker Autoflex III с азотным лазером с λ = 337 нм.

Синтез IIc. К раствору 0.216 г (0.3 ммоль) C₆₀ в 250 мл толуола в токе аргона добавляли 0.144 г (0.45 ммоль) IIc и 0.08 г (0.9 ммоль) саркозина. Смесь кипятили в течение 11.5 ч. Реакционную смесь упаривали и хроматографировали смесью толуол–гексан (1 : 1). Выход IIc 37.4 мг (12%).

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃; δ, м. д.; J, Гц): 2.89 (с., 3H, N–CH₃); 4.17 (д., 1H, CH₂-пирролид.; J = 9.0); 4.38 (с., 5H, Cp); 4.61 (м., 1H, Cp); 4.65 (м., 1H, Cp); 4.84 (д., 1H, CH-пирролид.; J = 9.0); 4.92 (м., 1H, Cp); 5.01 (м., 1H, Cp); 5.07 (д., 1H, CH₂-пирролид.; J = 9.0); 6.44 (д., 1H, C=C–CH, J = 9.0). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃; δ, м. д.): 40.2 (N–CH₃); 69.0 (C); 70.1 (CH₂); 71.5 (CH=C); 72.0 (Cp); 120.7–147.4 (C₆₀). Масс-спектр MALDI-TOF, m/z: 1067 [M–H]⁺.

Синтез III. К раствору 1.16 г (5 ммоль) рутенцена в 100 мл CH₂Cl₂ добавляли 1.49 г (11.2 ммоль) AlCl₃, смесь доводили до кипения и в течение часа прикапывали раствор 0.42 мл (4.42 ммоль) уксусного ангидрида в 25 мл CH₂Cl₂. После добавления уксусного ангидрида смесь кипятили в течение 2 ч. Выход III 0.3257 г (27%).

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃; δ, м. д.): 2.29 (с., 3H, –COCH₃); 4.59 (с., 5H, Cp); 4.78 (м., 2H, Cp); 5.09 (м., 2H, Cp).

Общая методика гидрирования соединений IIa–IId. В автоклав помещали 20 мг соединения (IIa–IId), растворяли в 2 мл толуола, добавляли катализатор Pd/C (5%) и 2 капли CF₃C(O)OH (либо без добавления кислоты). Автоклав заполняли водородом (давление водорода 11 атм) и оставляли при комнатной температуре и перемешивании на 2–10.5 ч. Реакционную смесь отфильтровывали от катализатора, промывали и

упаривали. Степень протекания гидрогенолиза определяли по спектрам ЯМР ¹H.

Масс-спектр MALDI-TOF IIa, m/z: 1022 [M–H]⁺.

ЯМР ¹H IV (CDCl₃; δ, м. д.): 0.55 (м., 9H, циклопентан); 0.97 (м., 4H, CH₂–CH₂); 2.84 (с., 3H, N–CH₃); 4.23 (д., 1H, пирролид.); 4.96 (с., 1H, пирролид.); 5.02 (д., 1H, пирролид.). Масс-спектр MALDI-TOF, m/z: 874 [M–H]⁺.

ЯМР исследования проводили в Центре исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prato M., Maggini M. // Chem. Res. 1998. V. 31. P. 519.
2. Maggini M., Scorrano G.J. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 9798.
3. Guldi D.M., Maggini M., Scorrano G., Prato M. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 974.
4. Kharisov B.I., Kharissova O.V., Gomez M.J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. P. 545.
5. Guldi D.M., Maggini M., Scorrano G., Prato M. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 974.
6. Oviedo J.J., de la Cruz P., Garin J. et al. // Tetrahedron Lett. 2005. V. 45. P. 4781.
7. Abramova N.V., Ginzburg A.G., Sokolov V.I. // Russ. Chem. Bull. 2010. V. 59. P. 1964.
8. Abramova N.V., Ginzburg A.G., Peregudov A.S. et al. // Russ. Chem. Bull. 2008. V. 57. P. 1967.
9. Abramova N.V., Peregudova S.M., Emel'yanova A.O. et al. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2007. V. 56. P. 361.
10. Sokolov V.I., Bashilov V.V., Dolgushin F.M. // Tetrahedron Lett. 2009. V. 50. P. 5347.
11. Sokolov V.I., Abramova N.V., Mutseneck E.V. et al. // Mendeleev Commun. 2007. V. 17. P. 202.
12. Hofer O., Schlogl K. // J. Organometal. Chem. 1968. V. 13. P. 443.
13. Rausch M.D., Fischer E.O., Grubert H. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 76.
14. Sokolov V.I., Troitskaya L.L., Khrushcheva N.S., Reutov O.A. // J. Organometal. Chem. 1989. V. 378. P. 227.