

УДК 546.26+547.843+534.838.7  
DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.3.7

## РЕАКЦИЯ [2+4]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ 2-МЕРКАПТОЭТАНОЛА К ФУЛЛЕРЕНУ C<sub>60</sub> В ПРИСУТСТВИИ NaH ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

© З. С. Кинзябаева<sup>1\*</sup>, А. М. Дмитриев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН  
Россия, Республика Башкортостан, 450075 Уфа, пр. Октября, 141.

<sup>2</sup> Башкирский государственный университет  
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

Тел.: +7 (347) 284 27 50.

\*Email: zefa5@rambler.ru

*В реакции фуллера C<sub>60</sub> с 2-меркаптоэтанолом в присутствии NaH под действием ультразвука получен ранее неизвестный 1,4-оксатиановый аддукт фуллера. Полученное соединение идентифицировано с использованием масс-(MALDI TOF/TOF), одно- и двумерной ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C (COSY, HSQC, HMBS), УФ-видимой спектроскопией.*

**Ключевые слова:** фуллерен C<sub>60</sub>, 1,2-гидрокситиолы, ультразвук, гетероциклические соединения.

### Введение

Соединения фуллера C<sub>60</sub>, содержащие гетероциклические адденды, обладают структурным разнообразием, релевантным практически всем аспектам современной органической химии, лекарственной химии и биохимии [1–5]. Наибольшее распространение в природе имеют пяти- и шестичленные гетероциклы, содержащие в качестве гетероатомов азот, кислород и серу. Соединения, содержащие 1,4-оксатиановый цикл обладают биологической активностью – инсектицидной и акрицидной [6], фунгицидной [7] и антибактериальной [8].

Применение ультразвука является эффективным подходом для функционализации фуллера C<sub>60</sub> с получением соединений, перспективных для применения в биологии и медицине [9–17]. Производные фуллера C<sub>60</sub>, в котором углеродный каркас связан непосредственно с атомом серы относятся к числу наименее изученных модифицированных фуллеренов. В реакции хлорфуллеренов C<sub>60</sub>Cl<sub>6</sub> с тиолами получены с высоким выходом пентатиолированные производные фуллера C<sub>60</sub>[SR]<sub>5</sub>H [18]. Присоединение алкилтио-радикалов приводит к образованию связи C–S с участием фуллера C<sub>60</sub> [19]. Полистирол был привит на каркас фуллера (PS–C<sub>60</sub>) в присутствии инициатора 2,2-азобисизобутиронитрила (АИБН) [20]. Пероксид C<sub>60</sub>(O)(OO<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> легко реагирует с арилизоцианатами ArNCS (Ar = Ph, Naph) с образованием тирана C<sub>60</sub>(S)(OO<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> и тетрагидроптиазолидин-2-она [21]. Проведены реакции [2+3] циклоприсоединения различных тиокарбониллидов и родственных 1,3-диполей к фуллерену C<sub>60</sub> с образованием серосодержащих гетероциклов [22–24]. Каталитическое тиолирование в реакции C<sub>60</sub> с CS<sub>2</sub> и первичными алкаминами привело к образованию [60]фуллеротиазолидин-

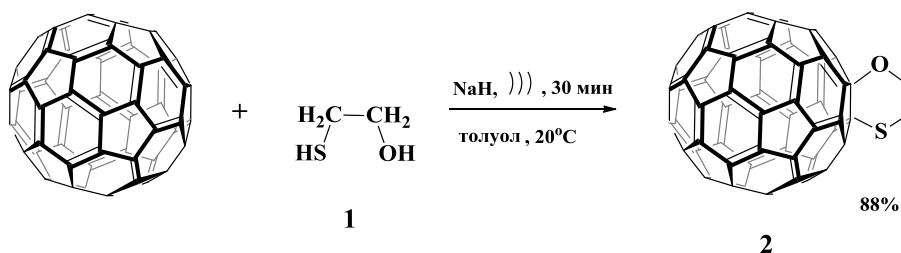
этионов [25]. Димер C<sub>120</sub>OS был синтезирован в термической реакции C<sub>120</sub>O с элементарной серой [26]. Примеры реакции гетероциклизации Дильса–Альдера с образованием дигидроптиопиран-содержащих производных фуллера C<sub>60</sub> описаны в работах [27–28]. В условиях сонохимической активации в реакции Дильса–Альдера фуллера C<sub>60</sub> с антраценом получен карбоциклический циклоаддукт [29–30]. Ранее нам удалось с использованием ультразвука селективно получить диоксановый моноаддукт C<sub>60</sub> в реакции с вицинальными диолами в присутствии NaOH [31]. В продолжении наших исследований мы решили изменить природу кислотного центра и использовать SH-кислоты, которые обладают большей кислотностью, чем OH-кислоты.

В данной работе предложен новый и эффективный метод синтеза ранее неизвестного оксатианового производного фуллера C<sub>60</sub>, основанный на реакции C<sub>60</sub> с 2-меркаптоэтанолом в толуоле в присутствии NaH под действием ультразвука.

### Результаты и их обсуждение

В результате облучения ультразвуком смеси раствора C<sub>60</sub> в толуоле, 2-меркаптоэтанол **1** и NaH (20 °С, 30 мин) исходные фиолетовые растворы C<sub>60</sub> (характерный цвет) становились темно-коричневыми. Реакцию контролировали методом ВЭЖХ. После реакции ВЭЖХ-хроматограмма содержит пики продукта **2** с *t*<sub>уд</sub> = 6.8 мин и непрореагировавшего C<sub>60</sub> с *t*<sub>уд</sub> = 6.9 мин. Методом препаративной ВЭЖХ из реакционного раствора выделена фракция соединения **2** (схема 1), которое было идентифицировано с использованием масс-(MALDI TOF/TOF), одно- и двумерной ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C (COSY, HSQC, HMBS), УФ-видимой спектроскопии.

Синтез 1,9-(1',4'-оксатиано)-1,9-дигидро-(C<sub>60</sub>-I<sub>h</sub>)[5,6]фуллерена в реакции C<sub>60</sub> с 2-меркаптоэтанолом в присутствии NaH под действием ультразвука



Состав соединения определен по масс-спектрам, которые содержат пик молекулярного иона с  $m/z$  796.0217 (12.8%) [ $M = \text{C}_{60}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ ]<sup>+</sup> Да и пики осколочных фрагментов с  $m/z$  768.0299 (21%), 753.0000 (7%), 736.0073 (16.5%), 720.0000 (100%) [ $M - \text{C}_{60}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O})$ ]<sup>+</sup> Да. Оксатиановый фрагмент аддукта **2** проявляется в спектре ЯМР <sup>1</sup>H мультиплетными сигналами метиленовых протонов при  $\delta$  3.76 и 1.89 м.д. и в спектре ЯМР <sup>13</sup>C – характерным сигналом при  $\delta$  68.01 и 26.00 м.д.  $sp^3$ - Гибридизованные атомы углерода фуллеренового каркаса резонируют при  $\delta$  52.59 и 86.88 м.д.; в области  $\delta$  135÷160 м.д. зарегистрированы сигналы его  $sp^2$ -гибридизованных атомов. В экспериментах НМВС сигналы метиленовых протонов O–CH<sub>2</sub> при  $\delta$  3.76 м.д. коррелируют с сигналами атомов углерода оксатианового фрагмента ( $\delta$  68.01 и 26.00 м.д.) и  $sp^3$ -гибридизованным атомом фуллеренового каркаса ( $\delta$  86.88 м.д.), а сигналы метиленовых протонов S–CH<sub>2</sub> – с атомом углерода оксатианового фрагмента ( $\delta$  26.00 м.д.) и  $sp^3$ -гибридизованным атомом фуллеренового каркаса ( $\delta$  52.59 м.д.).

УФ спектр оксатиана **2** содержит максимумы при 256, 328, 404 и 434 нм. Максимум при 434 нм расположен в области, характерной для моноциклоаддуктов C<sub>60</sub>, в которых цикл аннелирован по закрытой связи 6.6 [31–34].

Максимальный выход **2** (88%) достигается при соотношении C<sub>60</sub>:**1**:NaH = 1:700:500 (20 °C, 30 мин, 22 КГц). Увеличение частоты ультразвукового излучения с 22 КГц до 44 КГц приводит к значительному снижению выхода продукта до 55%. Без воздействия ультразвука (интенсивное перемешивание на магнитной мешалке) выход продукта **2** не превышает 7 %. При повышении температуры реакции до 40–50 °C продукт **2** не образуется. В растворе при комнатной температуре на воздухе **2** остается стабильным 2 недели, при нагревании до 50 °C **2** разлагается с образованием исходного C<sub>60</sub> (контролировали по данным ВЭЖХ). Время реакции 30 мин оптимально, поскольку выход целевого продукта достигает максимального значения, а увеличение времени излучающего облучения не ведет к его дальнейшему росту. Проведение сонохимической реакции C<sub>60</sub> с **1** в толуоле при отсутствии NaH не приводит к образованию **2**. Сонохимическая реакция C<sub>60</sub> с **1** в присутствии кислот (уксусная кислота,

HCl) не идет. Проведение реакции в *o*-ДХБ приводит к полимеризации исходного меркаптоспирта **1** (выпадает осадок черного цвета), и **2** не образуется. С увеличением температуры кипения растворителя в ряду CCl<sub>4</sub> (76.8 °C) < бензол (80.1 °C) < толуол (110.6 °C) выход **2** увеличивается и составляет 75 < 81 < 88% соответственно.

### Экспериментальная часть

Использовали C<sub>60</sub> (99.9%), полученный в дуговом разряде между графитовыми электродами (ООО «НеоТехПродукт», Санкт-Петербург); 2-меркаптоэтанол **1** (99%), NaH (сухой, 99%), *o*-ДХБ (99%, Класс HLPC) фирмы Sigma-Aldrich; толуол, CCl<sub>4</sub>, бензол марки «хч» фирмы «АО Реахим Лтд.» использовали без очистки.

Ультразвуковые колебания создавались ультразвуковым диспергатором УЗДН-2Т с двумя фиксированными рабочими частотами 22 и 44 кГц (мощность 20 Вт, амплитуда 20 мкм). Генератор имеет пьезоэлектрический преобразователь с титановым волноводом (диаметр облучающей поверхности 12 мм), который погружался в раствор на глубину 2 см. Реакции проводились в стеклянном реакторе (100×35 мм) с термостатической рубашкой для поддержания постоянной температуры.

Продукты реакции анализировали с использованием ВЭЖХ-хроматографа Altex (модель 330, США) с УФ-детектором ( $\lambda_{\text{макс}} = 340$  нм), колонкой Buckyprep Waters 4.6×250 мм при 30 °C (подвижная фаза – толуол, скорость потока – 1.0 мл/мин). Смеси разделяли на металлической препаративной колонке Cosmosil Buckyprep Waters (10×250 мм) при ~20 °C (элюент – толуол; скорость потока – 3.0 мл/мин). УФ-видимые спектры регистрировали в CHCl<sub>3</sub> ( $l = 1$  или 0.1 см) на спектрометре Perkin Elmer Lambda 750. ИК спектры записывали в CHCl<sub>3</sub> на спектрометре Vertex 70V (Bruker). Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C регистрировали с использованием спектрометра Bruker Avance-400 (с рабочими частотами 400.13 МГц для <sup>1</sup>H и 100.62 МГц для <sup>13</sup>C; CDCl<sub>3</sub> + CS<sub>2</sub> (3:1) использовали в качестве растворителя и Me<sub>4</sub>Si в качестве внутреннего стандарта). Масс-спектры получены на приборе Bruker MALDI TOF/TOF Autoflex-III с лазерной десорбцией и регистрацией положительных и отрицательных ионов в режиме отражения (элементная сера в качестве матрицы).

### Синтез 1,9-(1',4'-оксатиано)-1,9-дигидро-(C<sub>60</sub>-I<sub>h</sub>)[5,6]фуллерена (2)

2-меркаптоэтанол (14 ммоль; 1 мл), NaH (20 ммоль, 0.48 г) добавляли к 10 мл (0.04 ммоль, 30 мг) раствора C<sub>60</sub> в толуоле. Эту смесь помещали в реактор с охлаждающей рубашкой и обрабатывали ультразвуком (22 кГц, 20 Вт) на воздухе при комнатной температуре. Исходный раствор изменял цвет от темно-фиолетового до темно-коричневого. Через 15 мин добавляли вторую порцию 2-меркаптоэтанола (14 ммоль; 1 мл) и реакцию проводили еще 15 мин. Затем раствор пропускали через колонку, заполненную небольшим слоем силикагеля (~4 см). Продукт реакции отделяли препаративной ВЭЖХ. После удаления растворителя в вакууме получали темно-коричневый порошок соединения 2. Выход 2 равен: 29.2 мг (88%).

1,9-(1',4'-оксатиано)-1,9-дигидро-(C<sub>60</sub>-I<sub>h</sub>)[5,6] фуллерен 2. Темно-коричневый порошок. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>+CS<sub>2</sub>): δ (м.д.) 1.89 (м, 2H, CH<sub>2</sub>-S), 3.76 (м, 2H, CH<sub>2</sub>-O); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>+CS<sub>2</sub>): δ (м.д.) 26.00 (CH<sub>2</sub>-S), 53.37 (sp<sup>3</sup>-C), 68.01 (CH<sub>2</sub>-O), 86.88 (sp<sup>3</sup>-C), 136.39, 140.58, 141.72, 142.04, 142.67, 144.79, 145.53, 145.65, 146.42, 146.48, 147.47, 147.75, 152.28; УФ-вид.: λ (нм) 256, 328, 404, 434; MS (MALDI TOF/TOF): (m/z) 796.0217 [M]<sup>+</sup> C<sub>62</sub>H<sub>4</sub>OS. Выч. 796.7790.

### Выводы

Предложен новый и эффективный метод синтеза ранее неизвестного 1,9-(1',4'-оксатиано)-1,9-дигидро-(C<sub>60</sub>-I<sub>h</sub>)[5,6]фуллерена, основанный на реакции C<sub>60</sub> с 2-меркаптоэтанолом в толуоле в присутствии NaH. Поскольку оксатиановый аддукт C<sub>60</sub> стабилен до 50 °С, термический способ активации реакции не подходит для его получения, а применение альтернативного источника энергии – ультразвук – позволяет значительно увеличить выход продукта с 7% до 88% по сравнению с проведением той же реакции при интенсивном перемешивании.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 19-03-00716).*

### ЛИТЕРАТУРА

- Nakamura E., Isobe H. Functionalized Fullerenes in Water. The First 10 Years of Their Chemistry, Biology, and Nanoscience // *Acc. Chem. Res.* 2003. Vol. 36. Pp. 807–815.
- Tzirakis M. D., Orfanopoulos M. Radical Reactions of Fullerenes: From Synthetic Organic Chemistry to Materials Science and Biology // *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113. Pp. 5262–5321.
- Echegoyen L., Echegoyen L. E. Electrochemistry of Fullerenes and Their Derivatives // *Acc. Chem. Res.* 1998. Vol. 31. Pp. 593–601.
- Matsuo Y. Design Concept for High-LUMO-level Fullerene Electron-acceptors for Organic Solar Cells // *Chem. Lett.* 2012. Vol. 41. Pp. 754–759.
- Dennler G., Scharber M. C., Brabec C. J. Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells // *Adv. Mater.* 2009. Vol. 21. Pp. 1323–1338.
- Haubein A. H. New Organophosphorus Derivatives of p-Thioxane and 2,6-Dimethyl-p-thioxane with Insecticidal and Acaricidal Activity // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. Vol. 81(1). Pp. 144–148.
- Miyauchi H., Tanio T., Ohashi N. Synthesis and antifungal activity of new azole derivatives containing an oxathiane ring // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 1996. Vol. 6. Pp. 2377–2380.
- Kim J. W., Park H. B., Chung B. Y., Lee J. B., Cho J.-H., Oh C. H. Synthesis and Antibacterial Activity of 1β-Methyl-2-[5-(α,β-disubstituted ethyl)pyrrolidin-3-ylthio]carbapenem Derivatives. Part II // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2006. Vol. 27. Pp. 1164–1170.
- Mandrus D., Kele M., Hettich R. L., Guiochon G., Sale B. C., Boatner L. A. Sonochemical Synthesis of C<sub>60</sub>H<sub>2</sub> // *J. Phys. Chem. B* 1997. Vol. 101. Pp. 123–128.
- Ko W. B., Nam J. H., Hwang S. H. The oxidation of fullerene[C<sub>60</sub>] with various amine N-oxides under ultrasonic irradiation // *Ultrasonics*. 2004. Vol. 42. Pp. 611–615.
- Zhang X., Gan L., Huang S., Shi Y. Iodo-Controlled Selective Formation of Pyrrolidino[60]fullerene and Aziridino[60]fullerene from the Reaction between C<sub>60</sub> and Amino Acid Esters // *J. Org. Chem.* 2004. Vol. 69. Pp. 5800–5802.
- Safaei-Ghomi J., Masoomi R. An efficient comparison of methods involving conventional, grinding and ultrasound conditions for the synthesis of fullerenoisoxazolines // *Ultrason. Sonochem.* 2015. Vol. 23. Pp. 212–218.
- Yinghuai Z., Bahnmüller S., Chibun C., Carpenter K., Hosmane N.S., Maguire J.A. An effective system to synthesize methanofullerenes: substrate-ionic liquid-ultrasonic irradiation // *Tetrahedron Lett.* 2003. Vol. 44. Pp. 5473–5476.
- Yinghuai Z. Application of ultrasound technique in the synthesis of methanofullerene derivatives // *J. Phys. Chem. Solids*. 2004. Vol. 65. Pp. 349–353.
- Cataldo F., Ursini O., Ragni P. Fullerene C<sub>60</sub> Trichloromethylation Through CCl<sub>4</sub> Plasmalysis or Sonolysis // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2013. Vol. 33. Pp. 355–365.
- Cataldo F., Garcia-Hernandez D. A., Manchado A. Sonochemical Synthesis of Fullerene C<sub>60</sub>/Anthracene Diels-Alder Mono and Bis-adducts // *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostruct.* 2014. Vol. 22. Pp. 565–574.
- Yoon S., Hwang S. H., Ko W. B. Cycloaddition of 2'-azidoethyl glycosides to fullerene[C<sub>60</sub>] under ultrasonic irradiation // *Curr. App. Phys.* 2008. Vol. 8. Pp. 774–777.
- Khakina E. A., Yurkova A. A., Peregodov A. S., Troyanov S. I., Trush V. V., Vovk A. I., Mumyatov A. V., Martynenko V. M., Balzarini J., Troshin P. A. Highly selective reactions of C<sub>60</sub>Cl<sub>6</sub> with thiols for the synthesis of functionalized [60]fullerene derivatives // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48. Pp. 7158–7160.
- Takaguchi Y., Katayose Y., Yanagimoto Y., Motoyoshiya J., Aoyama H., Wakahara T., Maeda Y., Akasaka T. Photoinduced Dithiolation of Fullerene[C<sub>60</sub>] with Dendrimersulfide // *Chem. Lett.* 2003. Vol. 32. Pp. 1124–1125.
- Iskin B., Yilmaz G., Yagci Y. Mono-addition Synthesis of Polystyrene-Fullerene (C<sub>60</sub>) Conjugates by Thiol-Ene Chemistry // *Chem. Eur. J.* 2012. Vol. 19. Pp. 10254–10257.
- Yang X., Huang S., Jia Z., Xiao Z., Jiang Z., Zhang Q., Gan L., Zheng B., Yuan G., Zhang S. Reactivity of fullerene epoxide: preparation of fullerene-fused thiirane, tetrahydrothiazolidin-2-one, and 1,3-dioxolane // *J. Org. Chem.* 2008. Vol. 73. Pp. 2518–2526.
- Duczeka W., Tittelbach F., Costisella B., Niclas H.-J. Reaction of [60]Fullerene with 5-Imino-1,2,4-tbiazolidine-3-ones: Formation of New C<sub>60</sub>-fused Heterocycles // *Tetrahedron*. 1996. Vol. 52. Pp. 8733–8738.
- Izquierdo M., Osuna S., Filippone S., Martín-Domenech A., Solà M., Martín N. On the Regioselective Intramolecular Nucleophilic Addition of Thiols to C<sub>60</sub> // *Eur. J. Org. Chem.* 2009. Pp. 6231–6238.
- Li F.-B., Zhu Y.-F., Zhang X.-F., Shi J.-L., Wu J., Chen L., Liang X.-X., Liu L. Synthesis of oxazolidinofullerenes/thiazolidinofullerenes: novel reaction of [60] fullerene with isocyanates/isothiocyanates promoted by ferric perchlorate // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. Pp. 48085–48094.
- Wu S.-L., Gao X. Copper-Catalyzed Aerobic Oxidative Reaction of C<sub>60</sub> with Aliphatic Primary Amines and CS<sub>2</sub> // *J. Org. Chem.* 2018. Vol. 83. Pp. 2125–2130.

26. Giesa S., Gross J. H., Hull W. E., Lebedkin S., Gromov A., Gleitera R., Krätschmer W. C<sub>120</sub>OS: the first sulfur-containing dimeric [60]fullerene derivative // Chem. Commun. 1999. Pp. 465–466.
27. Ohno M., Kojima S., Eguchi S. Dihydrothiopyran-fused [60]Fullerene from Hetero-Diels-Alder Reaction with Thioacrylamide and Acyl Chloride // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995. Pp. 565–566.
28. Ohno M., Kojima S., Shirakawa Y., Eguchi S. Hetero-Diels-Alder Reaction of Fullerene: Synthesis of Thiochroman-Fused C<sub>60</sub> with o-Thioquinone Methide and Oxidation to Its S-Oxides // Tetrahedron Lett. 1995. Vol. 36. Pp. 6899–6902.
29. Cataldo F., Garcia-Hernandez D. A., Manchado A. Sonochemical Synthesis of Fullerene C<sub>60</sub>/Anthracene Diels-Alder Mono and Bis-adducts // Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostruct. 2014. Vol. 22. Pp. 565–574.
30. Krautler B., Muller T., Duarte-Ruiz A. Efficient Preparation of Monoadducts of [60]Fullerene and Anthracenes by Solution Chemistry and Their Thermolytic Decomposition in the Solid State // Chem. Eur. J. 2001. Vol. 7. Pp. 3223–3235.
31. Kinzyabaeva Z. S., Sharipov G. L. A selective synthesis of the fullerene-fused dioxane adduct *via* heterogeneous reaction of C<sub>60</sub> with  $\alpha$ -diols and NaOH under ultrasonication // Ultrason. Sonochem. 2018. Vol. 42. Pp. 119–123.
32. Isaacs L., Wehrsig A., Diederich F. Improved Purification of C<sub>60</sub> and Formation of  $\sigma$ - and  $\pi$ -Homoaromatic methano-bridged fullerenes by reaction with alkyl diazoacetates // Helv. Chim. Acta 1993. Vol. 76. Pp. 1231–1250.
33. Rubin Y., Khan S., Freedberg D. I., Yerezian C. Synthesis and X-ray Structure of a Diels-Alder Adduct of C<sub>60</sub> // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115. Pp. 344–345.
34. Elemen Y., Silverman S. K., Sheu C., Kao M., Foote C. S., Alvarez M. M., Whetten R. L. Reaction of C<sub>60</sub> with Dimethyldioxirane—Formation of an Epoxide and a 1,3-Dioxolane Derivative // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1992. Vol. 31. Pp. 351–353.

*Поступила в редакцию 29.08.2020 г.*

**THE REACTION OF [2+4]-CYCLOADDITION OF C<sub>60</sub> FULLERENE  
WITH 2-MERCAPTOETHANOL IN THE PRESENCE OF NaH  
UNDER THE ACTION OF ULTRASOUND**

© Z. S. Kinzyabaeva<sup>1\*</sup>, A. M. Dmitriev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of RAS  
141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

<sup>2</sup>*Bashkir State University  
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*Phone: +7 (347) 284 27 50.*

*\*Email: zefa5@rambler.ru*

A previously unknown 1,4-oxathian C<sub>60</sub> was obtained in the reaction of fullerene with 2-mercaptoethanol in the presence of NaH under the action of ultrasound. The use of ultrasound is the only source of energy that makes it possible to increase the yield of the reaction product from 7% to 88% compared to carrying out the same reaction with vigorous stirring. The thermal activation method for the preparation of 1,4-oxathian C<sub>60</sub> is not suitable, because the connection is stable up to 50 °C. The maximum yield of the compound (88%) is achieved at the following ratio of the starting reagents C<sub>60</sub>:2-mercaptoethanol:NaH = 1:700:500 (20 °C, 30 min., 22 kHz). With an increase in the boiling point of the solvent in the series CCl<sub>4</sub> (76.8 °C)–benzene (80.1 °C)–toluene (110.6 °C), the yields of 1,4-oxathian C<sub>60</sub> increase and amount to 75–81–88%, respectively. In the absence of NaH, 1,4-oxathian C<sub>60</sub> is not formed. The sonochemical reaction of C<sub>60</sub> with 2-mercaptoethanol in the presence of acids (acetic acid, HCl) does not occur. Carrying out the reaction in o-DCB leads to the formation of black polymer of the starting 2-mercaptoethanol, which precipitates, and therefore 1,4-oxathian C<sub>60</sub> is not formed. The reaction was monitored by HPLC. After the reaction, the HPLC chromatogram contains peaks of 1,9-(1',4'-oxathiano)-1,9-dihydro-(C<sub>60</sub>-I<sub>h</sub>)[5,6]fullerene (retention time = 6.8 min) and unreacted C<sub>60</sub> (retention time = 6.9 minutes). A fraction of the obtained fullerene was isolated from the reaction solution by preparative HPLC and identified with the use of mass (MALDI TOF/TOF), one- and two-dimensional NMR <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C (COZY, HSQC, HMBS), UV, visible spectroscopy.

**Keywords:** fullerene C<sub>60</sub>; 1,2-hydroxythiols; ultrasound; heterocyclic compounds.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin\_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

## REFERENCES

1. Nakamura E., Isobe H. *Acc. Chem. Res.* 2003. Vol. 36. Pp. 807–815.
2. Tzirakis M. D., Orfanopoulos M. *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113. Pp. 5262–5321.
3. Echegoyen L., Echegoyen L. E. *Acc. Chem. Res.* 1998. Vol. 31. Pp. 593–601.
4. Matsuo Y. *Chem. Lett.* 2012. Vol. 41. Pp. 754–759.
5. Dennler G., Scharber M. C., Brabec C. J. *Adv. Mater.* 2009. Vol. 21. Pp. 1323–1338.
6. Haubein A. H. J. *Am. Chem. Soc.* 1959. Vol. 81(1). Pp. 144–148.
7. Miyauchi H., Tanio T., Ohashi N. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 1996. Vol. 6. Pp. 2377–2380.
8. Kim J. W., Park H. B., Chung B. Y., Lee J. B., Cho J.-H., Oh C. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2006. Vol. 27. Pp. 1164–1170.
9. Mandrus D., Kele M., Hettich R. L., Guiochon G., Sale B. C., Boatner L. A. J. *Phys. Chem. B* 1997. Vol. 101. Pp. 123–128.
10. Ko W. B., Nam J. H., Hwang S. H. *Ultrasonics.* 2004. Vol. 42. Pp. 611–615.
11. Zhang X., Gan L., Huang S., Shi Y. J. *Org. Chem.* 2004. Vol. 69. Pp. 5800–5802.
12. Safaei-Ghomi J., Masoomi R. *Ultrason. Sonochem.* 2015. Vol. 23. Pp. 212–218.
13. Yinghuai Z., Bahnmüller S., Chibun C., Carpenter K., Hosmane N.S., Maguire J.A. *Tetrahedron Lett.* 2003. Vol. 44. Pp. 5473–5476.
14. Yinghuai Z. J. *Phys. Chem. Solids.* 2004. Vol. 65. Pp. 349–353.
15. Cataldo F., Ursini O., Ragni P. Fullerene Pp. 0 Trichloromethylation Through CCl<sub>4</sub> Plasmatolysis or Sonolysis. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2013. Vol. 33. Pp. 355–365.
16. Cataldo F. Fullerenes, Nanotub. *Carbon Nanostruct.* 2014. Vol. 22. Pp. 565–574.
17. Yoon S., Hwang S. H., Ko W. B. *Curr. App. Phys.* 2008. Vol. 8. Pp. 774–777.

18. Khakina E. A., Yurkova A. A., Peregudov A. S., Troya-nov S. I., Trush V. V., Vovk A. I., Mumyatov A. V., Martynenko V. M., Balzarini J., Troshin P. A. *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48. Pp. 7158–7160.
19. Takaguchi Y., Katayose Y., Yanagimoto Y., Motoyoshiya J., Aoyama H., Wakahara T., Maeda Y., Akasaka T. *Chem. Lett.* 2003. Vol. 32. Pp. 1124–1125.
20. Iskin B., Yilmaz G., Yagci Y. *Chem. Eur. J.* 2012. Vol. 19. Pp. 10254–10257.
21. Yang X., Huang S., Jia Z., Xiao Z., Jiang Z., Zhang Q., Gan L., Zheng B., Yuan G., Zhang S. J. *Org. Chem.* 2008. Vol. 73. Pp. 2518–2526.
22. Duczeka W., Tittelbach F., Costisella B., Niclas H.-J. *Tetrahedron.* 1996. Vol. 52. Pp. 8733–8738.
23. Izquierdo M., Osuna S., Filippone S. *Eur. J. Org. Chem.* 2009. Pp. 6231–6238.
24. Li F.-B., Zhu Y.-F., Zhang X.-F., Shi J.-L., Wu J., Chen L., Liang X.-X., Liu L. *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. Pp. 48085–48094.
25. Wu S.-L., Gao X. J. *Org. Chem.* 2018. Vol. 83. Pp. 2125–2130.
26. Giesa S., Gross J. H., Hull W. E., Lebedkin S., Gromov A., Gleitera R., Krätschmer W. Pp. 200S: the first sulfur-containing dimeric [60]fullerene derivative. *Chem. Commun.* 1999. Pp. 465–466.
27. Ohno M., Kojima S., Eguchi S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995. Pp. 565–566.
28. Ohno M., Kojima S., Shirakawa Y., Eguchi S. *Tetrahedron Lett.* 1995. Vol. 36. Pp. 6899–6902.
29. Cataldo F. Fullerenes, Nanotub. *Carbon Nanostruct.* 2014. Vol. 22. Pp. 565–574.
30. Krautler B., Muller T., Duarte-Ruiz A. *Chem. Eur. J.* 2001. Vol. 7. Pp. 3223–3235.
31. Kinzyabaeva Z. S., Sharipov G. L. *Ultrason. Sonochem.* 2018. Vol. 42. Pp. 119–123.
32. Isaacs L., Wehrsig A., Diederich F. *Helv. Chim. Acta* 1993. Vol. 76. Pp. 1231–1250.
33. Rubin Y., Khan S., Freedberg D. I., Yeretizian C. J. *Am. Chem. Soc.* 1993. Vol. 115. Pp. 344–345.
34. Elemen Y., Silverman S. K., Sheu C., Kao M., Foote C. S., Alvarez M. M., Whetten R. L. Reaction of Pp. 0 with Dimethyldioxirane–Formation of an Epoxide and a 1,3-Dioxolane Derivative. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1992. Vol. 31. Pp. 351–353.

*Received 29.08.2020.*