

DOI: 10.15643/swipc-2024-16

Каталитический синтез и сонохимическая изомеризация полиаддуктов на основе фуллерена C₆₀ и камфоры

З. С. Кинзябаева*, А. Р. Ахметов, Р. А. Байкова

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: zefa5@rambler.ru

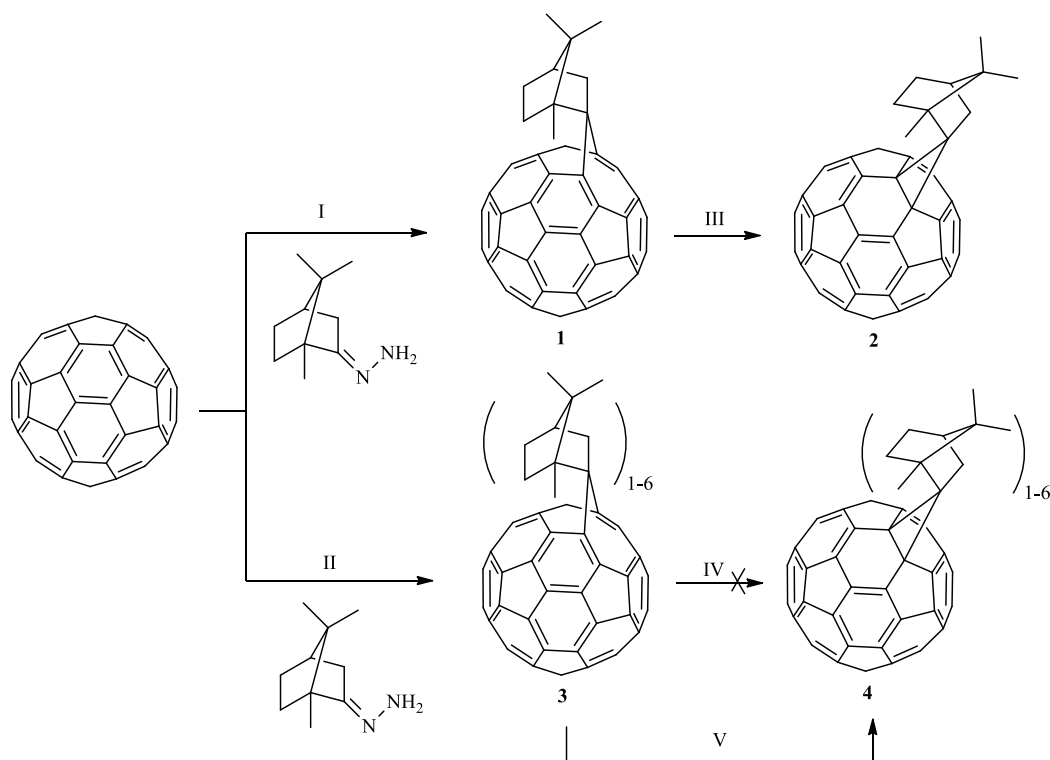
Получены полиаддукты фуллерена C₆₀, содержащие спироциклические фрагменты камфоры в реакции металлокомплексного катализа системой Pd(acac)₂-2PPh₃-4Et₃Al с участием фуллерена и диазосоединения камфоры. Впервые разработан метод структурной перегруппировки [5,6]-открытого полиаддукта фуллерена C₆₀, содержащего спироциклический фрагмент камфоры в [6,6]-закрытый изомер. Реакция изомеризации проходит с количественным выходом в мягких условиях: при комнатной температуре в течение 1 часа.

Ключевые слова: фуллерен C₆₀, металлокомплексный катализ, ультразвук, [5,6]-открытый изомер, [6,6]-закрытый изомер, изомеризация

Реакции циклоприсоединения к каркасу фуллерена C₆₀ являются наиболее распространенной трансформацией, которая позволяет получить широкий ряд циклоаддуктов. Реакции [n+2]-циклоприсоединения (n=1–4) по связям [6,6] энергетически более выгодны, нежели присоединение к связи [5,6] [1]. [5,6]-аддукты - это продукты кинетического контроля реакции, которые в соответствующих условиях переходят в термодинамически более стабильные [6,6]-закрытые изомеры [2]. При взаимодействии фуллерена C₆₀ с диазосоединениями в термических условиях образуется смесь метанофуллеренов (6,6-закрытый изомер) и гомофуллеренов (5,6-открытый изомер). В условиях металлокомплексного катализа удаётся селективно получить либо 5,6-открытые, либо 6,6-закрытые изомеры фуллерена C₆₀ [3-5]. Процесс изомеризации [5,6]-открытого изомера в [6,6]-закрытый является одной из самых распространённых трансформаций углеродного каркаса фуллерена C₆₀ [6,7].

В данной работе мы предлагаем новый сонохимический метод структурной перегруппировки [5,6]-открытых изомеров в [6,6]-закрытые смеси полиаддуктов фуллерена

C_{60} , содержащих спироциклические фрагменты камфоры ($n=1-6$), которые синтезированы впервые. Синтез смеси полициклоаддуктов фуллерена C_{60} , содержащих спироциклические фрагменты камфоры **3** (схема 1) основан на разработанной ранее методике селективного металлокомплексного катализа трехкомпонентной системой $Pd(acac)_2-2PPh_3-4Et_3Al$ с участием фуллерена и диазосоединений [3-5].



Реагенты и условия:

I) соотношение 1:1, MnO_2 , $20^{\circ}C$, 1.5 ч, $Pd(acac)_2:2PPh_3:4Et_3Al$;

II) соотношение 1:10;

III) 15 ч, $110^{\circ}C$, толуол;

IV) 100 ч, $180^{\circ}C$, о-дихлорбензол;

V) ультразвук, 1ч, $20^{\circ}C$.

Схема 1. Взаимодействие гидразона камфоры с фуллереном C_{60}

Бициклический диазоалкан был получен *in situ* в реакциях окисления гидразона камфоры, который был получен из кетона [3]. Ранее при взаимодействии гидразона D-(+)-камфоры с фуллереном C_{60} был получен моно-спиро-гомофуллерен **1** (схема 1) [3].

Термическая изомеризация соединения **1** протекала при кипячении в толуоле в течение 15 часов с образованием соответствующего 6,6-закрытого аддукта **2** [3]. В данной работе полученная смесь полиаддуктов **3**, в отличие от моноаддукта **1**, не подвергается термической изомеризации даже при кипячении в о-дихлорбензоле ($180^{\circ}C$) в течение 100 часов. Однако, применение ультразвука (22 КГц, 20 Вт) в течение 1 часа при $20^{\circ}C$ позволило с количественным выходом получить 6,6-закрытый изомер **4** (схема 1).

Выделенные и хроматографически очищенные аддукты **3** и **4** являются твердыми веществами темно-коричневого цвета. Структуры полученных соединений **3** и **4** установлены совокупным использованием методов одномерной и двухмерной методик ЯМР ^1H и ^{13}C . Так, в спектре ЯМР ^{13}C закрытого аддукта **4** присутствует sp^3 -гибридизованный сигнал атома фуллеренового каркаса при ~ 81 м.д., который отсутствует в открытом изомере **3**. Для аддуктов **3** и **4** в области δ 135 \div 160 м.д. зарегистрированы сигналы sp^2 -гибридизованных атомов фуллереновой сферы в виде широкой полосы с максимумом при 145-150 м.д., а также сигналы фрагментов камфоры в области 25 \div 70 м.д. (δ (м.д.) = 59.96, 58.06, 49.74, 47.94, 37.92, 37.80, 30.73, 30.18, 27.01, 25.01 для аддукта **3**; δ (м.д.) = 68.02, 65.98, 52.86, 41.07, 39.06, 38.48, 29.51, 28.77, 26.15, 25.87 для аддукта **4**). Составы соединений **3** и **4** установлены на основании масс-спектров высокого разрешения, полученных методом фотоионизации при атмосферном давлении.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0077)

Литература

1. Hirsch A. Addition Reactions of Buckminsterfullerene (C₆₀) // Synthesis. 1995. Vol. 8. P. 895–913.
2. Prato M., Lucchini V., Maggini M., Stimfl E., Scorrano G., Eiermann M., Suzuki T., Wudl F., Energetic Preference in 5,6 and 6,6 Ring Junction Adducts of C₆₀: Fulleroids and Methanofullerenes // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115. P. 8479–8480.
3. Tuktarov A. R., Khuzin A. A., Korolev V. V., Dzhemilev U. M. Catalytic cycloaddition of diazoalkanes with heterocyclic substituents to fullerene C₆₀ // Russ. J. Org. Chem. 2012. Vol. 48. P. 99–103.
4. Tuktarov A. R., Korolev V. V., Tulyabaev A. R., Yanybin V. M., Khalilov L. M., Dzhemilev U. M. Cycloaddition of diazocycloalkanes to [60]fullerene in the presence of Pd-containing complex catalys // Russ. Chem. Bull. 2010. Vol. 59. P. 977–983.
5. Dzhemilev U. M., Tuktarov A. R., Korolev V. V., Khalilov L. M. Cycloaddition of cage and polycyclic diazo compounds to C₆₀ fullerene catalyzed by Pd(acac)₂-2PPh₃-4Et₃Al. // Pet. Chem. 2011. Vol. 51. P. 123–127.
6. Yamada M., Akasaka T., Nagase S. Carbene Additions to Fullerenes // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. P. 7209–7264.
7. Reinov M. V., Yurovskaya M. A. The formation of [5,6]- and [6,6]-open fulleroid structures // Russ. Chem. Rev. 2007. Vol. 76. P. 715–730.

Catalytic synthesis and sonochemical isomerization of polyadducts based on C₆₀ fullerene and camphor

Z. S. Kinzyabaeva*, A. R. Akhmetov, R. A. Baykova

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: zefa5@rambler.ru

Polyadducts of C₆₀ fullerene containing spirocyclic fragments of camphor were obtained in the reaction of metal complex catalysis by the Pd(acac)₂-2PPh₃-4Et₃Al system involving fullerene and a diazo compound of camphor. A method for structural rearrangement of the [5,6]-open polyadduct of C₆₀ fullerene containing a spirocyclic fragment of camphor into a [6,6]-closed isomer was developed for the first time. The isomerization reaction occurs with a quantitative yield under mild conditions: at room temperature for 1 hour.

Keywords: C₆₀ fullerene, metal complex catalysis, ultrasound, [5,6]-open isomer, [6,6]-closed isomer, isomerization