

DOI: 10.15643/swipc-2024-23

Взаимодействие фуллерена C_{60} с органическими карбонатами в присутствии $EtMgBr$ и $Ti(Oi-Pr)_4$

Л. Л. Хузина*, А. А. Хузин

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

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

*Email: khuzinall@mail.ru

С целью получения новых материалов и расширения области применения C_{60} -фуллерена, мы начали изучение взаимодействия последнего с органическими карбонатами в сочетании с реагентом Гриньяра в присутствии Ti -содержащих комплексных катализаторов.

Ключевые слова: фуллерен C_{60} , реагент Гриньяра, органические карбонаты

Фуллерен C_{60} является наиболее изученной из всех аллотропных модификаций углерода. В настоящее время его производные нашли применение в медицине, супрамолекулярной химии и в фотоэлектронике. Основным методом функционализации фуллерена C_{60} , позволяющим получать его производные в препаративном объеме, является реакция Бингеля-Хирша. Но данный метод имеет свои недостатки, так как позволяет получать фуллероциклопропаны, содержащие только карбоксильные заместители при мостиковом углеродном атоме.

Органические карбонаты играют важную роль в современном органическом синтезе [1,2]. Они используются в химической промышленности в качестве пластификаторов, эмульгаторов, растворителей природных и синтетических смол. Кроме того, карбонаты являются частью биологически активных соединений в фармацевтических препаратах и агрохимикатах [3,4].

Исходя из вышеизложенного, с целью получения новых и перспективных материалов для химической, фармацевтической, аграрной промышленности и фотоэлектроники, мы решили изучить взаимодействие фуллерена C_{60} с органическими карбонатами в сочетании с реагентами Гриньяра в присутствии Ti -содержащих комплексных катализаторов.

В классическом варианте реакция Кулиновича – гидроксциклопропанирование олефинов с помощью эфиров карбоновых кислот осуществляется с помощью EtMgBr и Ti(O*i*-Pr)₄[5]. Мы предположили, что замена олефина на фуллерен, эфира карбоновой кислоты на органический карбонат приведет нас к совершенно новым производным фуллерена.

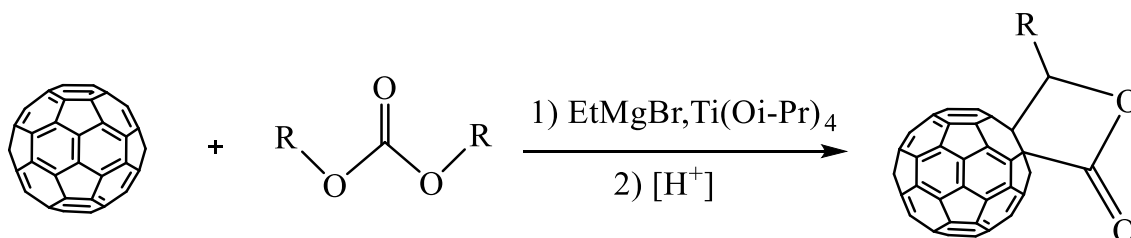


Схема 1. Основная идея нашего исследования

Чтобы проверить эту идею, а также подобрать наиболее оптимальные условия, необходимо было получить простейшие органические карбонаты. Последние мы получали взаимодействием спиртов с этилхлорформиатом в присутствии триэтиламина в соотношении 1:1:1. К сожалению, данный метод не приводил к чистому целевому продукту. Согласно [6], замена триэтиламина на N,N-Диметиланилин (1,5 моль) приводит к требуемым карбонатам, которые имеют приятный цветочно-фруктовый аромат.

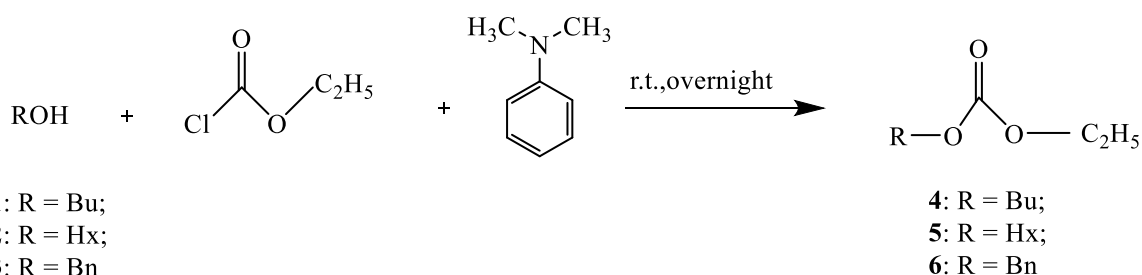


Схема 2. Синтез карбонатов

Предварительными экспериментами установили, что взаимодействие C₆₀-фуллерена удается осуществить только с арилсодержащим карбонатом. Так, этилфенилкарбонат взаимодействует с фуллереном C₆₀ в присутствии Ti(O*i*-Pr)₄ и EtMgBr при 80 °C при соотношении реагентов 5:1:15:15 в течении 1 часа.

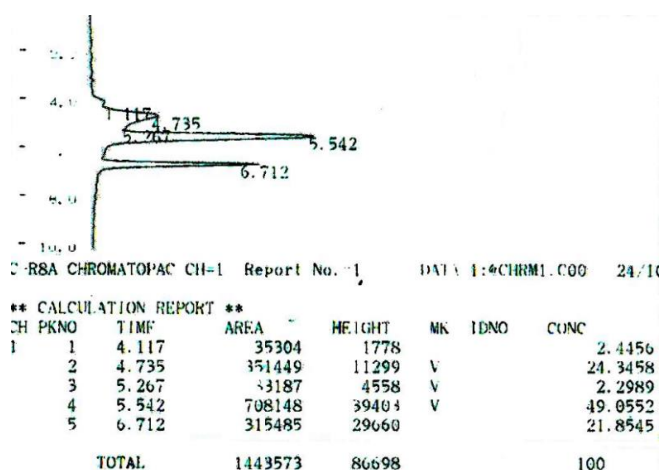


Рисунок 1. Хроматограмма ВЭЖХ реакционной смеси

Контроль за ходом реакции осуществляли посредством аналитической ВЭЖХ. Пик на 5.277 минуте принадлежит производному фуллерена, а пик на 6.854 – не вступившему в реакцию свободному фуллерену. Увеличение температуры, продолжительности реакции и изменение соотношения реагентов приводят к увеличению интенсивности пиков на 4-ой минуте, что соответствует продуктам полиприсоединения.

С помощью полупрепаративной ВЭЖХ из полученной реакционной массы был выделен индивидуальный аддукт. На данный момент проводятся одномерные (^1H и ^{13}C) и двумерные (HNCOSY, HSQC, HMBC) ЯМР эксперименты с целью достоверного установления структуры синтезированного производного фуллерена.

С целью развития нашей идеи планируется изучить влияние природы алкильного и галогенового заместителей реагента Гриньяра RMgX на выход целевых аддуктов, влияние условий гидролиза (RCOH , D_2O) на качество целевого продукта и применение более широкого круга карбонатов с различными заместителями.

Таким образом, предварительными экспериментами установлено, что взаимодействие фуллерена C_{60} в условиях реакции Кулинковича осуществимо только арилсодержащими органическими карбонатами.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0075).

Структурные исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Агидель» при Институте нефтехимии и катализа РАН.

Литература

1. Parrish J.P., Salvatore R., Jung K.W. Perspectives on Alkyl Carbonates in Organic Synthesis // Tetrahedron. 2000. V. 56(42). P. 8207-8237.
2. Shaikh A.-A. G., Sivaram S. Organic Carbonates // Chem. Rev. 1996. V. 96. P. 951-976.

3. Mohamed N., Paull K.D., Narayanan V. L. Computer-Assisted Structure–Anticancer Activity Correlations of Carbamates and Thiocarbamates // *J. Pharm. Sci.* 1985. V. 74. P. 831-836.
4. Kole H.K., Akamatsu M., Ye B., Yan X.J., Barford D., Roller P.P., Burke T.R. Protein-Tyrosine Phosphatase Inhibition by a Peptide Containing the Phosphotyrosyl Mimetic, L-O-Malonyltyrosine (L-OMT) // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1995. V. 209. P. 817-822.
5. Kulinkovich O. G., Meijere A. n-Dicarbonyl Titanium Intermediates from Monocarbonyl Organometallics and Their Application in Organic Synthesis // *Chem.Rev.* 2000. V. 100. P. 2789-2834.
6. Holden D. A. Synthesis and spreading behavior of some reactive derivatives of long-chain alcohols and carboxylic acids // *Can. J. Chem.* 1983. V. 62. P. 574-579.

Interaction of fullerene C₆₀ with organic carbonates in the presence of EtMgBr and Ti(Oi-Pr)₄

L. L. Khuzina*, A. A. Khuzin

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

*Email: khuzinall@mail.ru

In order to obtain new materials and expand the scope of application of C₆₀ fullerene, we began studying the interaction of the latter with organic carbonates in combination with a Grignard reagent in the presence of Ti-containing complex catalysts.

Keywords: fullerene C₆₀, Grignard reagent, organic carbonates