

УДК 547.544:547.582:547.68

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ [60]ФУЛЛЕРЕНА И ДИКАРБОНИТРИЛОКСИДОВ****В. Н. КНЯЗЕВ, Н. М. ПРЖЕВАЛЬСКИЙ, Г. П. ТОКМАКОВ, И. В. МАГЕДОВ**

(Кафедра органической химии)

Используя реакцию [3+2]-циклоприсоединения [60]фуллере́на с динитрилоксидами, получены соединения, в которых фуллеренизоксазолиновые ядра связаны непосредственно или через полиметиленовое звено.

Синтез новых полимерных материалов на основе [60]фуллере́на является одним из приоритетных направлений в области химии фуллеренов. Возможны два типа полимерных соединений, в которых фуллереновое ядро включается как часть основной полимерной цепи, либо привито к боковым группам полимера, — «pearl necklace» и «charm bracelet» в терминологии Вудла [10]. Подход к синтезу полимеров первого типа осуществлен в работе [10] путем взаимодействия бис(диазо)соединений с [60]фуллереном с образованием двухзвенной части полимера фуллероидной структуры и нами [2] при взаимодействии [60]фуллере́на с бензол-1,4-дикарбонитрилоксидом. В последнем случае, наряду с полимерными продуктами фуллереновой структуры образуется «мономерное» соединение, в котором дикарбонитрилоксид связан с двумя фуллереновыми ядрами (A, X = 2,3,5,6-тетрахлор-1,4-фенилен).

Продолжая данное исследование, мы, используя реакцию [3+2]-циклоприсоединения [60]фуллере́на с нитрилоксидами [2, 5-9], предприняли попытку получить соединения типа А, в которых фуллеренизоксазолиновые фрагменты связаны непосредственно, либо поли/етиленовым мостиком.

Взаимодействие [60]фуллере́на с дихлорглиоксимом (предшественник дикарбонитрилоксида) осуществляли, добавляя в течение 2 ч раствор триэтиламина (36 мг, 3,6 ммоль) в толуоле (30 мл) к перемешиваемому раствору смеси [60]фуллере́на (432 мг, 0,57 ммоль) и дихлорглиоксима (33 мг, 0,21 ммоль) в толуоле (450 мл). Реакционную смесь выдерживали 24 ч, концентрировали в вакууме до 1/3 объема и при перемешивании добавляли 150 мл гексана. Выпавший осадок отфильтровывали и хроматографировали на силикагеле. Бензолом элюировали непрореагировавший [60]фуллерен, о-дихлорбензолом —

---

Работа выполнена в рамках Государственной научно-технической программы «Актуальные направления в физике конденсированных сред», направление: «Фуллерены и атомные кластеры», проект № 4-2-98 «Цикл-2».

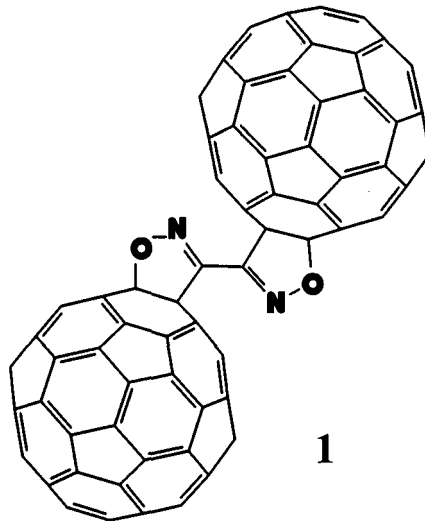
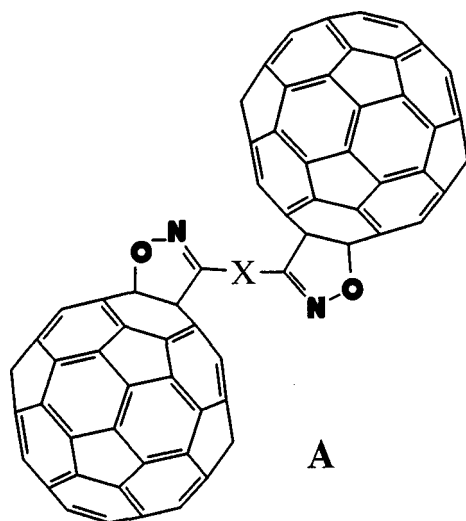
3,3'-бис-([60]фуллерено[1,2-(2)изо-ксазолин] (1) (99 мг, 31%). На старте оставалась зона полимерных продуктов. После удаления растворителя соединение 1 сушили 2 ч в вакууме при 80°C. Найдено (%): С 94,14; N 1,99. С<sub>122</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено (%): С 96,06; N 1,84. Наряду с перечисленными элементами исследуемое соединение содержало небольшое количество водорода (0,12 %), очевидно, за счет сорбированного о-дихлорбензола[1]. Расчет для такого образца, С<sub>122</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>X х<sub>0,4</sub>С<sub>6</sub>H<sub>4</sub>С<sub>1</sub>г (вычислено (%): С 94,31; N 0,10; N 1,77) значительно лучше соответствует экспериментальным результатам.

В ИК спектре (КВг) и в видимой области электронного спектра (раствор в толуоле) соединения 1 наиболее интенсивные полосы при 531, 579, 860, 1210, 1330, 1435 см<sup>-1</sup> и 335, 538, 600 нм соответственно обусловлены поглощением фуллереновых ядер [5]. В масс-спектрах, в том числе полученных методом TOF-PDMS с ионизацией осколками деления <sup>252</sup>Cf, отсутствует пик молекулярного иона, а основным максимальным по интенсивности и массе (m/z 720) является пик образующегося при

распаде соединения 1 [60]фуллере-на. Крайне низкая растворимость соединения 1 в обычно используемых растворителях не позволила зарегистрировать его спектр ЯМР <sup>13</sup>C.

При прочих равных условиях выход соединения 1 резко снижается при повышении температуры реакции, уменьшении избытка [60]фуллере-на и при изменении порядка добавления реагентов, а именно, если к смеси [60]фуллере-на и триэтила-мина добавляется дихлорглюксим.

Известно, что предшественниками нитрилоксидов могут служить фуроксаны, которые при достаточно сильном нагревании расщепляются с образованием двух нитрилоксидных групп[3]. Этот подход реализован нами [1] ранее при получении 3-фенилизоксазолинового производного [60]фуллере-на в термической реакции 3,4-дифенилфуроксана с [60]фуллереном. Источником дикарбонитрилоксидов в этом случае могут служить бициклические фуроксаны с неароматическим вторым кольцом. Так, полагая получить соединение А, X=(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, была проведена термическая реакция тетра-метиленфуроксана[4] с [60]фуллере-



ном. Раствор [60]фуллерена (290 мг, 0,4 ммоль) и тетраметиленфуракса (42 мг, 0,3 ммоль) в о-дихлорбензоле (30 мл) нагревали 20 ч при 195—200°C в атмосфере аргона. Выпавший в процессе реакции осадок отфильтровали, промыли о-дихлорбензолом, бензолом и сушили в вакууме 3 ч при 85°C. Получили 113 мг красно-коричневого аморфного вещества, для которого найдено (%): С 88,50; Н 1,37; N 3,80. Эти результаты соответствуют формуле  $2C_{60} \times 30NC(CH_2)_4CN$  (2), вычислено (%): С 89,03; Н 1,30; N 4,51. Исходя из того, что возможность связывания двух фуллереновых ядер тремя указанными мостиками представляется маловероятной, можно предположить, что соединение 2 является полимерным продуктом. В ИК спектре этого соединения, как и для соединения 1, наиболее интенсивные полосы при 529, 1185, 1420 и

1458  $cm^{-1}$  обусловлены поглощением фуллереновых ядер. Выход соединения 2 составил 61%. Из фильтрата хроматографически выделен только непрореагировавший [60]фуллерен (175 мг).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дрозд В. Н., Князев В. Н., Стоянович Ф. М. — Изв. АН, Сер. хим., 1997, 118. —
2. Князев В. Н., Пржевальский Н. М., Токмаков Г. П. и др. Изв. АН, сер. хим., 1999, 219. —
3. Хмельницкий Л. И., Новиков С. С., Годовикова Т. И. Химия фураксанов (реакции и применение). М.: Наука, 1983. —
4. Boyer J.H., Toggweiler U. J. — Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 895. —
5. Hirsch A. — Synthesis, 1995, 895. —
6. Irgartinger H., Kohler C. M., Huber-Patz U., Kratschmer W. — Chem Ber., 1994, 94, 581. —
7. Irgartinger H., Kohler C. M., Baum G., Fenske D. — Liebigs Ann., 1996, 1609. —
8. Irgartinger H., Weber A., Escher T. — Liebigs Ann., 1996, 1845. —
9. Meier M. S., Poplawska M. — J. Org. Chem., 1993, 58, 4524. —
10. Suzuki T., Li Q., Khemani K. C., Wudl F. — J. Amer. Chem. Soc., 1992, 114, 7300.

Статья поступила  
2 декабря 2003 г.

#### SUMMARY

Using the [3+2]cycloaddition reaction of [60]fullerene with dinitrile oxides, it has been obtained the compounds, in which the fullerenoisoxazoline nuclei are bonded directly or through a polymethylene bridge.