

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА СОНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
ДИОКСАНОВЫХ МОНОАДДУКТОВ ФУЛЛЕРЕНОВ C₆₀ И C₇₀
С ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СРЕДЕ

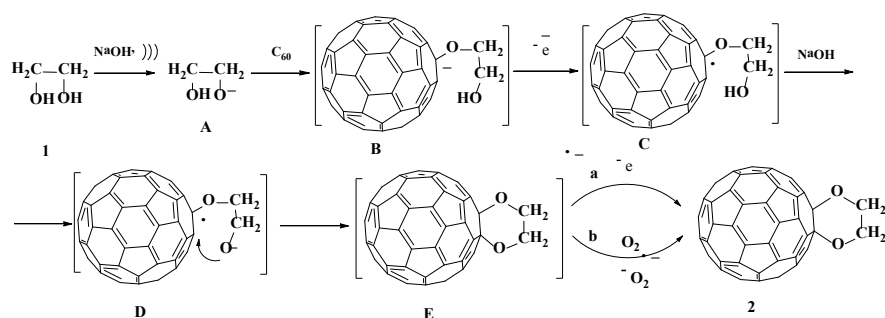
Якупова С.М., Кинзябаева З.С., Шарипов Г.Л.

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
450075, Уфа, пр. Октября, 141
e-mail: zefa5@rambler.ru

Нами были селективно получены диоксановые моноаддукты фуллеренов C₆₀ и C₇₀ в сонохимической реакции с 1,2-диолами в о-ДХБ и присутствии NaOH в гетерогенной среде.^{1,2}

В представленной работе изучены кинетика и механизм реакции получения диоксановых моноаддуктов фуллеренов на примере взаимодействия C₆₀ с этиленгликолем в присутствии NaOH методами УФ-спектроскопии и анализа ВЭЖХ-хроматограмм. В реакцию вводились ингибиторы разной природы и структуры: гидрохинон, йод, дифениламин, 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил (ДФПГ) и радикал Коппингера (гальвиноксил). Кинетику убыви стабильных радикалов ДФПГ и гальвиноксила отслеживали спектрофотометрически по убыви полос их поглощения при λ_{max} ~ 520 нм и λ_{max} ~ 430 нм соответственно. Обнаружено, что в зависимости от природы ингибиторов выход диоксанового аддукта C₆₀ 2 снижается на 30-60 %. Максимальное ингибирование процесса синтеза диоксанового аддукта C₆₀ происходит при использовании ингибиторов радикальной природы (ДФПГ и гальвиноксила). При увеличении полярности среды в реакции C₆₀ с 1 в присутствии NaOH время реакции сокращается в 3 раза (о-ДХБ:CH₃CN = 1:1, 1 час), однако, наряду с моноаддуктом 2 образуются бис- и трис-аддукты.

Для реакции циклоприсоединения характерно одновременное изменение состояний нескольких связей за счет перераспределения многих электронов, поэтому, не удается рассматривать этот процесс как чисто гомолитический или гетеролитический. На основании изложенных экспериментальных данных нами предложен возможный механизм образования продукта 2 (Схема). NaOH в сонохимической реакции C₆₀ с 1, акцептирует протон гидроксильной группы, что ведет к облегчению образования активного интермедиата реакции - алкоксид аниона, приводящего к 2.



Вклад пути b (Схема) превращения E в 2 незначителен, т.к. кислород воздуха на выход продукта 2 влияет незначительно. Так, при проведении реакции в атмосфере аргона выход продукта 2 снижается только на 5%. Основным акцептором электронов в данной системе, вероятнее всего, является сам фуллерен C₆₀, поскольку перенос электрона является для него основным типом реакций.

1. Zemfira S.Kinzyabaeva, Glus L.Sharipov A selective synthesis of the fullerene-fused dioxane adduct via heterogeneous reaction of C₆₀ with α-diols and NaOH under ultrasonication// Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 42, 119-123.

2. Z. S. Kinzyabaeva, G. L. Sharipov Sonochemical Synthesis of 5,6-Dihydro[C₇₀-D5h(6)][5,6](1,4-dioxano)fullerene by Reaction of Fullerene with α-Diols // Russian Journal of Organic Chemistry, 2018, 54, 1112-1115.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-00716