

高氯酸铁促进的[60]富勒烯与β-酮酯的反应研究

李法宝^{①②}, 朱三娥^②, 游训^②, 王官武^{②③*}

① 湖北大学有机功能分子合成与应用教育部重点实验室, 武汉 430062;
② 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 合肥 230026;
③ 兰州大学功能有机分子化学国家重点实验室, 兰州 730000
* 联系人, E-mail: gwang@ustc.edu.cn

国家自然科学基金(20972145, 21132007, 21102041)资助

自从[60]富勒烯(C₆₀)实现常量合成之后, 各种类型的反应已经成功用于 C₆₀ 的官能化. 近来, 金属盐促进的[60]富勒烯自由基反应越来越受到化学家的重视. 这主要有以下两个因素: 一方面, C₆₀ 的分子中含有 30 个可供自由基加成的碳碳双键, 使得自由基加成往往导致多加成产物的生成, 这就给分离提纯带来了一定的困难. 另一方面, 与传统光或热条件下生成自由基的反应相比, 一些金属盐促进的 C₆₀ 自由基反应能够在温和的条件下进行, 并且可以选择性地获得单加成富勒烯产物. 我们研究组在金属盐促进的[60]富勒烯自由基反应方面做了许多有效的工作. 近年来比较系统地研究了醋酸锰(Mn(OAc)₃·2H₂O)作用下[60]富勒烯与各种反应物的自由基加成反应, 合成了一系列新颖的富勒烯衍生物; 我们也研究了醋酸铜(Cu(OAc)₂·H₂O)以及醋酸铅(Pb(OAc)₄)等金属盐促进的 C₆₀ 自由基反应; 还成功地把高氯酸铁(Fe(ClO₄)₃·xH₂O)引入 C₆₀ 的官能化反应, 合成了比较少见

的富勒烯喹啉、富勒烯 1,3-二氧五环以及富勒烯双取代内酯衍生物.

在此前的研究中, 我们研究组已经发现 Fe(ClO₄)₃·xH₂O 促进下 C₆₀ 能够与取代丙二酸酯类化合物发生一步反应生成新颖的富勒烯双取代内酯衍生物. 为了进一步拓展这类反应, 我们继续研究了 Fe(ClO₄)₃·xH₂O 作用下 C₆₀ 与β-酮酯的自由基加成反应.

本文研究了 Fe(ClO₄)₃·xH₂O 作用下 C₆₀ 与β-酮酯(2-甲基乙酰乙酸酯和乙酰乙酸酯)发生的一步反应(图 1). 研究结果显示, C₆₀ 与 2-甲基乙酰乙酸

酯的反应没有产生对应的富勒烯内酯产物, 该反应给出了富勒烯半缩酮化合物 **1**, 这个化合物由 *trans* 和 *cis* 两个异构体组成. C₆₀ 与乙酰乙酸酯的反应既没有得到富勒烯内酯产物也没有获得富勒烯半缩酮化合物, 该反应生成了已知的 C₆₀ 二氢呋喃衍生物 **2**. 富勒烯半缩酮化合物 **1** 的 *trans* 和 *cis* 两个异构体的结构均通过质谱(MS)、核磁共振氢谱 (¹H NMR)、核磁共振碳谱 (¹³C NMR)、二维核奥弗豪泽增强谱 (NOESY)、红外光谱(IR)、紫外光谱 (UV-Vis)得到确认.

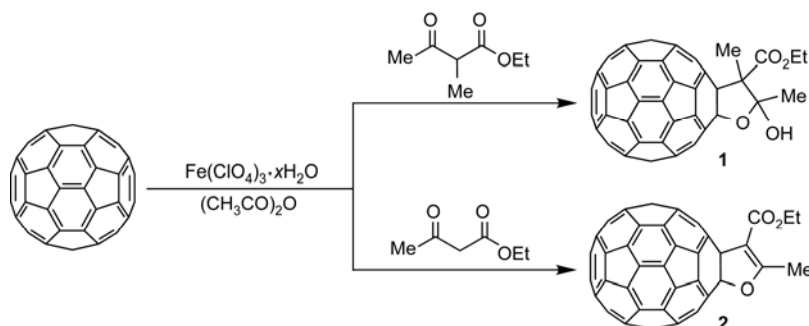


图 1 [60]富勒烯半缩酮衍生物 **1** 和二氢呋喃衍生物 **2** 的合成

全文见: Li F B, Zhu S E, You X, et al. Ferric perchlorate-promoted reaction of [60]fullerene with β-keto esters. Chin Sci Bull, 2012, 57, doi: 10.1007/s11434-012-5103-5