

Mehanokemijske organske reakcije bez korištenja otapala

KUI 19/2005.
Prispjelo 22. listopada 2004.
Prihvaćeno 27. siječnja 2005.

D. Margetić

Laboratorij za fizikalno-organsku kemiju, Zavod za organsku kemiju i biokemiju,
Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, p. p. 180, 10000 Zagreb, Hrvatska
E-mail: margetid@emma.irb.hr

Problem zaštite prirodnog okruženja pred kemičare stavlja važan posao pronalaženja kemijskih reakcija koje su manje štetne za okoliš. U tu svrhu osmišljavaju se manje toksični industrijski procesi, u kojima sudjeluju ili prilikom reakcije nastaju manje količine ekološki štetnih tvari i nusprodukata. Zamjena organskih otapala vodom kao medijem velik je korak naprijed. Konačno, potpuno izuzimanje otapala u kemijskim reakcijama za ljude i okoliš je najpoželjnije. Mehanokemijske organske reakcije bez uporabe otapala nov su način pripreme organskih spojeva tzv. "High-speed vibrational milling" (brzi vibracijski mlin – u daljem tekstu HSVM) tehnikom. U ovom tekstu dan je kratak opis te metode i pregled dosadašnjih znanstvenih rezultata dobivenih uporabom te tehnike.

Ključne riječi: *Organske kemijske reakcije, "zelena" kemija, mehanokemijske reakcije*

Uvod

Zaštita okoliša postavlja velik izazov i obvezu za kemičare. U potrazi za novim kemijskim metodama koje nisu štetne po okoliš do sada su razvijene različite metode.^{1,2,3} Tu npr. pripadaju kemijske reakcije i industrijski procesi koji rabe manje toksične spojeve i otapala, povećavaju iskorištenje reakcije, uz manju potrošenu energiju. Zanimljiv pristup "zelenoj" kemiji⁴ zamjena je postojećih organskih otapala s manje toksičnima, poglavito vodom^{5,6} ili još bolje potpuno izbjegavanje rabljenja otapala. U tome smislu razvijene su različite reakcije u čvrstom stanju (solid state reactions),^{7,8,9} poput reakcija bez otapala aktiviranih mikrovalnim zračenjem^{10,11} i reakcija provedenih u tarioniku. Konačno, mehanokemijske reakcije¹³ pružaju jedan novi pristup "zelenoj" kemiji, koji do sada nije bio mnogo istraživani. Pokazano je da je metoda tzv. HSVM (high speed vibrational mill-brzi vibracijski mlin), koju je razvio *Komatsu* sa suradnicima¹⁴ posebice korisna u fullerenskoj kemiji.^{15,16} Ta metoda ima prednosti nad klasično provedenim kemijskim reakcijama, u kojima se rabe otapala, jer su mnogi produkti dobiveni u boljem iskorištenju. Poznato je da fulereni imaju praktičnu manu, koja se očituje u njihovoj maloj topljivosti u uobičajenim organskim otapalima. Problem je uspješno riješen uporabom tehnike HSVM. Nadalje, pripravljeni su neki posve neočekivani i nepoznati produkti, koji se ne mogu dobiti klasičnim putem, kao npr. C₆₀ dimer i trimer.¹⁷ Novopripravljeni fullerenski spojevi zanimljivi su materijali za elektronsku industriju.^{18,19}

Opis metode HSVM

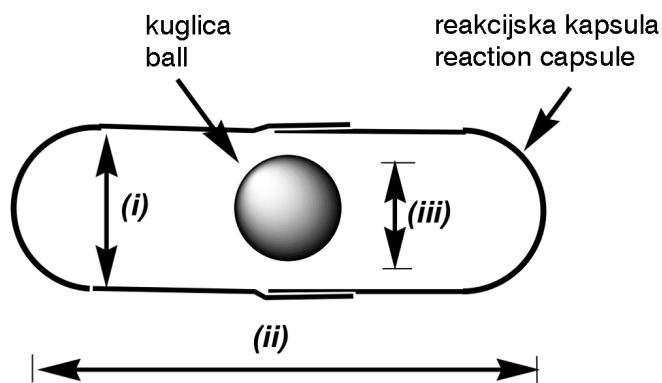
Reaktanti u prahu stavljaju se u metalnu reakcijsku kapsulu zajedno s metalnom kuglicom za mljevenje (izrađenu od nehrđajućeg čelika) (slika 1a). Unutrašnji promjer kapsule

je $d_k = 9$ mm, a unutrašnja duljina $l = 26$ mm, dok je promjer kuglice $d_s = 6$ mm. Kapsula se zatim učvrsti na motor, koji rotira brzinom vrtnje do $n = 3600$ min⁻¹, te se reakcija provodi u vremenskom rasponu od 30 minuta do 1 sat. Shema kretanja kapsule prikazana je na slici 1b: jedan se kraj okreće kružno, dok se drugi kraj istodobno pomiče horizontalno, što omogućuje kuglici da se slobodno giba unutar kapsule u svim smjerovima.

Pri sudaru metalne kuglice i reaktanata dolazi do pobuđivanja lokalnih reakcijskih mjesta kao posljedica prijenosa mehaničke energije izazvane različitim mehanizmima poput udara, trenja, smičnih i posmičnih naprezanja. Pri tome na tim mjestima nastaju lokalne točke visokog tlaka (high-pressure spots) i postiže se tlak koji je prosuđen na $p = 10 - 20$ kbar, koji aktivira lokalna reakcijska mjesta. Istodobno usitnjavanje čestica koje nastaju tijekom operacije dalje povećava reakcijsku površinu. Tako se na primjer fuleren C₆₀ tijekom procesa usitnjava do čestica promjera manjih od 1 μm. Unutar reakcijske posude dolazi do zagrijavanja, te se razvija temperatura i do 80 °C. U tim reakcijskim uvjetima dolazi do boljeg kontakta reaktanata jer otapalo nije uneseno. Sljedeći čimbenici utječu na iskorištenje reakcije: brzina vrtnje motora, promjer čelične kuglice, materijal od kojega je načinjena kapsula i kuglice te vrijeme provođenja reakcije. Uobičajeno vrijeme u kojem se reakcije provode je od 10 min do 1 h. Takav jednostavan uređaj bi se, bez mnogo tehničkih problema, mogao industrijski primijeniti u većem mjerilu.

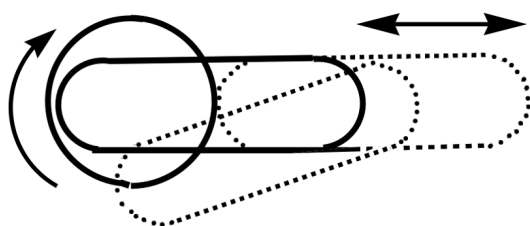
Pregled mehanokemijskih organskih reakcija

U prvu skupinu ubrajaju se cikloadicijske reakcije: Diels-Alderove reakcije i 1,3-dipolarne cikloadicije. Zatim slijede reakcije dimerizacije, nukleofilne adicije, Pratovala reakcija,



Slika 1a – Reakcijska kapsula

Fig. 1a – Reaction capsule



Slika 1b – Kretanje reakcijske kapsule

Fig. 1b – Movement of reaction capsule

kao i adicije spojeva s aktivnim metilenskim skupinama (Bingelova reakcija).

Adicija antracena na fuleren²⁰ najbolje ilustrira otkriće i razvoj same tehnike te prijelaz sa standardne kemije koje rabe otapala na mehanokemijske reakcijske uvjete HSVM. Iz literature je poznato da antracen i fuleren reagiraju u različitim otapalima i reakcijskim uvjetima (tablica 1).²¹ Slična iskorištenja dobivena su u reakciji uz uporabu mikrovalne energije, ali uz znatno kraće vrijeme reakcije. Pri provođenju kemijske reakcije antracena i fulerena, autori su ustanovili niz poteškoća koje smanjuju iskorištenje reakcije. Eksperimentalno je pokazano da su fulerenski Diels-Alderovi adukti termički reverzibilni. Nadalje, fuleren i njegovi funkcionalni derivati vrlo su slabo topljivi u uobičajenim organskim otapalima. Zbog navedenih činjenica ova je

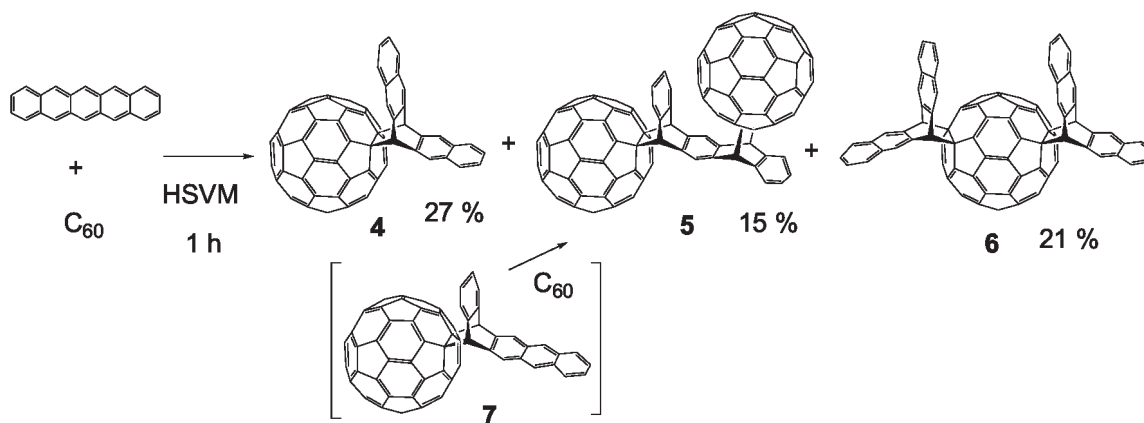
reakcija pokušana u čvrstom stanju, bez otapala, usitnjavanjem i miješanjem reaktanata u tarioniku, gdje je uočeno nastajanje male količine adukta. Kada je ista reakcija provedena u mlinu koji se upotrebljava za usitnjavanje kalijevog bromida potrebnog za IR-spektroskopiju, djelotvornost je znatno poboljšana u odnosu na eksperiment u tarioniku. Konačno je reakcija dalje ubrzana i iskorištenje znatno povećano provođenjem reakcije metodom HSVM. Najveće poznato iskorištenje reakcije fulerena (**1**) i antracena (**2**) provedena u otapalu je 39 %-tno, dok HSVM-metoda daje 55 % adukta (**3**), te također adukt 2 : 1 (19 %), što ukupno čini iskorištenje od 74 %.

Adicija pentacena na fuleren metodom HSVM daje zanimljivu smjesu produkata **4–6** (slika 2).²² U reakcijskoj su smjesi nađeni 6,13-adukt (**4**), odgovarajući bis-adukt (dva pentacena adirana na jedan fuleren) **6**, te 2 : 1 adukt **5**, koji nastaje inicijalnim formiranjem 5,14-adukta **7**. Pri reakciji spoj **7** nije izoliran nego odmah dalje reagira s još jednim ekvivalentom fulerena i daje krajnji produkt **5**.

Tablica 1 – Reakcija adicije fulerena i antracena

Table 1 – Addition reaction of fullerene and anthracene

Otapalo Solvent	Metoda Method	Reakcijski uvjeti Reaction conditions	Iskorištenje 3 (%) Yield of 3 (%)
naftalen naphthalene	termička thermal	48 h, 200 °C	39
toluen toluene	termička thermal	72 h, 115 °C	13
benzen benzene	termička thermal	12 h, 80 °C	25
toluen toluene	mikrovalna microwave	15 min, 115 °C	35
–	tarionik mortar & pestle	5 min	2.3
–	HSVM HSVM	1 h	55 (+ 2 : 1 adukt, 19 %) 55 (+ 2 : 1 adduct, 19 %)



Slika 2 – Reakcija fulerena i pentacena

Fig. 2 – Reaction of fullerene and pentacene

U istim reakcijskim uvjetima adicija 2-piridil-*s*-tetrazina **8** na C_{60} daje 1 : 1 simetrični adukt **9**, koji u daljnjoj reakciji prelazi u 2 : 1 adukt **10**. On posjeduje 2,3-diazabicyklo [2.2.2]-premoštenje između dvije fullerenske jezgre (slika 3).²³ Taj je rezultat različit od ranije literaturno opisanog *s*-tetrazinskog vezanja (coupling) norbornena, gdje se simetrični 1 : 1 adukt nije mogao izolirati.²⁴ Norbornen u otopini podliježe vrlo brzom 1,3-pomaku vodika i stvara odgovarajući 1,4-dien. Reakcijom u čvrstom stanju izbjegava se ova neželjena pregradnja i čak omogućava izolacija međuprodukta.

Adicijom ftalazina na fuleren²⁵ u uvjetima HSVM dolazi do intermolekularne [4 + 2] cikloadicije ftalazina **11** i spontane eliminacije dušika iz nastalog 1 : 1 adukta **12**. Taj adukt dalje u čvrstom stanju podliježe intermolekularnoj adiciji i nastanku odgovarajućeg dimera **14** (slika 4). Ukoliko je reakcija provedena u otopini, dolazi do intramolekularne [4 + 4]-adicije, nastanka produkta **15**, koju slijedi retro-[2 + 2 + 2]-adicija i nastanak produkta **16**. Taj reakcijski slijed karakterističan je za fullerensku kemiju i nije opažen u reakciji norbornena sa ftalazinima.²⁶

1,3-dipolarne cikloadicije fulerena provedene metodom HSVM daju očekivane produkte. S azidima nastaju triazolini **20**, dok s diazo spojevima poput 9-diazofluorena **17** daju

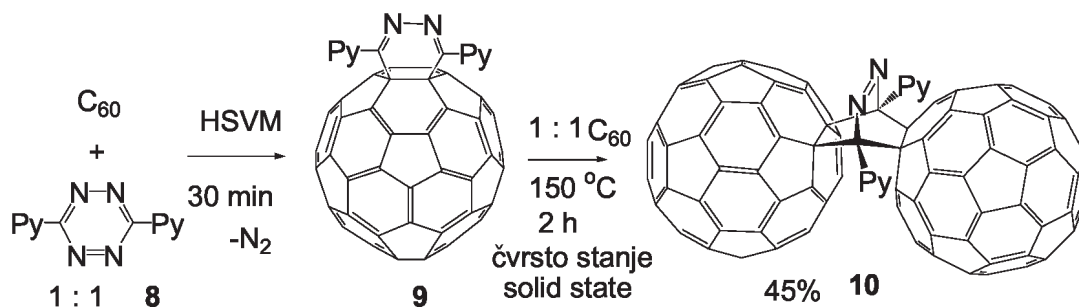
izravno spiro-spojeve **19**. Pri reakciji nije opažen dihidropirazolni međuprodukt **18**, jer on u uvjetima HSVM spontano gubi dušik i nastaje ciklopropanski produkt **19** (slika 5).²⁷

Uporabom reakcijskih uvjeta HSVM po prvi put je sintetizirani zanimljiv C_{60} dimer **23** i angularni trimer **24**.²⁴ U reakciji se rabe kalijev ili natrijev cijanid u elektrofilnoj adiciji, a nastanak dimera tumači se elektronskim prijelazom iz početnog adukta i rekombinacijom nastalih radikalnih međuprodukata. Ukoliko se reakcija provodi u otopini, nastaju produkti tipa **22** (slika 6).

Metodom HSVM provedene su i sljedeće reakcije:

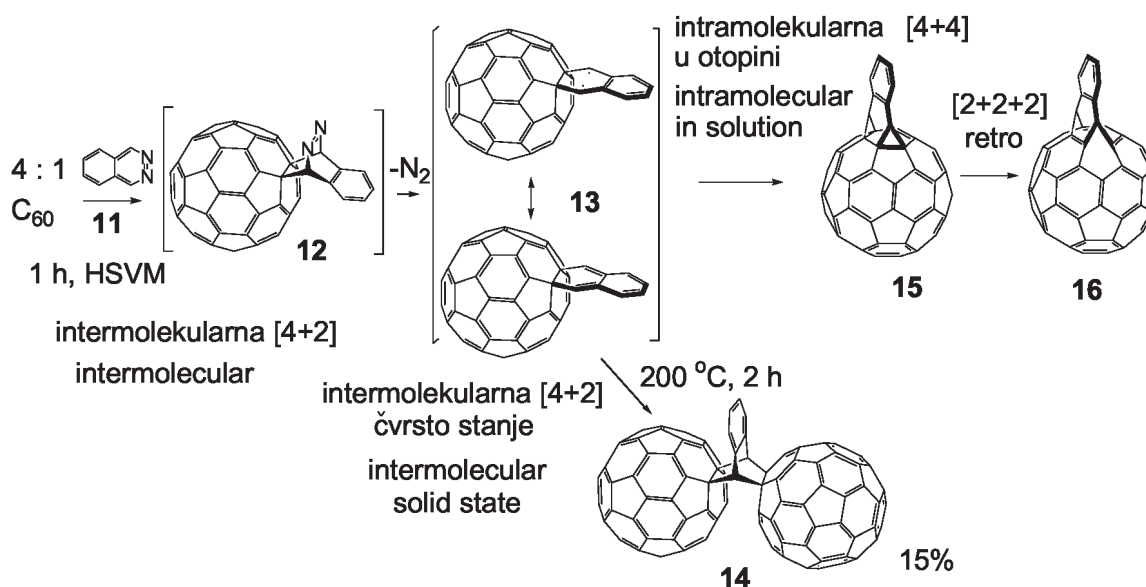
– reakcija fulerena s difenildiklorsilanom ili difenildiklorgermanom, uz litij daje dimerne produkte **25** i **26** sa silicijevim (germanijevim) premoštenjima (slika 7).^{29,30}

– Reformatskyeva reakcija za koju je ključna nukleofilna adicija organocinkovih reagensa.³¹ Etil-bromacetat uz cink u prahu reagira s fulerenom i daje produkt **27** u velikom iskorištenju. Uz njega nastaje i drugi poznati produkt **28** te dva do sada u literaturi neopisana produkta **29** i **30** (slika 8). Nastajanje tih produkata objašnjeno je reakcijskim mehanizmom koji počinje stvaranjem organocinkovog reagensa te nukleofilnom adicijom na fuleren.



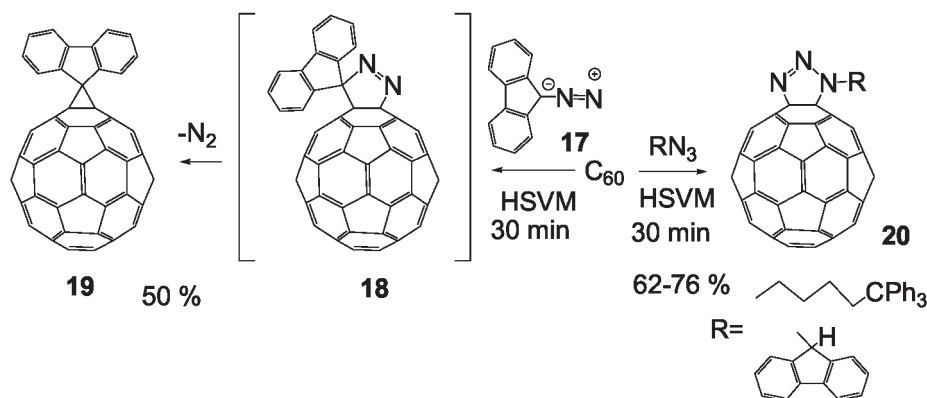
Slika 3 – Reakcija fulerena i 2-piridil-*s*-tetrazina

Fig. 3 – Reaction of fullerene and 2-pyridyl-*s*-tetrazine



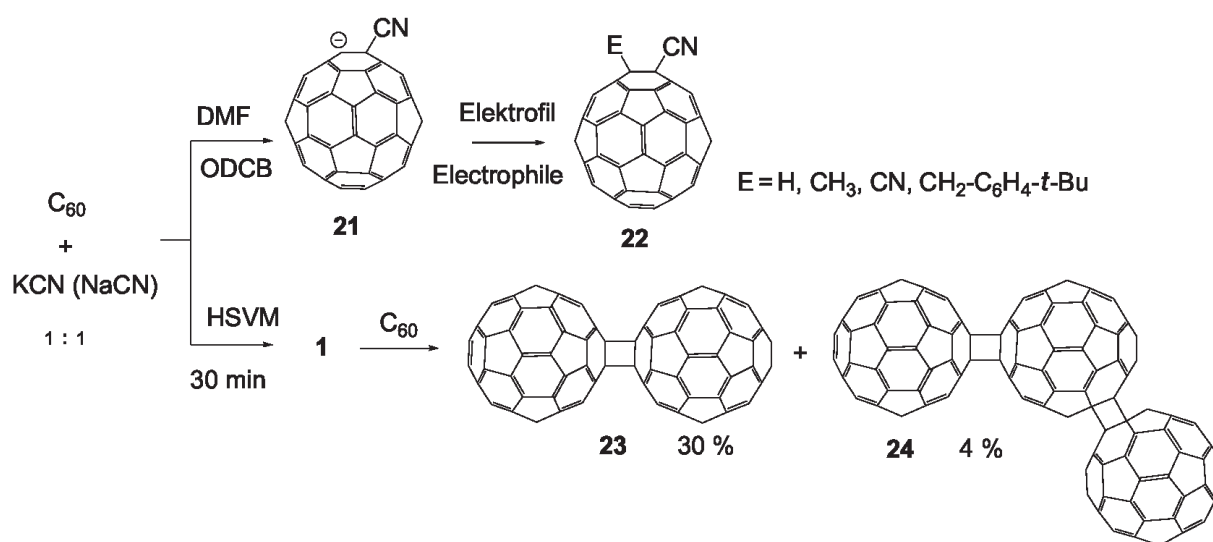
Slika 4 – Reakcija fulerena i ftalazina

Fig. 4 – Reaction of fullerene and phthalazine



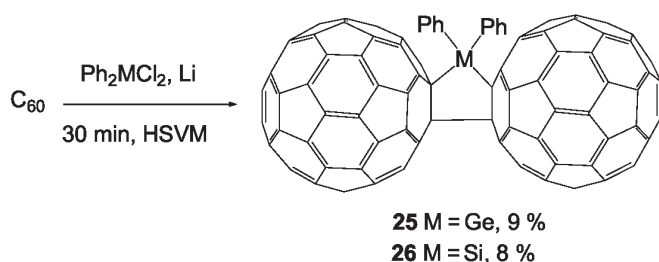
Slika 5 – 1,3-dipolarne cikloadicije fullerena

Fig. 5 – 1,3-dipolar cycloadditions of fullerene



Slika 6 – Nastanak fullerenskog dimera i trimera

Fig. 6 – Formation of fullerene dimer and trimer



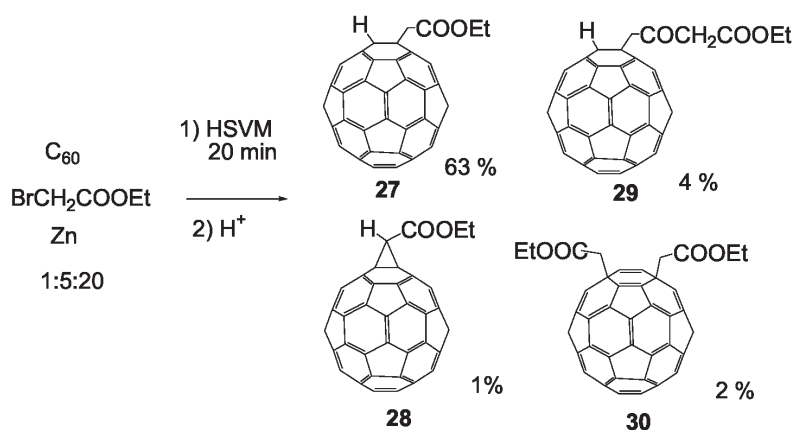
Slika 7 – Reakcija fullerena s difenildiklorosilanom i difenildiklorogermanom

Fig. 7 – Reaction of fullerene with diphenyldichlorosilane and diphenyldichlorogermane

– Pratova reakcija koja je vrlo karakteristična za fullerensku kemiju.^{32,33} Reakcija smjese aldehida, aminokiselina i fullerena dovodi do stvaranja supstituiranog pirolidinskog prstena na fullerenu **31**.³⁴ Odabirom različitih aldehida i aminokiselina, može se točno regulirati supstitucija na dušiku ili u α -položaju i na taj način pripremiti različite funkcionalne derivate fullerena (slika 9).

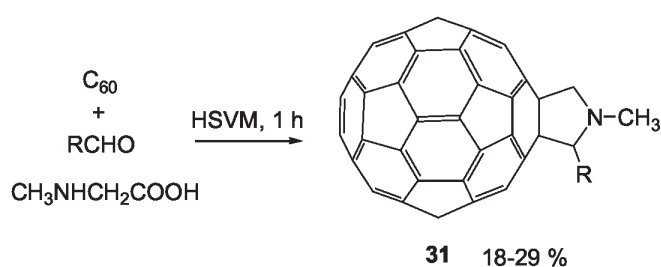
Nastanak tih produkata može se protumačiti pomoću dva reakcijska mehanizma. Prvi uključuje nastanak radikal-kationa, zatim radikala i njegove adicije na C_{60} te nastanak niza međuprodukata uključujući inter- i intramolekularni prijelaz elektrona kao i konačnu ciklizaciju. Drugi mehanizam je mnogo jednostavniji i u njemu je ključan korak 1,3-dipolarna adicija karbonilnih ilida.

– Reakcije fullerena i spojeva s aktivnom metilenskom skupinom³⁵ (Bingelova reakcija) katalizirane bazama (kao što su piperidin, 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-en (DBU), trietilamin i natrijev karbonat). Pokazalo se da je natrijev karbonat najpogodnija baza jer je dobiveno 78 %-tno iskorištenje produkta **32** (tablica 2). Potpuno drugačiji produkt **33** dobiven je u bazno kataliziranoj reakciji u kojoj se umjesto brommalonata primjenjivo dietil-malonat (19 %). Smatra se da je po srijedi reakcijski mehanizam nukleofilne adicije karbaniona koju slijedi oksidacija kisikom. Nadalje, reakcija s etil-acetoacetatom uz bazu daje zanimljiv dihidrofuranski derivat **34** (do 57 %-tnog iskorištenja uz katalizu s natrijevim karbonatom). Konačno, manje aktivirani aril-metil-ketoni, poput 2-acetil-pirazina daju neočekivane produkte, metanofullerene poput spoja **35**.



Slika 8 – Reakcija fulerena i organocinkovih reagensa

Fig. 8 – Reaction of fullerene and organozinc reagent



$R = H, Ph, p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4, p\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4, p\text{-(CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_4$

Slika 9 – Pratova reakcija fulerena

Fig. 9 – Prato reaction of fullerene

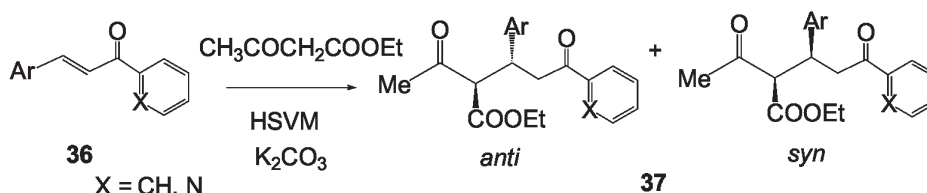
Koliko je autoru ovog teksta poznato, do sada ima vrlo malo objavljenih rezultata o upotrebi tehnike HSVM u ne-fulerenskoj kemiji. Jedini publicirani znanstveni rad opisuje Michaelovu reakciju čalkona **36** s etil-acetoacetatom kataliziranu kalijevim karbonatom (slika 10).³⁶ Tradicionalno te su reakcije provedene u otapalu i katalizirane jakim bazama. U tim drastičnim uvjetima dolazi do neželjenih nusreakcija, koje se mogu spriječiti provođenjem reakcije u uvjetima HSVM. Pri tome nastaje smjesa dvaju diastereoizomernih produkata **37**, u kojoj prevladava *anti*-izomer (omjer *sin/anti* varira od 72 : 28 do 93 : 7), uz visoko ukupno iskorištenje (86 – 99%).

Tablica 2 – Bazno katalizirane reakcije C_{60} i spojeva s aktivnom metilenskom skupinom^a

Table 2 – Base catalyzed reactions of fullerene and compounds possessing active methylene group

Reaktant Reactant	Produkt Product	Iskorištenje (%) Yield (%)
$BrCH(COOEt)_2$	 32	78
$CH_2(COOEt)_2$	 33	19
CH_3COCH_2COOEt	 34	33
	 35	23

^a HSVM, 30 min



Slika 10 – Michaelova reakcija čalkona sa etil-acetoacetatom

Fig. 10 – Michael reaction of chalcones and ethyl-acetoacetate

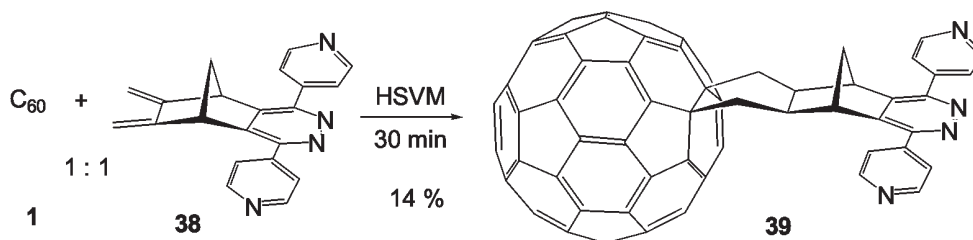
Pregled vlastitih istraživanja³⁷

Iz dosadašnjeg literaturnog pregleda vidljivo je da metoda H SVM pruža nove mogućnosti u sintetskoj organskoj kemiji i primjeni za druge reakcije. U daljem su tekstu prikazani preliminarni rezultati vlastitih istraživanja na dvije skupine kemijskih reakcija, Diels-Alderovih cikloadicija i aromatskih 1,2-dion-1,2-diaminskih kondenzacija.

Diels-Alderova cikloadicija s egzocikličkim dienima fuzioniranim u norbornenskom kosturu, poput diena **38**³⁸ s fulleronom nakon 30 min u H SVM uvjetima daje cikloadukt **39** u 14%-tnom iskorištenju (slika 11). Kontrolni eksperimenti provedeni u otopini *o*-diklorbenzena zagrijavanjem na 140 °C daju 40 %, dok na 70 °C nastaje 92 % adukta. Iako ovi rezultati govore u prilog klasičnom provođenju reakcije, vrijedan je rezultat što se ista reakcija može provesti i bez uporabe visokotoksičnih aromatskih kloriranih otapala (*o*-diklorbenzena).

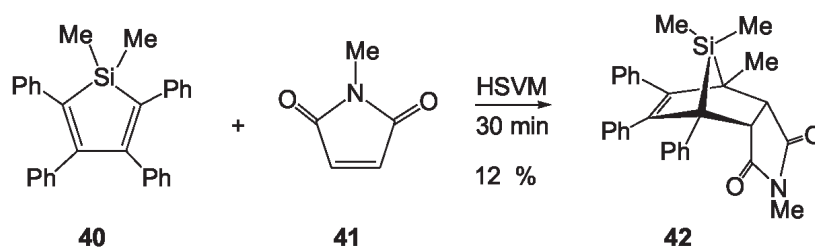
Nadalje, ciklični dien 1,1-dimetil-2,3,4,5-tetrafenilsilol **40** reagira sa *N*-metil-imidom maleinske kiseline **41** dajući stereospecifično *endo*-Diels-Alderov cikloadukt **42** (slika 12). U ovom eksperimentu važno je primijetiti kako uvjeti H SVM daju istu stereokemiju produkta kao i klasična reakcija u otopini.

Tablica 3 prikazuje rezultate aromatskih 1,2-diamin-1,2-dionskih kondenzacija. Metoda je poznata iz literature^{39,40} i ovdje je po prvi put primijenjena u reakcijama u uvjetima H SVM na prethodno neopisanim organskim reakcijama. Te reakcije također je moguće provesti u otopini, ali često u malom iskorištenju i tipično nastaju vrlo kompleksne smjese produkata. Za razliku od toga, u H SVM uvjetima dobiven je produkt **45**, koji nije bilo moguće pripremiti klasičnom reakcijom ninhidrina i 1,2,4,5-tetraaminobenzen-tetrahidroklorida u otopini. U seriji eksperimenata prikazanoj u tablici 3 najbolje iskorištenje postignuto je za reakciju s 1,2-diamino-4,5-dimetilbenzenom (22 %), dok su u reakcijama *p*-toluidina i *p*-fenilnilanilina s ninhidrinom produkti samo spektroskopski detektirani u malim količinama. Nadalje, kondenzacije 1,2-diaminobenzena i fenantren-9,10-diona i fenantrolin-9,10-diona **50** i **52** daju odgovarajuće kinoksalinske produkte **45**, **47** i **49** u malom iskorištenju. Reakcija sa cinkovim porfirinskim kompleksom **55** daje očekivani produkt **56** uz iskorištenje od 11 %. Konačno, u reakcijama porfirinskog diona **55** (nekompleksirani) i 1,2-diaminobenzena **46** ili 1,2,4,5-tetraaminobenzen-tetrahidroklorida **44** nastaju kompleksne smjese produkata.



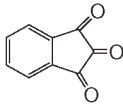
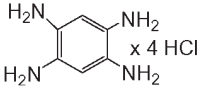
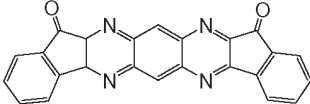
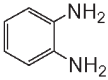
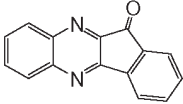
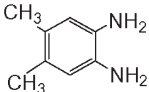
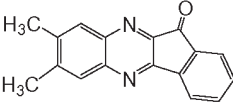
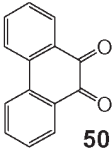
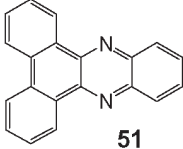
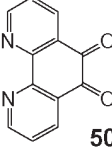
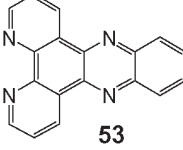
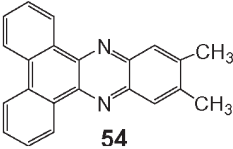
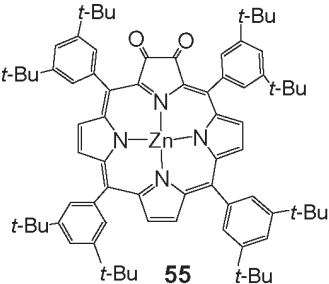
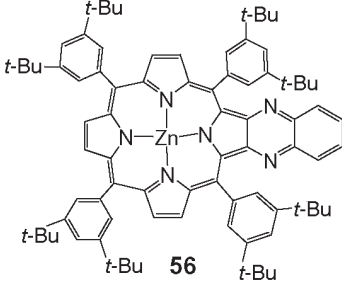
Slika 11 – Diels-Alderova cikloadicija fulerena

Fig. 11 – Diels-Alder cycloaddition of fullerene

Slika 12 – Diels-Alderova cikloadicija silola **40**Fig. 12 – Diels-Alder cycloaddition of silole **40**

T a b l i c a 3 – Aromatske 1,2-diamin-1,2-dionske kondenzacije^a

T a b l e 3 – Aromatic 1,2-dione-1,2-diamine condensations

1,2-dion 1,2-dione	1,2-diamin 1,2-diamine	Produkt Product	Iskorištenje (%) Yield (%)
			13
43			17
43			22
	46		16
	46		25
50	48		14
	46		11

^a 30 min, HSVM

Zaključak

U ovome članku dan je pregled HSVM-reakcija. Posebna važnost leži u mogućnostima ove tehnike u provođenju organskih reakcija bez otapala ("zelene" kemije). Najbolji rezultati postignuti su u fullerenskoj kemiji, gdje su izbjegnuti problemi netopljivosti fulerena i produkata. Provođenje kemijskih reakcija u neklasičnim uvjetima nadalje dovodi do stvaranja posve neočekivanih produkata koji nastaju novim reakcijskim mehanizmima.

Literatura References

1. P. T. Anastas, T. C. Williamson, (ur.), *Green Chemistry: Frontiers in Benign Chemical Synthesis and Processes*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
2. P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, ACS Books and Oxford University Press, Oxford, 2000.
3. M. Lancaster, *Green Chemistry: An Introductory Text*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2002.

4. M. Jukić, S. Đaković, Ž. Filipović-Kovačević, J. Vorkapić-Furač, *Kem. Ind.* **53** (2004) 217.
5. T. Hamada, K. Manabe, S. Kodayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 7768.
6. K. Manabe, Y. Mori, S. Kobayashi, *Tetrahedron* **55** (1999) 11203.
7. F. Toda, *Acc. Chem. Res.* **28** (1995) 480.
8. F. Toda (ur.), *Organic Solid-State Reactions*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002.
9. K. Tanaka, F. Toda, *Chem. Rev.* **100** (2000) 1025.
10. A. Loupy, *Compt. Rend. Chim.* **7** (2004) 103.
11. R. S. Varma, *Advances in Green Chemistry: Chemical Syntheses Using Microwave Irradiation*, Kavitha Printers, Bangalore, India, 2002.
12. G. W. V. Cave, C. L. Raston, J. L. J. Scott, *Chem. Soc., Chem. Commun.* (2001) 2159.
13. Mehanokemijski pristupi fullerenskoj kemiji: T. Braun, *Fullerene Science and Technology* **5** (1997) 1291; T. Braun, A. Buvaribarcza, L. Barcza, I. Konkolythege, M. Fodor, M. Migali, *Solid state ionics* **74** (1994) 47.
14. K. Komatsu, Y. Murata, G.-W. Wang, T. Tanaka, N. Kato, K. Fujiwara, *Fullerene Science and Technology* **7** (1999) 609.
15. Y. Murata, N. Kato, K. Fujiwara, K. Komatsu, *J. Org. Chem.* **64** (1999) 3483.
16. Y. Murata, N. Kato, K. Komatsu, *J. Org. Chem.* **66** (2001) 7235.
17. K. Komatsu, K. Fujiwara, Y. Murata, *Chem. Lett.* (2000) 1016.
18. K. Prassides, (ur.), *Fullerene-Based Materials, Structures and Properties, Series: Structure and Bonding, Vol. 109*, Springer, 2004.
19. H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *The Fullerenes: New Horizons for the Chemistry, Physics & Astrophysics of Carbon*, Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
20. Y. Murata, N. Kato, K. Fujiwara, K. Komatsu, *J. Org. Chem.* **64** (1999) 3483.
21. K. Komatsu, Y. Murata, N. Sugita, K. Takeuchi, T. S. M. Wan, *Tetrahedron Lett.* **52** (1993) 8473.
22. Y. Murata, N. Kato, K. Fujiwara, K.; Komatsu, *J. Org. Chem.* **64** (1999) 3483.
23. K. Komatsu, Y. Murata, K. Fujiwara, M. Suzuki, M. Murata, *Electrochem. Soc. Proc.* **12** (2002) 291.
24. R. N. Warrener, D. Margetić, R. A. Russell, *Synlett* **6** (1998) 585.
25. Y. Murata, N. Kato, K. Komatsu, *J. Org. Chem.* **66** (2001) 7235.
26. D. Margetić, D. N. Butler, R. N. Warrener, Paper A011, The Seventh International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry 2003, <http://www.mdpi.net/ecsoc-7/>, Proceedings J. A. Seijas, D.-C. Ji, S.-K. Lin, (ur.) CD-ROM edition ISBN 3-906980-13-8, MDPI, Basel, Switzerland 2003.
27. K. Komatsu, Y. Murata, G.-W. Wang, T. Tanaka, N. Kato, K. Fujiwara, *Fullerene Science & Technology* **7** (1999) 609.
28. K. Komatsu, K. Fujiwara, T. Tanaka, Y. Murata, *Carbon* **38** (2000) 1529.
29. K. Fujiwara, K. Komatsu, *Org. Lett.* **4** (2002) 1039.
30. Y. Murata, A. Han, K. Komatsu, *Tetrahedron Lett.* **44** (2003) 8199.
31. G.-W. Wang, K. Komatsu, Y. Murata, T. S. M. Wan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1996) 2059.
32. A. Hirsch, *The Chemistry of Fullerenes*, Thieme, Stuttgart 1994.
33. K. M. Kadish, R. S. Ruoff (ur.) *Fullerenes, Chemistry, Physics and Technology*, Wiley, N. York, 2000.
34. G.-W. Wang, T.-H. Zhang, E.-H. Hao, L.-J. Jiao, Y. Murata, K. Komatsu, *Tetrahedron* **59** (2003) 55.
35. T.-H. Zhang, G.-W. Wang, P. Lu, Y.-L. Li, R.-F. Peng, Y.-C. Liu, Y. Murata, K. Komatsu, *Org. Biomol. Chem.* **2** (2004) 1698.
36. Z. Zhang, Y.-W. Dong, G.-W. Wang, K. Komatsu, *Chem. Lett.* **33** (2004) 168.
37. D. Margetić, R. N. Warrener, neobjavljeni rezultati, Central Queensland University, 2003.
38. Dien je pripremljen od 4-piridil-s-tetrazina i egzocikličkog triena.
39. M. J. Crossley, P. L. Burn, S. J. Langford, J. K. Prashar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 1921.
40. R. N. Warrener, M. R. Johnston, A. C. Schultz, M. Golić, M. A. Houghton, M. J. Gunter, *Synlett* **6** (1998) 590.

SUMMARY

Mechanochemical Organic Reactions without Use of Solvent

D. Margetić

Environmental problems have encouraged chemists to develop chemical reactions, which are less harmful for environment. In this regard, "green" industrial processes have been designed, which produce less chemical waste or use less toxic chemicals. The important step forward is to replace organic solvents with water. Finally, chemical reactions conducted without a solvent are the most desirable from environmental point of view. Mechanochemical organic reactions without use of a solvent are a novel way of synthesis of organic compounds. In this paper, a review on the "High-speed vibrational milling" (HSVM) method, was given. Here, mechanical energy was used to facilitate chemical reaction by means of milling two reactants in high speed vibrational mill containing metal balls. Various groups of chemical reactions were successfully applied in fullerene chemistry, such as Diels-Alder and 1,3-dipolar cycloadditions, Reformatsky, Prato and Bingel reactions. Generally, HSVM method gives much better yields of fullerene products. Furthermore, in some cases reactions take different course, giving products which are different from the reactions conducted in organic solvents. Finally, several reactions of non-fullerene chemistry have been also reported, such as aromatic 1,2-diamine-1,2-dione condensations.

Laboratory for Physical-Organic Chemistry
Department of Organic Chemistry and Biochemistry
Ruđer Bošković Institute, Bijenička c. 54, 10000 Zagreb, Croatia
E-mail: margetid@emma.irb.hr

Received October 22, 2004
Accepted January 27, 2005