

РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К СИНТЕЗУ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ИЗОМЕРОВ БИС(ОРГАНО)[60]ФУЛЛЕРЕНОВ. БИС(АЗАГОМО)ФУЛЛЕРЕНЫ

Романова И.П.*, Юсупова Г.Г., Ларионова О.А., Латыпов Ш.К.,
Баландина А.А., Синяшин О.Г.

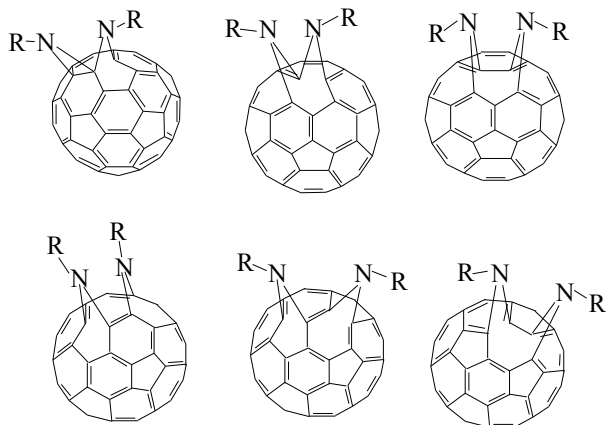
Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН,
ул. Арбузова 8, Казань, 420088 Россия

*Факс: +7(8432)732253, e-mail: romanova@iopc.knc.ru

Введение

Органофуллерены по своим электронным, электрохимическим, фотохимическим, оптическим и биологическим свойствам не менее интересны, чем исходные фуллерены [1]. Мульти-присоединение к фуллеренам привлекательно как с точки зрения создания уникальных трехмерных архитектур, так и синтезом соединений, обладающих лучшими, чем сами фуллерены и монороганофуллерены, пленкообразующими, амфифильными, и биологическими свойствами. Однако получение индивидуальных изомеров полиорганосульфуренов составляет сложную синтетическую задачу. Как правило, образуются смеси изомеров, которые трудно разделить обычно используемыми методами колонной хроматографии. В настоящей работе предлагается получать индивидуальные изомеры по таким реакциям фуллеренов, которые проходят через образование моноазомофуллеренов. Реакции последних изучены мало. Не смотря на это, все же можно предполагать, что присоединение второй молекулы азиды к моноазомофуллеренам пройдет по C=C-связям, находящимся в непосредственной близости от азотистого мостика.

Схема 1

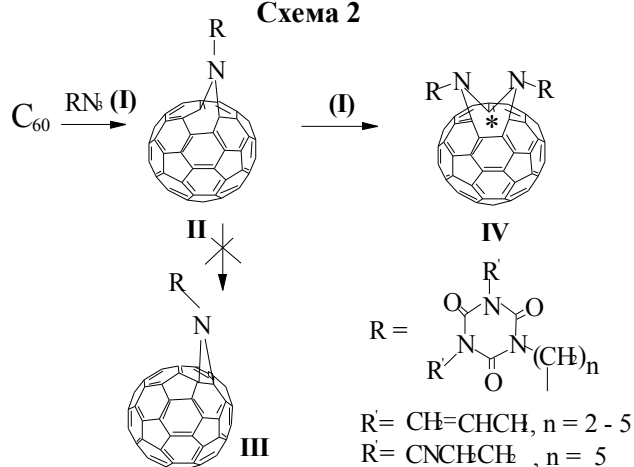


Конечно, при этом могут образоваться шесть различных изомеров (схема 1) как с раскрытием, так и сохранением связей фуллеренового каркаса [2]. Однако опыт показывает, что есть вероятность, что из шести изомеров в разных реакциях будет образоваться только какой-то один изомер, что в значительной степени упростит его выделение. Для подтверждения этого тезиса нами изучены реакции фуллерена C₆₀ с изотиоциануратозамещенными азидами.

Результаты и обсуждение

Реакции фуллерена C₆₀ с 4-кратным избытком изотиоциануратозамещенных азидов **I** проводились в растворе о-ДХБ. При этом подбирались температурный режим и время проведения реакций, обеспечивающие стабильность промежуточно образующихся моноазомо[60]фуллеренов (**II**). Благодаря этому соединения (**II**) в ходе реакций не претерпевали термических превращений в монофуллерено[1,2-б]азидины (**III**) (схема 2), а присоединяли еще одну молекулу азиды с образованием бис(органосульфуренов).

Схема 2



Непрореагировавший фуллерен и продукты реакции разделялись методом колоночной хроматографии. В результате из каждой реакционной смеси были выделены как моноорганфуллерены **II**, так и индивидуальные изомеры **IV**, выход которых составлял порядка 10-15% относительно исходного количества фуллерена C_{60} .

Строение бис(орган)фуллеренов устанавливалось методами ИК, УФ, ЯМР 1H и ^{13}C спектроскопии, состав - элементным анализом. Большинство моноорганфуллеренов были описаны нами ранее [3].

В результате показано, что присоединение к соединениям (**II**) еще одной молекулы азиды (**I**) сопровождалось образованием одного и того же изомера бис(орган)фуллеренов (**IV**) с раскрытием двух 5,6-связей фуллереновой сферы (бис(азагомо)фуллерены). Этот вывод основан, главным образом, на данных спектров ЯМР ^{13}C . В работе [4], в случае $R = COOEt$ было обосновано, что для изомеров такого строения в спектре ЯМР ^{13}C должен наблюдаться сигнал в области 160 м.д., соответствующий атому углерода C^* , к которому присоединены два атома азота. Наличие сигналов данного типа в спектрах ЯМР ^{13}C бис(орган)фуллеренов **IV**, а также 28 сигналов в области δ 133-147 м.д., соответствующие атомам углерода фуллереновых сфер, и дало основание приписать им указанную структуру.

Спектры ЯМР 1H бис(азагомо)фуллеренов **IV** существенно не отличались от спектров моноазагомофуллеренов **II**. При этом в УФ спектрах соединений бис(азагомо)фуллеренов **IV** отсутствовали поглощения в области 400–800 нм, а в их ИК спектрах полоса 527 см^{-1} имела значительно меньшую интенсивность, чем та же полоса в спектрах моноорганфуллеренов **II**.

Проведенный нами анализ литературных и собственных данных [5,6] дал основание предполагать, что образование того, или иного изомера бис(азагомо)фуллеренов в реакциях фуллерена C_{60} с органическими азидами определяется, главным образом, объемом органического адденда. Чем он меньше, тем больше вероятность образования изомеров **IV**. В случае изученных нами реакций плоский

изоциануровый фрагмент отделен от сферы фуллерена метиленовыми группами, что устраняет стерическое напряжение в молекулах бис(азагомо)фуллеренов.

В литературе отсутствуют данные об электрохимических свойствах бис(азагомо)фуллеренов. Исследование полученных нами соединений **IV** методом циклической вольтамперометрии показало, что они, как и исходный фуллерен C_{60} и моноазагомофуллерены (**II**), поэтапно принимают несколько электронов, при этом первая волна восстановления на ЦВА-кривых все соединений обратима и соответствует восстановлению фуллереновой сферы молекул. Кроме того, отмечено, что чем ближе электроноакцепторный изоциануровый фрагмент к сфере фуллерена, тем более он влияет на электрохимические свойства последней.

Выводы

Разработан подход к синтезу индивидуальных бис(орган)фуллеренов на основе реакций фуллерена C_{60} с изоциануратозамещенными азидами.

Литература

1. Kordatos K., Bosi S., Da Ros T., Zambon A., Lucchini V., Prato M., *J. Org. Chem.*, 2001, 66, 2802.
2. Romanova I.P., Yusupova G.G., Nafikova A.A., Kovalenko V.I., Sinyashin O.G., *Russ. Chem. A.A. Bull., Int. Ed.*, 2002, **51**, 1491.
3. Sinyashin O.G., Romanova I.P., Yusupova G.G., Nafikova A.A., Kovalenko V.I., Azancheev N.M., Fattakhov S.G., Reznik V.S., *Russ. Chem. A.A. Bull., Int. Ed.*, 2001, **50**, 2162.
4. G. Schick, A. Hirsch, H. Mauser, and T. Clark, *Chem. Eur. J.*, 1996, **2**, 935.
5. Yusupova G.G., Romanova I.P., Sinyashin O.G. Abstracts. ICHMS'2003, Sudak-Crimea-Ukraine, 14-20 September, 2003. P. 686.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-03-32418) и Программы ОХНМ РАН № 7.