

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА

Суворова О.Н.*, Кутырева В.В., Базякина Н.Л., Карнацевич В.Л., Щупак
Е.А., Раснецов¹ Л.Д., Макаров С.Г.

Институт металлоорганической химии РАН им.Г.А.Разуваева

603900, Нижний Новгород, ул.Тропинина, 49

¹.ЗАО «Фуллерен-Центр» 603000, Нижний Новгород, ул.Костина,4

*Fax: 007 (8312) 127497 E-mail: suvor@iomc.ras.ru

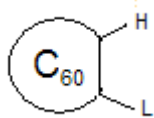
Введение

Возможность использования фуллеренов, как биологически активных соединений в самых различных аспектах привела к интенсивному развитию химии функциональных производных фуллеренов, особенно после публикаций о возможной анти-ВИЧ-активности ряда соединений [1,2]

Для проведения биологических исследований необходимо получение водорастворимых производных фуллерена, содержащих ковалентно-связанные гидрофильные группы (L).

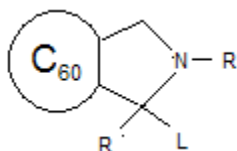
Современная классификация биологически активных водорастворимых фуллеренов в зависимости от положения этих гидрофильных фрагментов показывает нам два возможных пути химической функционализации фуллерена с образованием различных производных:

1) прямое присоединение L-реагентов к C₆₀ с образованием соединения типа (1), где L связан непосредственно с углеродом фуллерена,



(1)

2) циклоприсоединение L-содержащего реагента с образованием соединения типа (2), в котором L находится в боковой цепи замещенного фуллерена, например,



(2)

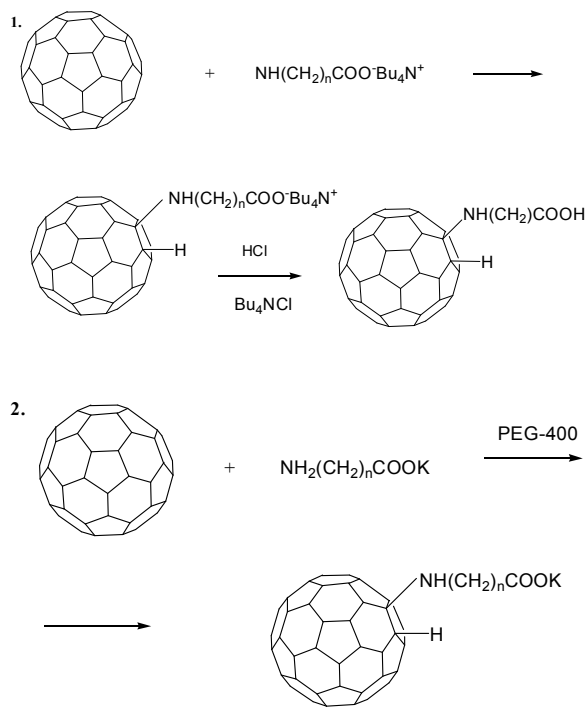
Результаты и обсуждение

В нашей работе мы исследовали процессы получения фуллерен-аминокислот прямым присоединением производных аминокислот к C₆₀. Впервые эти соединения были получены и основательно изучены в работах М.Е.Вольпина с сотрудниками [3,4]. Однако предлагаемый

ими метод не очень удобен для получения существенных количеств этих соединений.

Мы изучили некоторые технологические аспекты этой реакции с использованием различных межфазных катализаторов и предложили новые методы получения фуллерен-аминокислот и их водорастворимых солей с количественными выходами (Схема 1) и методы их очистки.

Схема 1



Натриевые соли фуллерен-аминокислот, C₆₀(H)NH(CH₂)_nCOONa, где n=1,2,3,5, чрезвычайно хорошо растворимы в воде (70 мг мл⁻¹ при pH 7). Это является своеобразным рекордом растворимости среди монофункциональных производных фуллеренов.

Все полученные соединения охарактеризованы элементным анализом и методами ИК- и УФ-спектроскопии.

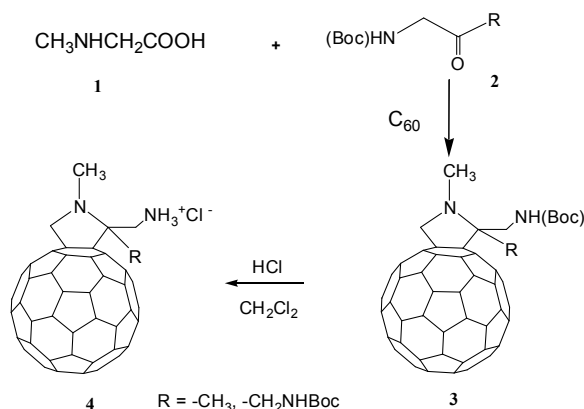
Для получения водорастворимых производных типа 2 мы использовали метод

1,3-диполярного циклоприсоединения азометинилидов [7], образующихся при декарбоксилировании иммониевых солей - продуктов конденсации саркозина с аминокетонами (Схема 2).

По этой реакции образуются фуллеропирролидины с пятичленным N-циклом, содержащим одну или две гидрофильные аммонийные группы.

Аминокетоны (2) были получены по разработанной нами методике окислением соответствующих аминокислот.

Схема 2



Реакция C₆₀ с аминокетонами и саркозином проводилась в растворе толуола при 110°C в течение 8 часов. Оптимальное мольное соотношение реагентов составляет C₆₀: саркозин: аминокетон как 1:2:1. Протекание реакции контролировалось методом тонкослойной хроматографии. После окончания реакции смесь продуктов присоединения разделялась на хроматографической колонке со специально подготовленным SiO₂. Основная фракция, вымываемая смесью толуол-хлороформ (2:3), которая идет сразу же после непрореагировавшего фуллерена, содержит продукт моноприсоединения (3), в случае моноаминокетона N-метил-2-(Boc-аминометил)-2-метил[60]фуллеропирролидин, в случае диаминокетона – соединение с двумя Boc-защищенными амингруппами.

Действием на соединения (3) избытком HCl или трифторуксусной кислоты выделены аммонийные соли (4). Соединения (4) хорошо растворимы в воде с небольшим количеством диметилсульфоксида или диоксана, давая концентрации веществ, достаточные для проведения биологических исследований.

Все полученные соединения охарактеризованы элементным анализом, стандартными спектроскопическими методами и электроспреей масс-спектрометрией (ES-MS).

На основании предварительных результатов мы можем сказать, что эти методы могут быть использованы для функционализации углеродных нанотрубок.

Выводы

Результаты, представленные в этом сообщении показывают, что оба метода синтеза функциональных производных фуллерена могут быть успешно использованы для получения водорастворимых фуллеренсодержащих систем.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ НШ № 1652.2003.3

Литература

1. Friedman S.H., DeCamp D.L., Sijbesma R.P., Srdanov G., Wuld F., Kenyon G.L. J.Am.Chem.Soc., 1993, v.115, 6506-6509.
2. Da Ros T., Spalluto G., Prato M. Croatica Chem. Acta, 2001, v.74, 743-755.
3. Klemenkova Z.S., Romanova V.S., Parnes Z.N., Lokshin B.V., Vol'pin M.E. Mendeleev Commun., 1996, 60.
4. Vol'pin M.E., Belavtseva E.M., Romanova V.S., Lapshin A.I., Aref'eva L.I., Parnes Z.N. Mendeleev Commun., 1995, 129-132.
5. Pat. Ru, 2213048, 2003.
6. Pat. Ru, 2213049, 2003.
7. Tomberli V., Da Ros T., Bosi S., Prato M., Carbon, 2000, v. 38, 1551-1555.