

Ларионова Ольга Александровна

**СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫХ ОРГАНОФУЛЛЕРЕНОВ ПО
РЕАКЦИЯМ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ К C_{60} АРОМАТИЧЕСКИХ
ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ОРГАНИЧЕСКИХ АЗИДОВ**

02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Казань 2006

Работа выполнена в лаборатории металлоорганического синтеза Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук.

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Романова Ирина Петровна

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
Катаев Владимир Евгеньевич

доктор химических наук, профессор
Коновалова Ирина Вадимовна

Ведущая организация: Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова РАН

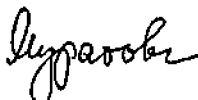
Защита состоится «27» декабря 2006 года в 10 часов на заседании диссертационного совета К 022.005.01 при Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук по адресу: 420088, г. Казань, ул. акад. Арбузова, 8, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, ИОФХ Каз НЦ РАН.

Автореферат разослан 25 ноября 2006 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Муратова Р.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В отличие от иных аллотропных форм углерода, химия фуллеренов - чрезвычайно богата и в настоящее время это направление органической химии относится к одному из наиболее бурно развиваемых. Производные (органополлурены), получаемые в ходе функционализации фуллеренов, как правило, хорошо растворяются в органических растворителях и обладают рядом дополнительных свойств, обусловленных присутствием в их молекулах органических фрагментов. При этом, как и фуллерены, органополлурены способны легко и поэтапно принимать несколько электронов. Благодаря этим свойствам на основе последних можно создавать донорно-акцепторные диады, что открывает путь к созданию молекулярных приборов, например, систем искусственного фотосинтеза, молекулярных переключателей и оптических ограничителей, а также пластиковых органических солнечных батарей. Для развития этого направления актуальным является синтез органополлуренов, сродство к электрону которых не уступает сродству немодифицированного фуллерена. Сложность же создания таких молекул в том, что присоединение аддендов к фуллерену приводит к насыщению C=C-связей последнего, в результате чего сфера органополлуренов становится менее электроноакцепторной, чем исходный фуллерен. Для решения этой проблемы в данной работе исходили из двух предпосылок: увеличить сродство к электрону сферы можно либо путем ее сопряжения с электронной системой органического фрагмента (эффект "resonance conjugation" наблюдали, например, в спиromетанофуллеренах), либо аннелирования к сфере фуллерена гетероциклов с электроноакцепторными заместителями.

Целью настоящей работы является синтез новых моноаддуктов и индивидуальных региоизомеров бисаддуктов фуллерена C₆₀, принимающих электроны также легко, как и немодифицированный C₆₀.

Научная новизна. Синтезированы новые моно- и бисаддукты фуллерена C₆₀, из которых 14 соединений выделены в индивидуальном виде методом колоночной хроматографии и охарактеризованы комплексом физико-химических методов - ЯМР ¹³C, ¹H, ИК-, УФ-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Впервые для синтеза спиromетанофуллеренов использована трехкомпонентная реакция: фуллерен-ароматическое дикарбонильное соединение-амид кислоты Р(III), позволяющая аннелировать к сфере фуллерена циклопропановые фрагменты в мягких условиях.

Впервые проведены реакции [2+3]-циклоприсоединения к фуллерену C₆₀ 4-азидо-1-нитро-3-фторбензола, 6-фторхинолонов, 6-фторхиноксалина, 2-азидо-4-нитро- и 2-азидо-4,6-дифенилпиримидинов. Установлено, что основными продуктами данных реакций являются 6,6-закрытые аддукты независимо от температуры проведения процессов.

Впервые по реакции фуллерена с 2-азидо-5-нитропиримидином получен нитропиримидиносодержащий [60]фуллерено[1,2-b]азирин.

Предложен новый подход к синтезу индивидуальных региоизомеров бисаддуктов, основанный на реакции фуллерена с органическими азидами. Установлены границы применения данного подхода.

Среди синтезированных моно(орган)фуллеренов методом циклической вольтамперометрии найдены первые представители [60]фуллерено[1,2-*b*]азиридинов, электрохимическое восстановление которых проходит легче восстановления исходного C_{60} .

Впервые изучено электрохимическое восстановление индивидуальных региоизомеров бисаддуктов, имеющих открытое строение фуллереновой сферы. Получен первый региоизомер бисаддукта фуллерена C_{60} , электрохимическое восстановление которого проходит легче восстановления исходного C_{60} .

На основе изучения взаимодействий изоциануратосодержащих [60]фуллерено[1,2-*b*]азиридина и азагомо[60]фуллерена с трифторуксусной кислотой установлено, что 6,6-закрытые изомеры являются крайне слабыми основаниями, тогда как 5,6-открытые изомеры не проявляют основных свойств.

Практическая значимость работы: Разработаны подходы к синтезу электроноакцепторных моно- и бис(орган)фуллеренов, перспективных для создания молекулярных приборов, принцип действия которых основан на переносе электронов от донора к акцептору.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на VI Международной конференции по химии фосфора (Великобритания, Бирмингем, 2004), IX Международной конференции: «Водородные материалы, наука и химия углеродных наноматериалов (Украина, Севастополь, 2005), VII Международном семинаре «Фуллерены и атомные кластеры» (Санкт-Петербург, 2005), II Международной конференции «УГЛЕРОД: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, 2003), VII и VIII Молодежных научных школах-конференциях по органической химии (Екатеринбург, 2004 и Казань, 2005), XIV конференции по химии фосфорных соединений (Казань, 2005), Всероссийской конференции «Техническая химия. Достижения и перспективы» (Пермь, 2006).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано: 6 статей, из которых 4 в центральных отечественных изданиях, 1 статья в международном издании, 1 статья в международном сборнике, а также тезисы 10 докладов на российских и международных конференциях.

Работа осуществлена при финансовой поддержке программы Отделения химии и наук о материалах РАН №7, Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-32418) и гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-5148.2006.03).

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 157 страницах печатного текста, содержит 20 рисунков, 9 схем и 10 таблиц. Работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы (200 наименований).

Добавление дикарбонильного соединения к смеси фуллерена с амидами 5 или 6 не приводит к образованию органофуллеренов. На основании этого для трехкомпонентной реакции выбран следующий порядок смешения реагентов – фосфорную компоненту прибавляли к смеси фуллерена с дикарбонильным соединением.

1.1.2. Синтез органофуллеренов по трехкомпонентной реакции C_{60} -дикарбонильное соединение-амид P(III)

Реагенты трехкомпонентной реакции смешивались при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ в *о*-ДХБ. Постепенно температуру повышали до комнатной. 1,2-нафтахинон 3 и 1,3-индандион 4 в эту реакцию не вступали. Совершенно иные результаты получены по реакциям фуллерена C_{60} с аценантрехиноном 1 и аценафтенхиноном 2.

При разделении методом колоночной хроматографии компонент реакционной смеси, полученной при взаимодействии фуллерена с аценантрехиноном 1, была получена фракция, содержащая фуллерен и продукт реакции - метанофуллерен. Для отделения C_{60} от метанофуллерена к этой фракции был добавлен Bu^t -каликс[8]арен и выделен комплекс 11. Хроматографией фильтрата после отделения комплекса 11 был получен продукт 12 в виде порошка светло-коричневого цвета, данные элементного анализа, ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК, УФ-спектроскопии (рис.1 и рис.2) которого указывали на то, что данный продукт является молекулярным комплексом метанофуллерена с фуллереном C_{60} .

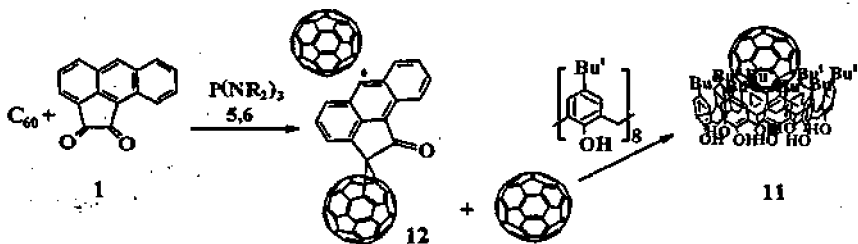


Рис.1 Спектр ЯМР ^1H комплекса 12

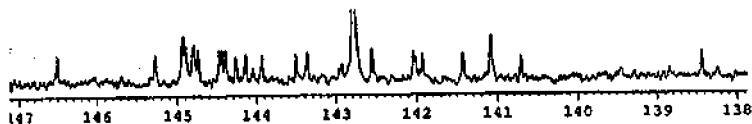
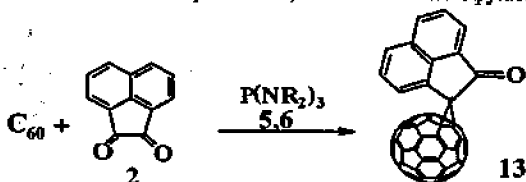


Рис.2 Фрагмент спектра ЯМР ^{13}C комплекса 12

По реакции же фуллерена C_{60} с аценафтенхиноном **2** в присутствии фосфитов **5** или **6** с хорошим выходом (41% относительно исходного количества C_{60}) получен индивидуальный продукт, который по данным комплекса физико-химических методов (ЯМР 1H , ^{13}C , ИК, УФ - спектроскопии) является метанофуллереном **13**



Таким образом, по реакциям фуллерена с ароматическими дикарбонильными соединениями в присутствии амидов кислот трехвалентного фосфора получены новые спирометанофуллерены. Что же касается схемы их образования, то, скорее всего, на первой стадии этих реакций за счет дезоксигенирующего действия амидов $P(III)$ из дикарбонильных соединений образуются карбены, которые присоединяются к сфере фуллерена по реакции [2+1]-циклоприсоединения. Следует заметить, что ранее данный способ генерирования карбенов для синтеза метанофуллеренов не использовался.

1.2. Синтез органофуллеренов по реакциям фуллерена C_{60} с арилазидами

С целью аннелирования к сфере фуллерена азотистых гетероциклов с электроноакцепторными заместителями, в реакции с C_{60} использованы следующие органические азиды: 1-нитро-3-фтор-5-азидобензол **14**, 6-фторхиноксалин **15**, 6-фторхинолоны **16** и **17**, 2-азидо-4,6-диметил- и 2-азидо-4,6-дифенилпиримидины **18** и **19**, а также 2-азидо-5-нитропиримидин **20**. Реакции проводились в *o*-ДХБ при температурах 60, 100, 130, 160 и 180°C. Продукты реакции и непрореагировавший фуллерен разделялись методом колоночной хроматографии.

1.2.1. Циклоприсоединение к фуллерену C_{60} нитрофторфенил-, фторхиноксалин- и фторхинолонзамещенных азидов

По реакции фуллерена с 1-нитро-3-фтор-5-азидобензолом **14** получен только 6,6-закрытый аддукт – [60]фуллерено[1,2-*b*]азиридин **21**, выход которого был максимальным (18%) при 180 °C. Также фуллереноазиридин **22** являлся основным продуктом в реакции фуллерена с фторхиноксалином **15**, при этом в качестве побочного продукта (выход не более 3%) выделялся и 5,6-открытый аддукт – азагомо[60]фуллерен **23**. В связи с низким выходом соединения **23** азагомофуллереновое строение этому соединению было приписано на основании данных УФ спектра, состав же определен методом MALDI. В отличие от этого, строение соединений **21** и **22** установлено комплексом физико-химических методов – MALDI, ЯМР 1H , ^{13}C , ИК, УФ - спектроскопии, а состав определен элементным анализом.

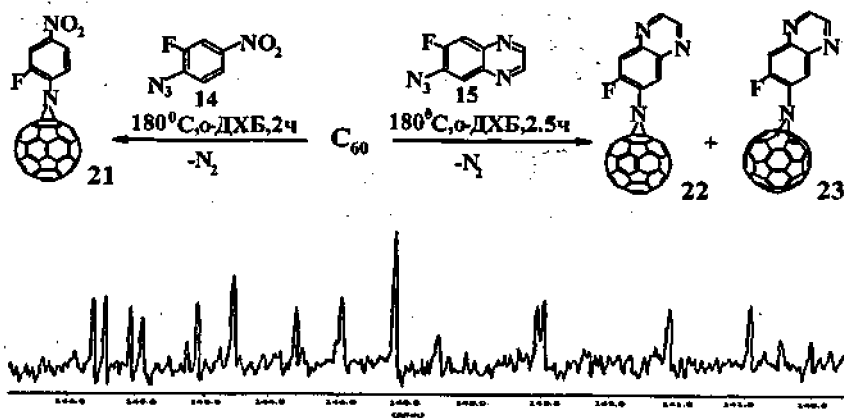


Рис.2 Область δ 133-147 м.д. спектра ЯМР ^{13}C соединения 21

По данным спектра ЯМР ^{13}C в молекулах соединений 21 и 22 реализуется необычно высокая для фуллереноазиридинов C_{2v} симметрия фуллереновой сферы. В области δ от 133 до 147 м.д. (рис.2), характерной для sp^2 гибридных атомов углерода, фиксировалось 14 ($12 \times 4\text{C}$, $1 \times 2\text{C}$, $1 \times 8\text{C}$) (в спектре соединения 21) или 15 ($11 \times 4\text{C}$, $3 \times 2\text{C}$, $1 \times 8\text{C}$) (в спектре соединения 22) сигналов, при этом наблюдалось по 1 сигналу интенсивностью 2С с δ 84,13 и 101,14 м.д., соответственно для 21 и 22. Последние сигналы указывают на наличие в сфере органофуллеренов sp^3 гибридных атомов углерода, т.е. свидетельствуют о закрытом строении сферы.

В литературе обсуждается два пути образования фуллереноазиридинов. Полагают, что они являются либо продуктами присоединения нитренов по $\text{C}=\text{C}$ -связи фуллерена, либо продуктами термических превращений 5,6-открытых моноаддуктов (азагофуллеренов) (направление А, схема 2). Однако в данной работе предложен совершенно иной путь образования 6,6-закрытых аддуктов 21 и 22. Учитывая, что эти продукты, несмотря на вариацию температуры реакций, являются основными, а также в связи с отсутствием взаимных термических превращений продуктов 22 и 23, высказано предположение, что 6,6-закрытые аддукты 21 и 22 получают, скорее всего, при термическом разложении промежуточных фуллеренотриазолинов, образующихся в результате [2+3]циклоприсоединения азидов к $\text{C}=\text{C}$ -связи фуллерена (направление В). При этом, из фуллеренотриазолинов возможно одновременное образование и 5,6-открытых аддуктов. Прохождению реакций по направлению В благоприятствует электроноакцепторный характер органических фрагментов азидов, благодаря чему становится возможным асинхронный распад триазолинофуллеренов с промежуточным образованием биполярного иона D.

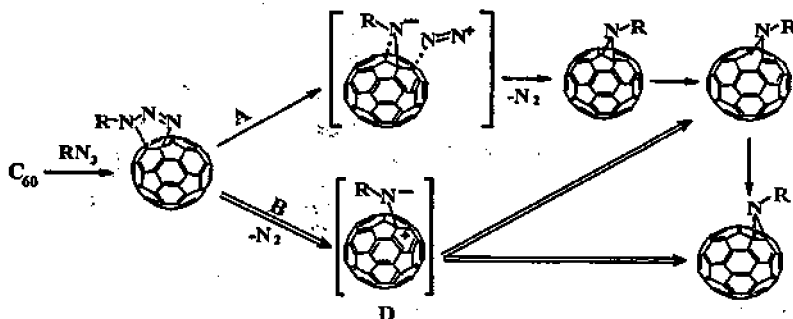
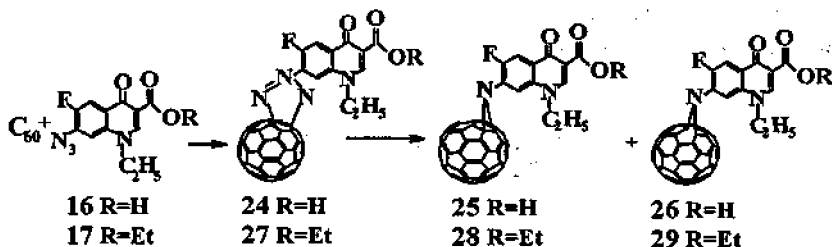


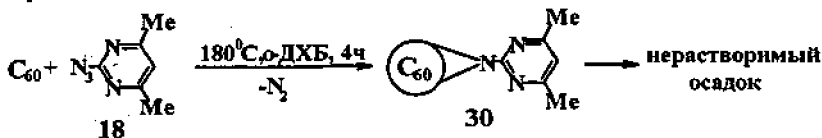
Схема 2.

По данным анализа ТСХ и MALDI реакционной массы полученной при взаимодействии фуллерена C_{60} с фторхинонами 16 и 17, в ходе реакции образуются как закрытые, так и открытые аддукты 24-29, однако разделить эти продукты методом колоночной хроматографии не удалось. После отделения непрореагировавшего фуллерена продукты оставались в верхней части колонки.



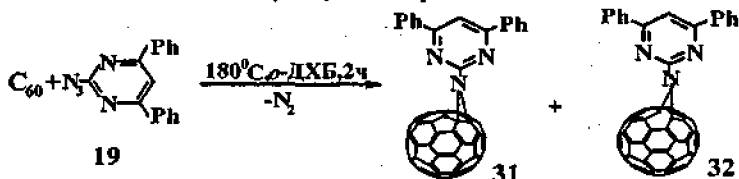
1.2.2. Синтез органофуллеренов по реакции C_{60} с пиримидинозамещенными азидами

В результате нагревания фуллерена с 2-азидо-4,6-диметилпиримидином 18 получен нерастворимый осадок, который, по данным методов масс-спектрометрии и ИК – спектроскопии, скорее всего, является продуктом превращения моноаддукта фуллерена 30.

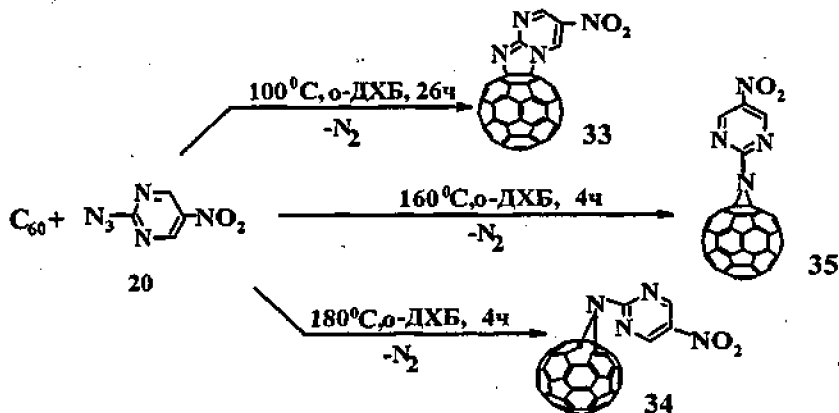


Основным продуктом реакции фуллерена с 2-азидо-4,6-дифенилпиримидином 19, независимо от температуры, оказался также 6,6-закрытый аддукт 31 (максимальный выход 12% при 180 °С), а побочным - 5,6-открытый продукт 32 (выход 6%). Вывод о строении этих аддуктов сделан на

основании данных методов MALDI, ЯМР ^1H , ИК и УФ спектроскопии. Для соединения 31 удалось также записать спектр ЯМР ^{13}C , согласно которому фуллереновая сфера в молекуле этого соединения, так же как и в молекулах соединений 21 и 22, имеет высокую C_{2v} симметрию.

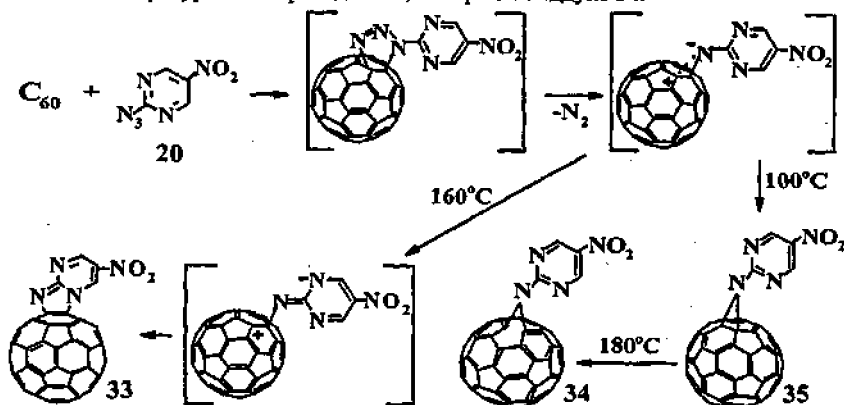


Перспективными для синтеза электроноакцепторных органофуллеренов является реакция фуллерена с 2-азидо-5-нитропиримидином 20, по которой ранее был получен 4-нитро-[60]фуллерено[1',2':4,5]имидазо-[1,2-*b*]пиримидин 33 (при 100 °С) и 2-азагомофуллерено-5-нитропиримидин 34 (при 180 °С). Продолжая изучение этой реакции в данной работе взаимодействие фуллерена с азидом 20 проведено при 160 °С, т.е. средней между теми, при которых получены аддукты 33 и 34. В результате синтезирован новый продукт 35, выход которого составил 13%, при этом образовывался и азагомофуллерен 34 с выходом 11%. Изучение строения соединения 35 комплексом физико-химических методов (MALDI, ЯМР ^1H , ^{13}C , 2D HSQC, 2D HMBC, ИК и УФ спектроскопии) показало, что это соединение является 6,6-закрытым 5-нитро-2-[[60]фуллерено[1,2-*b*]азиридино]пиримидином.



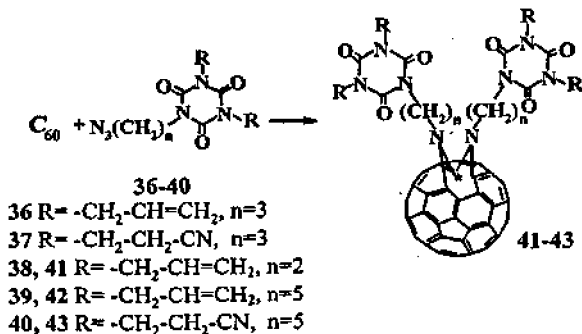
Как и в случае моноаддуктов 21-23, образование соединений 31 и 32 происходит, скорее всего, по направлению В схемы 2, т.к. последние также не претерпевают взаимных термических превращений и 6,6-закрытый аддукт 31 является основным продуктом реакции независимо от температуры проведения процесса. Для нитропиримидиносодержащих же аналогов, исходя из того, что 6,6-закрытый аддукт 35 образуется при более низкой температуре, чем 5,6-открытый аддукт 34, и последний термически не превращается в аддукт 35, высказано

предположение, что фуллереноазиридин **35**, скорее всего, образуется непосредственно из промежуточного фуллеротриазолина, но в ходе реакции при высоких температурах он переходит в 5,6-открытый аддукт **34**.



1.2.3. Разработка подхода к синтезу индивидуальных региоизомеров бис(органо)фуллеренов на основе реакций фуллерена C_{60} с изоцианурато- и нитропиримидинозамещенными азидами.

Кроме синтеза электроноакцепторных моноаддуктов представляло интерес получить электроноакцепторную молекулу бисаддукта фуллерена. Сложность данной задачи в том, что бисаддукты образуются, как правило, в виде трудно разделяемых смесей региоизомеров. В данной работе предложено получать индивидуальные региоизомеры по реакции фуллерена с органическими азидами. Для определения границ использования этой реакции, как подхода к региоселективному циклоприсоединению к сфере фуллерена органических азидов, в последних были проварьированы органические фрагменты. В реакциях с фуллереном использованы 2-азидо-5-нитропиримидин **20** и ряд изоциануратосодержащих азидов **36-40** с вариацией заместителей в изоциануровом цикле.



Получить индивидуальные региоизомеры по реакциям фуллерена с азидами 36 и 37 не удалось. По данным ТСХ анализа в результате этих реакций образовывались смеси полиададуктов, близких по свойствам и количествам.

В то же время реакции фуллерена с азидами 38-40 прошли региоселективно, и с хорошими выходами (не менее 15%) были выделены бисададукты 41-43. Однако следует заметить, что преимущественное образование одного изомера наблюдалось только при определенной температуре. Для азидов 38 и 40 - при 130 °С, а для азиды 39 - при 180 °С. Следует заметить, что ранее при этих температурах с высокими выходами образовывались и соответствующие 5,6-открытые моноададукты. Последние также выделялись и из реакционных смесей изучаемых в данной работе.

Сочетанием данных элементного анализа и спектральных методов (ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК и УФ спектроскопии) установлено, что региоизомеры 41-43 имеют открытое строение фуллереновой сферы, а присоединение обеих молекул азидов прошло к одному и тому же атому углерода сферы. В первую очередь, это следовало из данных спектров ЯМР ^{13}C , в которых фуллереновая сфера характеризовалась только сигналами (28x2C и 4x1C) sp^2 гибридных атомов углерода (рис. 3), один из которых интенсивностью 1C фиксировался при δ 160 м.д., что характерно для региоизомеров такого строения.

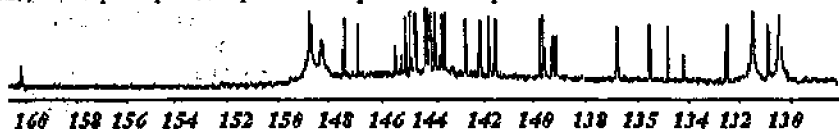
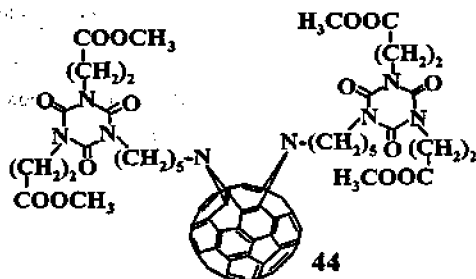


Рис. 3 Область δ 133-165 м.д. спектра ЯМР ^{13}C соединения 41

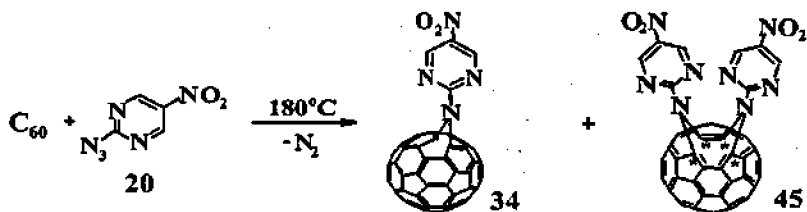


Однако следует заметить, что строение региоизомеров 41-43 отличается от строения, ранее полученного изоциануратосодержащего бисададукта 44 с карбметоксильными заместителями в изоциануровом цикле. В последнем две молекулы азиды присоединились по связям, общих одному шестичленному и двум пятичленным циклам. В

спектре ЯМР ^{13}C соединения 44 все сигналы атомов углерода сферы фиксировались в области δ от 133 и 147 м.д., традиционной для sp^2 гибридных атомов углерода органофуллеренов.

Совершенно иной результат получен по реакции C₆₀ с 2-азидо-5-нитропиримидином 20. В данном случае образовывался 6,6-открытый 1а,2а-бис-(5-нитро-пиримидин-2-ил)-1а,2а-диаза-1(9)а,2(12)а-дигомо(C₆₀-I_n)[6,6]фуллерен 45. В отличие от соединений 41-44, в спектре ЯМР ^{13}C последнего 28 сигналов (24x2C и

4х1С) sp^2 гибризованных атомов углерода сферы фиксировались в области δ от 133 и 147 м.д., и два сигнала интенсивностью 2С проявлялись при δ 115.44 и 130.84 м.д., что является отличительной чертой 6,6-открытых диазидомофуллеренов.



Причиной преимущественного образования только одного региоизомера по реакциям фуллерена с органическими азидами, скорее всего, является промежуточное образование в ходе этих реакций 5,6-открытых моноаддуктов (схема 3). В последних, наиболее положительный заряд локализован на атоме углерода, непосредственно связанного с мостиковым атомом азота, по которому, вероятно, и проходит атака второй молекулы азида с образованием нестабильных триазилиновых структур, распадающихся через интермедиат Е с образованием бисаддуктов. Тип же образующегося региоизомера зависит от пространственных и электронных эффектов органических фрагментов в азидах

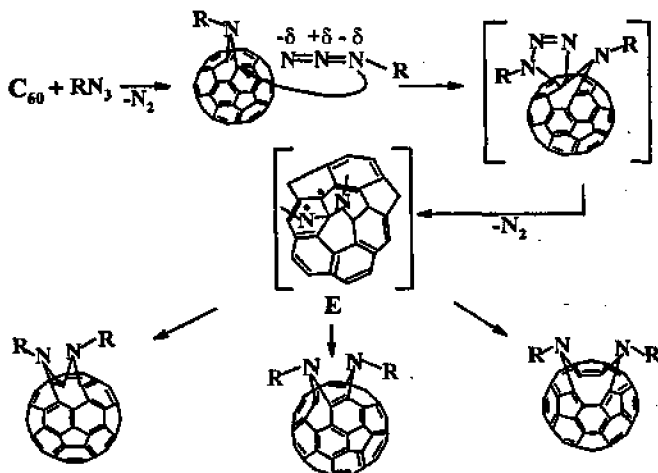


Схема 3

Таким образом, реакции органических азидов с фуллереном можно рассматривать как новый подход к региоселективному циклоприсоединению двух молекул азидов к каркасу фуллерена. Данный подход реализуется только в случае

промежуточного образования 5,6-открытых моноаддуктов. Если же реакция проходит через образование 6,6-закрытого моноаддукта, то, как правило, образуется трудно разделяемые смеси региоизомеров.

1.3. Электрохимические свойства полученных моно- и бисаддуктов фуллерена C_{60}

Одной из практически значимых характеристик органофуллеренов является их способность принимать электроны. Электрохимические свойства полученных в данной работе моно- и бис(орган)фуллеренов изучались методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Этот метод прост и значение потенциалов первых пиков восстановления соединений находится в прямой зависимости с их сродством к электрону. Результаты экспериментов сравнивались с данными ЦВА для немодифицированного C_{60} и исходных дикарбонильных соединений или органических азидов. Установлено, что во всех случаях первые пики восстановления на ЦВА-кривых соответствуют переносу электронов на сферу фуллерена (таблица 1).

В случае спирометанофуллерена 13 надежда на реализацию взаимодействий электронных систем сферы фуллерена и адденда не оправдалась, и восстановление этого соединения проходило труднее фуллерена. Скорее всего, адденд в данной структуре отклоняется от ортогонального положения из-за стерических взаимодействий карбонильной группы и атомов углерода сферы.

Таблица 1. Потенциалы (E_p^{red}/V) в пиках волн на циклических вольтамперограммах C_{60} и полученных соединений.

Соединение	$E_p^{1\ red}, V$	$E_p^{2\ red}, V$	$E_p^{3\ red}, V$	$E_p^{4\ red}, V$	$E_p^{5\ red}, V$	$E_p^{6\ red}, V$
C_{60}	-0.83 ^a	-1.24 ^a	-1.70 ^a	-2.16 ^a		
13	-0.90 ^a	-1.22 ^a	-1.41 ^a	-1.84 ^a		
21	-0.82 ^a	-1.23 ^a	-1.76	-2.01	2,16	
22	-0.82 ^a	-1.26	-1.70	-2.25		
31	-0.96 ^a	-1.28 ^a	-1.87 ^a	-2.34 ^a		
32	-1.00 ^a	-1.44 ^a	-1.88 ^a	-2.35 ^a		
34	-0.75 ^a	-1.11	-1.22	-1.68	1,88	2,18
35	-0.79 ^a	-1.15	-1.75 ^a	-2.23 ^a		
41	-0.90 ^a	-1.33 ^a	-1.73 ^a	-2.25 ^a		
42	-0.98 ^a	-1.34 ^a	-1.76 ^a			
43	-0.94 ^a	-1.37 ^a	-1.78 ^a			
44	-0.95 ^a	-1.26 ^a	-1.73 ^a			
45	-0.60 ^a	-0.88	-1.03 ^a	-1.33	-1.45 ^a	-1.73

^a - обратимая волна

В то же время восстановление аддуктов 21, 22 и 35, полученных в данной работе, проходило легче восстановления фуллерена. При этом первые пики восстановления аддуктов 21 и 22 сдвигались анодно относительно первого пика восстановления C_{60} на 10 мВ, а соединения 35 — на 40 мВ, что весьма значительно для производных фуллерена. Следует заметить, что все известные фуллереноазиридины, для которых проведены электрохимические исследования, восстанавливаются труднее фуллерена примерно на 50-100 мВ, что связывают с насыщением одной С-С-связи сферы. Необычные же свойства аддуктов 21, 22 и 35, скорее всего, обусловлены наличием гетероатома непосредственно около атомов углерода сферы, а также электроноакцепторным характером органических фрагмента.

То что, заместители в пиримидиновом цикле влияют на способность сферы принимать электроны хорошо видно из данных электрохимического восстановления 2,4-дифенилпиримидинозамещенных фуллереноазиридина 31 и азагомофуллерена 32. В отличие от нитропиримидиновых аналогов 35 и 34, их восстановление проходило труднее восстановления фуллерена, что обусловлено, скорее всего, донорным характером двух фенильных заместителей в пиримидиновом цикле. Заметим, что эффект заместителей наиболее сильно проявляется в случае 5,6-открытых структур.

Данные об электрохимическом восстановлении бисаддуктов с открытым строением сферы в литературе отсутствуют. Изучение соединений 41-45 методом циклической вольтамперометрии показало, что в отличие от 6,6-закрытых бисаддуктов, восстановление региоизомеров с открытым строением сферы проходит обратимо. Относительно исходного C_{60} изоциануратосодержащие бисаддукты 41-44 восстанавливаются труднее, но чем ближе электроноакцепторный изоциануровый цикл к сфере, тем легче проходит восстановление бисаддуктов. Из сравнения потенциалов первых пиков восстановления бисаддуктов 41-44 также следует, что способность открытых бисаддуктов принимать электроны не зависит от строения фуллереновой сферы, т.е. не зависит от типа региоизомера, а определяется электронными эффектами адденда.

В отличие от изоциануратосодержащих бисаддуктов, восстановление нитропиримидинозамещенного бисаддукта 45 проходит не просто легче исходного фуллерена, но и первый пик восстановления данного соединения сдвигается анодно относительно первого пика восстановления фуллерена C_{60} на 230 мВ. Необычное электрохимическое поведение бисаддукта 45, скорее всего, обусловлено присутствием непосредственно около сферы фуллерена двух сильноакцепторных нитропиримидиновых фрагментов.

Таким образом, из электрохимических исследований следует, что ряд полученных в данной работе новых производных фуллерена, восстанавливаются легче исходного C_{60} . Таковыми являются фуллереноазиридины и бисаддукты фуллерена, имеющие открытое строение фуллереновой сферы, первые представители этого типа производных фуллерена, принимающие электроны легче немодифицированного фуллерена.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые для синтеза спирометанофуллеренов использована трехкомпонентная реакция фуллерен C_{60} -ароматическое дикарбонильное соединение-амид кислоты Р(III). Установлен порядок смешения реагентов в данной реакции. Показано, что дикарбонильные соединения не вступают в реакцию с фуллереном, с амидами кислот Р(III) фуллерен образует ион-радикальные пары, не реагирующие с дикарбонильными соединениями, и только добавление амида к смеси фуллерена с дикарбонильным соединением приводит к образованию метанофуллеренов.
2. Впервые проведены реакции [2+3]-циклоприсоединения 4-азидо-1-нитро-3-фторбензола, 6-фторхинолонов, 6-фторхиноксалина, 2-азидо-4,6-диметил- и 2-азидо-4,6-дифенилпиримидинов к фуллерену C_{60} . Комплексом физико-химических методов показано, что основными продуктами этих реакций являются 6,6-закрытые моноаддукты – фуллерено[1,2-*b*]азиридины. Впервые по реакции фуллерена C_{60} с 2-азидо-5-нитропиримидином получен 6,6-закрытый 5-нитро-2-[[60]фуллерено[1,2-*b*]азиридино]пиримидин.
3. Предложен новый подход к синтезу индивидуальных региоизомеров бисаддуктов, основанный на реакции фуллерена с органическими азидами. По данному подходу образуются региоизомеры с открытым строением сферы. Установлены границы применения предложенного подхода. Показано, что преимущественное образование одного региоизомера наблюдается только в случае промежуточного образования 5,6-открытого моноаддукта фуллерена. Региоселективность присоединения азида к последнему обусловлена пространственными и электронными эффектами органических аддендов.
4. Методом циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое восстановление полученных в работе производных фуллерена C_{60} . Показано, что 1-(1'' - нитро - 3'' - фторфенил) - [60]фуллерено [1',2':2,3] азиридин, 6 - фтор - 7 - [[60]фуллерено [1,2-*b*] азиридино} хиноксалин и 5 - нитро - 2 - [[60]фуллерено [1,2-*b*] азиридино}пиримидин восстанавливаются легче немодифицированного фуллерена. Данные соединения являются первыми представителями фуллереноазиридинов принимающие электроны легче немодифицированного фуллерена.
5. Впервые изучено электрохимическое восстановление индивидуальных региоизомеров бисаддуктов фуллерена имеющих открытое строение фуллереновой сферы. Показано, что в отличие от 6,6-закрытых региоизомеров, последние принимают несколько электронов обратимо, причем способность принимать электроны не зависит от строения сферы, а определяется пространственными и электронными эффектами заместителей в экзодральных фрагментах. Получен первый региоизомер бисаддукта фуллерена 1а,2а-бис-{5-нитро-пиримидин-2-ил}-1а,2а-диаза-1(9)а,2(12)а-дигомо(C_{60} -I_h)[6,6]фуллерен, принимающий электроны легче немодифицированного фуллерена. Первый пик восстановления этого соединения на циклической вольтамперограмме сдвинут анодно относительно первого пика восстановления C_{60} на 230 мВ.

6. На основе изучения взаимодействия трифторуксусной кислоты с изоциануратосодержащими фуллереноазиридинами и азагомофуллеренами установлено, что 6,6-закрытые изомеры являются крайне слабыми основаниями, тогда как 5,6-открытые изомеры не проявляют основных свойств. Вероятно, НЭП экзоддральных атомов азота находится во взаимодействии с электронной системой фуллереновой сферы, что способствует передаче электронных эффектов аддендов на сферу фуллерена.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Романова И.П. Взаимодействие фуллерена C_{60} с 2-азидо-4,6-дифенилпиримидином / И.П. Романова, Г.Г. Юсупова, Д.Г. Яхваров, О.А. Ларионова, Н.Н. Мочульская, Л.П. Сидорова, В.Н. Чарушин, В.В. Зверев, О.Г. Синяшин // Изв. РАН, Сер.хим. - 2003. - №10. - С.2056-2059.
2. Романова И.П. Синтез и электрохимические свойства фуллереносодержащих диал (C₆₀ – акцептор) с нитрозамещенными бензо- и азаетероциклами. И.П. Романова, Г.Г. Юсупова, О.А. Ларионова, Д.Г. Яхваров, Н.Н. Мочульская, Л.П. Сидорова, В.В. Зверев, В.Н. Чарушин, О.Г. Синяшин. Изв. РАН, Сер.хим., 2005. - № 3. - с.650-655.
3. Романова И.П. Синтез, электрохимические свойства и термические превращения 1-(5-нитропиримидин-2-ил)[60]фуллерено[1,2-b]азиридина / И.П. Романова, Г.Г. Юсупова, О.А. Ларионова, А.А. Баландина, Ш.К. Латыпов, В.В. Зверев, Д.Г. Яхваров, Г.Л. Русинов, О.Г. Синяшин // Изв. РАН, Сер.хим. - 2006. - № 3. - С.484-488.
4. Романова И.П. Синтез и электрохимические свойства индивидуальных изомеров изоциануратозамещенных бис-органополлуренов / И.П. Романова, Г.Г. Юсупова, О.А. Ларионова, А.А. Баландина, Ш.К. Латыпов, В.В. Зверев, Д.Г. Яхваров, Г.Л. Русинов, О.Г. Синяшин // Изв. РАН, Сер.хим. - 2006. - №4. - С.672-677.
5. I.P. Romanova, G.G. Yusupova, O.A. Larionova, A.A. Nafikova, D.G. Yakhvarov, V.V. Zverev, Yu.Ya. Efremov, O.G. Sinyashin. Synthesis and unusual electrochemical properties nitropyrimidine substituted diazadihomo(C₆₀-I_h)[6,6]fullerene. // Mend. Comm. - 2006. - № 6. - P. 304-305.
6. Romanova I.P. Development of the approach to the synthesis of individual isomers of bis(organo)[60]fullerenes. bis(azahomo)fullerenes / I.P. Romanova, G.G. Yusupova, O.A. Larionova, S.K. Latypov, A.A. Balandina, O.G. Sinyashin // сб. «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials» NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology. Под ред. A.Kersbergen. – p.729-739.



*Отпечатано в ООО «Печатный двор».
г. Казань, ул. Журналистов, 1/16, оф.207
Тел: 272-74-59, 541-76-41, 541-76-51.
Лицензия ИД №7-0215 от 01.11.2001 г.
Выдана Поволжским межрегиональным
территориальным управлением МПТР РФ.
Подписано в печать 23.11.2006 г. Усл. п.л 1.13.
Заказ № К-3624. Тираж 100 экз. Формат 60х84 1/16.
Бумага офсетная. Печать - ризография.*

