

ПИРИМИДИНО- И ИЗОЦИАНУРАТОЗАМЕЩЕННЫЕ [60]ФУЛЛЕРЕНЫ - НОВЫЙ ТИП ОРГАНИЧЕСКИХ АКЦЕПТОРОВ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕДОКС- СВОЙСТВА

Романова И. П., Калинин В. В., Юсупова Г. Г., Нафикова А. А.,
Яхваров Д. Г., Коваленко В. И., Зверев В. В., Сияяшин О. Г.
Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
КазНЦ РАН, Казань, Россия, romanovafaj@iorg.knc.ru
Плеханов П. В., Ру синов Г. Л.
Институт органического синтеза УОРАН, Екатеринбург, Россия,
njsinov@ios.uran.ru

Органо[60]фуллерены интересны для создания молекулярных приборов, систем искусственного фотосинтеза и как объекты биологических исследований. Эти области материаловедения используют свойство фуллеренов обратимо и поэтапно принимать электроны. Нами установлено, что электроноакцепторные пиримидиновые и изоциануровые заместители в органофуллеренах могут усиливать электроноакцепторные свойства фуллереновой сферы. Реализация этой возможности зависит от: природы гетероцикла и заместителей в нем, строения фуллеренового каркаса и числа метиленовых групп в спейсере, соединяющего азотный гетероцикл и сфероид в молекуле органофуллерена, а также от внутримолекулярных пространственных взаимодействий сфероидов с органическим гетероциклом.

Пиримидино- и изоциануратозамещенные фуллерены получались взаимодействием S_{60} с соответствующими азидами. Реакции проводились в *o*-дихлорбензоле при 50, 100 и 180°C. Непрореагировавший фуллерен и продукты разделялись методом колоночной хроматографии. Строение индивидуальных аддуктов устанавливалось комплексом физико-химических методов - ЯМР ^{13}C , 1H , ИК и УФ спектроскопии. В результате в индивидуальном виде были получены ранее неизвестные пиримидино- и изоциануратозамещенные моноазагомо[60]фуллерены и [60]фуллеро[1,2-6]азиридины,

изоциануратозамещенные [60]фуллеро[1,2-с/триаюлины и [60]фуллеро[1,6-б]азиридины. Кроме того, получен индивидуальный изомер ди(азашмо)[60]фуллерена. Изоциануратозамещенные [60]фуллеро[1,6-й]азиридины являются аддуктами присоединения диполярфила по [5,6]-закрытой связи и являются первыми и насколько мы знаем, пока единственными представителями органофуллеренов такого строения.

Влияние N-гетероциклов на редокс-свойства органофуллеренов изучалось методом циклической вольтамперометрии. Все полученные нами соединения восстанавливались по ступенчато, принимая последовательно от двух до четырех электронов. Первые потенциалы восстановления всех органофуллеренов соответствовали обратимому переносу одного электрона на фуллереновую сферу. Установлено, что изоциануровый гетероцикл увеличивает сродство к электрону сфероида за счет внутримолекулярных пространственных взаимодействий с последним. Пространственные взаимодействия наилучшим образом реализовались в случае азагомофуллереновой структуры аддукта, в котором сфероид и гетероцикл разделены пятью метиленовыми группами. По сравнению с исходным C₆₀ в молекуле такого соединения сфероид восстанавливался легче на 80 mV. Пиримидиновый цикл в органофуллерене ведет себя как электроноакцептор, в результате чего пиримидинозамещенный [60]фуллеро[1,2-б]азиридин и нитропиримидинозамещенный азагомо[60]фуллерен восстанавливались легче C₆₀ соответственно на 50 и 80 mV, а нитропиримидинозамещенный [60]фуллеро[1,2-б]азиридин на 100 mV. Квантово-химические расчеты показали, что сродство к электрону последнего аддукта в газовой фазе (2,82 eV) соизмеримо со сродством к электрону такого сильного органического акцептора, как тетрацианэтилена (2,90 eV).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 02-03-32-932, 02-03-06-077 МАС), Министерства промышленности, науки и технологии РФ (договор № 41.002 1.1.405) и АНТ (грант № 07-7.1-13/2001 (Ф)).