

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NEW PHOSPHORILATED DERIVATIVES OF FULLERENE C₆₀

Nuretdinov I.A.*, Gubskaya V.P., Sibgatullina F.G., Yanilkin V.V.,
Zverev V.V., Azancheev N.M.

A.E.Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry KSC RAS
Arbuzov str. 8, Kazan, 420088, Russian Federation.

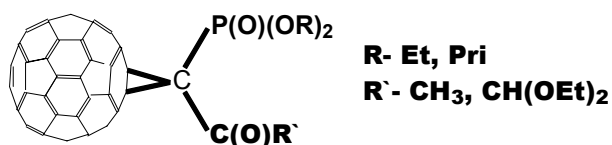
INTRODUCTION

The phosphorylated derivatives of C₆₀ attract attention of the explorers with an opportunity of obtain of new compounds for biology, medicine and material chemistry¹. In our laboratory are obtained various monophosphorylated and diphosphorylated methano- and bis-methano-fullerenes^{2,3}.

RESULTS AND DISCUSSION

In development of our early studies in this report the results of study of various phosphonobromoketones with fullerenes are given at the presence of the base (sodium hydride or DBU). Necessary phosphonobromoketones were synthesized by known methods. Phosphorylated bromoketones are labile and consequently in series of cases utilised without abjection in the pure state.

As a result of the carried out works we receive phosphorylated carbonyl derivatives of methano-fullerenes. Structure and composition of these compound is confirmed by spectral methods and by mass spectrums MALDI-TOF.



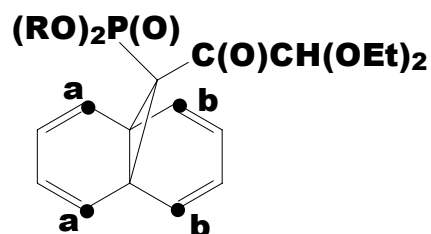
In IR spectrums of received compounds have of absorption in range 525 cm⁻¹ belonging to oscillations of fullerene shell, 1240 cm⁻¹ - of phosphoryl group, ~1730 cm⁻¹ - of carbonyl bond.

In spectrums NMR ³¹P of new compounds there are signals in range 12 ppm. In spectrums ¹³C of these compounds the signals from 58 carbon atoms of fullerene shell in range 135-150 ppm, carbon atoms of associated fragments in range 20-100 ppm, signal of sp³-carbon atoms of fullerene shell are observed at 60-70 ppm.

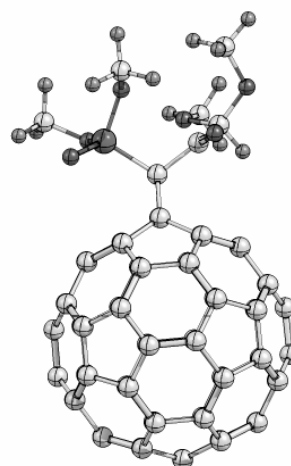
It is necessary to note, that in NMR ¹³C spectrums presence in a molecule of phosphoryl fragment shows in scission of signals of the some carbon nucleus from a spin-spin interaction

with a nucleus ³¹P through three bonds. In a case ketoacetal derivatives of asymmetry of shielding of nucleus carbons **a** and **b** is those, that the doublet signals from these atoms are legibly visible which differ

by value of a constant J_{PCCC} and value of chemical shifts. Being grounded on blanket rules NMR of organic compounds (cis- and tr- isomers at olefinic linkage), we have attributed a signal with smaller value J_{PCCC} to atoms **a**, while signals with the greater value J_{PCCC} - to atoms **b**.



For a derivatives with ketogroup in spectrums NMR ¹³C also there are signals of a doublet nature belonging to carbone atoms of a fullerene shell, participating in a spin-spin interaction with a nucleus ³¹P. It is interesting to note, that it enables to "label" particular of carbon atoms of fullerene shell of new fullerene derivatives.

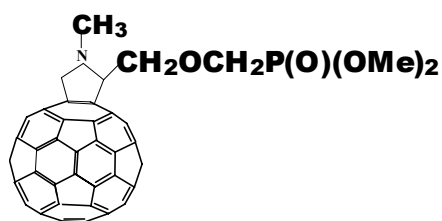


In figure, above mentioned, the frame ketoacetal derivative of fullerene, is given optimized by a method DFT⁴. The such optimized structures used for the calculations of chemical shifts of nucleus of

*Факс: 7(8432)732253 E-mail: in@iopc.kcn.ru

^{13}C , ^{31}P and ^1H by a method GIAO DFT are lead. The results of these examinations testify to affinity experimental and estimated values of chemical shifts of nucleus of ^{13}C of a fullerene shell. These results have predict value at analysis of spectrums NMR of new derivatives of fullerene

New phosphorylated derivatives of pyrrolidino-fullerene obtained by us at interaction of fullerene, sarcosine and 2-carbaldehydroalkoxymethanophosphonate. This reaction passes with formation of various products. We managed to discharge with a small output phosphorylated pyrrolidino-fullerene .



The structure of this compound is proved to spectral methods (UV,IR, NMR).

We have studied some properties of synthesized compounds..Found that under their electrochemical reduction occurs formation an aniones. Herewith does not exist opening the cyclopropane cycle, as this was discovered by us⁵ for methanofullerenes, containing phosphoryl and alkoxy carbonyl group (retro-Bingel reaction).

SUMMARY

Thus by us for the first time are synthesized new phosphorylated methanofullerenes containing carbonyl and ketoacetal groups and pyrrolidinoful-

lerene with phosphoryl fragment. The structure of these compounds is proved by the spectral methods. The quantum-chemical calculations for definition of a spatial constitution are executed.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors grateful for financial support of this work to Russian Foundation for Basic Research (grants 02-03-32900,03-03-96428r-Tatarstan, 01-03-32181), National Scientific Council "Fullerenes and Atomic Clusters" and Academy of Sciences of Tatarstan.

REFERENCES

1. Da Ros. T.,Prato M.Medicinal Chemistry with fullerenes and fullerene derivative.Chem.Comm. 1999,№8, 663-669
- 2..Nuretdinov I.A.,Gubskaya V.P.,Berezhnaya L.Sh.,Ilyasov A.V.,Azancheev N.M.,Russ.Chem.Bull.2000,49, №12,2048-2050
3. Nuretdinov I.A.,Gubskaya V.P.,Shishikina N.I.,Fazleeva G.M., Berezhnaya L.Sh.,Karaseva I.P.,Sibgatullina F.G.,Zverev V.V. Russ.Chem.Bull. 2002, №2, 337-341
4. Zverev V.V.,Nuretdinov I.A., A Quantum-Chemical Study of the Structure of Methanofullerene C_{61}H_2 Russ.J.Phys.Chem.2002,76, №7,1102-1108
5. Nuretdinov I.A.,Yanilkin V.V., Gubskaya V.P.,Maximyk N.I.Berezhnaya L.Sh. Electrochemical reduction of some methanofullerenes.On the mechanism of the retro-Bingel reaction, Russ. Chem.Bull.,49(3)427-430.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

Нуретдинов И.А.*, Губская В.П., Сибгатуллина Ф.Г., Янилкин В.В.,
Зверев В.В., Азанчеев Н.М.

Институт органической и физической химии им.А.Е.Арбузова КНЦ РАН,
ул.Арбузова 8, Казань, 420088, Российская Федерация

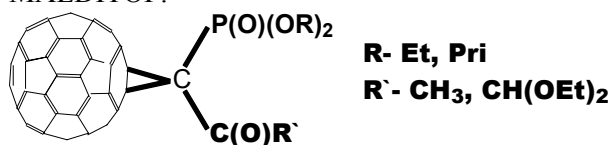
ВВЕДЕНИЕ

Фосфорилированные производные C₆₀ привлекают внимание исследователей возможностью получения новых веществ для биологии, медицины и химии материалов¹. В нашей лаборатории получены различные монофосфорилированные и дифосфорилированные метано- и бис-метанофуллерены^{2,3}.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В развитие наших ранних исследований в этом сообщении приводятся результаты изучения реакций различных фосфонбромкетонов с фуллереном в присутствии основания (гидрид натрия или диазабициклооктан). Необходимые фосфонбромкетоны были синтезированы известными методами. Фосфорилированные бромкетоны малоустойчивы и поэтому в ряде случаев были использованы без выделения в чистом виде.

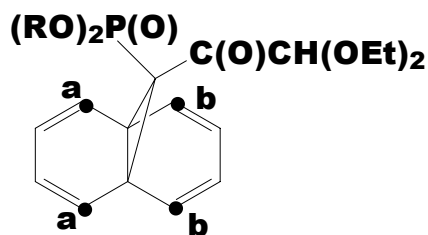
В результате проведенных работ нами получены фосфорилированные карбонильные производные метанофуллеренов, строение которых подтверждено спектральными методами, а состав – масс-спектрами MALDITOF.



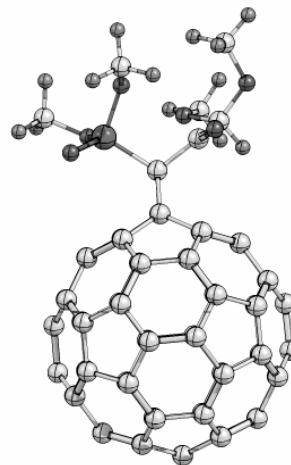
В ИК спектрах полученных веществ имеются полосы поглощения в области 525 см⁻¹, принадлежащие колебаниям фуллереновой оболочки, 1240 см⁻¹- фосфорильной группы, ~1730 см⁻¹- карбонильной группы.

В спектрах ЯМР ³¹P новых соединений имеются сигналы в области 12 мд, характерные для фосфонатов. В спектрах ¹³C этих веществ наблюдаются сигналы от 58 углеродов фуллереновой оболочки в области 135-150 мд, углеродов присоединенных групп в области 20-100 мд, sp³- углеродам фуллереновой оболочки- сигналы при 60-70 мд.

Необходимо отметить, что в спектрах ЯМР ¹³C наличие в молекуле фосфорильного фрагмента проявляется в расщеплении сигналов углеродов от спин-спинового взаимодействия с ядром ³¹P через три связи. В случае кетоацетального производного асимметрия экранирования ядер углеродов **a** и **b** такова, что четко видны дублеты от этих атомов, которые отличаются величиной константы J_{PC} и величиной химического сдвига. Основываясь на общих правилах ЯМР органических соединений (цис- и транс- изомеры соединений с двойной связью), мы отнесли сигнал с меньшей величиной J_{PC} к атомам **a**, в то время как сигналы с большей величиной J_{PC} – к атомам **b**.



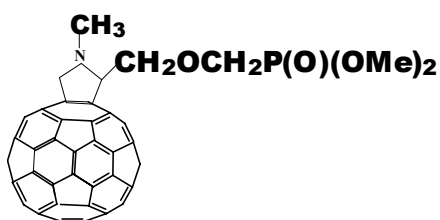
Для производных с кетогруппой в спектрах ЯМР ¹³C также имеются сигналы дублетной природы, принадлежащие углеродам фуллереновой оболочки, участвующим в спин-спиновом взаимодействии с ядром ³¹P. Интересно отметить, что это дает возможность «метить» определенные атомы углерода фуллереновой оболочки новых производных.



*Факс: 7(8432)732253 E-mail: in@iopc.kcn.ru

На рисунке, приведенном выше, дана оптимизированная методом DFT структура кетоацетального метанофуллерена. Оптимизированные структуры полученных веществ использованы для расчетов химических сдвигов ядер углерода, фосфора, протонов методом GIAO DFT. Результаты этих исследований свидетельствуют о близости экспериментальных и расчетных величин химических сдвигов ядер углерода фуллереновой оболочки. Эти результаты имеют предсказательное значение при анализе спектров ЯМР новых производных фуллерена.

Новое фосфорсодержащее производное пирролидинофуллерена получено нами при взаимодействии фуллерена, саркозина и производного 2-альдегидаалкоксиметанофосфоната. Эта реакция проходит сложно, с образованием различных продуктов. Нам удалось выделить с небольшим выходом фосфорилированный пирролидинофуллерен.



Строение этого вещества доказано спектральными методами (УФ, ИК, ЯМР).

Нами изучены некоторые свойства полученных веществ. Найдено, что при их электрохимическом восстановлении происходит образование анионов, при этом не наблюдается раскрытия трехчленного цикла, как это было обнаружено ранее⁵ для метанофуллеренов, содержащих фосфорильную и алкоксикарбонильную группы (ретро-реакция Бингеля).

ВЫВОДЫ

Таким образом нами впервые синтезированы новые фосфорилированные производные

фуллерена, содержащие карбонильные и кетоацетальную группу. Строение этих веществ доказано спектральными методами. Выполнены квантово-химические расчеты для определения пространственного строения кетофосфорилированных метанофуллеренов и химических сдвигов ядер углерода, фосфора и протонов в синтезированных веществах. Изучены электрохимические свойства полученных соединений.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны за финансовую поддержку этой работы Российскому фонду фундаментальных исследований (гранты 01-03-32181, 02-03-32900, 03-03-96428р-Татарстан), Национальному Научному совету «Фуллерены и атомные кластеры» и Академии наук Татарстана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Da Ros. T., Prato M. Medicinal Chemistry with fullerenes and fullerene derivative. Chem. Comm. 1999, №8, 663-669
2. Nuretdinov I.A., Gubskaya V.P., Berezhnaya L.Sh., Ilyasov A.V., Azancheev N.M., Russ. Chem. Bull. 2000, 49, №12, 2048-2050
3. Nuretdinov I.A., Gubskaya V.P., Shishikina N.I., Fazleeva G.M., Berezhnaya L.Sh., Karaseva I.P., Sibgatullina F.G., Zverev V.V. Russ. Chem. Bull. 2002, №2, 337-341
4. Zverev V.V., Nuretdinov I.A., A Quantum-Chemical Study of the Structure of Methanofullerene C₆₁H₂ Russ. J. Phys. Chem. 2002, 76, №7, 1102-1108
5. Nuretdinov I.A., Yanilkin V.V., Gubskaya V.P., Maximyk N.I., Berezhnaya L.Sh. Electrochemical reduction of some methanofullerenes. On the mechanism of the retro-Bingel reaction, Russ. Chem. Bull., 49(3)427-430.