

REACTIONS OF BIS-CARBONYL COMPOUNDS AND FULLERENE C₆₀

Gubskaya V.P.*, Karaseva I.P., Ovechkina E.V., Sibgatullina F.G.,
Yanilkin V.V., Zverev V.V., Azanchev N.M. Nuretdinov I.A.

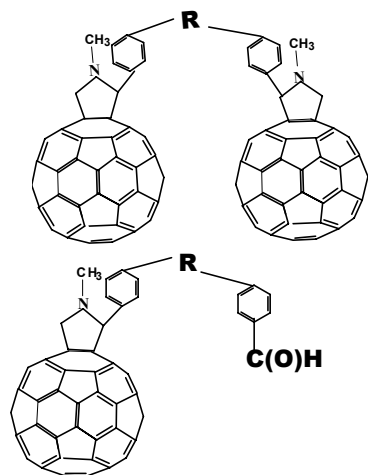
A.E.ARBUZOV Institute Organic and Physical Chemistry KSC RAS,
Arbuzov str. 8, Kazan, 420088, Russian Federation

INTRODUCTION

It is known that obtained from the aldehydes, ketones and amino acids azomethynilides reacted with fullerene C₆₀ to form the pyrrolidinefullerenes^{1,2}. Far less the behaviour in these reactions of the dialdehydes and diketones was studied. These reactions can bring to some derivatives of dumbbell-type and monoadducts with free carbonyl group. These compounds can be of interest for obtaining of new fullerenes perspective as the biologically to.active compounds and new materials for nanotechnology.

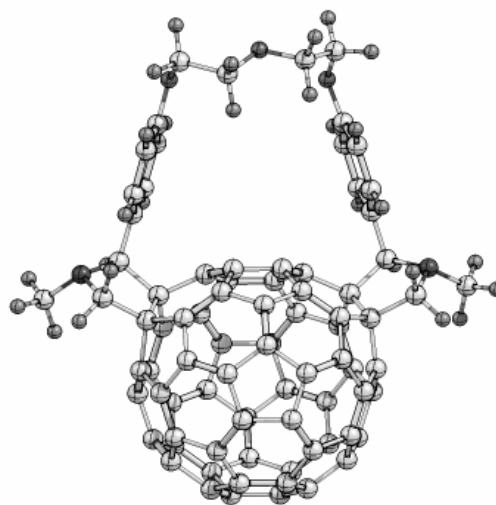
RESULTS AND DISCUSSION*

As a result of this studies we obtained the new compounds, differing by contents of number fullerene fragments in molecule.



As bridge fragment we used $-(\text{CH}_2)_5-$ and $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ groups.

The structure of these compounds was confirmed by spectral methods and composition by MALDI-TOF mass-spectrums.

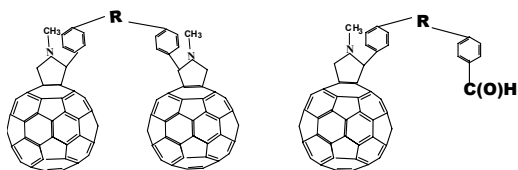


On this figure is brought the structure of the bis-fullerene, united by diethylglycol bridge. The optimization of space structure of this compounds is studied by the method DFT. Calculations have showed that from possible tr3 and tr4 bis-adducts energy preferable is the formation of tr3-bis-adduct.

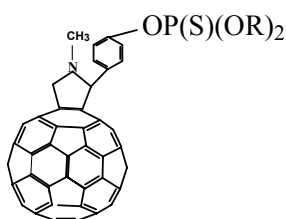
For the first time we synthesized the carbazol-containing fullerene derivatives by interaction of carbazol dialdehydes and monoaldehydes with sarcosines and fullerenes at heating in toluene solution. The products of these reactions are characterized by spectral methods and MALDI TOF mass-spectrums.

* Fax:7(8432)732253 E-mail: gubskaya@iopc.kcn.ru

Similarly goes the reaction of the thiophosphoric aldehyde with fullerene C₆₀ in the presence of sarcosine, (where R- PhP(S)(O-)₂).



We obtained the corresponding bis-fullerenes and mono-fulleropyrrolidine with free aldehyde group. For referring spectral feature we prepared monofulleropyrrolidine with thiophosphoric group



The structure of the first obtained thiophosphoric fullerene derivatives confirm the spectral methods and MALDITOF mass-spectrum.

By using bis-ketoderivatives (progesteron) at obtaining of the azomethinyldes we studied the reactions with fullerenes in the presence of sarcosine and received the corresponding fulleropyrrolidine.

SUMMARY

Thus we for the first time synthesized the new bis-fulleropyrrolidines, bounded by polymethylene and 3-oxatetramethylene bridge and the corresponding monofulleropyrrolidines with free aldehyde group and thiophosphoryl group. The structure of these compounds is proved by the spectral methods. The quantum-chemical calculation was executed for determination of spatial structure of synthesized new fullerene derivatives.

ACKNOWLEDGEMENT

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. Prato M., Maggini M., Fulleropyrrolidines : A Family of Full-Fledged Fullerene derivatives, *Acc.Chem.Res.*, 1998,31(9),519-526
2. Nuretdinov I.A., Yanilkin V.V., Gubskaya V.P., Morozov V.I., Zverev V.V., Ilyasov A.V., Fazleeva G.M., Nastapova N.V., Ilmatova D.V. Fulleropyrrolidine-containing sterically hindered phenol. Synthesis, structure and properties. *Russ.Chem..Bull.*2001,50(4),583-590

О РЕАКЦИЯХ БИС-КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ФУЛЛЕРЕНОМ C₆₀

Губская В.П.*, Карасева И.П., Овечкина Е.В., Сибгатуллина Ф.Г., Янилкин В.В.,
Зверев В.В., Азанчеев Н.М. Нуретдинов И.А.,
Институт органической и физической химии им.А.Е.Арбузова КНЦ РАН,
ул.Арбузова 8, Казань, 420088, Российская Федерация

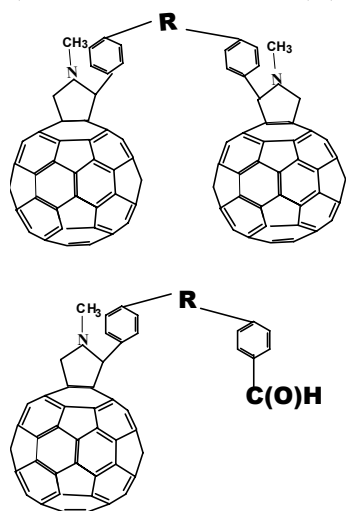
ВВЕДЕНИЕ

Известно, что азометинилиды, полученные из альдегидов или кетонов и аминокислот, вступают во взаимодействие с фуллереном C₆₀ с образованием пирролидинофуллеренов^{1,2}. Значительно меньше изучено поведение в этих реакциях диальдегидов и дикетонов. Эти реакции могут привести к различным продуктам: бис-фуллеренам гантельного типа и моно-фуллеренам со свободной карбонильной группой. Соединения этого типа представляют интерес для получения новых производных фуллеренов, перспективных в качестве биологически активных веществ и новых материалов для нанотехнологии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

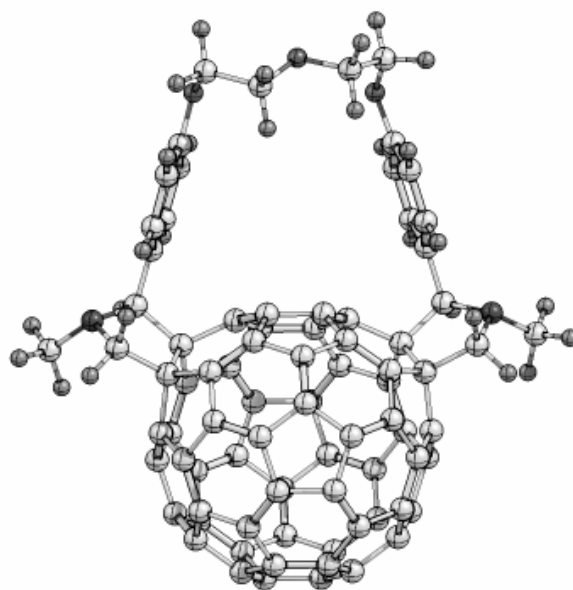
В результате проведенных исследований нами получены вещества, различающиеся содержанием числа фуллереновых ядер в молекуле.

H(O)CAr-O-мостик-O-ArC(O)H



В качестве мостикового фрагмента используются -OCH₂CH₂OCH₂CH₂O-, -(CH₂)₅- группы.

Строение этих веществ подтверждено спектральными методами, а состав масс-спектрами MALDITOF

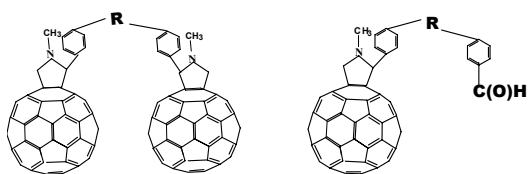


На этом рисунке приведена структура бис-фуллерена, соединенного мостиком из диэтиленгликоля. Оптимизация пространственной структуры этого вещества проведена методом DFT. Вычисления показали, что из возможных t3 и t4 бис-аддуктов энергетически выгоднее образование t3-бис-аддукта.

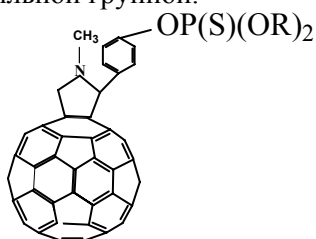
Впервые синтезированы карбазол-содержащие производные фуллерена при взаимодействии диальдегида и моноальдегида карбазола с саркозином и фуллереном при нагревании в растворе толуола. Продукты этих реакций охарактеризованы спектральными методами и масс-спектрами MALDI TOF.

В аналогичных условиях идет реакция тиофосфорного бис-альдегида с фуллереном в присутствии саркозина, (где R- PhP(S)(O-)₂).

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



Нами были получены соответствующие бис-фуллерены и моно-фуллеропирролидин со свободной альдегидной группой. Для отнесения спектральных характеристик нами был получен монофуллеропирролидин с тиофосфорильной группой.



Строение впервые полученных тиофосфорильных производных фуллерена подтверждают спектральные методы и MALDITOF масс-спектры.

При использовании бис-кетопроизводных (прогестерон) при получении азометинилидов нами были проведены реакции с фуллереном в присутствии саркозина и получены соответствующие фуллеропирролидины.

ВЫВОДЫ

Таким образом нами впервые синтезированы новые бис-фуллеропирролидины, связанные полиметиленовым и 3-оксатетраметиленовым мостиком; впервые получены тиофосфорильрованные производные фуллерена, а также соответствующие монофуллеропирролидины, содержащие альдегидную группу. Строение этих веществ доказано спектральными методами. Выполнены квантово-химические расчеты для определения пространственного строения синтезированных новых производных фуллерена.

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. Prato M., Maggini M., Fulleropyrrolidines : A Family of Full-Fledged Fullerene derivatives, Acc.Chem.Res., 1998,31(9),519-526
2. Nuretdinov I.A., Yanilkin V.V., Gubskaya V.P., Morozov V.I., Zverev V.V., Ilyasov A.V., Fazleeva G.M., Nastapova N.V., Ilmatova D.V. Fulleropyrrolidine-containing sterically Hindered phenol.Synthesis,structure and Properties. Russ.Chem..Bull.2001,50(4),583-590.