

# SINGLE ISOMERS OF THE BIS-ADDUCTS OF [60]FULLERENE AND ISOCYANURATO- AND NITROPYROMIDINE SUBSTITUTED AZIDES

Yusupova G.G.\*, Romanova I.P., Sinyachin O.G.

A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry,  
Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences,  
Acad. Arbuzov str, 8, 420088, Kazan, Russia

## Introduction

It is interesting that the reactions of fullerene with organic azides lead to formation of mono- and poly-adducts having various structures of the fullerene cage. The interest to the single isomers of poly-adducts does not weaken in spite of experimental difficulties of their separation from the reaction mixture. It was conditioned by the following intentions: first, to increase the volume of the fullerene molecules as it is interesting for the biological investigations<sup>1</sup>; second, to endow the bulky fullerene containing molecules with the properties of addends (for example, watersoluble property<sup>1</sup>); at last, to increase the electron affinity of the fullerene molecules to make it nearer to the electron affinity of such strong electron acceptor as the tetracyanoethylene.

Previously<sup>2,3</sup>, we have shown that the reactions of C<sub>60</sub> with isocyanurato- and nitropyrimidine substituted azides result in the 6,6-closed monoadducts ([60]fullereno[1,2-*c*]triazilines, [60]fullerene[1,2-*b*]aziridines and [60]-fullereno-[1',2':4,5]imidazo[1,2-*b*]pyrimidines), 5,6-closed monoadducts ([60]fullereno[1,6-*b*]aziridines) and 5,6-opened monoadducts (azahomo[60]fullerenes) Series of these adducts have shown more strong electron accepting properties compared to pristine C<sub>60</sub><sup>2,3</sup>. In this communication we demonstrate that the reactions of C<sub>60</sub> with 1,3-di(methoxycarbonyl)ethyl-substituted isocyanuratoalkyl azide **1** and 2-azido-4-nitropyrimidine **2** give single isomers of the bis-adducts beside of the monoadducts. We study the structure and the electrochemical properties of these single isomers of the bis-adducts.

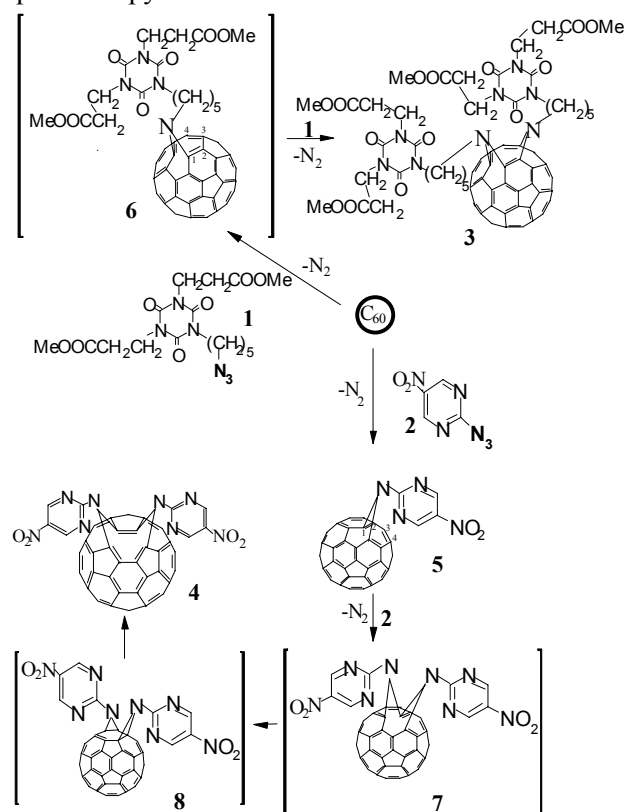
## Results and discussion

The reactions of C<sub>60</sub> with azides **1** and **2** were carried out in *o*-dichlorobenzene at 180°C for 4-6 h. Unreacted fullerene and products **3**<sup>4</sup> and **4** were isolated by the column chromatography from the reaction mixture.

The yields of the products **3** and **4** were reached 20% of the reacted amount of C<sub>60</sub>. The monoazahomofullerene **5** was also separated from the reaction mixture with azide **2**.

The molecular ion peaks of the products **3** and **4** were not fixed in their mass spectra, because of their decomposition to pristine fullerene. The elemental analysis of products **3** and **4** corresponded to the addition of two azide molecules to C<sub>60</sub> with elimination of two dinitrogen molecules.

The structures of bis-adducts **3** and **4** were established by <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H NMR, IR, and UV spectroscopy.

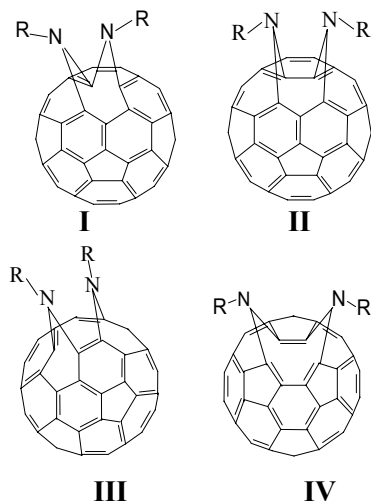


According to the data of <sup>13</sup>C NMR spectra the bis-adducts **3** and **4** had the di(azahomo)fullerene structure. The number of lines in the spectra and their relative intensities indicated the C<sub>s</sub> symmetry of the fullerene cage in the product molecules.

A di(azahomo)[60]fullerene molecule with C<sub>s</sub> symmetry, which is consistent theoretically with <sup>13</sup>C NMR spectra of bis-adducts **3** and **4**, can exist as ten regioisomers whose formation requires the cleavage of two [5,6]-bonds in C<sub>60</sub>, and as one regioisomer whose formation requires the cleavage of two [6,6]-bonds in C<sub>60</sub> and the

\*Fax: +7 (8432) 732253 E-mail: gulis7@mail.ru

appearance of two imine bridges in the fullerene cage. Amongst eleven possible isomers the regioisomers **I-IV** are the most probable ones due to the difficulty of the inversion of the pyramidal nitrogen. As a result  $C_s$  symmetry is realized in these regioisomers, rather than higher  $C_{2v}$  и  $C_{2h}$  symmetry.



In order to choose between regioisomers **I-IV** the comparison of our spectral data with the available literature spectral data for the bis-adducts was carried out. Moreover, the analysis of the positions of the signals for C atoms with 1C intensity in  $^{13}C$  NMR spectra of the bis-adducts **3** and **4** was carried out.

As a result it was obtained that the structure of the bis-adducts **3** and **4** different. The bis-adducts **3** had the structure of the regioisomer **III**, and the bis-adducts **4** had the structure of the regioisomer **IV**.

In our opinion the reason for different structures of the bis-adducts **3** and **4** is the difference in volumes of the organic fragments of the azides molecules. In the first stage  $C_{60}$  and azides **1** and **2** lead to the formation to monoadducts – monoazahomofullerenes **5** and **6**. Whereas the addition of second molecules of azides to bis-adducts **3** and **4** is realized in a different way. The more volume azide **1** was added to the  $C(3)=C(4)$  bond of the azahomofullerenes **6** leading to formation of bis-adduct **3**, which had the structure of the regioisomer **III**. But the less voluminous azide **2** was added to  $C(1)=C(2)$  bond of the azahomofullerenes **5** leading to the formation of bis-adduct **7** (regioisomer **I**). This bis-adduct was thermally changed in 6,6-closed *cis-1* bis-adduct **8**, which undergoes the intraring retro-Diels-Alder reaction ( $2\pi \rightarrow 2\sigma$  isomerization) leading to the formation of bis-adducts **4** (regioisomer **IV**).

The electrochemical properties of bis-adducts **3** and **4** were studied by the cyclic voltammetry. It was obtained that in both cases the first electrons were transferred to the fullerene cages. Herewith the reduction of the bis-adduct **3** was irreversible. In the case of the unrolling of the potential before the end of the first reduction wave the addition of first electron to the fullerene cage was reversible. The following reduction of both bis-adducts **3** and **4** was irreversible. It is noted that the first reduction peak of the bis-adduct **4** was in the anodic region compared to both the positions of first reduction peaks of  $C_{60}$  and monoadduct **5**.

### Conclusions

The single di(azahomo)[60]fullerene isomers of the bis-adducts were prepared for the first time by the reaction of [60]fullerene and isocyanurato- and nitropyromidine substituted azides. It was shown that the structures of fullerene cage of these bis-adducts were different that is connected with the volume of the organic fragment of azide molecules. In the case of azide **1** the bis-adduct regioisomer **I** was formed, while the azide **2** led to the formation of the bis-adduct regioisomer **IV**.

### References

1. Ros. T.D., and Prato M. Medicinal chemistry with fullerenes and fullerene derivatives. 1999; 663-669.
  2. Sinyashin O.G., Romanova I.P., Yusupova G.G., Nafikova A.A., Kovalenko B.I., Azanchev N.M., Fattakhov S.G., and Reznik V.S. Study of the factors determining the outcome of cycloaddition of isocyanurato-substituted azides to [60]fullerene. Russ.Chem. Bull., Int. Ed., 2001; 50(11):2162-2170.
  3. Romanova I.P., Kalinin V.V., Nafikova A.A., Zverev V.V., Kovalenko B.I., Rusinov G.L., Plekhanov P.V., Charushin V.N., and Sinyashin O.G. Reactions of [60]fullerene with 2-azidopyrimidines. Russ.Chem. Bull., Int. Ed., 2003; 52(1):173-178.
  4. Romanova I.P., Yusupova G.G., Nafikova A.A., Kovalenko V.I., and Sinyashin O.G. Synthesis of a single isomer of the bis-adduct of isocyanurato-substituted azide with [60]fullerene. Russ.Chem. Bull., Int. Ed., 2002; 51(8):1491-1496.
- Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 02-03-32932, 03-03-06091MAC), МПНТ РФ (в рамках договора № 41.002.1.1.405).

# ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ИЗОМЕРЫ БИС-АДДУКТОВ [60]ФУЛЛЕРЕНА С ИЗОЦИАНУРАТО- И НИТРОПИРИМИДИНОЗАМЕЩЕННЫМИ АЗИДАМИ

Юсупова Г.Г.\* Романова И.П., Синяшин О.Г.

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН,  
ул. Арбузова 8, Казань, 420088 Россия

## Введение

Реакции фуллеренов с органическими азидами интересны тем, что приводят к образованию моно- и полиаддуктам с разнообразным строением фуллереновой сферы. Несмотря на экспериментальную сложность выделения индивидуальных изомеров полиаддуктов, интерес к последним не ослабевает. Это обусловлено, во-первых, стремлением еще более увеличить объем фуллереносодержащих молекул, что привлекательно для биологических исследований<sup>1</sup>. Во-вторых, - придать этим молекулам свойства аддендов (например, водорастворимость). И, наконец, желанием приблизить сродство к электрону (СЭ) фуллереновых молекул к СЭ такого сильного электроноакцептора, как тетрацианэтилен.

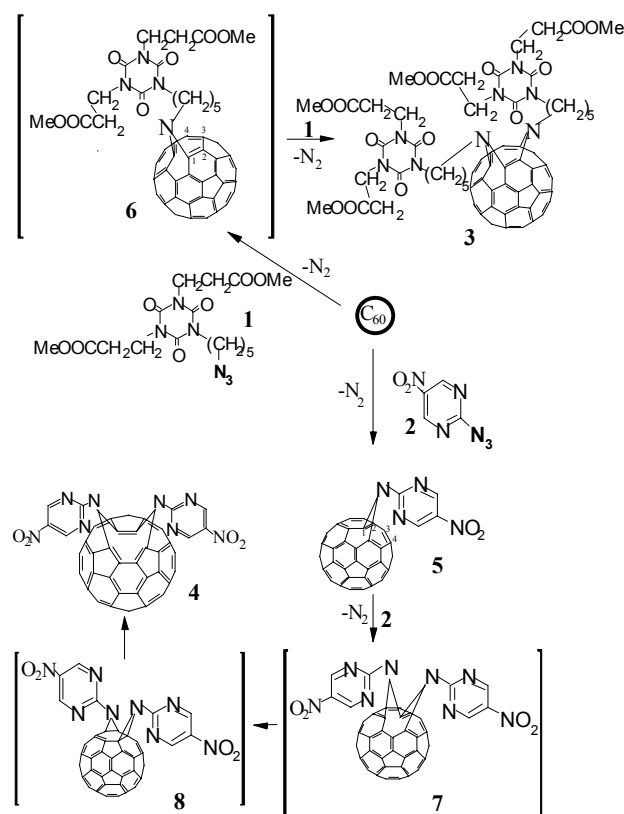
Ранее нами по реакциям фуллерена C<sub>60</sub> с изоцианурато- и нитропиримидинозамещенными азидами были получены моноаддукты по 6,6-закрытым ([60]фуллерено[1,2-с]-триазолины, [60]фуллерено[1,2-б]азиридины и [60]фуллерено[1',2':4,5]имидазо[1,2-б]пиримидины), 5,6-закрытым ([60]фуллерено[1,6-б]азиридины) и 5,6-открытым (азагомо[60]-фуллерены) связям фуллерена, ряд из которых по сравнению с C<sub>60</sub> проявили более сильные электроноакцепторные свойства<sup>2,3</sup>. В настоящем сообщении показано, что кроме моноаддуктов реакции C<sub>60</sub> с 1,3-ди(карбометоксиэтил)замещенным изоциануратоалкилазидом **1** и 2-азидо-4-нитропиримидином **2** приводят к образованию индивидуальных изомеров бис-аддуктов, строению и свойствам которых и посвящен доклад.

## Результаты и обсуждение.

Реакции C<sub>60</sub> с азидами **1** и **2** проводились в о-дихлорбензоле при 180°C в течение 4-6 ч. Колоночной хроматографией реакционных смесей отделялись непрореагировавший фуллерен и соединения **3**<sup>4</sup> и **4**, выход которых достигал 20%. В случае реакции с азидом **2** из

реакционной смеси был также выделен моноаддукт **5**. Зафиксировать в масс- спектрах соединений **3** и **4** пики молекулярных ионов не удалось, в связи с их распадом до исходного фуллерена. По данным элементного анализа эти соединения представляли собой аддукты C<sub>60</sub> с двумя молекулами соответствующих азидов с отщепление в ходе реакций двух молекул азота.

Строение бис-аддуктов **3** и **4** устанавливалось комплексом физико-химических методов – ЯМР <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H, ИК и УФ спектроскопии.

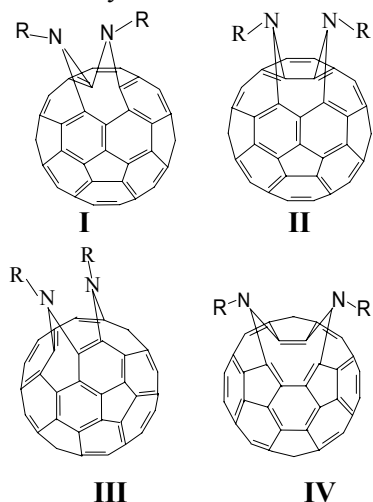


Согласно данным спектров ЯМР <sup>13</sup>C бис-аддукты **3** и **4** имеют ди(азагомо)фуллереновое строение. При этом число линий в спектрах и их относительные интенсивности свидетельствовали о C<sub>s</sub> –симметрии молекул.

Теоретически согласующаяся со спектрами симметрия молекул **3** и **4** может реализоваться в десяти региоизомерах, в девяти из которых требуется раскрытие двух [5,6]-связей, и в одном – двух [6,6]-связей с

\* Факс: +7 (8432) 732253 E-mail: gulis7@mail.ru

выстраиванием иминных мостиков в каркасе фуллерена. Из этих региоизомеров наиболее вероятными являются структуры (I-IV), в которых затруднена инверсия атомов азота иминных мостиков, благодаря чему становится невозможным реализация более высокой симметрии ( $C_{2v}$  и  $C_{2h}$ ), чем наблюдаемая  $C_s$  – симметрия молекул.



Выбор между структурами (I-IV) осуществлялся как путем сравнения полученных нами данных с данными спектров ЯМР  $^{13}C$  бис-аддуктов, описанных в литературе, так и на основании анализа химических сдвигов единичных атомов углерода фуллереновой сферы бис-аддуктов 3 и 4.

В результате было установлено, что строение фуллереновых сфер в бис-аддуктах 3 и 4 различно. Бис-аддукт 3 имеет строение региоизомера III, а бис-аддукт 4 – региоизомера IV.

Причина различного строения бисаддуктов 3 и 4, по нашему мнению, состоит в различном строении органических фрагментов азидов 1 и 2 и определяется их объемом. В обоих случаях на первой стадии взаимодействия  $C_{60}$  с азидом 1 и 2 образуются моноаддукты - моноазагомофуллерены 5 и 6. Присоединение же второй молекулы азидов проходит по-разному. Более объемный азид 1 присоединяется по связи  $C(3)=C(4)$  азагомофуллерена 6, давая бис-аддукт 3, имеющего строение региоизомера III. В тоже время менее объемный азид 2 присоединяется по связи  $C(1)=C(2)$  азагомофуллерена 5, приводя в начале к образованию бис-аддукта 7 (региоизомер I). Этот бис-аддукт термически превращается в 6,6-закрытый *цис-1* бис-аддукт 8, который претерпевает внутрициклическую ретро-реакцию Дильса-Альдера ( $2\pi \rightarrow 2\sigma$

изомеризацию), приводя к образованию бис-аддукта 4 (региоизомер IV).

Электрохимические свойства бис-аддуктов 3 и 4 были изучены методом циклической вольтамперометрии. В обоих случаях перенос первых электронов осуществлялся на сферу фуллерена. При этом восстановление аддукта 3 проходило необратимо. В то же время в случае развертки потенциала только до конца первой волны восстановления принятие первого электрона бис-аддуктом 4 проходило обратимо. Последующее восстановление аддуктов 3 и 4 приводило к их распаду. Следует отметить, что первый пик восстановления бис-аддукта 4 находился в более анодной области как относительно моноаддукта 5, так и относительно немодифицированного  $C_{60}$ .

### Выводы

Впервые в результате реакций [60]фуллерена с изоцианурато- (1) и пиримидинозамещенными (2) азидом были получены индивидуальные региоизомеры ди(азагомо)фуллеренового строения. При этом установлено, что строение бис-аддуктов определяется объемом органического фрагмента азидов. Так, в случае азидов 1 образуется региоизомер I, а в случае азидов 2 – региоизомер IV бис-аддукта.

### Литература

- Ros. T.D., and Prato M. Medicinal chemistry with fullerenes and fullerene derivatives. 1999; 663-669.
- Sinyashin O.G., Romanova I.P., Yusupova G.G., Nafikova A.A., Kovalenko B.I., Azancheev N.M., Fattakhov S.G., and Reznik V.S. Study of the factors determining the outcome of cycloaddition of isocyanurato-substituted azides to [60]fullerene. Russ.Chem. Bull., Int. Ed., 2001; 50(11):2162-2170.
- Romanova I.P., Kalinin V.V., Nafikova A.A., Zverev V.V., Kovalenko B.I., Rusinov G.L., Plekhanov P.V., Charushin V.N., and Sinyashin O.G. Reactions of [60]fullerene with 2-azidopyrimidines. Russ.Chem. Bull., Int. Ed., 2003; 52(1):173-178.
- Romanova I.P., Yusupova G.G., Nafikova A.A., Kovalenko V.I., and Sinyashin O.G. Synthesis of a single isomer of the bis-adduct of isocyanurato-substituted azide with [60]fullerene. Russ.Chem. Bull., Int. Ed., 2002; 51(8):1491-1496.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 02-03-32932, 03-03-06091MAC), МПНТ РФ (в рамках договора № 41.002.1.1.405).