

риментальних досліджень вихідних мономерів триалкоксисиланів для створення нових класів твердих суперкислот.

## КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ АЗОНІАФУЛЕРЕНІВ

С. Ісаєв (кафедри хімії та екології)

Висока симетричність та незвичні хімічні властивості фулеренів привернули до них увагу широкого кола дослідників. Однак до останнього часу гетероаналоги фулеренів не були відомі. Єдиним прикладом є синтез  $(C_{59}N)_2$ , який утворюється димеризацією 2-азафулереніл-радикала, групою дослідників під керівництвом J.-C. Hummelen. Звичайна заміна карбону фулерену на нітроген веде до порушення  $\pi$ -електронної структури фулерену, для її поновлення необхідно видалити з нітрогену азафулерену (радикал) один електрон, утворивши азафулеренний-катіон (такий процес згадані автори спостерігали в іонізаційній камері мас-спектрометру). Азафулеренний-катіон може бути стабілізований утворенням солі з будь-яким аніоном. Заслуговує на увагу сіль, в якій аніон вміщено в порожнину фулеренової сфери і не має можливості відокремитися від катіона. Для моделювання таких солей нами використана напівемпірична квантово-хімічна програма PM-3.

З метою оцінки стабільності таких систем з геометрією  $C_{60}$  порівняно гіпотетичний продукт включення молекули азоту в порожнину  $C_{60}$  з відповідним азафулеренним ціанідом. Втиснення молекули азоту потребує близько 30 ккал/моль. Азафулеренний ціанід, сіль з тим же складом, ще на 48,7 ккал/моль багатша на енергію. З іншого боку, протилежно втисненню азоту в  $C_{60}$ , уміщення ціанід-аніону до азонійфулерену є процес екзотермічний і супроводжується виділенням 96,4 ккал/моль. Моделюємо реакцію ізомеризації  $C_{60}^*N_2$  до азафулеренного ціаніду. Збудження азоту та приєднання до подвійного зв'язку  $C_{60}$  супроводжується виділенням 13,2 ккал/моль, однак для виконання наступного перегруповування до *ендо*-2-ціан-1-азафулерену потрібно витратити 64,2 ккал/моль. Згідно розрахунку при дисоціації *ендо*-ціаназафулерену до йонної пари виділиться всього 2,3 ккал/моль. Екзотермічний характер дисоціації пояснюється високим напруженням скелету *ендо*-ціаніду: енергія *екзо*-2-ціан-1-азафулерену на 86,2 ккал/моль менша за *ендо*-ізомер. На четвертинному азоті в молекулі азоніафулерену залишається лише половина позитивного заряду, друга половина розподіляється по фулереновому скелету з чергуванням знака заряду подібно до інших азоніа-арома-

тичних систем; але важливіше те, що розподілення зарядів по сусідніх з азонієвим центром атомах свідчить про фіксацію  $C=N^+$ -зв'язку, вірогідно, фіксованими є і  $C=C$ -зв'язки скелету фулерену. Дипольний момент азоніафулерену становить 5,4 D. Спроба оцінити енергію стабілізації карбокатиону в азоніафулерені дає величину, близьку до 18 ккал/моль.

Серед всіх ізомерів діазафулерену лише 1,2-діаза- $C_{60}$  є незарядженим. Заміна двох карбонів у  $C_{60}$  на нітроген в останньому, що супроводжується розривом у системі кон'югації фулерену, веде до зменшення енергії зв'язування на 127,7 ккал/моль. Атоми нітрогену в цій сполуці не виявляють електронегативної властивості.

Молекула 1,30-біс-азоніа- $C_{60}$  симетрична і не має дипольного моменту. Закономірності розподілу зарядів по атомах цього біс-катиону є подібними до 1-азоніа- $C_{60}$ . Втиснення  $CO_2^{2-}$  до цього біс-катиону веде до зменшення загальної енергії на 335 ккал/моль.

Ще більше зменшення загальної енергії при втисненні  $PO_3^{3-}$  в порожнину високо симетричного (дипольний момент 0,24D) 1,7,51-трис-азоніа- $C_{60}$ . Ефект становить 683,3 ккал/моль. Властивість фулероїдного каркасу до делокалізації позитивного заряду з атомів нітрогену при їх накопиченні поступово зменшується, але й у випадку 1,7,51-трис-азоніа- $C_{60}$  заряд на нітрогені становить лише +0,57.

Спробуємо оцінити порушення, викликані заміщенням атомів карбону фулеренової системи на нітроген. Величини енергії зв'язування змінюються в такий спосіб (в ккал/моль):

$C_{60}$	9442,7;	
$C_{59}N^+$	9220,1	(D 222,6);
$C_{58}N_2^{2+}$	8921,8	(D 298,3);
$C_{57}N_3^{3+}$	8551,1	(D 370,7).

Для порівняння вибрана модель аценафтилену з плоским фрагментом, подібним до того, який є в фулерені. Заміна центрального атома  $C_{8B}$  на азот зменшує енергію зв'язування на 211,2 ккал/моль, що менше за величину, обчислену для переходу від  $C_{60}$  до  $C_{59}N^+$ . Зазначимо, що в  $8_B$ -азоніанафтилені заряд на нітрогені дуже близький до заряду у випадку азоніафулерена (+0,50), хоча локалізації подвійного зв'язку у цьому випадку не спостерігається. Накопичення позитивного заряду збільшує величину падіння енергії зв'язування при введенні наступного атома нітрогену.

Одержані величини включають частину, що викликана дестабілізацією некомпенсованим позитивним зарядом. З метою виключення її з розгляду обчислимо енергію зв'язування катионів як різницю енергій відповідних солей мінус енергію аніонів:

$C_{60}$	9442,7;	
$C_{59}N^{+*}CN^{-} — CN^{-}$	9316,5	( $\Delta$ 126,2);
$C_{58}N_2^{2+*}CO_2^{2-} — CO_2^{2-}$	9256,8	( $\Delta$ 59,7);
$C_{57}N_3^{3+*}PO_3^{3-} — PO_3^{3-}$	9231,4	( $\Delta$ 25,4).

Подібна величина (D) для 8в-азанафтиліденої ціаніду становить 134,4 ккал/моль. Як бачимо, у цьому випадку тенденція змінюється на зворотну. Причина, вірогідно, полягає у кращих умовах для врівноваження позитивного заряду на азафулереновій сфері аніоном, уміщеним до її порожнини.

Аніони в азоніафуренових солях є “ув’язненими” як у комірці кристалів, але на відміну від останніх можливість для дисоціації в даному випадку виключена. Синтез таких сполук відкриє можливість вивчення їх непередбачених фізико-хімічних властивостей. З іншого боку, змінюючи розмір фулерену, можна регулювати вільний простір, в якому аніон буде рухатись, наприклад, під дією магнітного поля.

*Jan C. Hummelen, B. Knight, J. Pavlovich, R. Gonzalez, F. Woodl, SIENCE, Vol. 269, 1554—1556 (1995).*

## DETECTION AND IDENTIFICATION OF NITROGEN-CONTAINING METABOLITES IN BRAIN BY $^{14}N$ NMR SPECTROSCOPY

*S. Tyukhtenko (chair of chemistry NaUKMA),  
S. Pavlova (chair of chemistry NaPU)*

In this report we discuss the following problems of metabolites monitoring by nitrogen-14 nuclear magnetic resonance spectroscopy: 1) inadequate signal-to-noise because of low concentration and because data acquisition times are limited; 2) inadequate resolution, masking important spectral features; 3) inadequate assignments limiting the extent to which  $^{14}N$  spectra can be interpreted and 4) baseline problems caused by acoustic ringing and by presence of macromolecules.

In vitro  $^{14}N$  NMR spectra of brain (experimental animals) were recorded without  $^1H$  decoupling at 14,46 MHz on a Bruker CXP-200 spectrometer using a high power probehead (10mm tube) equipped with a horizontal solenoid coil. Multipulse sequences based on linear properties of the distortions were used for reduce the acoustic ringing artefacts in  $^{14}N$  spectra.

Brain tissues contain a large number of nitrogen-containing compounds but the  $^{14}N$  liquid phase NMR techniques is only sensitive to