

УДК 543.42

## ИК-СПЕКТР И СТРУКТУРА 2-ТИЕНИЛ-N-МЕТИЛ-ФУЛЛЕРЕНО-ПИРРОЛИДИНА

В.И. Корепанов, А.А. Попов, В.М. Сенявин, М.А. Юровская, Э.С. Чернышова

(кафедра физической химии, кафедра органической химии; e-mail: Koropanov@phys.chem.msu.ru)

**Изучены ИК- и  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектры 2-тиенил-N-метил-фуллеренопирролидина. Полная интерпретация спектров проведена на основании расчетов с использованием теории функционала плотности. Расчетными и экспериментальными методами исследован конформационный состав соединения.**

Интенсивно развивающееся направление современных исследований в области создания новых источников энергии – разработка фотогальванических элементов, а также систем искусственного фотосинтеза на основе донорно-акцепторных диад [1–3]. Принцип их действия основан на том, что один из компонентов диады (донор) при поглощении кванта света переходит в возбужденное электронное состояние, релаксация из которого протекает с переносом электрона на другой компонент (акцептор) с образованием состояния с разделенными зарядами. Интерес к фуллеренам в этой области обусловлен тем, что для них характерно высокое сродство к электрону, вследствие чего они могут выступать в качестве эффективных акцепторов электронов в фотогальванических элементах [4]. В настоящее время синтезировано множество диад фуллерена  $\text{C}_{60}$  с такими донорами, как порфирины, политиофены, хлорины, ферроцен и др. Одним из наиболее широко применяемых методов синтеза диад является реакция Прато: реакция биполярного присоединения  $\text{C}_{60}$  с азометинидами [1], в результате которой образуются N-метилфуллеренопирролидины общей формулы  $\text{C}_{60}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CHR}$  с донорными группами (R) заместителей у гетероцикла.

Неплоское строение пирролидинового цикла, внутреннее вращение группы R, а также экваториально-аксиальная изомерия метильной группы приводят к возможности сосуществования у таких диад нескольких конформеров. Очевидно, свойства диады зависят от ее строения, прежде всего от относительного пространственного расположения донорного и акцепторного фрагментов, которое может быть различным у разных конформеров.

Несмотря на значительный интерес к диадам на основе N-метилфуллеренопирролидинов, исследования строения и конформационного состава (в частности,

спектральными методами) таких молекул не проводилось. Настоящая работа посвящена изучению расчетными и экспериментальными методами строения и спектров 2-тиенил-N-метил-фуллеренопирролидина (ТМФП, рис. 1).

### Экспериментальная часть и расчетные процедуры

Синтез ТМФП проведен по известной методике [5]; ИК-спектр соединения, спрессованного в таблетки с бромидом калия, зарегистрирован на ИК-Фурье спектрометре “IFS-113v” (“Bruker”, Германия) в диапазоне  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $0,5\text{ см}^{-1}$ ; спектр  $^1\text{H}$  ЯМР получен на спектрометре “VXR-400”

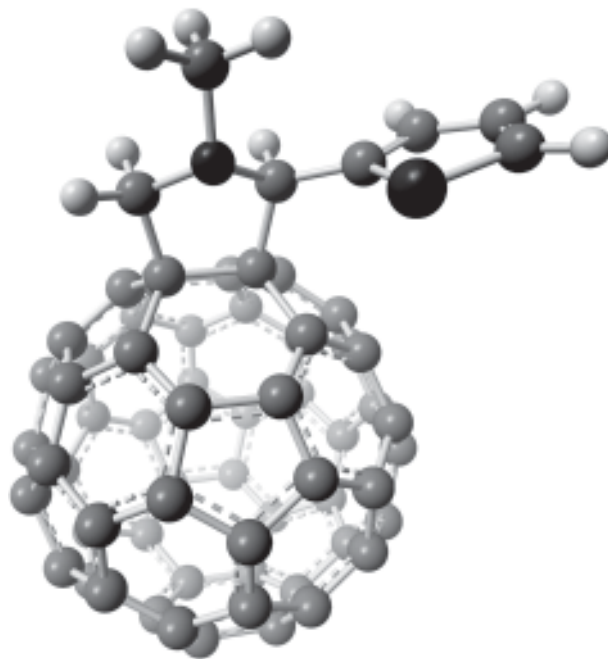


Рис. 1. Модель молекулы 2-тиенил-N-метилфуллеренопирролидина

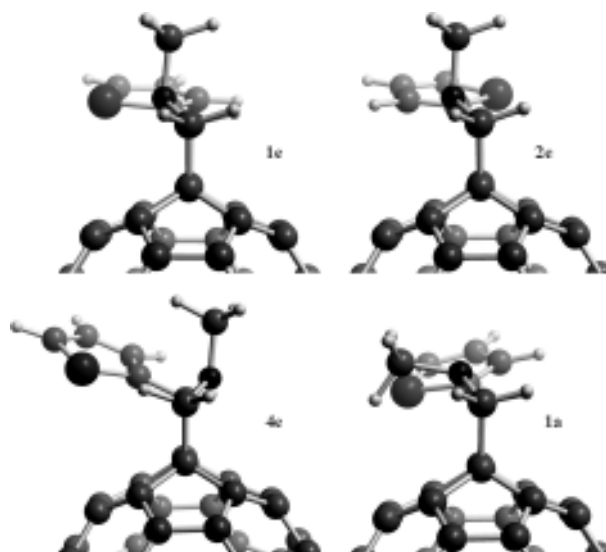


Рис. 2. Структуры четырех конформеров ТМФП

(“Varian”, Германия) при использовании в качестве растворителя смеси сероуглерод/ацетон- $d_6$  9/1.

Оптимизацию геометрических параметров молекулы, расчеты ИК-спектров и протонных сдвигов проводили по программе “Природа” [6] с использованием обобщенно-градиентного функционала PBE [7] и трехэкспонентного базиса, дополненного двумя наборами поляризационных функций d-типа (TZ2P). Вспомогательные расчеты с использованием гибридного функционала B3LYP, а также с применением теории возмущения Меллера–Плессе второго порядка (MP2) проводили с помощью пакета PC GAMESS [8]. Прямые и обратные колебательные задачи решали с использованием пакета DISP [9], полученные в результате расчетов квантово-механические силовые поля переводили в систему внутренних координат, состоящую из изменений длин всех связей, валентных углов, а также неплоских и торсионных координат.

### Результаты и обсуждение

#### *Расчеты геометрических параметров, относительных энергий конформеров и барьеров превращений*

При оптимизации геометрических параметров молекулы ТМФП на поверхности потенциальной энергии было локализовано восемь неэквивалентных минимумов, что обусловлено инверсией гетероцикла, возможностью внутреннего вращения тиофенового фрагмента, а также экваториальным или аксиальным положением метильной группы относительно средней плос-

кости пирролидинового кольца; при этом каждый из 8 конформеров дополнительно обладает еще одной энантиомерной формой.

На рис. 2 приведены некоторые из структур, отвечающие минимумам на ППЭ и иллюстрирующие пути возможных внутримолекулярных структурных превращений: из наиболее устойчивого (см. ниже) конформера, обозначенного условно **1e** и характеризующегося экваториальным положением группы  $\text{CH}_3$ , поворотом плоскости тиофенового кольца на угол около  $40^\circ$  относительно плоскости угла NCC (при этом атом серы расположен ближе к атому азота) при внутреннем вращении фрагмента  $-\text{C}_4\text{SH}_3$  на  $180^\circ$  можно получить конформер **2e**; при инверсии цикла (с одновременным поворотом тиофенового фрагмента) образуется конформер **4e**; конформер **1a** отличается аксиальным положением  $\text{CH}_3$ -группы (и также некоторым изменением угла поворота фрагмента  $-\text{C}_4\text{SH}_3$ ). Функционализация значительно искажает геометрию фуллеренового каркаса вблизи места присоединения. Наибольшую длину ( $1,605 \text{ \AA}$ ) по данным расчета имеет связь C–C, по которой произошло присоединение гетероцикла; это значение заметно превышает длину обычной одинарной связи в углеродном каркасе и свидетельствует о значительных напряжениях вблизи места функционализации. Прилежащие к ней “одинарные” связи каркаса удлиняются на  $0,05\text{--}0,1 \text{ \AA}$ , остальные связи фуллеренового фрагмента практически не изменяются. Некоторые геометрические параметры и относительные энергии восьми по-

Таблица 1

Геометрические параметры ( $E$ , град) и относительные энергии (кДж/моль) восьми конформеров молекулы ТМФП по данным расчета РВЕ/TZ2P

Параметр	1e	2e	3e	4e	1a	2a	3a	4a
$E$ (РВЕ/TZ2P)	0,0	2,4	18,3	16,4	27,7	26,0	31,4	28,3
$C^2-N^1$	1,462	1,462	1,457	1,457	1,466	1,466	1,467	1,467
$C^3-N^1$	1,455	1,455	1,451	1,451	1,447	1,446	1,448	1,450
$C^6-N^1$	1,465	1,465	1,469	1,464	1,461	1,461	1,458	1,459
$C^3-C^4$	1,557	1,556	1,558	1,558	1,599	1,600	1,585	1,587
$C^4-C^5$	1,605	1,605	1,608	1,607	1,596	1,596	1,598	1,596
$C^5-C^6$	1,590	1,590	1,589	1,589	1,632	1,632	1,636	1,632
$C^6-C^7$	1,495	1,499	1,515	1,514	1,496	1,497	1,512	1,507
$\chi(N^1, C^3, C^4, C^5)$	26,1	26,8	-27,2	-27,4	22,2	22,1	-24,8	-23,5
$\chi(N^1, C^6, C^5, C^4)$	-28,4	-28,3	24,3	24,3	-26,5	-26,7	15,6	16,2
$\chi(N^1, C^6, C^7, S^8)$	-39,8	141,3	115,2	-54,7	-67,7	110,5	160,0	-36,6
$\chi(C^2, N^1, C^3, C^4)$	-170,1	-170,9	177,7	178,7	91,6	91,6	-93,6	-94,5

тенциально возможных конформеров ТМФП, рассчитанные методом РВЕ/TZ2P с учетом энергий нулевого колебательного уровня, приведены в табл. 1, из данных которой следует, что большей устойчивостью обладают конформеры с экваториальной ориентацией метильной группы, а среди последних менее выгодны те, у которых тиофеновый заместитель расположен напротив неподеленной электронной пары атома азота. Два наиболее устойчивых конформера (**1e** и **2e**) обладают по данным квантово-механических расчетов небольшой разностью энергий (2,4 кДж/моль с уче-

том энергии нулевого колебательного уровня), и, следовательно, можно ожидать их сосуществования: рассчитанный при 298 К равновесный состав представляет собой смесь конформеров **1e** и **2e** в соотношении 74:26 при пренебрежимо малых концентрациях остальных конформеров.

Для оценки энергетики возможных конформационных превращений в молекуле ТМФП нами были построены одномерные сечения поверхности потенциальной энергии для внутренних координат, отвечающих конформационным переходам: двугранного угла SCCN – для вращения тиофенового заместителя, линейной комбинации двугранных углов ( $C^2, N^1, C^3, C^4$ ) и ( $C^2, N^1, C^6, C^5$ ) – для описания движения метильной группы и комбинации этих углов с углами ( $N^1, C^3, C^4, C^5$ ) и ( $N^1, C^3, C^5, C^4$ ) – для инверсии цикла. Нумерация атомов, использованная в настоящей работе, представлена на рис. 3. Затем была проведена оптимизация геометрических параметров переходных состояний, что позволило оценить величины барьеров переходов. Пути и энергии возможных переходов представлены на рис. 4, откуда следует, что барьеры превращений, отсчитанные от соответствующих ми-

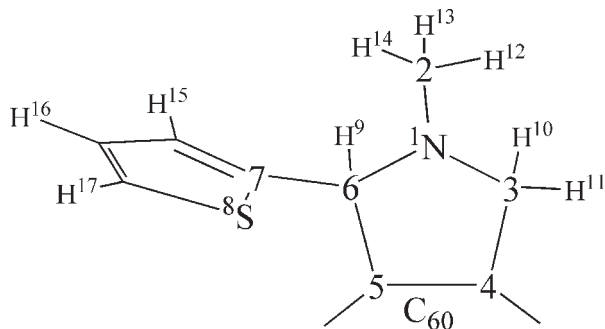


Рис. 3. Нумерация атомов, использованная в работе

Таблица 2

Экспериментальные и рассчитанные химические сдвиги протонов ТМФП

Протон	Химический сдвиг, м.д.				
	расчет				эксперимент
	1e	2e	3e	4e	
9	5.31	5.13	6.07	6.35	5.32
10	4.71	4.69	4.41	4.44	5.00
11	4.18	4.16	5.07	5.29	4.30
12	2.98	2.90	2.53	2.48	
13	2.73	2.69	2.57	2.63	
14	1.75	1.76	2.01	2.25	
CH <sub>3</sub> (среднее)	2.49	2.45	2.37	2.45	
15	7.00	7.35	7.57	6.97	7.02
16	6.60	6.76	6.95	6.71	7.04
17	7.05	6.82	6.90	7.16	7.39

нимумов, для всех типов движений лежат в пределах примерно от 20 до 50 кДж/моль (20,8–41,1 для переходов экваториальный↔аксиальный; 19,4–52,3 для внутреннего вращения тиофенового радикала и 21,1–

36,9 кДж/моль для инверсии пирролидинового цикла), причем наибольшая величина отвечает именно переходу между двумя наиболее устойчивыми конформерами, что обусловлено, вероятно, стерическими затруднениями при вращении тиофенового заместителя вокруг связи C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>, возникающими из-за небольшого расстояния до фуллеренового каркаса.

<sup>1</sup>H-ЯМР-спектры ТМФП

Число зарегистрированных в <sup>1</sup>H-ЯМР спектрах ТМФП сигналов соответствует ожидаемому для одного конформера, что может быть обусловлено как присутствием в растворе единственной формы, так и усреднением сигналов от нескольких конформеров вследствие быстрых переходов между ними (см. например, [10]), где в спектрах <sup>19</sup>F ЯМР соединения C<sub>60</sub>FCF<sub>3</sub> при комнатной температуре наблюдали один усредненный сигнал от атомов фтора CF<sub>3</sub>-группы при барьере ее внутреннего вращения около 50 кДж/моль).

Дополнительная информация о конформационном составе соединения может быть получена из сопоставления наблюдаемых величин химических сдвигов

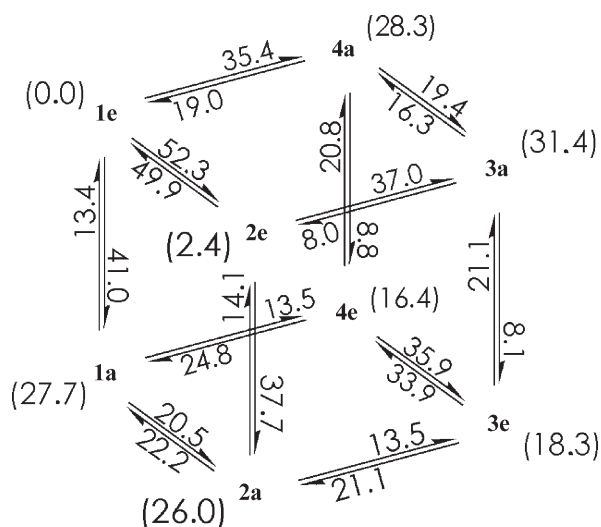


Рис. 4. Пути и барьеры переходов между конформерами ТМФП (кДж/моль). В скобках приведены энергии конформеров

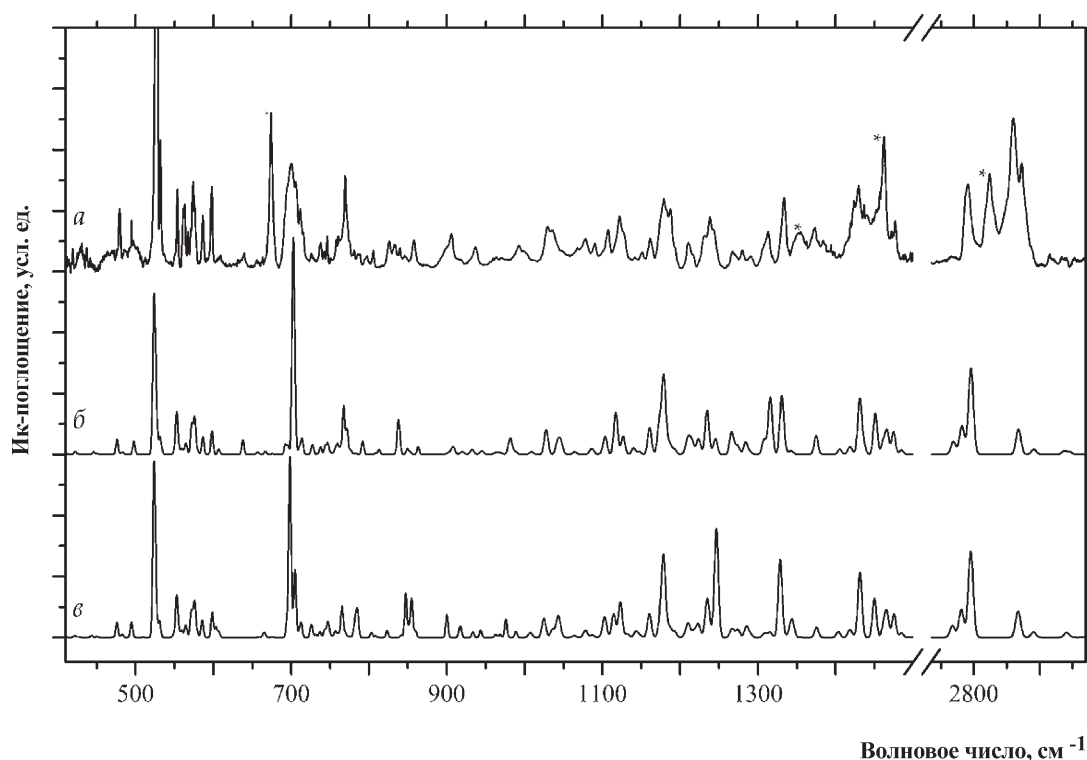


Рис. 5. Экспериментальный (а) и расчетные ИК-спектры **1e** (б) и **2e** (в) конформеров ТМФП. Звездочками помечены линии, обусловленные примесями растворителей

протонов с рассчитанными с использованием процедуры GIAO-PBE/TZ2P для четырех наиболее устойчивых конформеров (табл. 2). Анализ данных таблицы приводит к выводу о лучшем согласии с экспериментом величин, рассчитанных для конформера **1e**.

### ИК-спектры ТМФП

Экспериментальный ИК-спектр ТМФП приведен на рис. 5. Вследствие отсутствия симметрии и большого числа атомов в молекуле спектр соединения весьма сложен и представляет собой практически непрерывный набор полос в области  $400\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ , сопровождаемый несколькими полосами в области СН-валентных колебаний.

Интерпретацию спектров проводили на основании квантово-механических расчетов силовых полей и интенсивностей спектральных линий. Ранее нами было показано, что использование обобщенно-градиентного функционала PBE [7] в сочетании с трехэкспонентным базисом, дополненным двумя наборами поляризационных функций d-типа, позволяет достичь удовлетворительного (со среднеквадратичным отклонением рассчитанных частот от экспериментальных в  $6\text{ см}^{-1}$ ) описания колебательных спектров каркасных углеродных структур без применения процедуры

масштабирования силовых полей [11]. В то же время такие процедуры могут оказаться необходимыми для адекватного описания данным методом силовых полей присоединенных к фуллереновому каркасу фрагментов. С целью получения необходимых масштабирующих множителей нами были проведены предварительные расчеты колебательных спектров модельных молекул тиофена и N-метилпирролидина. При расчетах первой молекулы использовано отнесение спектров из работы [12] и – в результате решения обратной задачи по методу Пулай [13] – получены масштабирующие множители в узком интервале значений от 0,9670 до 1,0949. Для молекулы N-метилпирролидина, напротив, использование литературного отнесения [14] приводит к неправдоподобно завышенным значениям масштабирующих множителей для координат C-C- и C-N-связей. Поэтому нами были проведены дополнительные расчеты силового поля молекулы на уровнях B3LYP/6-311G(d,p), MP2/cc-pVTZ и PBE/TZ2P и предложено иное, чем в [14], отнесение спектров. Значения масштабирующих множителей, рассчитанные в рамках всех указанных выше подходов при использовании литературного и предложенного нами отнесения спектров, сопоставлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

## Значения масштабирующих множителей для силовых полей молекулы N-метилпирролидина

Координата	Масштабирующий множитель					
	отнесение спектров [14]			настоящая работа		
	B3LYP/ 6-311G**(d, p)	MP2/ cc-pVTZ	PBE/TZ2P	B3LYP/ 6-311G**(d, p)	MP2/ cc-pVTZ	PBE/TZ2P
QCC	1.3570	1.2845	1.3743	1.0658	1.0179	1.0801
QCN	1.2496	1.2354	1.3314	0.9741	0.9759	1.0432
$\gamma$ HCC	0.8780	0.8567	0.8709	0.9632	0.9345	0.9058
$\gamma$ HCN	0.8655	0.8497	1.1021	0.9074	0.8781	1.0756
$\gamma$ CNC	0.7654	0.7030з	0.8144	1.0475	0.9431	1.0903
$\gamma$ NCC	0.4441	0.5014	0.9405	1.0263	1.0646	1.0231
$\text{rms}_{\text{ov}}, \text{cm}^{-1}$	18.2	23.0	17.5	15.8	24.5	14.2

Представленные в последней колонке таблицы множители (вместе с соответствующими множителями для фрагмента тиофена) были использованы затем для масштабирования квантовомеханических силовых полей, рассчитанных для двух наиболее устойчивых конформеров молекулы ТМФП. Результаты расчета сравнены с экспериментальными данными на рис. 5. Рассчитанные для **1e** и **2e** конформеров спектры весьма схожи между собой, некоторые различия ожидаются лишь в областях 830–870 и 1200–1350  $\text{cm}^{-1}$ . При этом экспериментальному спектру несколько лучше соответствует спектр, рассчитанный для **1e** конформера, что позволяет сделать вывод о преобладании последнего в кристалле соединения.

Отнесение наблюдаемых в спектре полос (табл. 4, первая колонка) проводили с помощью анализа нормальных координат, для наглядности отнесение проведено также в терминах нормальных колебаний исходных молекул фуллерена, тиофена и N-метилпирролидина (в таблице приведены также частоты их колебаний). Полный набор рассчитанных частот колебаний ТМФП и результаты нормально-координатного анализа могут быть получены от авторов.

В области 400–800  $\text{cm}^{-1}$  сильные линии отвечают в основном колебаниям фуллерена (табл. 4). Компоненты моды  $F_{1u}(1)$  исходного фуллерена смешаны по форме с компонентами  $H_u(2)$ -моды и наблюдаются в

виде очень интенсивных полос в узком интервале 526–532  $\text{cm}^{-1}$ ; группа пиков средней интенсивности 553–598  $\text{cm}^{-1}$  относится к производным колебания  $F_{1u}(2)$ , смешанным по формам с  $F_{1g}(1)$ - и  $G_g(2)$ -модами. Компоненты пятикратно вырожденных мод  $H_g(3)$ ,  $H_u(4)$  и  $H_g(4)$  с небольшими вкладами трех- и четырехкратно вырожденных мод проявляются в спектре со средними и низкими интенсивностями в интервалах 694–715, 726–746 и 758–788  $\text{cm}^{-1}$  соответственно. Очень сильная линия при 700  $\text{cm}^{-1}$  относится к колебанию фрагмента тиофена, описываемому выходом атомов водорода из плоскости кольца; валентное C–S колебание наблюдается при 858  $\text{cm}^{-1}$  и обладает средней интенсивностью (табл. 4). В исходном соединении эти колебания наблюдаются соответственно при 722 и 872  $\text{cm}^{-1}$  [12].

В диапазоне 800–1100  $\text{cm}^{-1}$  в спектре проявляются колебания фуллеренового каркаса, часто смешанные по форме с валентными колебаниями пирролидинового фрагмента. Наиболее высокой интенсивностью в области 1100–1600  $\text{cm}^{-1}$  обладают полосы C–C и C–N валентных колебаний и деформационных HCC- и HCN-колебаний аддендов (табл. 4).  $F_{1u}(3)$ - и  $F_{1u}(4)$ -моды фуллерена наблюдаются в спектрах производного в интервалах 1143–1194 и 1424–1436  $\text{cm}^{-1}$  в виде линий средней и высокой интенсивности. Остальные колебания углеродного каркаса в данном диапа-

Таблица 4

## Расчетные и экспериментальные частоты колебаний и отнесение ИК-спектра ТМФП

ТМФП		C <sub>60</sub>		Адденд		
V <sub>эксп</sub> , см <sup>-1</sup>	V <sub>расчетн</sub> , см <sup>-1</sup>	v, см <sup>-1</sup>	отнесение	v, см <sup>-1</sup>	отнесение (NMP)	отнесение (тиофен)
3067	3074			3086		vCH
2976	2982			2958	vCH	
2920	2935			2877	vCH	
2782	2764			2771	vCH	
2738	2738			2754	vCH	
1558	1563	1567	H <sub>g</sub> (8)			
1538	1531			1504		vCC+δHCC
1518, 1507, 1489	1518, 1508, 1485	1525 1499	F <sub>2u</sub> (5) G <sub>g</sub> (6)			
1471	1461			1458	δHCH	
1462	1451			1448	δHCH	
1439	1436			1409		vCC+δHCC
1436, 1429, 1424, 1419, 1412	1431, 1429, 1419, 1405	1429,	F <sub>1u</sub> (4)	1418	δHCH+δHCN	
		1425,	H <sub>g</sub> (7)			
		1418	G <sub>u</sub> (6)			
1334	1335	1342	H <sub>u</sub> (6)			
1305	1308	1311	G <sub>g</sub> (5)			
1280, 1267, 1231	1275, 1266, 1222	1270	F <sub>1g</sub> (3)			
		1252	H <sub>g</sub> (6)			
1244	1245			1256		δHCC
1231, 1210	1222, 1211	1214	H <sub>u</sub> (5)			
1217	1215			1150	δHCC+δHCN+vCN	
1194, 1182, 1179, 1162, 1151	1193, 1177, 1173, 1161, 1148	1182	F <sub>1u</sub> (3)			
		1168	F <sub>2u</sub> (4)			
1188	1179			1150	vCN+δHCC+δHCN	
1128	1127			1115	δHCC+δHCN	
1122, 1108, 1079, 1068	1117, 1104, 1084, 1065	1099	H <sub>g</sub> (5)			
		1079	G <sub>g</sub> (4)			
1090	1085			1085		δHCC+vCC
1029	1028			1039	δHCN+vCC+vCN	
1001, 918, 905	988, 920, 908	973	A <sub>u</sub>			
		962	G <sub>u</sub> (4)			
993, 936	982, 933	956	F <sub>2u</sub> (3)	965	vCC+δCCC+δNCC+δHCN	
918	920			943	vCC	
905, 898	908, 902			898		ρCH

Продолжение табл. 4

858	863			872		$\nu\text{CS}+\delta\text{CCC}+\delta\text{SCC}$
846, 839, 833, 826	853, 849, 839, 837	827	$F_{1g}(2)$	839		$\nu\text{CS}$
				867		$\rho\text{CH}$
805, 798, 793	813, 810, 808	796	$F_{2g}(3)$			
788, 785, 780, 775	792, 776, 772, 771	775	$G_u(3)$			
			$H_g(4)$			
769, 761, 758, 751, 746	767, 763, 759, 751, 747	757	$F_{2g}(2)$	751		$\nu\text{CS}+\delta\text{CCC}+\delta\text{SCC}$
		757	$G_g(3)$			
		753	$G_u(2)$			
746, 737, 726	747, 738, 728	739	$H_u(4)$			
742	744			787	$\delta\text{HCC}+\delta\text{HCN}$	
715, 711, 706, 700	714, 711, 706, 702	712	$F_{2u}(2)$	715		$\rho\text{CH}$
			$H_g(3)$			
694	692			683		$\rho\text{CH}$
694, 656	692, 657	668	$H_u(3)$			
640	638			608		$\delta\text{CCC}+\delta\text{SCC}+\nu\text{CS}$
609	607			572	$\delta\text{CCC}+\delta\text{NCC}+\nu\text{CC}+\nu\text{CN}$	
598	598			615	$\delta\text{CCC}+\delta\text{NCC}+\delta\text{CNC}$	
576, 571, 567, 553	576, 572, 564, 553	575	$F_{1u}(2)G_g(2)$			
586, 536	586, 533			565		$\tau\text{CCCC}+\tau\text{SCCC}$
561, 550	555, 550	553	$F_{2g}(1)$			
553, 536	553, 533	533	$H_u(2)$			
532, 526	524, 523	526	$F_{1u}(1)$			
495	498			452		$\tau\text{CCCC}+\tau\text{SCCC}$
488, 485, 479	484, 482, 476	496	$A_g(1)$			
		485	$G_g(1)$			

зоне практически не наблюдаются, за исключением нескольких линий средней интенсивности при 1210–1238  $\text{cm}^{-1}$ , ( $H_u(5)$ - и  $H_g(6)$ -моды фуллерена) и 1473  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_g(2)$ -мода).

В области СН-валентных колебаний в спектре наблюдаются пять интенсивных линий, относящихся к колебаниям метилпирролидинового фрагмента, причем частоты ниже 2800  $\text{cm}^{-1}$  обусловлены колебаниями с участием так называемых “больмановских” атомов водорода, расположенных напротив неподеленной электронной пары атома азота [14, 15].

### Заключение

Таким образом, в настоящей работе экспериментальными и расчетными методами изучен конформационный состав 2-тиенил-N-метил-фуллеренопирролидина. По результатам квантовохимических расчетов установлено, что соединение может существовать в виде смеси 8 конформеров с разностями энергий от 2,4 до 31,4 кДж/моль с барьерами переходов между ними в интервале 19,4–52,3 кДж/моль. Показано, что  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр соединения в растворе может отве-



чать как одному конформеру, так и равновесной смеси двух наиболее устойчивых форм, в то время как ИК-спектр твердого вещества может быть интерпретирован, исходя из присутствия одного (наиболее устойчивого) конформера с экваториальным положением ме-

тильной группы и углом поворота тиофенового кольца в  $39,8^\circ$  относительно плоскости угла NCC. Проведено полное отнесение спектров соединения в терминах нормальных колебаний составляющих диаду фрагментов фуллерена, тиофена и N-метилпирролидина.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ № 05-03-32135 и № 05-07-98001.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yurovskaya M.A., Trushkov I.V. // Russ. Chem. Bull. 2002. **51**. P. 367.
2. Imahori H. // Org. and Biomol. Chem. 2004. **2**. P. 1425.
3. Guldi D.M., Prato M. // Acc. Chem. Res. 2000. **33**. P. 695.
4. Imahori H., Kimura M., Hosomizu K., Sato T., Ahn T.K., Kim S.K., Kim D., Nishimura Y., Yamazaki I., Araki Y., Ito O., Fukuzumi S. // Chem. Eur. J. 2004. **10**. P. 5111.
5. Maggini M., Scorrano G., Prato M. // J. Am. Chem. Soc. 1993. **115**. P. 9798.
6. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // Изв. РАН. Сер. химич. 2005. **3**. С. 804.
7. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. **77**. P. 3865.
8. Granovsky A.A. PC GAMESS, <http://classic.chem.msu.su/gran/gameess/index.html>.
9. Кочиков И.В., Курамышина Г.М., Пентин Ю.А., Ягола А.Г. // Обратные задачи колебательной спектроскопии. М., 1993.
10. Kareev I.E., Quicones G.S., Kuvychko I.V., Khavrel P.A., Ioffe I.N., Goldt I.V., Lebedkin S.F., Seppelt K., Strauss S.H., Boltalina O.V. // J. Am. Chem. Soc. 2005. **127**. P. 11497.
11. Понов А.А. Колебательные спектры и структура производных фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2003.
12. Kochikov I.V., Tarasov Y.I., Spiridonov V.P., Kuramshina G.M., Rankin D.W.H., Saakjan A.S., Yagola A.G. // J. Mol. Struct. 2001. **567-568**. P. 29.
13. Pulay P. / Modern Theoretical Chemistry. / Ed. Schaefer III, H. F.N.-Y., 1977. **4**. P. 153.
14. Billes F., Geidel E. // Spec. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 1997. **53**. P. 2537.
15. Bohlmann F. // Ang. Chem. 1957. **69**. P. 641.

Поступила в редакцию 04.12.06

## INFRARED SPECTRUM AND STRUCTURE OF 2-THIENYL-N-METHYL-FULLEROPYRROLIDINE

V.I. Korepanov, A.A. Popov, V.M. Senyavin, M.A. Yurovskaya, E.S. Chernyshova

(Division of Physical Chemistry, Division of Organic Chemistry)

**Infrared and <sup>1</sup>H-NMR spectra of 2-thienyl-N-methyl-fulleropyrrolidine are studied. Complete interpretation of the spectra was performed on the basis of density functional theory calculations. Conformational composition was analyzed by means of both computational and experimental methods.**