

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ МЕТАНО[60]ФУЛЛЕРЕНОВ

Янилкин В.В.,* Настасова Н.В., Торопчина А.В., Морозов В.И., Губская В.П.,
Нуретдинов И.А.

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

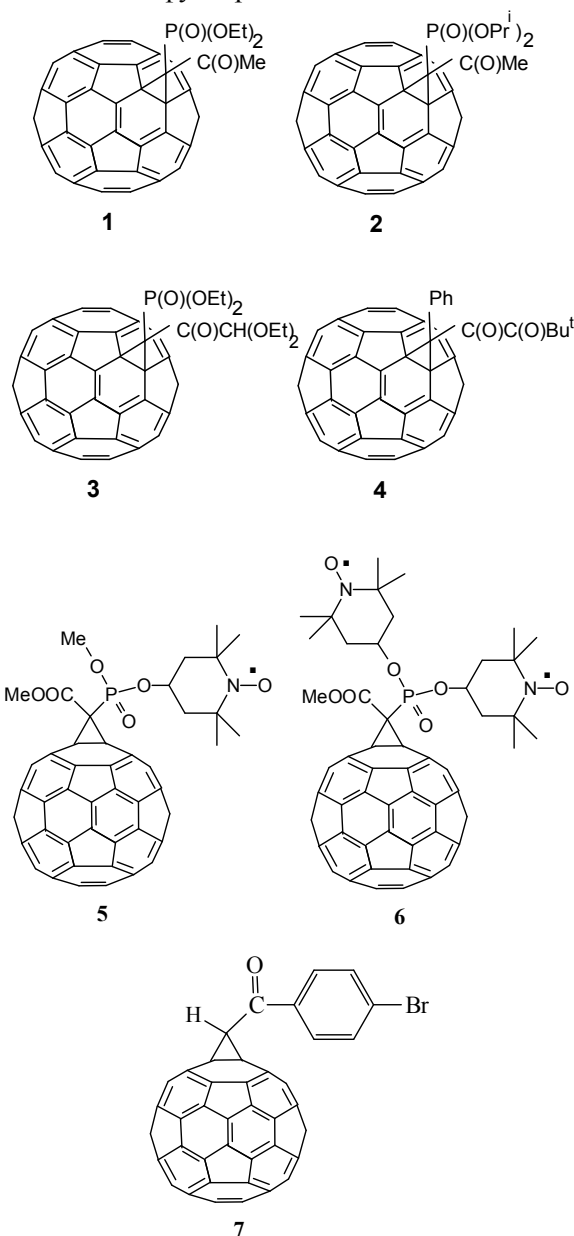
* Факс: +7 (8432) 732253, E-mail: yan@iopc.knc.ru

Введение

Фуллерены являются редокс-активными хромофорами, имеют сравнительно низкую энергию низшей свободной молекулярной орбитали и способны принимать до шести электронов на молекулу с образованием стабильных мультианионов. Для метанофуллеренов с нейтральными заместителями R и R' у экзоуглеродного атома (H, Ph) зарегистрировано четыре обратимых одно-электронных фуллеренцентрированных ступеней восстановления. Реакционным центром при электронном переносе является π -система сферы. Все ступени восстановления несколько смещены в область отрицательных потенциалов относительно фуллерена и стадии электронного переноса характеризуются высокими константами скорости и малыми энергиями реорганизации (того же порядка, что и для свободного фуллерена). Стадии электронного переноса достаточно хорошо разнесены по потенциалам (0.4-0.5 В) и поэтому для анионных интермедиатов не характерны реакции диспропорционирования и наоборот характерны реакции сопропорционирования. В анион-радикалах, дианионах, радикалтрианионах и тетраанионах этих соединений трехчленный цикл стабилен во временной шкале вольтамперных измерений.

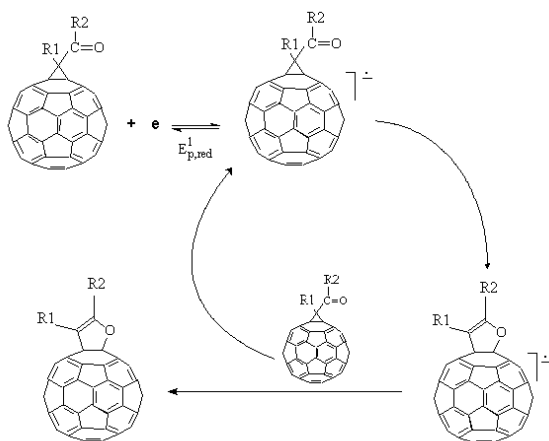
Картина восстановления кардинально меняется при введении в молекулу в качестве заместителей двух сложноэфирных, сложноэфирной и фосфонатной или двух фосфонатных групп. В этом случае стабильность первичных анионных интермедиатов существенно ниже, в них происходит раскрытие трехчленного цикла с последующим элиминированием адденда (реакция ретроциклопропанирования).

С целью создания обобщенных представлений о роли заместителей в дестабилизации и превращениях анионных интермедиатов нами методами циклической вольтамперометрии, препаративного электролиза и ЭПР в сочетании с *in situ* электролизом исследовано электрохимическое восстановление карбонилсодержащих метанофуллеренов 1-7.



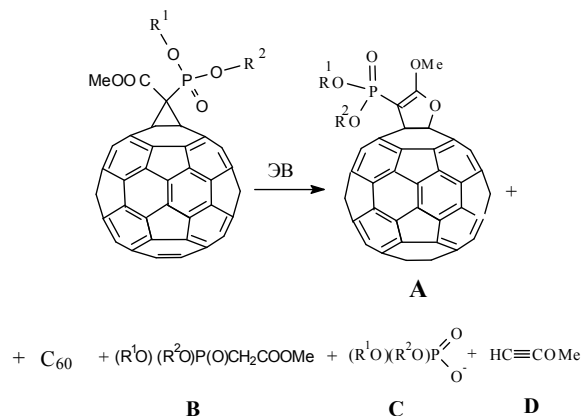
Результаты и обсуждение

Электрохимическое восстановление этих соединений на стеклоуглеродном электроде в среде *o*-дихлорбензол-ДМФА (3:1 по объему)/0.1 М Bu₄NBF₄ протекает многоступенчато. На первой стадии во всех случаях обратимый одноэлектронный перенос приводит к радикал-анионам, зарегистрированным методом ЭПР. Раскрытие циклопропанового фрагмента происходит с различной скоростью на разных стадиях восстановления в зависимости от природы заместителя. От электроноакцепторных свойств заместителей зависит также и природа образующихся конечных продуктов. В соединении **7**, содержащем в качестве заместителя одну кето-группу, раскрытие сопровождается элиминированием метаногруппы с образованием свободных фуллеренов (реакция ретро-циклопропанирования). В отличие от этого соединения, перенос электронов на молекулу метанофуллеренов **1-4**, содержащих кетонную и фосфонатную группы, не индуцирует элиминирование метанофрагмента, а приводит к внутримолекулярной перегруппировке с образованием новых замещенных фуллеродигидрофуранов по механизму цепной реакции (схема 1).



При восстановлении моно- и бирадикальных ТЕМПОЛ содержащих диалкоксифосфорил(алкоксикарбонил)метанофуллеренов **4,5** происходит четырехступенчатое восстановление фуллереновой сферы и восстановление нитроксила. Раскрытие трехчленного цикла приводит к

двум параллельным процессам: перегруппировке в фуллеродигидрофуран и элиминированию аддендов в виде карбанионов, стабилизирующихся протонированием и перегруппировкой в фосфат-ион и замещенный ацетилен (схема 2).



С привлечением модельных соединений показан гетерогенный перенос электрона на нитроксильный радикал при потенциалах переноса третьего электрона на фуллереновую сферу и гомогенный внутримолекулярный перенос электрона от дианиона фуллереновой сферы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 04-03-32287, 05-03-32633).