

ЭЛЕКТРОХИМИЯ И ЭПР ФУЛЛЕРОПИРРОЛИДИНОВ И ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ МЕТАНОФУЛЛЕРЕНОВ

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

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
КазНЦ РАН, Казань, Россия, yan@iorgc.knc.ru

Реакции электронного переноса новых функционально замещенных производных фуллеренов привлекают внимание в связи с поиском новых материалов и биологически активных препаратов. В случае метанофуллеренов эти реакции важны еще и с точки зрения введения и снятия защитных групп. Нами методами циклической вольтамперометрии и ЭПР в аprotонных средах изучены процессы электронного переноса на молекулу моно-аддуктов **C₆₀C[P(O)(OMe)₂][COOA1k]**, **C₆₀C[P(O)(OR)₂]₂** (R = Et (1), i-Pr (2)), **C₇₀C[P(O)(OEt)₂]₂** (3), **C₇₀C[P(O)(OEt)₂]₂**, гити изомерных бис-аддуктов (e, tr-1, tr-2, tr-3 и tr-4 **C₆₀{C[P(O)(OEt)₂]₂}**2) и фуллеропирролидинов, в которых адденды присоединены к фуллерену по 6,6-связи. Все изученные соединения восстанавливаются труднее фуллеренов в три или четыре ступени, причем с увеличением числа заместителей сродство к электрону снижается. В случае фуллеропирролидинов анион-радикалы, дианионы и трианион-радикалы достаточно устойчивы, а для метанофуллеренов анионные интермедиаты менее стабильны. При комнатной температуре в анион-радикалах транс-4 изомера происходит медленное отщепление метаногрупп с образованием монометанофуллерена и фуллерена, анион-радикалы остальных изомеров и монометанофуллеренов значительно более устойчивы. В дианионах всех метанофуллеренов происходит элиминирование метаногрупп (ретро-реакция Бингеля). Для дифосфонметанофуллеренов скорости элиминирования значительно выше, чем для бис(алкоксикарбонил)- и диалкоксифосфо-

рил(алкоксикарбонил)метано[60]фуллеренов. Все генерированные ион-радикальные частицы изучены методом ЭПР. Показано полное соответствие экспериментальных потенциалов восстановления и расчетных значений сродства к электрону¹.

Таблица. Потенциалы восстановления (В отн. FcVFc) и сродство к электрону фосфорилированных метанофуллеренов.

$C = 10^{-3}$ моль л⁻¹, скорость развертки потенциала 100 мВ·с⁻¹

Соединение	$-E_p^1$	$-E_p''$	E_p^3	$-V$	EA, эВ
C ₆₀	0,96	1,40	1,90	2,39	2,65
C ₇₀	0,97	1,39	1,84	2,29	
1	1,04	1,49	1,91	2,40	2,48
2	1,07	1,50	1,90	2,39	
3	1,07	1,49	1,83	2,29	
tr-1	1,12	1,56	1,92	2,41	2,34
tr-2	1,11	1,53	1,92	2,41	2,33
tr-3	1,16	1,60	1,92	2,41	2,27
tr-4	1,16	1,59	1,91	2,41	2,27
e	1,17	1,59	1,92	2,41	2,26

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 01-03-32181, 02-03-32900) и Академии наук Татарстана.