

*Мороз*

**МОРОЗОВ ВЛАДИМИР ИВАНОВИЧ**

**ЭЛЕКТРОХИМИЯ И ЭПР ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ  
МЕТАНОФУЛЛЕРЕНОВ И ФУЛЛЕРОПИРРОЛИДИНОВ**

02.00.04 — физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Казань -- 2003

Работа выполнена в лаборатории радиоспектроскопии Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук,  
старший научный сотрудник  
Янилкин Виталий Васильевич

Научный консультант: доктор физ.-мат. наук,  
член-корреспондент АНТ, профессор  
Ильясов Ахат Вахитович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Никитин Евгений Васильевич

кандидат химических наук,  
Зуев Михаил Борисович

Ведущая организация: Казанский государственный  
технологический университет

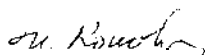
Защита состоится «25» июня 2003 года в 14<sup>00</sup> часов на заседании Диссертационного совета Д 212.081.03 по химическим наукам при Казанском государственном университете им. В.И. Ульянова-Ленина по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18. химический факультет. Бутлеровская аудитория

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И.Лобачевского Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КГУ, научная часть.

Автореферат разослан «21» мая 2003 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



И.В.Коновалова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность** темы. С открытием фуллеренов и разработкой препаративного метода их получения в химии появилось новое направление - химия фуллеренов. В этой области с самого начала и в особенности в последнее время большое внимание уделяется синтезу и исследованию различных свойств новых функционально замещенных производных фуллеренов, что обусловлено поиском новых материалов и биологически активных препаратов. Огромный интерес вызывают электрохимические свойства фуллеренов и их производных. Основная задача, решаемая электрохимическими методами, это определение потенциалов восстановления и окисления как меры энергий граничных орбиталей сольватированных молекул и оценка устойчивости продуктов электронного переноса. Абсолютное большинство публикаций посвящено **вольтамперометрическому** исследованию процессов восстановления. Интерес к этим данным обусловлен тем, что возможное практическое применение в качестве проводящих, сверхпроводящих и ферромагнитных материалов, **фотоэлектрических**, молекулярных электронных устройств, искусственных фотосинтетических систем, систем с нелинейными оптическими свойствами, лекарственных препаратов основано на **электрооакцепторных** свойствах фуллеренов и их производных.

В связи с вышесказанным исследование способности к процессам электронного переноса и последующих химических реакций, структуры и устойчивости интермедиатов фуллеренов и их производных представляет собой актуальную задачу физической химии.

**Цель работы.** Исследование процессов электронного переноса, структуры и последующих химических превращений образующихся интермедиатов фосфорилированных метанофуллеренов и фуллеропирролидинов электрохимическими методами и методом ЭПР; выявление роли заряда интермедиатов природы и положения аддендов в фуллереновой сфере на электрохимическую реакционную способность и устойчивость интермедиатов; прямое обнаружение интермедиатов и выявление закономерностей, связывающих магнитные параметры анион-радикальных состояний и структуру производных фуллерена.

**Научная новизна и практическая значимость.** Впервые проведено систематическое исследование процессов электронного переноса в ряду фуллеропирролидинов и фосфорилированных моно- и бисметанофуллеренов совместно электрохимическими методами и методом ЭПР. Установлено влияние аддендов, заместителей на потенциалы и направление процесса электрохимического восстановления. Парамагнитные интермедиаты зарегистрированы и идентифицированы методом ЭПР.

Показано, что **постадийный** обратимый перенос трех электронов на молекулу [60]фуллеропирролидинов приводит к образованию стабильных анион-радикалов, дианионов и трианион-радикалов. Для всех соединений анион-радикалы ( $g$  2.0000,  $\Delta H$  0.08 мТ) и трианион-радикалы ( $g$  2.0015,  $\Delta H$  0.15 мТ) зарегистрированы методом ЭПР.

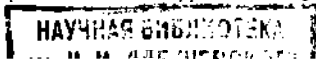
Установлено, что электрохимическое окисление [60]фуллеропирролидинов протекает необратимо в одну или две ступени. Для соединений, содержащих анилиновый, индольный и фенольный фрагменты первая стадия связана с окислением этих фрагментов и лишь последующая ступень соответствует окислению фуллеропирролидинового остова. Феноксильный радикал, полученный при окислении фуллеропирролидина, содержащего фрагмент пространственно затрудненного фенола, зарегистрирован методом ЭПР ( $g \approx 2.0045$ ).

Методом ЭПР изучены парамагнитные продукты химического (циклические амины) и электрохимического восстановления бис(этоксикарбонил)- и диметоксифосфорил(алкоксикарбонил)метано[60]фуллеренов. Одноэлектронное восстановление во всех случаях приводит к анион-радикалам ( $g \ 1.9998 \div 1.9999$ ,  $\Delta H \ 0.20 \div 0.28$  мТ), а при более длительном восстановлении и ко вторичным радикалам ( $g \ 2.0004 \div 2.0010$ ,  $\Delta H \ 0.020 \div 0.028$  мТ). Константы скорости образования ( $k_1 = 2.8 \div 4.3 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ ) и гибели ( $k_2 = 2.7 \div 8.4 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ ) анион-радикалов при химическом восстановлении мало зависят от природы восстановителя и заместителей в метанофуллеренах. Показано протекание и предложен механизм ретро-реакции Биигеля при двухэлектронном электрохимическом восстановлении.

Показано, что электрохимическое восстановление бис(диэтоксифосфорил)- и бис(диизопропоксифосфорил)метано[60]фуллеренов и бис(диэтоксифосфорил)-метано[70]фуллерена протекает в четыре ступени. На первой ступени обратимый перенос одного электрона приводит к образованию стабильных анион-радикалов (для производных  $C_{60}$ :  $g \ 1.9999$ ,  $\Delta H \ 0.19$  мТ). При переносе двух электронов на молекулу происходит быстрое элиминирование метанофрагмента. Для всех изученных соединений скорость элиминирования значительно выше, чем для бис(алкоксикарбонил)- и диалкоксифосфорил(алкоксикарбонил)метано[60]фуллеренов.

Установлено, что электрохимическое восстановление пяти изомерных бис-аддуктов [60]фуллерена с бис(диэтоксифосфорил)метилом (*e*, *tr-1*, *tr-2*, *tr-3* и *tr-4*  $C_{60}\{C[P(O)(OEt)_2]_2\}_2$ ) происходит в четыре ступени, первые две из которых смещены на 120-200 мВ в область отрицательных потенциалов, а последующие фиксируются при потенциалах соответствующих пиков  $C_{60}$ . *tr-1* и *tr-2* изомеры восстанавливаются легче остальных изомеров. На первой ступени обратимый перенос одного электрона приводит к образованию анион-радикалов ( $g \ 2.0004-2.0006$ ,  $\Delta H \ 0.05-0.08$  мТ). При комнатной температуре в анион-радикалах *tr-4* изомера происходит медленное отщепление метаногрупп, анион-радикалы остальных изомеров значительно более стабильны. Для всех изомеров при переносе двух электронов на молекулу протекает процесс элиминирования обеих метаногрупп.

Полученные данные по электрохимическому восстановлению фуллеропирролидинов и фосфорилированных метанофуллеренов углубляют существующие представления о процессах электронного переноса и последующих реакциях производных фуллерена. Обнаруженное элиминирование метанофрагмента при электрохимическом



восстановлении диалкоксифосфорил(алкоксикарбонил)- бис(диалкоксифосфорил)-метанофуллеренов позволяет предложить эти метаногруппы в качестве защитных, что имеет практический интерес при синтезе новых производных фуллеренов. На основе ЭПР измерений анион-радикальных состояний предложены диагностические критерии определения структуры и чистоты моно- и бисметанофуллеренов и фуллеропирролидинов.

**На защиту выносятся следующие положения:**

- \* Экспериментальные результаты исследования комплексом электрохимических методов и методом ЭПР электрохимического восстановления бис(этоксикарбонил)-, диметоксифосфорил(алкоксикарбонил)- бис(алкоксифосфорил)метанофуллеренов и пяти изомерных бис[бис(диэтоксифосфорил)метано]фуллеренов, а также электрохимического восстановления и окисления фуллеропирролидинов.
- \* Для всех соединений наблюдается многоступенчатое восстановление. Введение аддендов в фуллереновую сферу и увеличение их числа затрудняет процесс восстановления. Природа заместителей в пирролидиновом цикле и циклопропановом фрагменте практически не влияет на потенциалы восстановления.
- \* На первой ступени одноэлектронное обратимое восстановление во всех случаях приводит к анион-радикалам, охарактеризованным методом ЭПР.
- \* Анионные интермедиаты фуллеропирролидинов стабильны, а для фосфорилированных метанофуллеренов претерпевают ретро-реакцию Бингеля, скорость которой зависит от заряда аниона, природы заместителей, количества и положения метаногрупп.
- \* Электрохимическое окисление [60]фуллеропирролидинов протекает необратимо в одну или две ступени. Для соединений, содержащих анилиновый, индольный и фенольный фрагменты первая стадия связана с окислением этих фрагментов и лишь последующая ступень соответствует окислению фуллеропирролидинового остова. Феноксильный радикал, полученный при окислении фуллеропирролидина, содержащего фрагмент пространственно затрудненного фенола, зарегистрирован методом ЭПР.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 7-м международном Фрумкинском симпозиуме «Фундаментальная электрохимия и электрохимическая технология» (Москва, 2000); на Международной конференции «Металлоорганические соединения - материалы будущего тысячелетия» (III Разуваевские чтения) (Нижний Новгород, 2000); на 5 Международной конференции по фуллеренам и углеродным материалам IWFAC'2001 (С.-Петербург, 2001); на 201 собрании электрохимического общества (США, Филадельфия, 2002); на Международной конференции «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах» (Белоруссия, Минск, 2002); на Всероссийской научно-практической конференции по электрохимии органических соединений (Астрахань, 2002); на иго-

говой научной конференции Института органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН (Казань, 2001, 2003).

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 5 статей и тезисы 8 докладов.

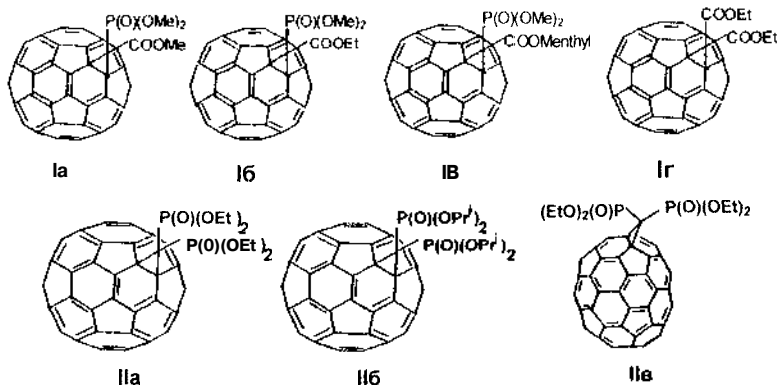
**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа оформлена на 118 страницах, содержит 21 таблицу, 17 рисунков и библиографию, включающую 153 наименования.

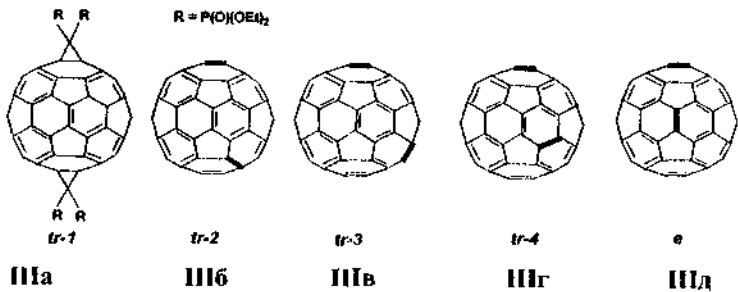
Материал диссертации состоит из введения, четырех глав, выводов и основных результатов работы и списка цитируемой литературы. В первой главе представлен обзор литературных данных по электрохимическому восстановлению фуллеренов и их производных, по ЭПР исследованиям анионных интермедиатов. Экспериментальная часть, включающая описание проведенных электрохимических, ЭПР в сочетании с электролизом и других экспериментов, приведена во второй главе. Третья и четвертая главы посвящены обсуждению результатов собственного исследования. В указанных главах последовательно рассматриваются процессы электрохимического восстановления метанофуллеренов и восстановления и окисления фуллеропирролидинов.

**Методы исследования:** циклическая вольтамперометрия на стеклоуглеродном и платиновом электродах, ЭПР в сочетании с in situ электролизом, препаративный электролиз, высокоэффективная жидкостная хроматография; квантово-химические расчеты.

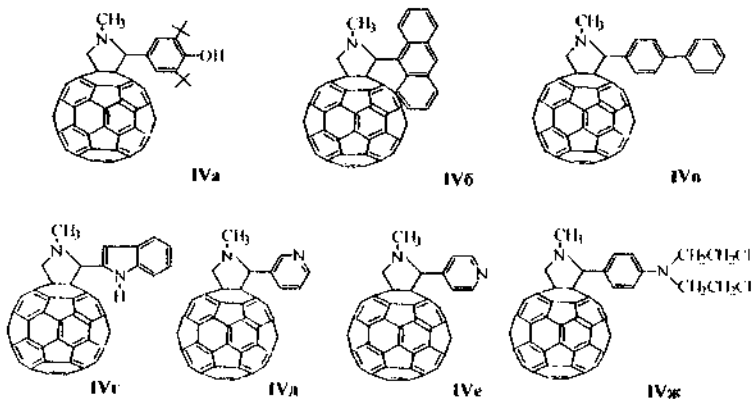
## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объектами экспериментального исследования служили фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , диметоксифосфорил(алкоксикарбонил)метано[60]фуллерены **Ia-в**, бис(этоксикарбонил)метано[60]фуллерен **Iг**, бис(диалкоксифосфорил)-метанофуллерены **IIa-в** и изомерные бис[бис(диэтоксифосфорил)]-метанофуллерены **IIIa-д** и фуллеропирролидины **IVa-ж**, содержащие фармакофорные группы в пирролидиновом цикле.





Жирная линия в соединениях IIIб-д обозначает ту же метаногруппу, что и R соединения IIIa.



Во всех этих соединениях адденды присоединены к фуллереновой сфере по 6,6-связи и содержат циклопропановое кольцо и фосфорильную группу. Соединение **IVв** является производным  $C_{70}$ , все остальные соединения - производные  $C_{60}$ .

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ МЕТАНОФУЛЛЕРЕНОВ И ЭПР ПАРАМАГНИТНЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ

На [ДВА кривых  $C_{60}$ , монофосфонметанофуллеренов **Ia-в** и бис(этоксикарбонил)метано[60]фуллерен **Iг** наблюдаются три пика восстановления, на обратной ветви соответствующие им три пика окисления. Все соединения восстанавливаются практически при одних и тех же потенциалах, однако несколько **груднее**, чем сам  $C_{60}$  (табл.1). Одноэлектронное восстановление во всех случаях приводит к устойчивым анион-радикалам, зафиксированным методом ЭПР (рис.1).

Методика электрохимического получения анион-радикалов монофосфонметанофуллеренов была апробирована по стандартной химической методике восстановления фуллеренов с помощью мягких восстановителей 1,5-диазабидикло[4.3.0]нон-5-ном (DBN) и 1,8-диазабидикло[5.4.0]ундек-7-ном (DBU) в аналогичных условиях. Эксперименты показали полную магнитную тождественность полученных спектров

Таблица 1. Характеристики пиков восстановления фуллерена  $C_{60}$  и соединений **Ia-g** на Pt-электроде в среде толуол-ДМФА (2:1)/0.1 M  $Et_4NBF_4$ <sup>a</sup>

Соединение	$-E_p^{red}$ , В <sup>b</sup>	$n^c$	$-E_p^{ox}$ , В	$\Delta E_p$ , мВ <sup>d</sup>	$k_1$ , с <sup>-1</sup>	I
$C_{60}$	0.79	1.00	0.73	60		
	1.30	1.00	1.23	70		
	1.83	1.00	1.76	70		
<b>Ia</b>	0.85	1.00	0.79	60	0.32	
	1.34	1.24	1.27	70		
	1.85	2.72	1.75	100		
<b>Ib</b>	0.85	1.00	0.79	60	0.29	
	1.34	1.19	1.27	70		
	1.86	2.81	1.75	ПО		
<b>Ib</b>	0.85	1.00	0.79	60	0.24	
	1.34	1.19	1.27	70		
	1.87	2.82	1.75	120		
<b>Ig</b>	0.85	1.00	0.79	60	0.31	
	1.34	1.25	1.28	60		
	1.85	2.79	1.75	100		

<sup>a</sup> Условия:  $C_0 = 1 \cdot 10^{-7}$  моль/л, 25 °С,  $\nu = 100$  мВ/с. Потенциалы измерены отн. Ag/0.01 M  $AgNO_3$  в MeCN ( $E_p^{rc}$  - потенциал восстановления,  $E_p^{ox}$  - потенциал окисления продуктов восстановления, полученный методом ЦВА). <sup>b</sup> Число электронов, определенное сравнением с одноэлектронными пиками  $C_{60}$ . <sup>c</sup> Разность потенциалов между анодным и катодным пиками.

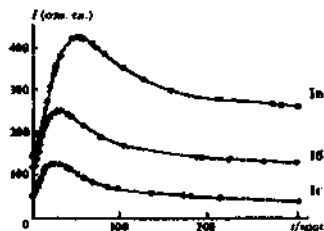
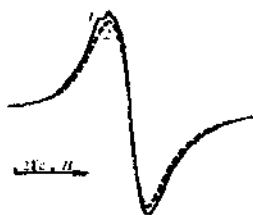


Рис. 1. Спектр ЭПР анион-радикала и вторичных радикальных частиц, генерированных при взаимодействии с DBU (1) и электрохимическом восстановлении (2)  $1 \cdot 10^{-7}$  M раствора **Ib** в среде толуол-ДМФА (2:1 v/v).

Рис. 2 Изменение интенсивности линий анион-радикалов **Ib-g** во времени при химическом восстановлении 0.02 M DBN.

вплоть до вторичных парамагнитных продуктов, сопутствующих образованию анион-радикала и предельной интенсивности сигналов ЭПР. Из зависимости интенсивности линий анион-радикалов **Ib-g** от времени при химическом восстановлении 0.02 M DBN (рис.2) были оценены константы скорости образования анион-радикалов в начальный момент времени ( $k_1$ ) и константы скорости гибели анион-радикалов после достижения максимальной концентрации ( $k_2$ ) (табл.2).

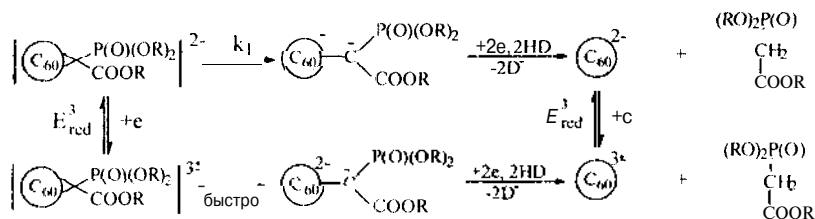


Таблица 2. Характеристики анион-радикалов метанофуллеренов **Ia-g**, генерированных электрохимическим восстановлением и при реакции с 0.02 MDBN в системе толуол-ДМФА (2:1 v/v)

Параметр	Ia	Iб	IV	Iг
g-фактор	1.9999	1.9999	1.9999	1.9998
$\Delta H$ , мГ	0.21	0.21	0.20	0.28
$k_1 \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	2.6	3.1	2.8	4.3
$k_2 \cdot 10^5$ , с <sup>-1</sup>	3.3	3.3	2.7	8.4

Высота первого пика соответствует переносу одного электрона, а число электронов, переносимых при потенциалах второго и третьего пика колеблется с уменьшением скорости развертки потенциала  $V$  число электронов, переносимых при потенциалах второго пика, **возрастает**, при потенциалах третьего пика - убывает. Однако при этом суммарное число электронов, переносимых на этих стадиях, сохраняется равным четырем. Методом ЭИР показано исчезновение первичных анион-радикалов на второй и третьей ступенях восстановления и возникновение анион-радикалов  $C_{60}^{2-}$  при реверсе потенциала к первой ступени восстановления.

При преспаративном электровосстановлении соединения [a при строю контролируемых потенциалах второго пика и последующем окислении методом ВЭЖХ был выделен только один фуллереновый продукт: сам незамещенный фуллерен  $C_{60}$ . Следовательно, в дианионах монофосфонметанофуллеренов происходит медленное поэтапное расщепление двух С-С связей фуллереновой оболочки с заместителями с элиминированием соответствующих эфиров и образованием дианиона  $C_{60}^{2-}$  по приведенной схеме. Константа скорости  $k_1$  стадии раскрытия циклопропанового кольца практически одинакова для всех соединений.



Потенциал окисления продуктов восстановления этих соединений по третьей ступени совпадает с потенциалом окисления трианион-радикала фуллерена  $C_{60}^{3-}$ , что означает быстрое элиминирование заместителей из трианион-радикалов. В результате этих превращений образуются трианион-радикал  $C_{60}^{3-}$  и соответствующие эфиры фосфонуксусной кислоты или их карбанионы.

На циклических вольтамперограммах дифосфонметанофуллеренов **IIa-в**, как и для самих незамещенных фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , в среде *o*-дихлорбензол-ДМФА (3:1 v/v)/0.1 М  $Bu_4NBF_4$  на стеклоуглеродном электроде регистрируется четыре пика восстановления  $E_{p,red}$ , а на обратной ветви соответствующие им четыре пика окисления  $E_{p,ox}$ . Потенциалы пиков представлены в табл. 3.

Таблица 3. Данные циклической вольтамперометрии для восстановления  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , монометанофуллеренов **Па-в** и бисметанофуллеренов **Ша-д** в среде о-ДХБ-ДМФА (3:1 v/v) / 0.1 M  $Vi_4NBF_4$  на стеклоглеродном электроде<sup>a</sup>

Соединение	$-E_{p,red}^1$	$-E_{p,ox}^1$	$-E_{p,red}^2$	$-E_{p,ox}^2$	$-E_{p,red}^3$	$-E_{p,ox}^3$	$-E_{p,red}^4$	$-E_{p,ox}^4$
$C_{60}$	0.96	0.90	1.40	1.33	1.90	1.84	2.39	2.32
$C_{70}$	0.97	0.91	1.39	1.32	1.84	1.78	2.29	2.22
<b>Па</b>	1.04	0.98 (0.90) <sup>b</sup>	1.49	1.34	1.91	1.84	2.40	2.33
<b>Пб</b>	1.07	1.01 (0.90) <sup>b</sup>	1.50	1.34	1.90	1.84	2.39	2.33
<b>Пв</b>	1.07	1.01 (0.91) <sup>b</sup>	1.49	1.33	1.83	1.78	2.29	2.22
<b>Ша</b>	1.12	1.06 (0.90) <sup>b</sup>	1.56	1.34	1.92	1.84	2.41	2.34
<b>Шб</b>	1.11	1.05 (0.90) <sup>b</sup>	1.53	1.34	1.92	1.84	2.41	2.33
<b>Шв</b>	1.16	1.10(0.90) <sup>b</sup>	1.60	1.34	1.92	1.84	2.41	2.33
<b>Шг</b>	1.16	1.10(0.90) <sup>b</sup>	1.59	1.34	1.91	1.84	2.41	2.33
<b>Шд</b>	1.17	1.11(0.90) <sup>b</sup>	1.59	1.34	1.92	1.84	2.40	2.33

<sup>a</sup> Потенциалы (В) измерены относительно стандартного потенциала редокс-системы  $Fc^+/Fc$  с использованием  $Ag/0.01 M AgNO_3$  в  $MeCN$  в качестве электрода сравнения (при скорости развертки потенциала  $v - 100 mV c^{-1}$ ; <sup>b</sup> В скобках приведены потенциалы пиков окисления, появляющихся при реверсе потенциала с предельных токов второй, третьей и четвертой ступени восстановления;

Первые два пика смещены в область отрицательных потенциалов на  $80 \pm 110$  мВ, а третий и четвертый пики полностью совпадают с таковыми для фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , соответственно. Потенциалы второго, третьего и четвертого пиков окисления также в точности соответствуют потенциалам для незамещенных фуллеренов. Высота второго пика зависит от природы соединения и скорости развертки потенциала, но во всех случаях она выше одноэлектронного и ниже трехэлектронного уровня. Анион-радикалы дифосфонметано[60]фуллеренов стабильны и для производных  $C_{60}$  были зарегистрированы методом ЭПР ( $g$  1.9999,  $\Delta H$  0.19 мТ). Но на второй ступени восстановления этих соединений происходит более быстрый спад интенсивности сигнала, чем для монофосфонметанофуллеренов. Совокупность полученных результатов приводит к выводу: дианионы неустойчивы и претерпевают превращения с образованием в конечном счете дианиона фуллерена  $C_{60}$ . Для всех дифосфонметанофуллеренов отщепление метано группы при потенциалах второго пика происходит количественно.

Таким образом, электрохимическое восстановление дифосфонметанофуллеренов протекает аналогично восстановлению монофосфонметанофуллеренов лишь с тем отличием, что в данном случае процессы элиминирования метаногруппы реализуются с высокой скоростью на стадии дианиона. Иначе говоря, дифосфонметано-группа в процессах электронного переноса является лучшей уходящей группой по сравнению с этоксифосфорил(этоксикарбонил)- и бис(этоксикарбонил)- группами. Наличие двух диалкоксифосфорильных групп повышает нуклеофугность метано-

группы. Поскольку эта группа и легче вводится, представляется более предпочтительным ее использование в качестве защитной в реакциях функционализации фуллеренов.

Восстановление изомерных тетрафосфонбисметанофуллеренов **IIIa-d** протекает во многом аналогично дифосфонметанофуллеренам (рис.3). Отличие в том, что **первые** два пика восстановления смещены в область отрицательных потенциалов, значительно выше высота второго пика, а для ***tr-1*** изомера при малых скоростях сканирования фиксируется два дополнительных пика до и после третьего пика. Из приведенных в табл.3 потенциалов следует, что при потенциалах второго пика происходит элиминирование обоих заместителей с образованием дианиона фуллерена  $C_{60}$ . Первый пик по данным ЦВА обратим. Этот факт в совокупности с одноэлектронным уровнем тока первого пика восстановления свидетельствует о стабильности анион-радикалов изученных бисметанофуллеренов за времена вольтамперных измерений (секунды). Анион-радикалы бисметанофуллеренов были зарегистрированы методом ЭПР при электролизе при потенциалах первого пика. Спектры анион-радикалов при комнатной температуре состоят из одной линии. При понижении температуры до 233 К обнаруживается сверхтонкое взаимодействие (рис.4), но полностью **расщепленный** спектр в данной системе растворителей о-ДХБ-ДМФА так и не удалось получить. Для ***tr-2*** и ***tr-4*** изомеров наблюдается сверхтонкое расщепление от двух атомов фосфора  $a_{2p}$  0.12 Э (табл.4). Примечательно, что для ***e*** изомера фиксируется взаимодействие с тремя атомами фосфора  $a_{2p}$  0.11 Э,  $a_p$  0.09 Э, а для ***tr-1*** и ***tr-3*** из анализа формы линий можно **предположить** расщепление от четырех атомов фосфора  $a_{4p}$  0.11 Э. Благодаря малой ширине линий на крыльях основных линий при 233 К фиксируются **спутельные** линии, обусловленные сверхтонким взаимодействием с ядрами  $^{13}C$  фуллеренового ядра. Из-за наложения расщеплений от многих линий, а также не полностью разрешенной сверхтонкой структуры от ядер фосфора, можно оценить **лишь** самые большие константы СТВ от ядер  $^{13}C$ . Для ***tr-3*** и ***tr-4*** расщепления от отдельных ядер  $^{13}C$  сливаются и **маскируются** в ширине линий. Сверхтонкая структура для ***tr-1*** изомера ожидаема в свете данных Brustolon по ***tr-1*** фуллеропирролидинам, хотя находится в противоречии с интерпретацией Brezova для **метанофуллеренов**. СТВ с ядром  $^{13}C$  наблюдается от углерода фуллеренового скелета, а не от заместителей. Особенно интересен ***tr-2*** изомер с самыми узкими линиями. Так как ***tr-2*** имеет  $C_2$  симметрию, можно было ожидать удвоенный ряд расщеплений, как для ***tr-1***. На самом же деле наблюдается ряд расщеплений от единичных атомов углерода  $^{13}C$ . Это вместе с данными о сильном различии **химсдвигов** атомов фосфора в исходном ***tr-2*** изомере, минимальном отклонении **g-фактора** от **g-фактора** свободного электрона и наибольшем выигрыше энергии при образовании анион-радикала позволяет говорить о большей ароматичности и **асимметрии** орбитали, на которой расположен неспаренный электрон, т.е. о **конформационной** локализации неспаренного электрона в шкале времен ЭПР. Симметрия, усредняясь во времени, восстанавливается.

СТВ с ядром фосфора имеет удивительно низкую величину. Для сравнения СТВ с ядром азота в пирролидиновом фрагменте фуллеропирролидинов также в  $\beta$ -положении к ядру фуллерена в два раза больше (0.22 Э). Малое СТВ с ядром фосфора подразумевает суммирование знакопеременных вкладов спин-поляризационного и прямого диполь-дипольного взаимодействия, усредненного конформационными равновесиями по С-Р связи.

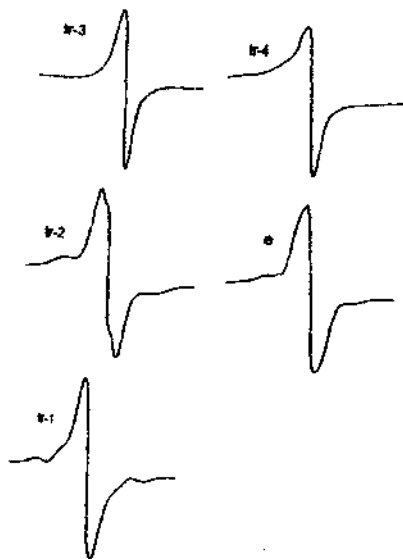
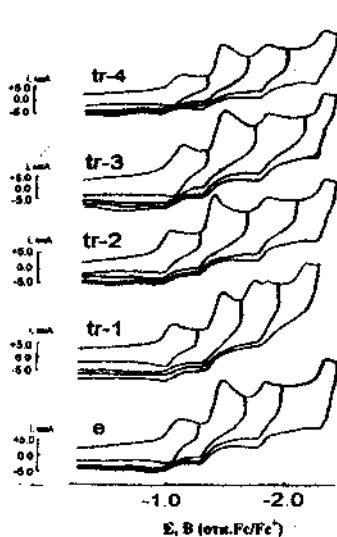


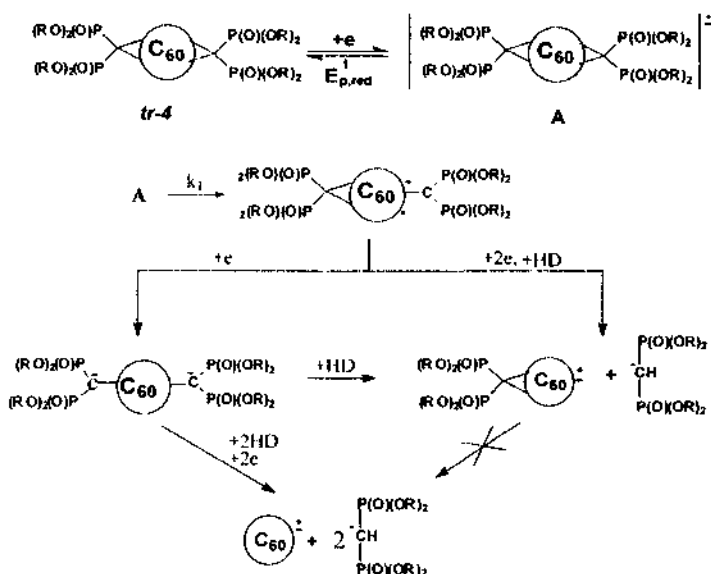
Рис.3. Циклические вольтамперограммы изомерных бисметанофуллеренов **IIIa-d**, снятые на стеклоглеродном электроде в среде *o*-ДХБ-ДМФА (3:1 v/v) /  $\text{Vi}_4\text{NBF}_4$  ( $C$  0.1 моль  $\text{l}^{-1}$ ),  $\nu = 20 \text{ мВ с}^{-1}$ ,  $T = 295 \text{ К}$ ,  $C^+ = 1 \cdot 10^{-3}$  моль  $\text{l}^{-1}$ .

Рис.4. ЭПР спектры парамагнитных интермедиатов, генерированных электрохимическим восстановлением  $10^{-3} \text{ М}$  растворов тетрафосфонметанофуллеренов **IIIa-d** в системе *o*-ДХБ-ДМФА (3:1 v/v) /  $\text{Vi}_4\text{NBF}_4$  ( $C$  0.1 моль  $\text{l}^{-1}$ ) на платиновом спиральном электроде непосредственно в резонаторе ЭПР спектрометра при потенциалах первого пика.  $T = 233 \text{ К}$ .

Таблица 4. Характеристики анион-радикалов бисметанофуллеренов **IIIa-d**, генерированных электрохимическим восстановлением  $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  раствора **IIIa-d** в среде *o*-ДХБ-ДМФА (3:1 v/v) / 0.1 М  $\text{Vi}_4\text{NBF}_4$  на платиновом электроде

Соединение	Константа СТВ $^{31}\text{P}$ , Э	g фактор	Константа СТВ $^{13}\text{C}$ , Э
<b>tr-3</b>	$a_{3\text{P}} 0.11$	2.00038	
<b>tr-4</b>	$a_{2\text{P}} < 0.11$	2.00042	
<b>e</b>	$a_{2\text{P}} 0.11, a_{\text{P}} 0.09$	2.00046	$a_{2\text{C}} \sim 2.08; a_{2\text{C}} \sim 1.32; a_{6\text{C}} 0.78; a_{4\text{C}} 0.47$
<b>tr-1</b>	$a_{4\text{P}} 0.11$	2.00054	$a_{4\text{C}} 1.67; a_{8\text{C}} 0.71$
<b>tr-2</b>	$a_{2\text{P}} 0.12$	2.00065	$a_{\text{C}} 2.82; a_{\text{C}} 2.16; a_{\text{C}} 1.68; a_{\text{C}} 1.22; a_{8\text{C}} \sim 0.9$

Для большинства изомеров анион-радикалы стабильны, а для *tr-4* анион-радикалы при температуре 243 К стабильны, а при комнатной температуре электролиз сопровождается образованием анион-радикалов монометанофуллерепа. ВЭЖХ обнаружила в продуктах электролиза *tr-4* при потенциалах первого пика восстановления присутствие не только монометанофуллерепа, но и незамещенного фуллерепа  $C_{60}$ . То, что получается монометанофуллерен это вполне закономерно, а образование фуллерепа оказалось неожиданным. Этот факт однозначно свидетельствует об элиминировании обеих метаногрупп из анион-радикалов *tr-4* изомера при длительном электролизе по первому пику. В данной среде анион-радикалы монометанофуллерепа вполне стабильны в течение времени электролиза (40 мин.), они не элиминируют метаногруппу, поэтому предполагаем образование фуллерепа не из монометанофуллерепа, а непосредственно из бисметанофуллерепа. Два параллельных направления в конечном итоге приводят к анион-радикалам фуллерепа и монометанофуллерепа.



При потенциалах второго пика происходит перенос электрона на анион-радикалы бисметанофуллерепа с образованием дианионов. Для всех изомеров дианионы неустойчивы и претерпевают быстрые превращения. Эти превращения включают реакции расщепления пропановых циклов, перенос электронов, протонирование, элиминирование метаногрупп и образование дианиона фуллерепа.

Наблюдается различное электрохимическое поведение изомерных бисметанофуллерепа как при потенциалах первого, так и второго пика. Это связано с различной стабильностью их анион-радикалов и дианионов. По потенциалам восстановления изученные бисметанофуллерепа отчетливо разделяются на две группы, внутри

которых различия незначительны. К первой группе относятся *tr-1* и *tr-2* изомеры, а ко второй - все остальные. Первая группа восстанавливается на  $\approx 50$  мВ легче второй. Очевидно, что последующие превращения анионных интермедиатов определяются не только их термодинамической стабильностью, но и стерическим фактором. Этот фактор в случае *tr-4* изомера, в котором объемные группы заместителей направлены в одну сторону и испытывают взаимное влияние, играет, по-видимому, существенную роль как в снижении стабильности анион-радикалов, так и в низком выходе этого изомера при синтезе бисметанофуллеренов.

Потенциалы восстановления являются функцией сродства к электрону, энергии реорганизации реагирующей частицы и энергии реорганизации растворителя. Чтобы понять, какой фактор является причиной различной реакционной способности изученных изомеров, мы определили потенциалы восстановления некоторых изомеров в другом растворителе - в смеси толуола с ацетонитрилом. Оказалось, что зависимость такая же: *tr-2* изомер восстанавливается легче на те же 50 мВ, чем *e* и *tr-3* изомеры. Данные теоретического расчета (табл.5) показывают, что *tr-1* и *tr-2* изомеры имеют большее сродство к электрону, чем все остальные изомеры. Такое хорошее соответствие расчета и эксперимента позволяет сделать вывод, что различия в потенциалах восстановления моно- и изомерных бисметанофуллеренов обусловлены в основном различным сродством к электрону этих частиц.

Таблица 5. Теплоты образования, относительные энергии, потенциалы ионизации, сродство к электрону и энергии трех нижних свободных орбиталей фуллерена  $C_{60}$ , метанофуллерена  $C_{61}H_2$  и региоизомеров  $C_{62}H_4$ . Метод РМЗ.

Соединение	$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta E$ , ккал/моль	ПИ, эВ	СЭ, эВ	$-\epsilon^*_1$ , эВ	$-\epsilon^*_2$ , эВ	$-\epsilon^*_3$ , эВ
$C_{60}$	811.75		7.60	2.65	2.89	2.89	2.89
$C_{61}H_2$	808.10		7.36	2.58	2.82	2.73	2.59
$C_{62}H_4$ <i>cis-2</i>	806.83	3.64	7.26	2.43	2.66	2.51	2.51
$C_{62}H_4$ <i>cis-3</i>	806.41	3.32	7.10	2.41	2.65	2.63	2.42
$C_{62}H_4$ <i>e</i>	804.35	1.16	7.19	2.43	2.67	2.51	2.45
$C_{62}H_4$ <i>tr-4</i>	804.61	1.42	7.12	2.43	2.67	2.62	2.32
$C_{62}H_4$ <i>tr-3</i>	804.60	1.41	7.13	2.44	2.67	2.52	2.35
$C_{62}H_4$ <i>tr-2</i>	804.66	1.47	7.19	2.50	2.74	2.50	2.33
$C_{62}H_4$ <i>tr-1</i>	804.63	1.44	7.14	2.51	2.75	2.56	2.13

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И ЭПР ИССЛЕДОВАНИЕ ФУЛЛЕРОПИРРОЛИДИНОВ

Мы исследовали также электрохимическое восстановление и окисление фуллеропирролидинов. Для всех этих соединений на ЦВА наблюдается три обратимых пика восстановления, сдвинутых в катодную область относительно соответствующих пиков самого фуллерена (табл.6). Вольтамперные характеристики не зависят от материала электрода и мало зависят от природы удаленного от фуллеренового ядра заместителя в пирролидиновом цикле. При потенциалах первого пика методом ЭПР реги-

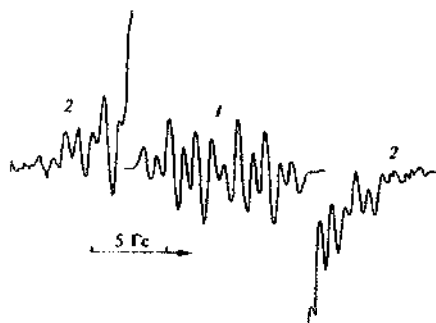
стрируются первичные анион-радикалы ( $g$  2.0000,  $\Delta H$  0.08 мТ), которые через относительный рост вторичных продуктов исчезают при потенциалах второго пика. Но в случае фуллеропирролидинов дианионы устойчивы и при потенциалах третьего пика фиксируются трианион-радикалы фуллеропирролидинов ( $g$  2.0015,  $\Delta H$  0.15 мТ). Для этой серии представляли интерес и процессы окисления. Все они окисляются необратимо в одну или две ступени. Для соединений, содержащих анилиновый, индольный и фенольный фрагменты первая стадия связана с окислением этих фрагментов и лишь последующая ступень соответствует окислению фуллеропирролидинового остова. Как и ожидалось, парамагнитные интермедиаты методом ЭПР зафиксированы не были. Фуллеропирролидиновый пространственно затрудненный фенол мы окислили гомолитически двуокисью свинца в толуоле. Был получен сравнительно устойчивый феноксильный радикал (рис.5).

Таблица 6. Потенциалы  $E_{1/2}$  восстановления фуллерена  $C_{60}$  и фуллеропирролидинов IVа-ж на платиновом и стеклоуглеродном (СУ) электродах<sup>a</sup>

Соединение	Рабочий электрод	$E_{1/2, red}$ , В	$E_{1/2, red}$ , В	$E_{1/2, red}$ , В
IVа	Pt	-1.04	- .47	- 2.05
	SU	- 1.05	- .50	-2.10
IVб	Pt	-1.03	- .47	-2.04
	SU	-1.04	- .47	-2.03
IVв	Pt	-1.02	- .47	-2.03
	SU	-1.03	- .47	-2.04
IVг	Pt	-1.04	- .47	-2.06
	SU	-1.05	- .48	-2.09
IVд	Pt	-1.04	- .47	-2.04
	SU	-1.04	- .48	-2.04
IVе	Pt	-1.04	- .46	-2.03
	SU	-1.04	- .46	-2.03
IVж	Pt	-1.04	-1.48	-2.06
	SU	-1.05	-1.48	-2.05

<sup>a</sup> Условия:  $n-Bu_4NBF_4$  (0.1 М), о-дихлорбензол-ДМФА (3:1 v/v), 25 °С. скорость развертки потенциала 100 мВ/с. Потенциалы измерены отн.  $E_{1/2}$  редокс-системы  $Fc/Fc'$  используя  $Ag/AgNO_3$  (0.01 М) как электрод сравнения.  $E_{1/2}$  определены как полусумма потенциалов пиков восстановления и соответствующих им пиков окисления образующихся продуктов восстановления  $E_{1/2, red} = (E_{p, red} + E_{p, ox})/2$ .

Картина СТВ основана на характерном взаимодействии неспаренного электрона с мета-протонами  $a_{2H} = 1.8$  Э, а также с протоном и азотом пирролидина в Р-положении к ядру феноксила. Сателлитная структура фиксируется от ядер  $^{13}C$  феноксила и соотнесена на основании литературных данных для пространственно затрудненных феноксильных радикалов. А на основании альтернирования ширины линий для  $^{13}C$  приписаны знаки СТВ.



$g$  фактор 2.0045,  $\Delta H$  0.4 Э

$a_{2H}^{3.5}$  1.8 Э       $a_{13C}^4 + 13.8$  Э

$a_H^0$  4.7 Э       $a_{13C}^1 - 9.6$  Э



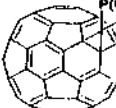
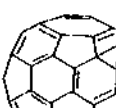
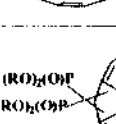
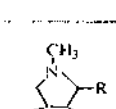
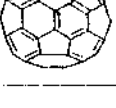
$a_N^0$  0.9 Э       $a_{13C}^{3.5} - 8.6$  Э

Рис.5. Спектр ЭПР феноксильного радикала (IVa) в растворе толуола при усилении  $2 \cdot 10^3$  (1) и  $2 \cdot 10^5$  (2) при температуре 303 К. Ослабление мощности СВЧ 20 dB. Амплитуда модуляции 0.032 мТ.

Таким образом, мы исследовали электрохимическое восстановление и стабильность образующихся интермедиатов фосфорилированных моно- и бисметанофуллеренов, а также замещенных фуллеропирролидинов. В ряду монозамещенных и в ряду дизамещенных (табл.7) наблюдается закономерное, хотя и незначительное увеличение потенциалов восстановления,  $g$  фактора и уменьшение ширины линий ЭПР анион-радикалов. По ряду параметров наших и литературных (курсив) можно проследить закономерность изменений. Высокая степень вырождения, характерная для фуллеренов, из-за высокой симметрии, частично снимается при взаимодействии с сольватационной сферой и при введении заместителей в 6,6-положение. Закономерность, обусловленная снятием вырождения, наглядно прослеживается и в данных электрохимии и в данных магнитного резонанса. Наибольшей чувствительностью для подобных эффектов обладает химсдвиг для диамагнитных эндоздрических комплексов  $^3\text{He}$  и времена спин-решеточной релаксации и связанные с ними ширины линий для анион-радикальных состояний. Удивителен факт сохранения общего характера пиков восстановления для фуллерена и его производных и весьма малый отклик всей системы на выключение из системы сопряжения одной или нескольких двойных связей. Что подразумевает существование своеобразных отдельных блоков для локализации дelokализованных неспаренных электронов в анион-радикалах фуллеренов. Следует обратить внимание на резкое ступенчатое уменьшение ширины линий и насыщенности линий из-за удлинения времен спин-решеточной релаксации при переходе от фуллерена к 6,6-моно- и далее к 6,6-дизамещенным фуллеренам. Это является диагностическим признаком для идентификации структуры и чистоты данных соединений.



Таблица 7 Потенциалы первых пиков восстановления, химсдвиги  $^3\text{He}$  эндодральных комплексов и магнитные характеристики анион-радикалов  $\text{C}_{60}$  моно- и дизамещенных метанофуллеренов и фуллеропирролидинов

соединение	$-E_{\text{p,ред}}^1$ , В	g фактор	$\Delta H$ , Э (290 К)	$T_1 \cdot 10^9$ , с	$\sigma^3\text{He}$
	0.96	1.998	70	1	-6.3
	1.02	1.9998	2.8		-8.1
	1.02	1.9998	$2.8 \pm 2.0$		
	1.04	1.9999	$1.9 \pm 1.8$		
	$1.11 \pm 1.17$	$2.00037 \pm 2.00066$	$0.4 \pm 0.3$		$(-8.7 \pm -11.0)$
	$1.03 \pm 1.05$	2.0000	0.8	$100 \pm 200$	-9.4
		$2.0003$ $2.0013$		1200 2800	-10.1 -12.4

## **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ**

1. Впервые совместно электрохимическими методами и методом ЭПР проведено систематическое исследование процессов электронного переноса в ряду фуллеро-пирролидинов и фосфорилированных моно- и бисметанофуллеренов. Показано, что в апротонной среде все соединения претерпевают многоступенчатое восстановление и установлены направления гетерогенных и гомогенных превращений анионных интермедиатов.
2. Показано, что введение алдендов в фуллереновую сферу и увеличение их числа затрудняет процесс восстановления. Природа заместителей в пирролидиновом цикле и циклопропановом фрагменте практически не влияет на потенциалы восстановления.
3. Установлено, что на первой ступени одноэлектронное обратимое восстановление во всех случаях приводит к анион-радикалам, охарактеризованным методом ЭПР.
4. Анионные интермедиа<sup>TM</sup> фуллеропирролидинов стабильны, а анионные интермедиаты фосфорилированных метанофуллеренов элиминируют метаногруппу (ретро-реакция Бингеля). Скорость элиминирования зависит от заряда аниона, природы заместителей, количества и положения метаногрупп. Предложен механизм этого процесса.
5. Электрохимическое окисление [60]фуллеропирролидинов протекает необратимо в одну или две ступени. Для соединений, содержащих анилиновый, индольный и фенольный фрагменты первая стадия связана с окислением этих фрагментов и лишь последующая ступень соответствует окислению фуллеропирролидинового остова. Феноксильный радикал, полученный при окислении фуллеропирролидина, содержащего фрагмент пространственно затрудненного фенола, зарегистрирован методом ЭПР.
6. Установлено, что в ряду анион-радикалов фуллерена  $C_{60}$ , фосфорилированных метанофуллеренов и бисметанофуллеренов происходит приближение  $g$ -фактора к  $g$ -фактору свободного электрона, уменьшение ширины линий и увеличение насыщенности линий. Для бисметанофуллеренов характеристичными являются константы СТВ с ядрами  $^1H$  и  $^{13}C$ . На основе ЭПР измерений анион-радикальных состояний предложены диагностические критерии определения структуры и чистоты моно- и бисметанофуллеренов и фуллеропирролидинов.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Nuretdinov I.A., Gubskaya V.P., Berezhnaya L.Sh., Fazleeva G.M., Yanilkin V.V., Zverev V.V., Morozov V.I., Sibgatullina F.G., Karaseva I.P. New Organo-Phosphorus and -Nitrogen Derivatives of [60]fullerene. // Международная конференция. «Металлоорганические соединения - материалы будущего тысячелетия» (III Разуваевские чтения). Нижний Новгород, 2000, Тезисы докладов, С.110.
2. Yanilkin V.V., Nuretdinov I.A., Gubskaya V.P., Maksimiyuk N.I., Nastapova N.V., Berezhnaya L.Sh., Morozov V.I. Electrochemical reduction of the phosphorylated methanofullerenes. // 7<sup>th</sup> Международный Фрумкинский симпозиум «Фундаментальная электрохимия и электрохимическая технология» 23-28 октября 2000 г. Москва. Abstracts, P.405.
3. Нуретдинов И.А., Губская В.П., Янилкин В.В., Морозов В.И., Зверев В.В., Ильясов А.В.Фазлеева, Г.М., Настапова Н.В. Фуллеропирролидиновый пространственно затрудненный фенол. Синтез, строение и свойства. // Изв. АН. Сер.хим. 2001, №4, 582-587.
4. Yanilkin V.V., Morozov V.I., Nuretdinov I.A., Gubskaya V.P., Nastapova N.V., Zverev V.V. and Ilyasov A.V. Molecular electrochemistry of monosubstituted methanofullerenes and fulleropyrrolidines. // 5<sup>th</sup> Biennial International Workshop in Russia. IW-FAC'2001, St.Petersburg, Russia. July 2-6, 2001. Abstracts, P. 163.
5. Yanilkin V.V., Morozov V.I., Gubskaya V.P., Nastapova N.V., Berezhnaya L.Sh., Zverev V.V., Nuretdinov I.A. Electrochemical reduction of phosphorylated mono- and bismethanofullerenes // 201<sup>st</sup> Meeting of The Electrochemical Society, May 12-17, 2002, Philadelphia, PA, USA. Meeting abstracts volume 2002-1, P.851.
6. Янилкин В.В., Морозов В.И., Настапова Н.В., Губская В.П., Зверев В.В., Нуретдинов И.А. Электрохимия и ЭПР фуллеропирролидинов и фосфорилированных метанофуллеренов. // II Международный симпозиум «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах», 4-8 июня 2002 г., Минск. Тезисы докладов, С.181.
7. Карасева И.П., Губская В.П., Сибгагулина Ф.Г., Янилкин В.В., Морозов В.И., Нуретдинов И.А. Новые производные фуллеренов с реакционноспособными группами. // II Международный симпозиум «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах». 4-8 июня 2002 г., Минск, Тезисы докладов. С.49.
8. Янилкин В.В., Настапова Н.В., Губская В.П., Морозов В.И., Бережная Л.Ш., Нуретдинов И.А. Ретро-реакция Бингеля при электрохимическом восстановлении бис(диалкоксифосфорил)метанофуллеренов // Изв.АН. Сер.хим., 2002. №1. С.70-75.

9. Нуретдинов И.А., Янилкин В.В., Морозов В.И., Губская В.П., Зверев В.В., Настапова Н.В., Фазлеева Г.М. Электрохимическое восстановление и окисление фуллеренопирролидинов и ЭПР-спектры парамагнитных интермедиатов // Изв.АН. Сер.хим., 2002, №2. С.250-255.
10. Нуретдинов И.А., Морозов В.И., Губская В.П., Янилкин В.В., Бережная Л.Ш., Ильясов А.В. ЭПР-характеристики и превращения полупродуктов восстановления метанофуллеренов // Изв.АН. Сер.хим., 2002, № 5, С.750-753.
11. Янилкин В.В., Губская В.П., Морозов В.И., Настапова Н.В., Зверев В.В., Бердников Е.А., Нуретдинов И.А. Молекулярная электрохимия фуллеренов и их производных.// Тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции «Электрохимия органических соединений, ЭХОС-2002, 3-7 сентября 2002 года, Астрахань, С.72.
12. Piekara-Sady L., Il'yasov A.V., Morozov V., Stankovski J., Kempinski W., Trybula Z. Simultaneous electrochemical and electron paramagnetic resonance studies of fullerene anion radicals  $C_{60}^{1-}$  and  $C_{60}^{3-}$  // Appl. Magn. Reson. – 1995. - V.9. - P.367
13. Gubskaya V.P., Nuretdinov I.A., Ilmatova D.V., Il'yasov A.V., Morozov V.I. Radical pair formation in systems C-60 and functionally derivatives C-60 with amines // Abstracts of 4\* Biennial International Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters", St-Peterburg. - 1999. P198. –P.272

