

ADIABATIC ELECTRON AFFINITY OF SOLVATED METHANO-FULLERENES AND TRANSFORMATION OF ITS ANION STATES

Yanilkin V.V.*, Nastapova N.V., Toropchina A.V., Morozov V.I., Gubskaya V.P.,
Berezhnaya L.Sh., Sibgatullina F.G., Nuretdinov I.A.

A.E.Arbusov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Research Center of the Russian Academy of Sciences. 420088, Kazan, Arbuzov str., 8, Russian Federation.

Fullerenes are redox-active chromophores, having rather low LUMO energy. The measurements of reduction potentials and electron affinity show, that they display electronaccepting property at a level of benzo- and naphthoquinones. But as against last fullerenes are capable is convertible to accept a several electrons with stable multianions formation. The intensive search new fullerene derivatives is conducted, on the basis of which chromophore and electronaccepting fullerene properties could be embodied in materials and medicinal preparations.

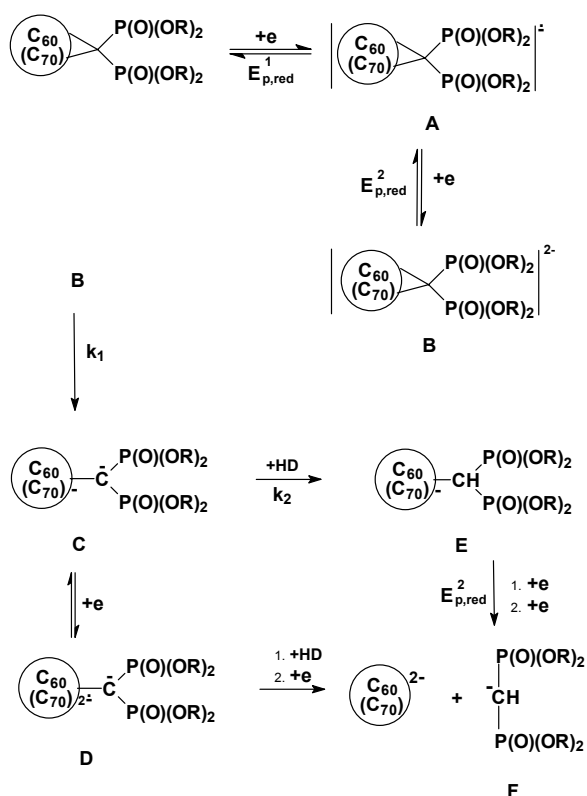
After opening by Bingel¹ cyclopropanation reaction of fullerenes the methanofullerenes of steel by one of most accessible functionalated fullerene derivatives. In these compounds the addends are attached to fullerene sphere on closed 6,6-bond. In absence of electronoaccepting substituents the methanofullerenes have smaller electron affinity in comparison with fullerene. Its; as well as fullerenes, are quite stable in the electron transfer processes and are capable to step by step, reversible accept a several electrons on a molecule. By the introduction of accepting substituents to exo-carbon increases the electron affinity, but in this case electron transfer induced the disclosing of the propane cycle resulting, at the end, to methanogroup elimination, to its moving on fullerene sphere or to transfer on fullerene sphere of other molecule. Represented the certain interest to find out influence of others electronoaccepting substituents at methanocarbon on the processes of electron transfer, on stability of anion intermediats and their subsequent transformations.

With this purpose in the given work by methods of cyclic voltammetry, preparative electrolysis and EPR in a combination with in situ electrolysis are investigated the electron transfer processes and anion intermediates transformations of phosphorylated monomethano- and bismethano- [60] and [70]fullerenes, containing at methanocarbon the dialkoxyphosphoryl group. As the second substituent at methanocarbon acted dialkoxyphosphoryl (I), alkoxy-carbonyl (II) and keto (III) groups. In all cases in solution of

o-dichlorobenzene-DMF (3:1) /0.1 M Bu₄NBF₄ there is a multistage electrons transfer. Single electron reduction of bis(ethoxycarbonyl)- and dimethoxyphosphoryl(alkoxy-carbonyl)methano-[60]fullerenes results in radical anions (*g* 1.9998 ÷ 1.9999, Δ*H* 0.20 ÷ 0.28 mT), and at longer reduction to secondary radicals (*g* 2.0004 ÷ 2.0010, Δ*H* 0.020 ÷ 0.028 mT). Electrochemical reduction of bis(diethoxyphosphoryl)- and bis(diisopropoxyphosphoryl)-methano[60]fullerenes and bis(diethoxyphosphoryl)methano[70]fullerene proceeds in four steps. At the first step the reversible single electron transfer results in formation of stable radical anions (for derivative C₆₀: *g* 1.9999, Δ*H* 0.19 mT). The reduction of isomeric bis-adducts of [60]fullerene with bis(diethoxyphosphoryl)methylene (*e*, *tr-1*, *tr-2*, *tr-3* and *tr-4*) C₆₀{C[P(O)(OEt)₂]₂}₂ occurs in four steps first two from which displaced on 120-200 mV in area of negative potentials, and subsequent are fixed at potentials of the appropriate C₆₀ peaks. *tr-1* and *tr-2* isomers are reduced more easy then others isomers, that is caused by them higher electron affinity. At the first step the reversible single electron transfer results in radical anions formation (*g* 2.0004 ÷ 2.0006, Δ*H* 0.05 ÷ 0.08 mT). At room temperature in *tr-4* isomer radical anions occurs slow disclosing of the cyclopropane fragment resulting, in the final bill, to methanogroups elimination; the other isomers radical anions are considerably more stable.

For all investigated methanofullerenes at dianions generation potentials the process of both methanogroups elimination proceeds (retro - Bingel reaction). The process begins with disclosing of the cyclopropane fragment. In the subsequent stages there is exo-carbon protonation, electrons transfer to formation at the of fullerene dianion and anion of metanogroup. The set of transformations occurring at potentials of first two reduction peaks is shown on the circuit on an example of bis (dialkoxyphosphoryl)methanofullerenes.

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



The bis(dialkoxyphosphoryl)methanogroup elimination rate is much higher than for bis(alkoxycarbonyl)methano- and dialkoxyphosphoryl(alkoxycarbonyl)methano groups, that allows to offer of diphosphonmethanogroup as protective at synthesis of new fullerene derivatives.

As against these compounds, electrons transfer on a molecule of methanofullerenes **III**, containing the ketogroup, not induced the methanofragment elimination. On the basis of voltammetric and EPR measurements assume, that the

disclosing of the propane cycle in this case results in formation of substituted fullerotetrahydrofuranes.

Adiabatic electron affinity of compounds **I** – **III** solvated molecules determined from first reduction peaks potentials on before² deduced ratios, depends on a nature of the substituents a little. For monomethanofullerenes and bismethanofullerenes it is lower on $0.06 \div 0.11$ and $0.16 \div 0.21$ eV, accordingly, than for fullerene C_{60} (4.25 eV). The low meanings of total reorganization energy (≈ 1.6 eV) and high values of electron transfer standard rate constants (≈ 1.0 cm/s) will be coordinated to experimentally registered reversibility of a electron transfer stages.

This work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (grants no 01-03-32181, 02-03-06268 and 02-03-32900), by the Russian Scientific and Technical Program “Fullerenes and Atomic Clusters” (grant no 98008, “Gemo-2”), and by the Tatarstan Academy of Sciences.

References

1. Bingel C. Cyclopropylation of Fullerenes. Chem. Ber., 1993; 126(8): 1957-1960.
2. Yanilkin V.V. Reversibility of organic compounds electrode reactions. Elektrokhimiya, 2000; 36 (3): 245-253.

АДИАБАТИЧЕСКОЕ СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ СОЛЬВАТИРОВАННЫХ МЕТАНОФУЛЛЕРЕНОВ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ИХ АНИОННЫХ СОСТОЯНИЙ

Янилкин В.В.*, Настапова Н.В., Торопчина А.В., Морозов В.И., Губская В.П.,
Бережная Л.Ш., Сибгатуллина Ф.Г., Нуретдинов И.А.

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

Фуллерены являются редокс-активными хромофорами, имеющими сравнительно низкую энергию НСМО. Измерения потенциалов восстановления и сродства к электрону показывают, что они проявляют электроноакцепторные свойства на уровне бензо- и нафтохинонов. Но в отличие от последних фуллерены способны обратимо принимать несколько электронов с образованием стабильных мультианионов. Ведется интенсивный поиск новых производных фуллеренов, на основе которых хромофорные и электроноакцепторные свойства фуллеренов можно было бы воплотить в материалах и лекарственных препаратах.

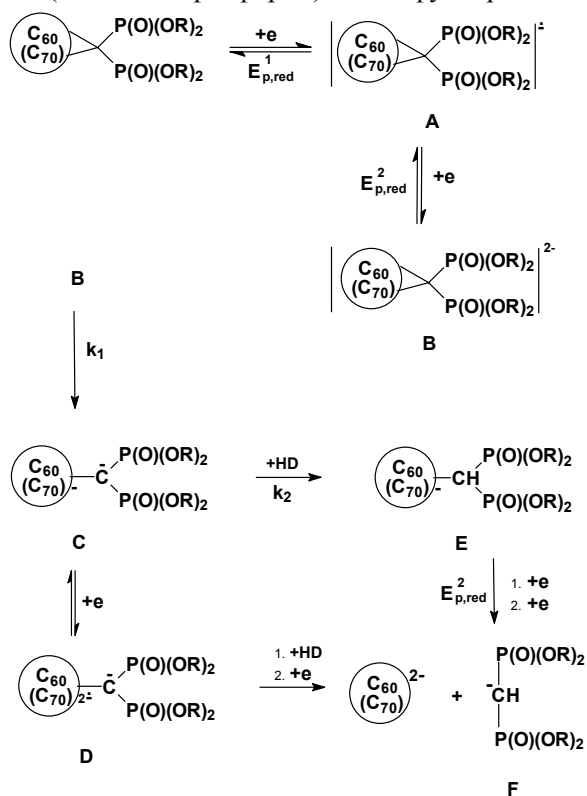
После открытия Бингелем¹ реакции циклопропанирования фуллеренов метанофуллерены стали одним из самых доступных функционализированных производных фуллерена. В этих веществах адденды присоединены к фуллереновой сфере по закрытой 6,6-связи. В отсутствие электроноакцепторных заместителей метанофуллерены обладают меньшим сродством к электрону по сравнению с незамещенным фуллереном. Они, также как и сами фуллерены, вполне стабильны в процессах электронного переноса и способны ступенчато, обратимо принимать несколько электронов на молекулу. Введение акцепторных заместителей к экзоуглероду увеличивает сродство к электрону, но в этом случае электронный перенос индуцирует раскрытие пропанового цикла, приводящее, в конечном счете, к элиминированию метаногруппы, к ее перемещению по фуллереновой сфере или к переносу на фуллереновую сферу другой молекулы. Представляло определенный интерес выяснить влияние других электроноакцепторных заместителей у метаноуглерода на процессы электронного переноса, на стабильность анионных интермедиатов и их последующие превращения.

С этой целью в данной работе методами циклической вольтамперометрии, препаративного электролиза и ЭПР в сочетании с *in situ* электролизом исследованы процессы электронного переноса и превращения анионных интермедиатов фосфорилированных моно- и бисметано[60] и [70]фуллеренов, содержащих у метаноуглерода фосфонатную группу. В качестве второго заместителя у метаноуглерода выступали фосфонатная (I), сложноэфирная (II) и кето (III) группы. Во всех случаях в среде *o*-дихлорбензол–ДМФА (3:1)/0.1 М Bu_4NBF_4 происходит многоступенчатый перенос электронов. Одноэлектронное восстановление бис(этоксикарбонил)- и диметоксифосфорил(алкоксикарбонил)-метано[60]фуллеренов приводит к анион-радикалам (g 1.9998÷1.9999, ΔH 0.20÷0.28 мТ), а при более длительном восстановлении и ко вторичным радикалам (g 2.0004÷2.0010, ΔH 0.020÷0.028 мТ). Электрохимическое восстановление бис(диэтоксифосфорил)- и бис(диизопро-поксифосфорил)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, ΔH 0.19 мТ). Восстановление изомерных бис-аддуктов [60]фуллерена с бис(диэтоксифосфорил)метиленом (*e*, *tr-1*, *tr-2*, *tr-3* и *tr-4* $\text{C}_{60}\{\text{C}[\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]_2\}_2$) 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, что обусловлено их более высоким сродством к электрону. На первой ступени обратимый перенос одного электрона приводит к образованию анион-радикалов

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

(g 2.0004-2.0006, ДН 0.05-0.08 мТ). При комнатной температуре в анион-радикалах *tr-4* изомера происходит медленное раскрытие циклопропанового фрагмента, приводящее, в конечном счете, к отщеплению метано групп; анион-радикалы остальных изомеров значительно более стабильны.

Для всех изученных метанофуллеренов при потенциалах генерирования дианионов протекает процесс элиминирования обеих метано групп (ретро-реакция Бингеля). Процесс начинается с раскрытия циклопропанового фрагмента. В последующих стадиях происходит протонирование экзо-углерода, перенос электронов с образованием в конечном счете дианиона фуллерена и аниона метано группы. Совокупность превращений, происходящих при потенциалах первых двух пиков восстановления, показана на схеме на примере бис(диалкоксифосфорил)метанофуллеренов.



Скорость элиминирования бис(диалкоксифосфорил)метано группы значительно выше, чем для бис(алкоксикарбонил)- и диалкоксифосфорил(алкоксикарбонил)метано групп, что позволяет предложить дифосфонметано-группы в качестве защитных при синтезе новых производных фуллеренов.

В отличие от этих соединений, перенос электронов на молекулу метанофуллеренов **III**, содержащих кетогруппу, не индуцирует элиминирование метанофрагмента. На основании вольтамперных и ЭПР измерений предполагается, что раскрытие пропанового цикла в этом случае приводит к образованию замещенных фуллеродигидрофуранов.

Адиабатическое сродство к электрону сольватированных молекул, определенное из потенциалов первых пиков восстановления по ранее¹ выведенным соотношениям, мало зависит от природы заместителей. Для монометанофуллеренов и бисметанофуллеренов она ниже на $0.06 \div 0.11$ и $0.16 \div 0.21$ эВ, соответственно, чем для незамещенного фуллерена (4.25 эВ). Низкие значения полной энергии реорганизации (≈ 1.6 эВ) и высокие величины стандартных констант скоростей электронного переноса (≈ 1.0 см/с) согласуются с экспериментально регистрируемой обратимостью стадии одноэлектронного переноса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32181, 02-03-06268 и 02-03-32900), Научного Совета программы "Фуллерены и атомные кластеры" и Академии наук Татарстана.

Литература

1. Bingel C. Cyclopropylation of Fullerenes. Chem. Ber., 1993; 126(8): 1957-1960.
2. Янилкин В.В. Обратимость электродных реакций органических соединений. Электрохимия, 2000; 36(3): 245-253.