

На правах рукописи

МАРКИН Геннадий Владимирович

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ
ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Н. Новгород - 2005

Работа выполнена в Институте металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН

Домрачев Георгий Алексеевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Артемов Александр Николаевич

доктор химических наук

Федюшкин Игорь Леонидович

Ведущая организация: Нижегородский государственный педагогический
университет

Защита состоится "21" сентября 2005 г. в 14 часов на заседании
диссертационного совета Д 212. 166. 05 при Нижегородском государствен-
ном университете им. Н.И. Лобачевского, 603950, Н. Новгород, пр. Гагари-
на, д.23, корп. II.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского госу-
дарственного университета им. Н. И. Лобачевского

Автореферат разослан "18" ноября 2005 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

доктор химических наук профессор,



Степовик Л.П.

2006-4
23112

2221242

I. Общая характеристика работы.

Актуальность темы. Молекулярные, донорно-акцепторные и солеобразные металлсодержащие производные фуллерена (C_{60}), имеют перспективу использования в области создания материалов с высокими температурами сверхпроводящего перехода и материалов с металлической проводимостью. В связи с этим активно синтезируются и исследуются фуллериды щелочных металлов и металлоорганических соединений, таких как бис-(η^6 -арен)хром и циклопентадиенильные комплексы железа, кобальта и хрома. Однако, в литературе относительно мало сведений о термической устойчивости и термических реакциях таких соединений. Исследование термораспада фуллеридов МОС может привести к получению новых систем фуллерен : металл и фуллерен : металл : лиганд с точным мольным соотношением между компонентами. Последнее условие важно и необходимо для синтеза индивидуальных соединений, так как фуллерен склонен образовывать смесь продуктов полиприсоединения. Также отсутствуют сведения о получении комплексов фуллерена с аренхромтрикарбонилами, открытыми ферроценами и МОС ряда бис-(η^6 -арен)молибдена.

Цели исследования: 1. Получение комплексов C_{60} с бис-(2,4-диметилпентадиенил)железом, бис-(η^6 -дифенил)хромом(0), бис-(η^6 -тетралин)хромом(0), (η^6 -арен)Cr(CO)₃, бис-(η^6 -гексаметилбензол)хромом(0), бис-(η^6 -толуол)молибденом(0) и исследование физико-химических свойств, строения и термических реакций образцов полученных соединений. 2. Изучение взаимодействия фуллерена с металлическим литием в конденсированном состоянии с регистрацией тепловых и электронных эффектов. 3. Получение и исследование методом РСА монокристаллов фуллеридов бис-(η^6 -арен)хрома(1).

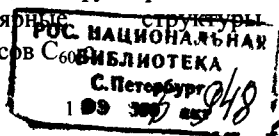
Объекты исследования: C_{60} , (η^6 -арен)₂M (M=Cr, Mo), бис-(2,4-диметилпентадиенил)железо, аренхромтрикарбонилы, литий.

Методы исследования: методы синтетической элементоорганической химии, элементный анализ, ИК, УФ, ЭПР, ЯМР спектроскопии, РСА, ДТА, молекулярная механика и квантовая химия.

Научная новизна и практическая ценность работы:

1. Впервые получены новые соединения: фуллериды бис-(η^6 -дифенил)хрома(1), бис-(η^6 -тетралин)хрома(1), бис-(η^6 -гексаметилбензол)хрома(1), бис-(η^6 -толуол)молибдена(1), донорно-акцепторные комплексы фуллерена с (η^6 -арен)Cr(CO)₃ (арен = PhCH₃, тетралины, N,N-диметианилин) и молекулярные комплексы фуллерена с бис-(2,4-диметилпентадиенил)железом, гексаметилбензолом, гексаэтилбензолом. Впервые установлено, что взаимодействие фуллерена с металлическим литием в конденсированном состоянии имеет ступенчатый характер с образованием полилитиевых производных фуллерена.

2. Установлены молекулярные структуры фуллерида бис-(η^6 -дифенил)хрома(1) и комплексов C_{60} с бис-(η^6 -дифенил)хромом(0) и бис-(η^6 -тетралин)хромом(0).



бис-(2,4-диметилпентадиенил)железом, гексаметилбензолом и гексаэтилбензолом.

3. Впервые исследован термораспад фуллеридов *бис*-(η^6 -арен)хрома(I), *бис*-(η^6 -толуол)молибдена(I) и комплексов C_{60} с (η^6 -арен)Cr(CO)₃.

4. Обнаружена димеризация анион - радикалов фуллерена при охлаждении фуллерида *бис*-(η^6 -дифенил)хрома(I), подтвержденная методами РСА и измерением температурной зависимости теплоемкости.

5. Рассчитаны молекулярные структуры и энтальпии образования полиметаллических экзо-эдральных соединений фуллерена с литием.

На защиту выносятся положения: - получение и строение фуллеридов *бис*-(η^6 -дифенил)хрома(I), *бис*-(η^6 -тетралин)хрома(I), *бис*-(η^6 -гексаметилбензол)хрома(I), *бис*-(η^6 -толуол)молибдена(I), донорно-акцепторных комплексов фуллерена с (η^6 -арен)Cr(CO)₃ (арен = толуол, мезитилен, тетралин, N,N-диметиланилин) и молекулярных комплексов фуллерена с *бис*-(2,4-диметилпентадиенил)железом, гексаметилбензолом, гексаэтилбензолом. Результаты исследования взаимодействия фуллерена с металлическим литием в конденсированном состоянии.

- термораспад фуллеридов *бис*-(η^6 -арен)хрома(I) (арен = дифенил, тетралин, гексаметилбензол), *бис*-(η^6 -толуол)молибдена(I) и (η^6 -арен)Cr(CO)₃ (арен = толуол, тетралин, N,N-диметиланилин).

- Результаты теоретического исследования полиметаллических экзо-эдральных соединений фуллерена с литием.

Апробация работы. Результаты были представлены на международных конференциях: "Organometallic Chemistry Towards the 21st Century", Москва, 1999; 4, 5, 6, и 7-ой конференциях "Фуллерены и атомные кластеры", Санкт Петербург 1999, 2001, 2003 и 2005 г.; "XIV и XV FECHEM", Gdansk, 2001г и Zürich, 2003; VII и VIII сессии молодых ученых (Нижний Новгород, 2002, 2003); международных симпозиумах: "Фракталы и прикладная синергетика (ФИПС)", Москва, 2001, 2003 г; "Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах. ОМА-11".- 24-26 сентября 2001.- Сочи.- Лазаревское.- Россия; "Порядок, беспорядок и свойства оксидов ОДРО-2001".- 27-29 сентября 2001.- Сочи.- Лазаревское.- Россия; "New Approaches in Coordination and Organometallic Chemistry. Look from 21-th century", Нижний Новгород, 2002; Modern trends in organoelement and polymer chemistry. Moscow, 2004; International Conference "From molecules towards materials".- September 3-10.- 2005.- Nizhny Novgorod.- Russia.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи и тезисы 15 докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы из 145 наименований. Работа изложена на 127 страницах машинописного текста, включает 13 таблиц и 28 рисунков.

II. Основное содержание исследования.

Глава 1 посвящена анализу литературных данных по синтезу и свойствам молекулярных, донорно-акцепторных и солеобразных металлсодержащих производных фуллерена. До начала данной работы было известно получение молекулярных комплексов фуллерена с ферроценом, декаметилферроценом, ионных комплексов с кобальтоценом, декаметилникелоценом, бис-(η^6 -бензол)хромом(I), бис-(η^6 -толуол)хромом(I) и щелочными металлами. Комплексы фуллерена с бис-(η^6 -бензол)хромом(I) и бис-(η^6 -толуол)хромом(I) были исследованы спектральными методами. Молекулярные структуры были установлены только для комплексов с ферроценом, и декаметилникелоценом. Термическая устойчивость и термораспад был исследован только, для комплексов фуллерена с ферроценом, кобальтоценом и никелоценом. Таким образом, в литературе отсутствовали данные о молекулярном строении, термической устойчивости и термических реакциях комплексов фуллерена с бис-(η^6 -арен)хромом(I). Так же отсутствовали данные о получении комплексов C_{60} с аренхромтрикарбонилами, открытыми ферроценами и МОС ряда бис-(η^6 -арен)молибдена(I).

Глава 2 содержит результаты исследований. Геометрические параметры и энтальпии образования исследуемых систем были рассчитаны методами молекулярной механики (MM+) и самосогласованного поля Хартри-Фока с частичным пренебрежением дифференциальным перекрыванием (INDO). Согласно расчетам в экзоэдральном соединении $C_{60}@Li$, атом Li расположен напротив центра шестичленного кольца. Эффективный заряд на атоме Li положительный, меньше единицы, заселенности его 2s и 2p

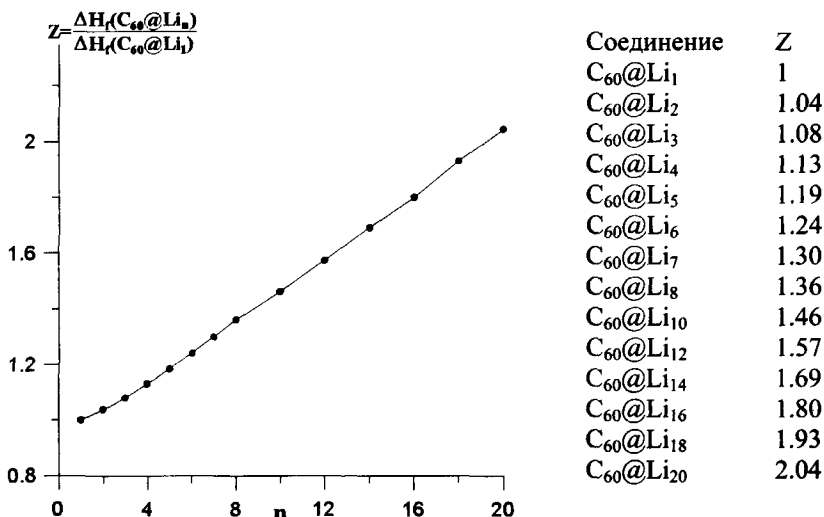


Рис.1 Зависимость отношения энтальпий образования из атомов экзоэдральных $C_{60}@Li_n$ от количества атомов лития n

атомных орбиталей (АО) равны. Следовательно, распределение эффективных зарядов в этой молекуле определяется передачей 2s электрона от Li к C_{60} , как акцептору, и обратной подачей электронной плотности с $2p_{\pi}$ АО углеродов C_{60} на вакантные 2p АО Li. В результате связь литий - фуллерен должна иметь некоторый вклад ковалентной составляющей. Устойчивость соединений $C_{60}@Li_n$ увеличивается с увеличением количества атомов Li в молекуле (рис. 1). На термограмме ДТА смеси (а): C_{60} + избыток $Li_{металл}$ (19 г. атом Li / моль C_{60}) (рис. 2) (скорость нагрева 8-10 °/мин) присутствует эндопик плавления Li и экзопики при 583 и 663 К, что, может свидетельствовать о ступенчатом характере взаимодействия C_{60} с металлическим Li.

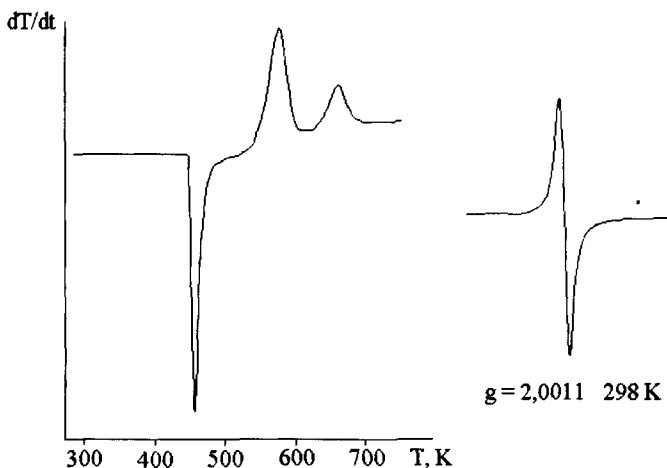


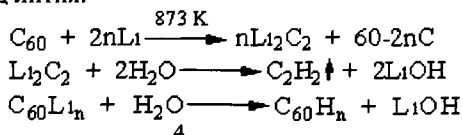
Рис. 2. Термограмма смеси (а) и спектр ЭПР продуктов реакции. После ДТА методом ЭПР у твердых продуктов реакции обнаружены парамагнитные центры с g фактором, характерным для $(C_{60})^{\cdot-}$. При длительном нагревании C_{60} с металлическим Li в вакууме 10^{-2} торр с мольным отношением 1 к 50 соответственно одна молекула C_{60} способна присоединить 18

Таблица 1

Состав продуктов взаимодействия C_{60} с металлическим литием $C_{60}Li_n$

Т, К	Время реакции, ч	n
498	16	12
597	7	18
693	7	18

атомов Li (табл. 1). Гидролиз полученных фуллеридов лития приводит к гидридам фуллерена. Если вести реакцию около 873 К, то C_{60} разрушается и образуется карбид лития.



Установлено, что C_{60} взаимодействует с $(C_7H_{13})_2Fe$ -*бис*-(2,4-диметилпентадиенил)железом в растворе толуола с мольным

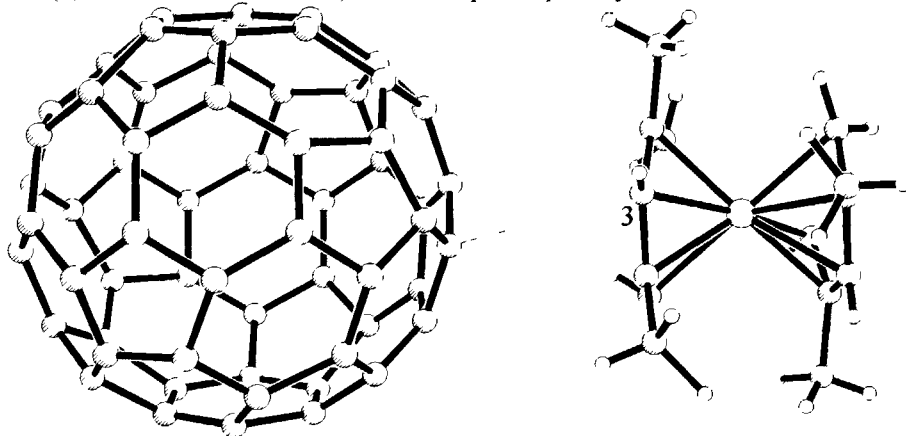


Рис. 3 Молекулярная структура фрагмента 1

соотношением реагентов 1:2, соответственно, с образованием черного кристаллического вещества (1) у которого среднее значение длин 6-6 связей в фуллереновом фрагменте составляет (1,398 Å) и 6-5 связей (1,454 Å) и близко к соответствующим (литературным) значениям для фуллеридов декаметилникелоцена (1.389 Å и 1.449 Å, соответственно) и декаметилкобальтоцена (1.388 Å и 1.443 Å, соответственно). Молекулы $(C_7H_{13})_2Fe$ направлены к C_{60} лигандами. Кратчайшее расстояние от атома железа до атомов углерода C_{60} составляет 4.857 Å. Кратчайший C...C контакт C_{60} с двумя ближайшими молекулами $(C_7H_{13})_2Fe$ (3,218 Å), расположенными симметрично с противоположных сторон C_{60} осуществляется с атомами в положении "3" 2,4-диметилпентадиенильных лигандов и меньше аналогичного расстояния в молекулярном комплексе $C_{60} \bullet (Cr_2Fe)_2$ (3,3 Å). Значит, $(C_7H_{13})_2Fe$ сильнее взаимодействует с C_{60} . Длины других кратчайших контактов C-C составляют 3.232, 3.336 и 3.470 Å. Эллипсоидальное отклонение от сферичности C_{60} в 1 составляет 0,06(4) Å, что больше, чем в два раза превышает аналогичное значение для свободного C_{60} (0,025 Å), меньше в полтора раза, чем у фуллерида декаметилникелоцена (0,098 Å), где фуллерен находится в виде аниона, и сопоставимо с фуллеридом декаметилкобальтоцена (~0,06 Å) где фуллерен является дианионом. Среднее значение длин связей Fe-C (в положении "3" 2,4-диметилпентадиенильного лиганда) и Fe-C (в положениях "2" и "4" 2,4-диметилпентадиенильного лиганда) у $(C_7H_{13})_2Fe$ в 1 составляет 2.100 Å и 2.083 Å и близко к аналогичным величинам в свободном (нейтральном) $(C_7H_{13})_2Fe$ (2.086 Å и 2.073 Å). Среднее значение длин связей C-C составляющих π -систему 2,4-диметилпентадиенильного лиганда составляет 1.418 Å, что сопоставимо с аналогичным значением для свободного (нейтрального) $(C_7H_{13})_2Fe$ (1.411 Å). Значения валентных углов этих атомов уг

лерода в **1** близки к аналогичным значениям для свободного (нейтрального) $(C_7H_{13})_2Fe$. Таким образом, $(C_7H_{13})_2Fe$ в **1** находится в нейтральной форме. УФ - видимый спектр **1** в растворе толуола представляет собой суперпозицию спектров исходных соединений и не содержит, каких либо дополнительных полос (полос переноса заряда).

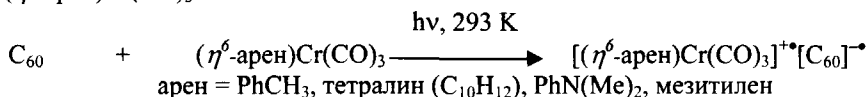
Установлено, что толуол-, тетралин-, N,N-диметиланилин- и мезитилен-хромтрикарбонилы взаимодействуют с C_{60} при облучении видимым светом, комнатной температуре, в растворах соответствующих ароматических углеводородов, образуя соединения зеленого цвета (**2**, **3**, **4**, **5**, соответственно), растворимые в ароматических углеводородных растворителях, слабо растворимые в CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, ТГФ, нерастворимые в алифатических углеводородных растворителях, устойчивые на воздухе в темноте, а также в вакууме 10^{-2} торр ниже 403К.

Таблица 2

Данные ИК спектров (cm^{-1})

	2	3	4
$[C_{60}]^-$	526, 580, 1182, 1421	527, 579, 1182, 1421	526, 582, 1182, 1420
Аренхром-трикарбонил	464, 487, 628, 665, 810, 1033, 1149, 1885, 1937	437, 487, 631, 666, 827, 1289, 1876, 1936	488, 630, 673, 800, 941, 1000, 1061, 1126, 1228, 1439, 1497, 1560, 1868, 1936

Их ИК спектры (табл. 2) содержат полосы поглощения характерные для $(\eta^6\text{-арен})Cr(CO)_3$ и $[C_{60}]^-$. Полосы поглощения колебаний связей С-О, С-Н и Cr-(CO) смещаются в длинноволновую область ИК-спектров у **2**, **3** и **4** по сравнению с исходными $(\eta^6\text{-арен})Cr(CO)_3$, что свидетельствует об уменьшении энергии этих связей. Полоса поглощения 1421 см^{-1} смещена в длинноволновую область ИК-спектров на 9 см^{-1} , по сравнению с нейтральным C_{60} , значит в **2**, **3** и **4** присутствует $[C_{60}]^-$. Анализ содержания Cr показал, что молярное отношение $[C_{60}]^-$ к МОС близко к 1 у **2**, **3** и **4**, а их видимые и УФ - спектры в CH_2Cl_2 (рис. 4) содержат полосы поглощения характерные для C_{60} ($\lambda_{\max} = 258, 329, 447, 605\text{ нм}$) и новую полосу поглощения ($\lambda_{\max} = 650\text{ нм}$), вероятно, соответствующую катионной форме $(\eta^6\text{-арен})Cr(CO)_3^+$. Магнитный момент у **2** приближается к $3.1\text{ }\mu_B$ при комнатной температуре, что соответствует, по крайней мере, двум неспаренным электронам. Таким образом, **2**, **3** и **4** являются донорно-акцепторными комплексами C_{60} с $(\eta^6\text{-арен})Cr(CO)_3$.



При нагревании в вакууме 10^{-2} торр, **2**, **3** и **4** начинают разрушаться

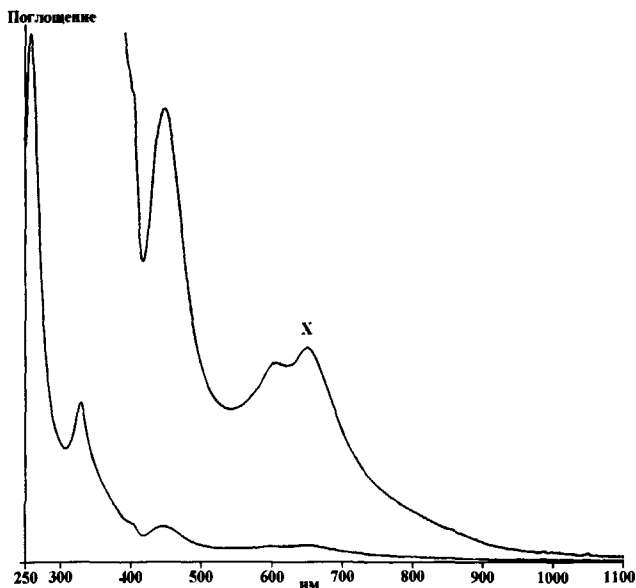


Рис. 4 УФ - видимый спектр соединения 2 в растворе CH_2Cl_2

выше 403 К. Жидкими продуктами распада являются соответствующие ароматические производные, которые количественно выделяются выше 523 К. Твердые остатки термораспадов имеют гексагональную фазу C_{60} , легко его теряют при обработке толуолом, и имеют мольное отношение C_{60} к Cr близкое к 1. Следует отметить, что скорость реакции C_{60} с $(\eta^6\text{-арен})\text{Cr}(\text{CO})_3$ сильно зависит от стехиометрии. Если реагенты взяты в эквимольном соотношении, то реакция начинается не сразу, а после индукционного периода, который может достигать нескольких часов. Индукционный период увеличивается и скорость реакции уменьшается, если C_{60} в избытке, когда же в избытке $(\eta^6\text{-арен})\text{Cr}(\text{CO})_3$ индукционный период уменьшается, и скорость реакции увеличивается. Наличие индукционного периода и его зависимость от концентраций реагентов, подтверждает окислительно-восстановительную природу реакции. Так, как ${}^3\text{C}_{60}$ легче восстанавливается, чем C_{60} и образуется из C_{60} при облучении, то реакция не начинается, до тех пор, пока в растворе не образовалось ${}^3\text{C}_{60}$ достаточной концентрации, для смещения равновесия окислительно-восстановительной реакции в сторону продуктов. Увеличение концентрации восстановителя $(\eta^6\text{-арен})\text{Cr}(\text{CO})_3$ приводит к уменьшению концентрации ${}^3\text{C}_{60}$ необходимой для смещения равновесия в этом направлении, к уменьшению времени облучения для достижения этой концентрации и, в итоге, к уменьшению индукционного периода. Однако от стехиометрии реакции зависит природа и состав образующихся продуктов. При мольных отношениях C_{60} к $(\eta^6\text{-арен})\text{Cr}(\text{CO})_3$ в интервале от 1 к 1 до 1 к 2 соответственно, образуются

вышеописанные соединения - донорно-акцепторные комплексы зеленого цвета с мольным отношением МОС к C_{60} равным 1 к 1. Если увеличить мольное отношение реагентов до 1 к 10 соответственно, то цвет раствора реакционной смеси при облучении дневным светом приобретает красный цвет и образуется микрокристаллический осадок с цветом от темно-красного до черного. На рис. 5 представлены видимые спектры раствора реакционной смеси $C_{60} + 10(\eta^6\text{-толуол})Cr(CO)_3$ в растворе толуола до облучения дневным светом и начальной стадии реакции при облучении. Линии под номером один соответствуют 3 спектра раствора реакционной смеси выдерживаемой в темноте в течение одного часа. Спектры не отличаются друг от друга и практически не отличаются от спектра исходного C_{60} . Это указывает на то, что реакция в темноте не проходит. Действительно, если после этого, удалить растворитель при пониженном давлении и нагреть твердый остаток в вакууме 10^{-2} торр при 374 К, то исходный $(\eta^6\text{-арен})Cr(CO)_3$ количественно возгоняется и C_{60} остается в неизменном виде. Если же раствор реакционной смеси облучить в течение 2 минут дневным светом, то ее спектр изменяется (линия 2): в области 400 - 800 нм увеличивается поглощение, и появляются два плеча около 450 и 650 нм. Спектры 3, 4, 5, 6 и 7 зарегистрированы после 3, 4, 5, 9 и 12 минут дальнейшего облучения раствора реакционной смеси. За это время в спектрах происходят следующие изменения: увеличивается интенсивность полосы поглощения при 600 нм и плеча при 650 нм и увеличивается поглощение выше 450 нм. Выделенные микрокристаллические осадки чувствительны к воздуху, имеют в ИК - спектре полосы поглощения соответствующие $(\eta^6\text{-арен})Cr(CO)_3$ и C_{60} . Анализ содержания Cr показал, что мольное отношение МОС к C_{60} в полученных комплексах близко к 4 : 1 соответственно. При нагревании в вакууме 10^{-2} торр. до 373 - 393 К полученные соединения теряют некоторую часть $(\eta^6\text{-арен})Cr(CO)_3$ (они возгоняются). При дальнейшем повышении температуры, наряду с возгонкой $(\eta^6\text{-арен})Cr(CO)_3$ из комплексов, наблюдается выделение продуктов их термораспада - газообразных веществ и жидких веществ (соответствующих ароматических лигандов). Количество образующихся жидких лигандов, данные о потере веса комплексов при нагревании и содержании Cr в твердых продуктах термораспада так же свидетельствуют о мольном отношении МОС к C_{60} в полученных комплексах близком 4 к 1 соответственно. Видимо, полученные комплексы являются донорно-акцепторными, но в отличие от соединений 2, 3 и 4 имеют фуллерен в более высокой степени восстановления, так как полоса поглощения 1429 см^{-1} исходного C_{60} значительно смещена в длинноволновую область (1366 см^{-1}) у полученных соединений. Оптимальное мольное отношение C_{60} к $(\eta^6\text{-арен})Cr(CO)_3$ в реакции для получения соединений 2, 3 и 4 составляет 1 к 1.2 соответственно. При выполнении этого условия, реакция начинается сразу и проходит довольно быстро, а избыток $(\eta^6\text{-арен})Cr(CO)_3$ легко удаляется, например возгонкой в вакууме 10^{-2} торр.

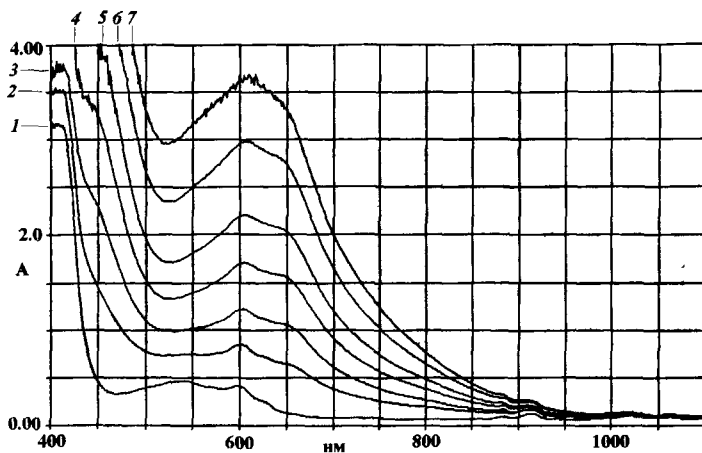


Рис. 5. Спектры реакционной смеси $C_{60} + 10(\eta^6\text{-толуол})Cr(CO)_3$ в растворе толуола, через промежутки облучения 2 – 2 мин, 3 – 3 мин, 4 – 4 мин, 5- 5 мин, 6 – 9 мин, 7- 12 мин. 1- исходная смесь

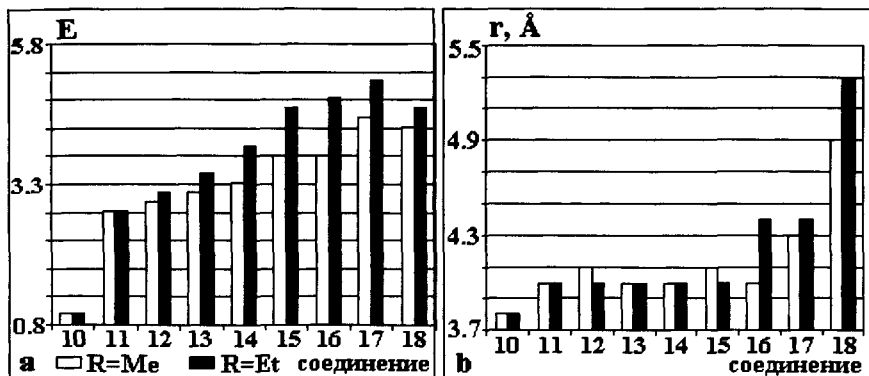
Найдено, что C_{60} реагирует с $(\eta^6\text{-Ph}_2)_2Cr^0$, $(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{12})_2Cr^0$, $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2Cr^0$ и $(\eta^6\text{-PhCH}_3)_2Mo^0$ при комнатной температуре в толуоле, образуя фуллериды, не растворимые в алифатических и ароматических растворителях, слабо растворимые в PhCN. ИК спектры полученных соединений содержат полосы поглощения характерные для катионов $(\eta^6\text{-арен})_2Cr^{+}$, $(\eta^6\text{-арен})_2Mo^{+}$ и полосы поглощения характерные для C_{60} (табл. 3).

Таблица 3

Данные ИК - спектров фуллеридов

Соединение	ν , cm^{-1}
$[(\eta^6\text{-Ph}_2)_2Cr]^{+}[C_{60}]^{-}$	423, 463, 525, 576, 1180
$[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{12})_2Cr]^{+}[C_{60}]^{-}$	400, 800, 576, 1180
$[(\eta^6\text{-PhCH}_3)_2Mo]^{+}[C_{60}]^{-}$	345, 378, 525, 576, 1180

Согласно расчетам степень переноса электронной плотности между донором и акцептором в ряду фуллеридов **10** - **18** близка к 1. Один из двух неспаренных электронов находится на ВЗМО, принадлежащей, в основном, C_{60} . Эффективный заряд C_{60} близок к -1. Второй неспаренный электрон находится на ВЗМО -1, которая является $3dz^2$ АО Cr. "Относительная" энергия донорно-акцепторного взаимодействия ($E = E(\text{соединение } n) / E(\text{соединение } 1)$) возрастает (табл. 4, диаграмма) в ряду от фуллерида (**10**) до фуллеридов (**17**). Наикратчайшие расстояния между атомом Cr и C_{60} в фуллеридах (**18**) значительно увеличивается, поэтому E у них понижается. ЭПР-спектры **6**, **7**, **8**, **9** в CH_2Cl_2 и PhCN (рис. 6, табл. 5) представляют собой линии с характерными для катионов $(\eta^6\text{-арен})_2Cr^{+}$ и $(\eta^6\text{-арен})_2Mo^{+}$ сверхтонкими структурами и значениями g-факторов. Значит, в **6**, **7**, **8**, **9** молекулы МОС выступают



Диаграммы «относительных» энергий донорно-акцепторного взаимодействия E (а) и наикратчайших расстояний $Cr \cdots C_{60}$ (б) для соединений 10 - 18.

(черные $R = Et$, белые $R = Me$)

в качестве доноров электрона. Спектр ЭПР кристаллического фуллерида 9 при комнатной температуре - широкий синглет с $g=1.990$ при охлаждении становится резче и наблюдается суперпозиция широкой

Таблица 4

"Относительные" энергии донорно-акцепторного взаимодействия и кратчайшие расстояния $Cr - C_{\text{фуллерен}}$ рассчитанных фуллеридов

Соединение ($R = Me, Et$)	$E_{(R=Me)}$	$E_{(R=Et)}$	$r, \text{\AA}_{(R=Et)}$	$r, \text{\AA}_{(R=Me)}$
$[(\eta^6-C_6H_6)_2Cr]^{+*}[C_{60}]^{-*}$ (10)	1.00	1.00	3.8	3.8
$[(\eta^6-C_6H_5R)_2Cr]^{+*}[C_{60}]^{-*}$ (11)	2.83	2.83	4.0	4.0
$[(\eta^6-o-C_6H_4R_2)_2Cr]^{+*}[C_{60}]^{-*}$ (12)	3.00	3.17	4.0	4.1
$[(\eta^6-p-C_6H_4R_2)_2Cr]^{+*}[C_{60}]^{-*}$ (13)	3.17	3.50	4.0	4.0
$[(\eta^6-m-C_6H_4R_2)_2Cr]^{+*}[C_{60}]^{-*}$ (14)	3.33	4.00	4.0	4.0
$[(\eta^6-sim-C_6H_3R_3)_2Cr]^{+*}[C_{60}]^{-*}$ (15)	3.83	4.67	4.0	4.1
$[(\eta^6-1,2,4,5-C_6H_2R_4)_2Cr]^{+*}[C_{60}]^{-*}$ (16)	3.83	4.83	4.4	4.0
$[(\eta^6-C_6HR_5)_2Cr]^{+*}[C_{60}]^{-*}$ (17)	4.50	5.17	4.4	4.3
$[(\eta^6-C_6R_6)_2Cr]^{+*}[C_{60}]^{-*}$ (18)	4.33	4.67	5.3	4.9

Таблица 5

Параметры спектров ЭПР растворов фуллеридов в бензонитриле

Соединение	g	$a_{Cr}, \text{мТл}$	$a_N, \text{мТл}$
$[(\eta^6-Ph)_2Cr]^{+*}[C_{60}]^{-*}$ (6)	1.986	—	0.35
$[(\eta^6-C_{10}H_{12})_2Cr]^{+*}[C_{60}]^{-*}$ (7)	1.986	1.86	0.35
$[(\eta^6-C_6Me_6)_2Cr]^{+*}[C_{60}]^{-*}$ (8)	1.986	—	—
$[(\eta^6-PhCH_3)_2Mo]^{+*}[C_{60}]^{-*}$ (9)	1.985	—	0.5

и узкой линий и ниже 200 К является узкой анизотропной линией с характерным для катион-радикала $(\eta^6\text{-арен})_2Mo^{+*}$ значением $\langle g \rangle = 1.984$. Сигналы ЭПР кристаллических фуллеридов 6, 7, и 8 при комнатной температуре представляют собой синглеты (параметры в табл. 6) и не изменяются значи

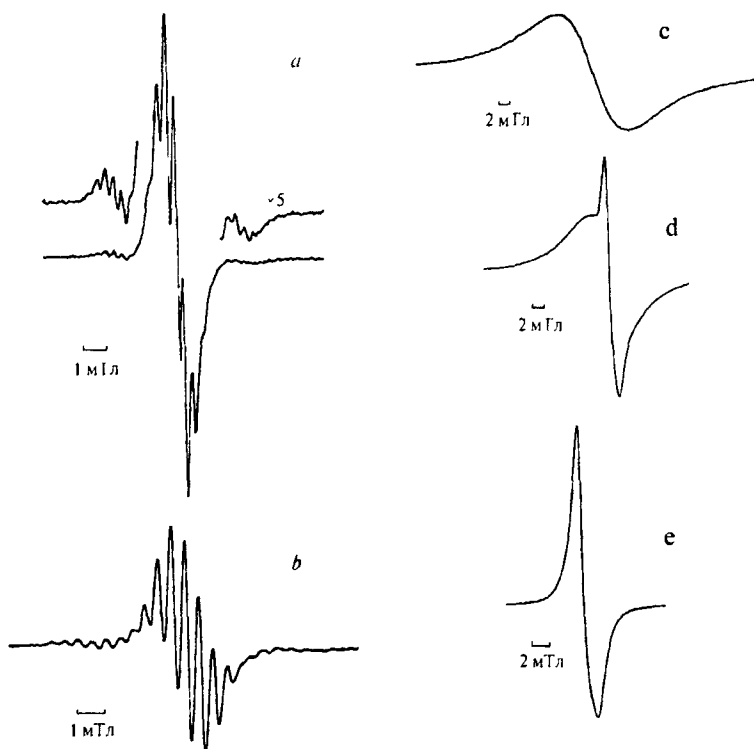


Рис. 6. Спектры ЭПР $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{12})_2\text{Cr}]^+[\text{C}_{60}]^-$ в бензонитриле (а), $[(\eta^6\text{-PhCH}_3)_2\text{Cr}]^+[\text{C}_{60}]^-$ в растворе бензонитрила (б); твердый $[(\eta^6\text{-PhCH}_3)_2\text{Mo}]^+[\text{C}_{60}]^-$ 290К (с), 235К (д), 200К (е) тельно с понижением температуры. Методом ЭПР установлено, что сэн-двичевая бис- $(\eta^6\text{-арен})$ хромовая структура в твердых образцах фуллеридов

Таблица 6

Параметры спектров ЭПР твердых фуллеридов

Соединение	T, К	g	ΔH , мТл	T, К	ΔH , мТл	g
6	293	1.993	4	77	4	1.992
7	293	1.991	5	77	5	1.991
8	290	1.992	4	—	—	—
9	290	1.990	12.5	200	2.5	1.984

$(\eta^6\text{-арен})_2\text{Cr}^{2+}$ в вакууме 10^{-2} торр полностью разрушается при 473 К (исчезает сигнал ЭПР с g фактором = 1.992). Анализ содержания металла показывает, что молярное отношение МОС к C_{60} в полученных соединениях близко к 1. Магнитный момент комплексов при комнатной температуре (кроме б) приближаются к 3 μ_B (табл. 7), что соответствует, по крайней

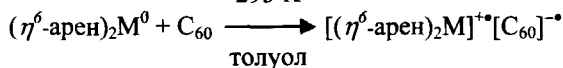
мере, двум неспаренным электронам, следовательно, полученные соединения являются солеобразными фуллеридами ион-радикального типа.

Таблица 7

Магнитные моменты комплексов фуллерена при T = 293 K

Соединение	μ , μ_B
$[(\eta^6\text{-Ph}_2)_2\text{Cr}]^{+*}[\text{C}_{60}]^{-*}$	2.1
$[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{12})_2\text{Cr}]^{+*}[\text{C}_{60}]^{-*}$	3.0
$[(\eta^6\text{-PhCH}_3)_2\text{Mo}]^{+*}[\text{C}_{60}]^{-*}$	3.1
$[(\eta^6\text{-PhCH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3]^{+*}[\text{C}_{60}]^{-*}$	3.1

293 K



M = Mo, арен = PhCH₃; M = Cr, арен = Ph₂, C₁₀H₁₂, C₆Me₆

По данным РСА при 100 K кратчайшее расстояние С...С между соседними молекулами C₆₀ в **6** равно 1,597(3) Å (рис. 7), что несколько больше длины одинарной С–С связи (1,54 Å), но значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов углерода (3,4 Å). Валентные углы

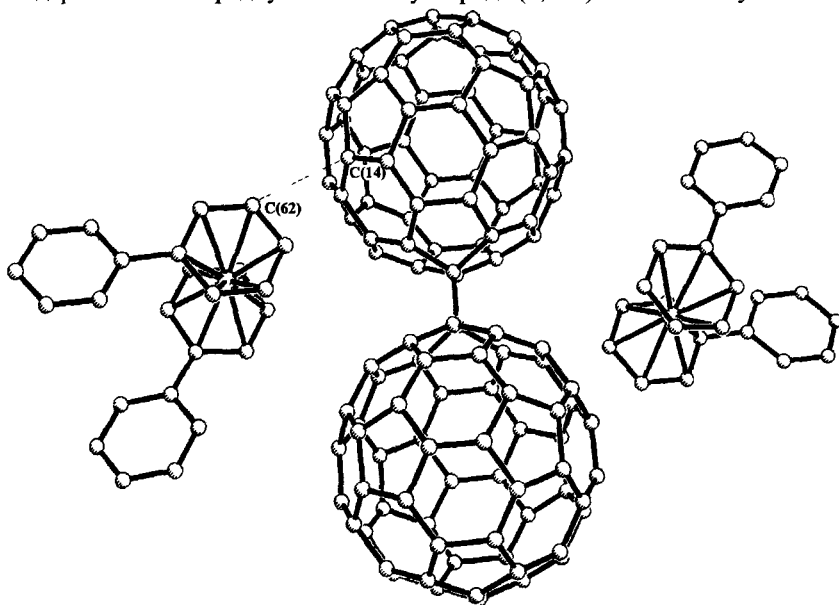


Рис. 7. Молекулярная структура **6** при 100 K. C(14)...C(62) кратчайший контакт между (C₆₀^{-*})₂ и (η⁶-Ph₂)₂Cr^{+*} при этих атомах углерода лежат в интервале значений 100.2(2)–113.3(2)°, что свидетельствует об их sp³ гибридизации. Длина связи Cr-"кольцо" в (η⁶-арен)₂Cr^{+*} фрагменте совпадает с соответствующей величиной в его

йодиде, что подтверждает его катионную форму. Рентгеноструктурное исследование при комнатной температуре показало, что кратчайшее расстояние С...С между анион-радикалами составляет около 3.2 Å. Валентные углы атомов углерода кратчайшего контакта не отличаются от валентных углов остальных атомов углерода в $C_{60}^{\cdot-}$. Таким образом, при комнатной температуре **6** является мономером. Катионы в структуре хорошо упорядочены, $C_{60}^{\cdot-}$ разупорядочены, что не позволяет получить их точных геометрических характеристик.

Совместно с НИИ химии исследована (рис. 8) температурная зависимость теплоемкости **6** и выявлен обратимый эндотермический эффект в интервале температур 270 - 320 К, что может быть следствием процессов димеризации $C_{60}^{\cdot-}$.

Установлено, что **6** начинает распадаться в вакууме 10^2 торр без плавления с заметной скоростью выше 423 К, а при 473 К за 5 часов происходит его полное разложение на Ph_2 и твердое, пирофорное вещество, легко теряющее молекулы

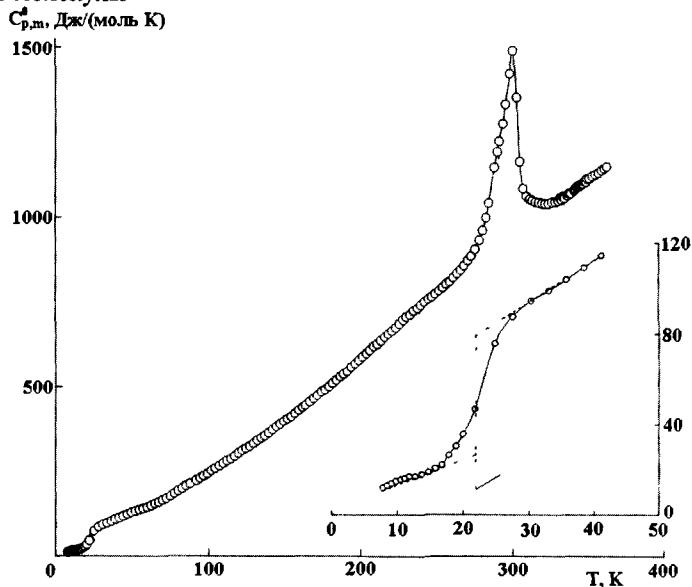
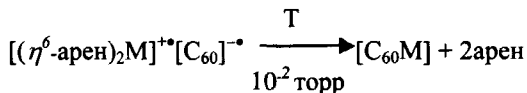


Рис. 8. Температурная зависимость теплоемкости **6**

C_{60} при добавлении толуола. Анализ содержания Сг показал, что мольное соотношение $C_{60}:Cg$ в этом веществе близко к 1. Выход Ph_2 количественный. Твердые остатки термораспада **7** и **8** так же пирофорны и имеют мольное отношение $C_{60} : Cg$ близкое к 1. Твердый остаток термораспада **9** нерастворим в толуоле, растворим в $o-C_6H_4Cl_2$, и мольное отношение $C_{60} : Mo$ в нем близко к 1. По данным спектроскопии 1H ЯМР, жидкими продуктами термораспада являются тетралин и толуол, которые количественно

выделяются при нагревании **7** и **9** выше 429 и 581 К, соответственно. Таким образом, фуллериды **6**, **7** и **9** устойчивы в вакууме 10^{-2} торр при температурах ниже 423, 429 и 581 К соответственно.



M = Mo, арен = PhCH₃, T = 581K; M = Cr, arene = Ph₂, T = 423K, C₁₀H₁₂, T = 429K

На термограмме ДТА у **6**, **7**, **8** и **9** присутствуют эндотермические пики с максимумами при 443 К и 493 К, 507, 533, 627 К, соответственно. Таким образом, температура эндотермического эффекта (табл. 8) у **8** заметно выше, температуры разрушения катиона $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Cr}^{+*}$ в его составе, что может являться следствием взаимодействия образующегося C₆Me₆ с C₆₀ после распада катиона. В процессе проверки этого предположения установлено, что C₆₀ взаимодействует как с C₆Me₆ так и с C₆Et₆ в растворе о-дихлорбензола, при комнатной температуре, образуя черные кристаллические осадки (**19** и **20**, соответственно). Их ИК спектры содержат полосы поглощения, характерные для C₆₀ и соответствующих ароматических углеводородов.

Таблица 8

Положения максимумов эндотермических пиков ДТА соединений при скорости нагрева 8-10 °/мин в вакууме 10^{-2} торр

$[(\eta^6\text{-Ph}_2)_2\text{Cr}]^{+*}[\text{C}_{60}]^{-*}$	443	493
$[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{12})_2\text{Cr}]^{+*}[\text{C}_{60}]^{-*}$	507	—
$[(\eta^6\text{-PhCH}_3)_2\text{Mo}]^{+*}[\text{C}_{60}]^{-*}$	627	—
$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Cr}]^{+*}[\text{C}_{60}]^{-*}$	533	—
C ₆ Me ₆	443	—
C ₆₀ •C ₆ Me ₆	533	—

Молекула C₆Me₆ в **19** (рис. 9d) расположена над пятичленным, фрагментом C₆₀. Двугранный угол между ними составляет 5.2°. Расстояние от центра C₆Me₆ до центра пентагона равно 3.26(1) Å, а наикратчайшие расстояния C...C между молекулами комплекса составляют 3.29(1), 3.24(2) и 3.19(2) Å, что значительно меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов углерода (3.4 Å). В **20**, молекула C₆Et₆ расположена над шестичленным фрагментом C₆₀. Угол разворота между ними по оси, соединяющей их центры (рис. 9с), составляет 26°, а плоскости, в которых они расположены, параллельны друг другу. Расстояние между центрами C₆Et₆ и гексагона C₆₀ (3.885(3) Å) значительно больше подобного в **19**, что обусловлено большим стерическим объемом Et - групп, по сравнению с Me - группами. Наиболее близко к C₆₀ расположены атомы углерода этильных групп 3.439(2) Å.

Молекулы, образующие полученные комплексы, упакованы в слои из

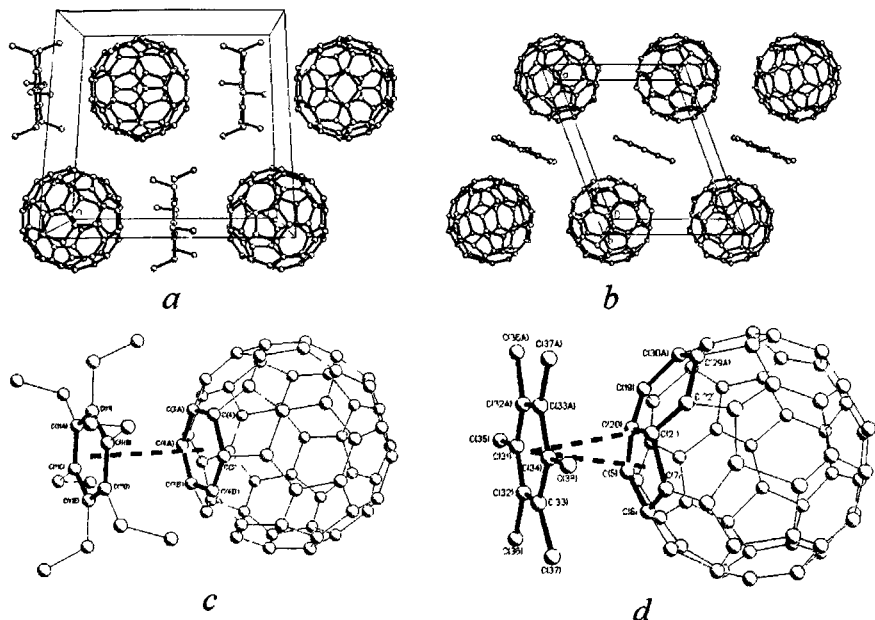


Рис. 9. (а) Кристаллическая упаковка **20**, (b) Кристаллическая упаковка **19**, (с) Молекулярное строение **20**, (d) Молекулярное строение **19**.

цепочек C_{60} и соответствующих углеводородов в соотношении 1:1 (рис. 9а, b). На термограмме ДТА комплекса **19** присутствует эндотермический пик с максимумом при 533 К, соответствующий выделению C_6Me_6 . Следовательно, распад **8** проходит с образованием **19**.

Таким образом, совокупность полученных теоретических и экспериментальных данных позволяет заключить, что фуллерен C_{60} образует ион-радикальные, солеобразные комплексы с бис-(η^6 -дифенил)хромом(І), бис-(η^6 -тетралин)хромом(І), бис-(η^6 -гексаметилбензол)хромом(І), бис-(η^6 -толуол)молибденом(І). Анион - радикалы фуллерена образуют димеры при охлаждении фуллерида бис-(η^6 -дифенил)хрома(І). Энергия донорно-акцепторного взаимодействия между фуллереном и бис-(η^6 -арен)хромом(І) должна увеличиваться с увеличением количества донорных заместителей в ареновом кольце и уменьшаться с увеличением стерического экранирования атома хрома от фуллерена заместителями. Фуллерен C_{60} образует донорно-акцепторные комплексы с аренхромтрикарбонилами и молекулярные ван-дер-Ваальсовы комплексы с бис-(2,4-диметилпентадиенил)железом, гексаметилбензолом и гексаэтилбензолом. Взаимодействие фуллерена с металлическим литием в конденсированном состоянии носит ступенчатый характер, с образованием полилитиевых

производных фуллерена. Гидролиз полилитиевых производных фуллерена приводит к гидридам фуллерена. Устойчивость экзо-эдральных соединений фуллерена с литием, согласно расчетам, должна увеличиваться с увеличением количества атомов металла. Одна молекула фуллерена, по экспериментальным данным, способна присоединить 18 атомов лития. Сэндвичевая бис-(η^6 -арен)хромовая структура в твердых фуллеридах бис-(η^6 -арен)хрома(II) полностью разрушается в вакууме 10^{-2} торр при нагревании до 473 К. Фуллериды бис-(η^6 -арен)молибдена(II) термически более устойчивее фуллеридов бис-(η^6 -арен)хрома(II), а фуллериды бис-(η^6 -арен)хрома(II) термически устойчивее донорно-акцепторных комплексов фуллерена с аренхромтрикарбонилами. Термораспад фуллеридов бис-(η^6 -арен)хрома(II) может проходить с образованием комплексов между донорными лигандами и фуллереном. В условиях термораспада фуллеридов бис-(η^6 -арен)хрома(II) и бис-(η^6 -арен)молибдена(II) и донорно-акцепторных комплексов фуллерена с (η^6 -арен)Cr(CO)₃ производные C₆₀ η^6 -типа с Cr(CO)₃ и M(η^6 -арен) (M = Cr, Mo) группами не образуются. Термораспад фуллерида бис-(η^6 -толул)молибдена(II) приводит к соединению фуллерена с молибденом.

В Главе 3 представлены типовые методики экспериментов по синтезу новых соединений, изучению их строения и физико-химических свойств. Спектры ЭПР получали на спектрометре Bruker ER 200D - SRC, снабженном двойным резонатором ER 4105 DR и термоконтроллером ER 4111 VT. ИК спектры регистрировали на ИК-Фурье - спектрометре ФСМ 1201 при 293 К для образцов в виде суспензий в вазелиновом и фторированном масле или без масла (пленки в таблетках с KBr). Спектры ЯМР ¹H записаны на приборе "Bruker DPX - 200" в CDCl₃. Рентгенофазовый анализ проводили на приборах Дрон 3М и УРС. Рентгенодифракционные измерения проводены на дифрактометре SMART Apex (графитовый монохроматор, θ - ω сканирование, MoK α -излучение). Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по комплексу программ SHELXTL. Температурная зависимость теплоемкости и температуры физических переходов в интервале T = (от 6 до 360) К измерены низкотемпературным адиабатическим вакуумным калориметром, с погрешностью определения теплоемкости C_{p,m}^o не более, чем 2% около 10 К, 0.5% между 15 и 40 К и 0.2% в интервале от 40 до 360 К и измерения температур физических переходов с точностью до ± 0.01 К и энтальпий переходов $\pm 0.2\%$.

Выводы

1. Фуллерен образует солеобразные фуллериды ион-радикального типа с *бис-(η^6 -дифенил)хромом(I)*, *бис-(η^6 -тетралин)хромом(I)*, *бис-(η^6 -гексаметилбензол)хромом(I)*, *бис-(η^6 -толуол)молибденом(I)*. Фуллерен образует донорно - акцепторные соединения с аренхромтрикарбонилами, молекулярные комплексы с *бис-(2,4-диметилпентадиенил)железом*, гексаметилбензолом и гексаэтилбензолом. Фуллерен взаимодействует с металлическим литием в конденсированном состоянии ступенчато с образованием полилитиевых производных фуллерена.

2. Установлены молекулярные структуры фуллерида *бис-(η^6 -дифенил)хрома(I)* и комплексов C_{60} с *бис-(2,4-диметилпентадиенил)железом*, гексаметилбензолом и гексаэтилбензолом.

3. Исследован термораспад фуллеридов *бис-(η^6 -арен)хрома(I)*, *бис-(η^6 -толуол)молибдена(I)* и *(η^6 -арен)Cr(CO)₃*.

4. Анион - радикалы фуллерена образуют димеры при охлаждении фуллерида *бис-(η^6 -дифенил)хрома(I)*, по данным метода РСА и исследования температурной зависимости теплоемкости.

5. Рассчитаны геометрические параметры и энтальпии образования полиметаллических экзо-эдральных соединений фуллерена с литием.

Список опубликованных работ по теме диссертации.

1. Домрачев Г.А., Шевелев Ю.А., Черкасов В.К., Маркин Г.В. Взаимодействие фуллеренов с металлическим литием в конденсированном состоянии. // Физика твердого тела.- 2002.- Т. 44.- Вып. 3.- С. 495-497.
2. Домрачев Г. А., Шевелев Ю. А., Черкасов В. К., Фукин Г. К., Хоршев С. Я., Маркин Г. В., Каверин Б. С., Карнацевич В. Л., и Киркин Г. А. Синтез, строение и термораспад фуллеридов бис(арен)хрома(І). // Докл. АН.- 2004.- Т. 395.- С. 772 -774.
3. Домрачев Г. А., Шевелев Ю. А., Черкасов В. К., Маркин Г. В., Фукин Г. К., Хоршев С. Я., Каверин Б. С., Карнацевич В. Л. Образование, свойства и термораспад фуллеридов бис-ареновых производных хрома(І) и молибдена(І). // Изв. АН, Сер. хим.- 2004.- С. 1973 - 1975.
4. Domracheva E.G., Domracheva L.G., Markin G.V., Domrachev G.A., Ob'yedkov A.M. Proposal molecular and electronic structure of endo- and exo-iron complexes with fullerenes containing covalent polyhaptobonds. // IWFAC'99, Abstracts.- October 4-8.- 1999.- St.Petersburg, Russia.- P. 57.
5. Shevelev Yu.A., Domrachev G.A., Cherkasov V.K., Markin G.V. Interaction of fullerenes with metallic lithium in the condensed state. // IWFAC'2001, Book of Abstracts.- July 2-6, 2001.- St.Petersburg, Russia.- INTAS Meeting.- P. 23.
6. Domrachev G.A., Domracheva E.G., Domracheva L.G., Markin G.V., Shevelev Yu.A. Theoretical research of the existence possibility and stability for multi-endo-lithium-fullerene C_{60} complexes. // IWFAC'2001, Book of Abstracts.- July 2-6, 2001.- St.Petersburg, Russia.- P. 257.
7. Markin G.V., Domrachev G.A., Kaverin B.S., Karnatsevich V.L., Kirillov A.I., Ob'yedkov A.M., Titova S.N., Khorshev S.Ya. Thermal and thermo-plasmachemical decomposition of fullerene C_{60} and fullerene complex $C_{60}Fe(CO)_4$. // IWFAC'2001, Book of Abstracts, - July 2-6, 2001.- St.Petersburg, Russia.- P. 126.
8. Markin G. V., Fukin G. K., Zakharov L. N., Titova S. N., Ketkov S. Yu., Kaverin B. S., Karnatsevich V. L., Kirillov A. I., Ernst R. D., Trakarnpruk W. Crystal and molecular structure of an "open ferrocene" complex with fullerene // "XIV FEICHEM" Conference on Organometallic Chemistry "FEICHEM", Book of Abstracts.- September 2-7, 2001.- Gdansk, Poland.- P. 137.
9. Шевелев Ю.А., Домрачев Г.А., Черкасов В.К., Маркин Г.В. Окисление лития фуллеренами в конденсированном состоянии. // Второй международный симпозиум "Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах. ОМА-11".- 24-26 сентября 2001.- Сочи, Лазаревское, Россия.- Тезисы докладов.- С. 380-381.

10. Шевелев Ю.А., Домрачев Г.А., Черкасов В.К., Маркин Г.В. Окисление лития фуллеренами в конденсированном состоянии. // Второй международный симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов ОДРО-2001".- 27-29 сентября 2001 г.- Сочи, Лазаревское, Россия.- Тезисы докладов.- С. 362-363.
11. Домрачев Г.А., Домрачева Е.Г., Шевелев Ю.А., Маркин Г.В. Устойчивость экзо- и эндо-эдральных комплексов лития с фуллереном C_{60} . // Международный симпозиум "Фракталы и прикладная синергетика (ФИПС-01)", Москва.- 12-15 ноября 2001.- Тезисы докладов.- С. 90.
12. Domrachev G.A., Shevelev Yi.A., Fukin G.K., Markin G.V., Khorshev S.Yu., Kaverin B.S., Kirkin G.A. Synthesis and property of $[(\eta^6\text{-Ph}_2)_2\text{Cr}^+]_2[(C_{60})]^{2-}$. // Conference on Organometallic Chemistry "FECHEM".- Book of Abstracts.- August 10-15, 2003.- Zürich, Switzerland.- PO 245.
13. Domrachev G. A., Shevelev Yu. A., Cherkasov V. K., Markin G. V., Khorshev S. Ya., Makarenko N. P., Kaverin B. S. Synthesis, property and thermodecomposition of bis-arene-chromium(I) fullerides. // IWFA'2003.- Abstracts of papers, St. Petersburg, Russia.- June 30 – July 4, 2003.- P. 151.
14. Fukin G.K., Markin G.V., Shevelev Yu.A., Baranov E.V., Domrachev G.A. Transition of fullerene dianion dimer to monomeric fullerene anion-radical in bis(diphenyl)chromium(I) fulleride. // International Conference Dedicated to 50th Anniversary of A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences Modern trends in organoelement and polymer chemistry.- Moscow, Russia.- May 30-June 4, 2004.- P 74.
15. Domrachev G.A., Shevelev Yu.A., Cherkasov V.K., Markin G.V., Khorshev S.Yi. Synthesis, properties and thermal decomposition of bis(toluene)molybdenum(I) fulleride. // International Conference Dedicated to 50th Anniversary of A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences Modern trends in organoelement and polymer chemistry.- Moscow, Russia.- May 30-June 4, 2004.- P75.
16. Domrachev G. A., Shevelev Yu. A., Lopatin M. A., Markin G. V., Kaverin B. S. and Karnatchevich V. L. Interaction fullerene C_{60} with arenetricarbonylchromium (0). // Adstract IWFA'05.- Санкт Петербург.- 2005.- P. 94.
17. Domrachev G.A., Shevelev Yu.A., Cherkasov V.K., Fukin G. K., Baranov E.V., Markin G.V., Kaverin B. S., Karnatchevich V. L. Fullerene complexes with hexamethylbenzene, hexaethylbenzene and bishexamethylbenzenechromium (0). // Adstract IWFA'05.- Санкт Петербург.- 2005.- P. 93.
18. Domrachev G. A., Shevelev Y. A., Markin G. V. Stability of bis- $(\eta^6\text{-arene})\text{chromium(I)}$ fullerides. // International Conference "From molecules towards materials", Abstract September 3-10, 2005.- Nizhny Novgorod.- Russia.- P. 72.

Маркин

Подписано в печать 15.11.2005. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура «Таймс».
Усл. п. л. 1. Заказ № 1544. Тираж 100 экз.

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского.
Лиц. ПД № 18-0099 от 4.05.01.
603000, г. Н. Новгород, ул. Б. Покровская, 37

23690

РНБ Русский фонд

2006-4

23112