

УДК 547.1'13+546.72'74

Р.О. Кочканян, М.М. Нечитайлов, А.Н. Заритовский*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины,
83114, Украина, Донецк, ул. Р. Люксембург 70; e-mail: mm_nech@mail.ru***СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ СВЕРХСТРУКТУРНЫХ
КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀
С АТОМАМИ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ***Получена 29 октября 2010 года**Опубликована 7 декабря 2010 года*

02.00.03 – Органическая химия

Рассматривается метод синтеза экзоэдральных металлофуллеренов с атомами железа, никеля, а также неизвестных ранее гетеробиметаллических железо-никелевых комплексов фуллера C₆₀. Установлено, что атомы металлов находятся в координации с пентагональными гранями фуллереновых полиэдров по типу бициклопентадиенильных π-комплексов, подобных ферроцену и никелоцену. В качестве реакционной среды использован солевой эвтектический расплав смеси хлоридов алюминия и натрия. При выделении металлофуллеренов из солевого расплава происходит частичное гидрирование и гидроксिलирование углеродного каркаса фуллера.

Ключевые слова: фуллерены, металлофуллерены, металлоорганические соединения, π-комплексы железа и никеля, координационные соединения.

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее изученными металлофуллеренами являются эндоэдральные соединения, в которых атом металла расположен внутри молекулы фуллера. Их получают электродуговым или лазерным испарением электродов, состоящих из графита и оксида необходимого металла. Успехи в синтезе таких структур обусловлены их растворимостью в органических растворителях (пиридин, анилин). При испарении композитных электродов образуются не только фуллерены, сажа, эндоэдральные металлофуллерены, но и незначительное количество экзоэдральных металлофуллеренов, в которых атомы металлов расположены на внешней стороне фуллеренового каркаса. Экзоэдральные металлофуллерены, полученные таким методом, практически невозможно отделить от сажевых частиц вследствие их

нерастворимости в каких-либо растворителях. Поэтому разработаны иные методы синтеза экзоэдральных металлофуллеренов, например, нагреванием легкоплавких щелочных металлов (K, Rb) с фуллереном. Очевидно, что этот метод неприемлем для получения экзоэдральных металлофуллеренов, содержащих атомы тугоплавких металлов. Разрабатываются также синтетические методы, основанные на реакции обмена органических лигандов в каком-либо металлокомплексном соединении на фуллерен. Однако и этот синтетический подход имеет ограничения, и к настоящему времени получены, в основном, комплексы с металлами платиновой группы.

Настоящая работа посвящена новому методу синтеза металлофуллеренов, позволяющему получать неизвестные ранее гомометаллические и гетеробиметаллические π -комплексы фуллерена с переходными металлами, не содержащие иных, кроме фуллерена, органических лигандов. Гомометаллические комплексы содержат лишь один металл – железо или никель, гетеробиметаллические – оба металла.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Аппаратура. Рентгеновский дифрактометр ДРОН–УМ-1 с источником излучения $\text{CuK}\alpha$, никелевым фильтром; атомно-абсорбционный спектрометр «Сатурн-3»; ИК-спектрометр Spectrum BX (в KBr); рентгеновский флуориметр EXSPERT-01T (источник излучения $\text{MgK}\alpha$, 1254 эВ).

Синтез гомометаллических железо-(никель-)содержащих металлофуллеренов осуществляли путем взаимодействия фуллерена C_{60} с галогенидом соответствующего металла (FeCl_3 или NiI_2) в присутствии алюминиевого порошка в среде солевого расплава смеси AlCl_3 и NaCl (5:1). Вместо галогенидов также могут быть использованы высокодисперсные порошки металлов (Fe^0 или Ni^0), в этом случае в реакцию вводили кристаллический йод. Синтез вели в течение 8 часов при температуре 135 –

140 °С, выделяли металлофуллерен обработкой реакционной массы 15 % HCl, фильтрованием, промыванием водой, спиртом, бензолом.

Синтез гетеробиметаллических железо-никельсодержащих металлофуллеренов осуществляли в условиях, аналогичных приведенным выше, используя смесь галогенидов железа и никеля или смесь порошков металлов. В зависимости от условий синтеза (исходные компоненты, температура, длительность и порядок введения реагентов) получен ряд металлофуллеренов (таблица 1).

Методами элементного анализа и атомно-абсорбционной спектроскопии определяли состав соединений, представленный брутто-формулой. Нестехиометрический состав вообще характерен для многих известных экзоэдральных металлофуллеренов, например $C_{60}Pd_n$ ($n = 1,44 \div 6,30$), $C_{60}Pt_n$ ($n = 1,2 \pm 0,2$) [1], $C_{60}Yb_{2,75}$, $C_{60}Sm_{2,75}$ [2].

Таблица 1. Условия получения соединений (I-IX)

Брутто-формула металлофуллерена	Металлсодержащий реагент	T, °C	t, ч	Выход, %
I $C_{60}H_{12}Cl_{0,25}Fe_{0,12}O_{3,4}$	$FeCl_3$	135 – 140	8	86
II $C_{60}H_{24}Cl_{1,1}Ni_{0,52}O_{5,2}$	NiI_2	135 – 140	8	42
III $C_{60}H_2Cl_{0,5}Fe_{3,23}O_{0,15}$	Fe^0	135 – 140	8	94
IV $C_{60}H_7Cl_{0,77}Ni_{3,75}O_{1,8}$	Ni^0	135 – 140	8	95
V $C_{60}H_{32}Cl_{1,25}Fe_{0,4}Ni_{0,4}O_{13,7}$	$FeCl_3 + NiI_2$	135 – 140	8	79
VI $C_{60}H_{16}Cl_{1,9}Fe_{4,5}Ni_{3,1}O_{13}$	$Ni^0; Fe^0$	135 – 140	8	58
VII $C_{60}H_{32}Fe_{0,14}Ni_{0,7}O_{14,5}$	$Fe^0; Ni^0$	135 – 140	8	79
VIII $C_{60}H_{20}Cl_{2,5}Fe_{0,66}Ni_{4,9}O_8$	$Fe^0 + Ni^0$	135 – 180	16	60
IX $C_{60}H_{22}Cl_{3,07}Fe_{4,51}Ni_{7,27}O_{18,4}$				8,6

Примечание: 1) при синтезе соединений V, VIII и IX – одновременное введение металлсодержащих реагентов, для VI и VII – с интервалом 2 часа;
2) соединения VIII и IX получены совместно и разделены магнитной сепарацией.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Ранее мы сообщали о синтезе ферроценильного производного фуллерена [3], в котором циклопентадиенильные лиганды ферроцена ковалентно присоединены к фуллереновым полиэдрам, и атом железа находится внутри объемной полости. Это соединение было получено в бензольном растворе в условиях, подобным реакциям обмена лигандов в металлоценовых комплексах [4]. Для разработки метода синтеза металлофуллеренов с высоким содержанием переходных металлов необходимо создать условия, в которых фуллерен и соединение металла находились бы в жидкой фазе, поскольку эксперименты в твердой и газовой фазах не приводят к желаемому результату [1, 5].

Известно, что фуллерен C_{60} растворим в неполярных органических растворителях (сероуглерод, толуол, бензол) [6, 7], в которых также растворимы многие металлокомплексные соединения (карбонилы, металлоцены). Однако при использовании металлоорганических соединений в качестве источника металла практически всегда в составе получаемого металлофуллерена содержится иная, кроме фуллерена, органическая составляющая – карбонильные группы, циклопентадиенильные, трифенилфосфиновые или иные лиганды. Поэтому в качестве исходных металлсодержащих реагентов было решено использовать неорганические соли металлов – галогениды железа и никеля, а в качестве среды – солевой расплав, в котором растворялись бы и фуллерен C_{60} и указанные галогениды. Нами установлено, что фуллерен C_{60} растворим в эвтектическом расплаве смеси безводных хлоридов алюминия и натрия, находящихся в массовом соотношении 5 : 1 (Т. пл. 127 – 130 °С), без разрушения структуры C_{60} или его полимеризации.

Среда солевого расплава является сильно полярной, поэтому факт растворимости фуллерена в расплаве можно считать уникальным

исключением, позволившим, тем не менее, подойти к решению задачи по разработке принципиально нового метода синтеза экзоэдральных металлофуллеренов, содержащих атомы переходных металлов. Уже после патентования этого способа [8], появилось краткое сообщение [9] о том, что фуллерены C_{60} и C_{70} незначительно растворимы (0,04 – 0,10 мг/мл) в «ионных жидкостях» – солевых системах, состоящих из катионов N-метилзамещенного и кватернизованного (n-Bu, n-Oct, Bz) имидазола и анионов жестких кислот (BF_4^- , PF_6^- , $(CF_3SO_2)_2N^-$).

Подавляющее большинство π -комплексов металлов с фуллереном C_{60} относится к комплексам η^2 -типа, в которых фуллерен выступает в роли двухэлектронного лиганда, подобного этилену. Известны также комплексы, в которых C_{60} является лигандом смешанного типа, образуя π - и σ -связи с атомом металла [2]; для производных фуллеренов C_{60} и C_{70} описаны комплексы η^5 -типа [10, 11]; в фуллеридах имеет место ионный характер связи между атомами щелочных металлов и фуллереновым каркасом [12]. Практически все известные π -комплексы фуллерена были получены в растворе с помощью реакции обмена лигандов, и все без исключения содержат дополнительные лиганды (в основном, карбонильные и триалкил(триарил)фосфиновые группы). В структуре фуллерена C_{60} присутствуют не только кратные связи, но и пяти- и шестичленные циклы, которые также могут предоставлять свои p -электроны для координации с электронной оболочкой атомов металлов, выступая при этом в роли лигандов η^5 - и η^6 -типа, соответственно. Кроме того, кратные связи в структуре фуллерена C_{60} находятся в сопряжении, что обуславливает возможность проявления фуллереном свойств четырехэлектронного лиганда η^4 -типа, как это наблюдается для различных диенов циклического строения (циклобутadiен, циклопентадиен, циклогексадиен-1,3) [13].

Длина связи металл-углерод зависит от дентатности лигандов, находящихся в координационной сфере металла. Так, длина связи Fe–C для этиленовых лигандов (η^2 -типа) составляет 2,10 Å; для аллильных (η^3 -типа) – 2,09 – 2,34 Å [13]; для циклодиенильных (лиганд η^4 -типа) – 2,09 – 2,26 Å [14], а в комплексах железа с циклопентадиенильными лигандами (η^5 -типа), например, в ферроцене, длина связи C–Fe составляет 2,03 Å [13]. Комплексы железа с шестиэлектронными лигандами типа дибензолжелеза являются нестойкими бирадикальными частицами.

Для атома никеля характерно образование π -комплексов с двух- и четырехэлектронными лигандами – производными этилена и диенами, в том числе и с циклическими. В двухъядерном комплексе никеля с тетраметилциклобутадиеновыми лигандами длина связи C–Ni составляет 2,00 – 2,05 Å [13]. Комплекс никеля с незамещенным этиленом и парой трифенилфосфиновых лигандов содержит координационные связи C–Ni с длиной от 1,93 до 2,01 Å [15]. Комплекс никеля с двумя молекулами циклоокта-1,5-диена, который формально можно рассматривать как комплекс никеля с четырьмя алкилзамещенными этиленовыми лигандами, характеризуется связями C–Ni длиной 2,12 Å [13]. Никелоцен, представляющий собой бирадикальную неустойчивую частицу, содержит связи C–Ni длиной 2,20 Å [16].

Рентгеновские дифрактограммы синтезированных нами соединений (I – IX) содержат рефлексы в интервале межплоскостных расстояний $d = 1,99 – 2,05$ Å, которые совпадают по величине с длиной π -комплексной связи C–Fe в ферроцене и длинами связей C–Ni для этиленовых или циклобутадиеновых комплексов никеля. Указанные межплоскостные расстояния были отнесены к длинам π -связей C–Fe и C–Ni, так как они присутствуют в гомометаллических соединениях $C_{60}H_2Cl_{0,5}Fe_{3,23}O_{0,15}$ (III) и $C_{60}H_7Cl_{0,77}Ni_{3,75}O_{1,8}$ (IV).

Возможны три варианта взаимодействия атома никеля с атомами углерода молекулы C_{60} : атом Ni координирован с этиленовым $C=C$ фрагментом; с пентагональной гранью; с гексагональной гранью. Приведенный выше сравнительный анализ длин связей $C-Ni$ в различных π -комплексах никеля позволяет утверждать, что в полученных металлофуллеренах полиэдр C_{60} при координации с атомом никеля является этиленовым (двухэлектронным) либо диеновым (четырёхэлектронным) лигандом. Вариант координации этиленового фрагмента C_{60} с атомом Ni следует исключить, поскольку для заполнения внешней электронной оболочки атому никеля необходимо вовлечь в координацию восемь электронов, что при «этиленовом» варианте эквивалентно четырем двухэлектронным лигандам, то есть вокруг атома Ni необходимо было бы разместить четыре полиэдра C_{60} , соблюдая при этом необходимую длину связи $C-Ni$, что не представляется возможным. Поэтому реализуется «диеновый» вариант, заключающийся во взаимодействии атома Ni с двумя четырёхэлектронными лигандами. Гексагональная грань молекулы C_{60} , содержащая 3 кратные связи, по своим электронным свойствам больше схожа с молекулой бензола, а пентагональная грань с двумя $C=C$ связями – с цикlopентадиеном [17]. Устойчивые π -комплексы никеля с η^4 -циклодиеновыми лигандами известны [13], в то же время отсутствуют комплексы, в которых бензол проявлял бы свойства η^4 -лиганда. Исходя из этих фактов мы заключили, что в полученных металлофуллеренах атомы никеля и атомы железа находятся в координации с пентагональными гранями фуллереновых полиэдров.

Углеродный скелет фуллерена C_{60} содержит двенадцать равноценных пентагонов, каждый из которых может вступать в координационные взаимодействия с атомами Fe и Ni, причем один атом металла не может находиться в координации с двумя пентагонами одной молекулы фуллерена

C_{60} вследствие пространственной невозможности такого взаимодействия. Единственной возможностью существования π -комплексов атома железа (никеля) с пентагональными гранями фуллерена является наличие минимум двух полиэдров C_{60} . При этом «свободные» пентагоны фуллерена, не задействованные в координации, также способны вступать в координационные взаимодействия с другими атомами железа или никеля. Поскольку молекула C_{60} содержит 12 пентагонов, то максимально возможное число атомов металлов, способных образовать с пентагонами молекулы C_{60} π -комплексы, также будет составлять 12. Геометрически такое образование будет представлять собой икосаэдр, вершинами которого являются 12 атомов металлов, как это показано на рисунке 1.

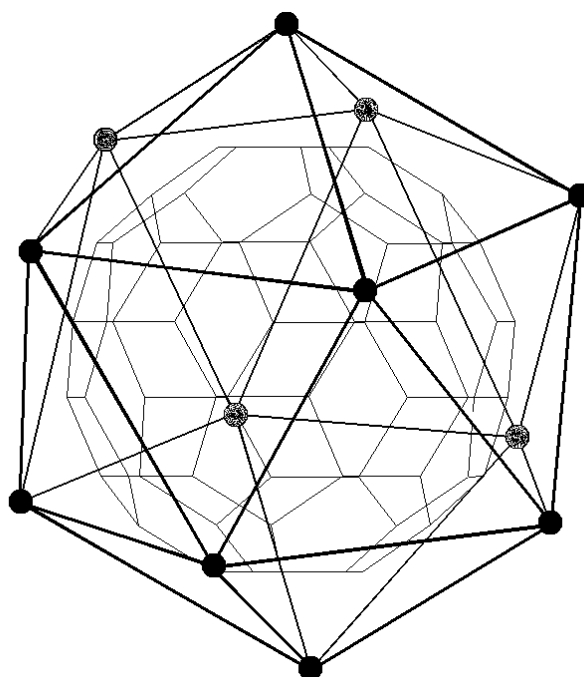


Рис. 1. Икосаэдр, образованный атомами металла, расположенными над центрами пентагонов фуллерена C_{60}

Если продолжить геометрическое моделирование структуры металлофуллереновых комплексов, то к каждому атому металла можно «достроить», то есть вовлечь в координационное взаимодействие, еще одну

молекулу фуллерена C_{60} . При этом молекулы фуллерена, которые на рисунке 2 изображены в виде сфер, также образуют икосаэдр.

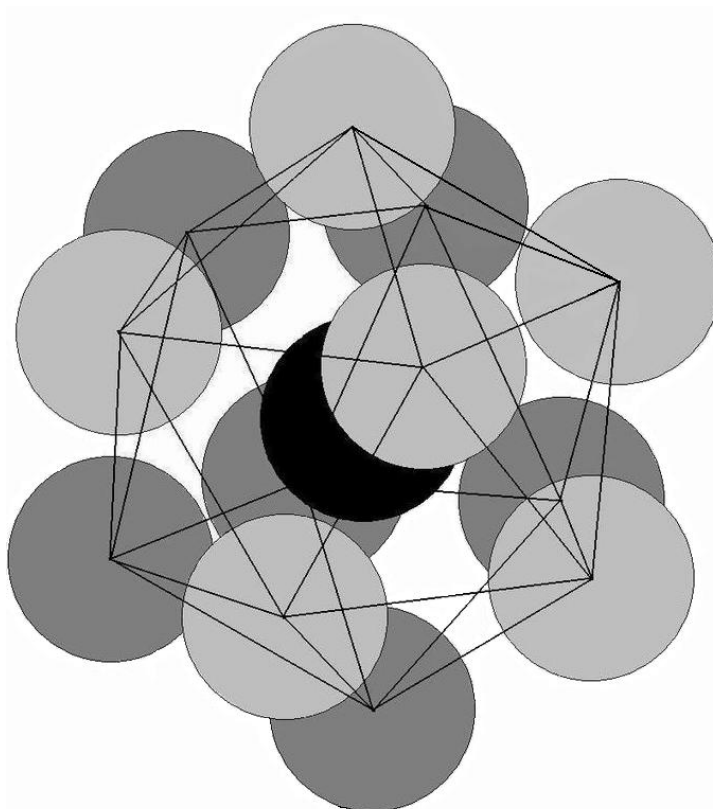


Рис. 2. Икосаэдрическое расположение фуллереновых сфер. Черным цветом выделена «центральная» сфера, вписанная в икосаэдр, светло-серые сферы расположены ближе к наблюдателю, чем темно-серые

Для соединения (IX) состава $C_{60}H_{22}Cl_{3,07}Fe_{4,51}Ni_{7,27}O_{18,4}$, содержание металлов в котором среди полученных металлофуллеренов является наибольшим, был проведен рентгенофазовый анализ. Исходя из того, что атомы металлов координированы с пентагональными гранями фуллерена, а также из известных размеров C_{60} и атомов Fe и Ni, была построена модель взаимного расположения основных элементов кристаллической структуры – атомов металлов и фуллереновых полиэдров, представленная на рисунке 3.

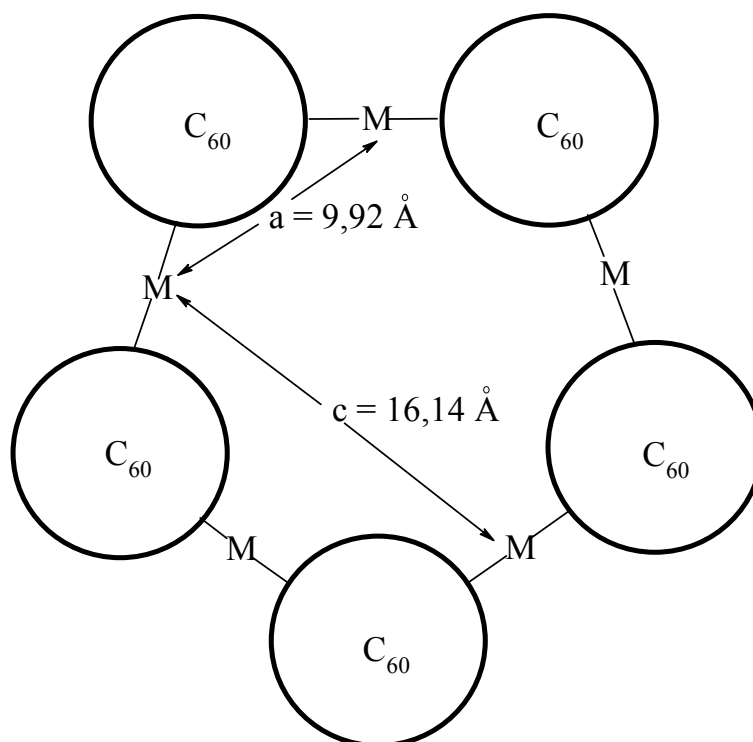


Рис. 3. Взаимное расположение атомов металлов (М) и молекул фуллерена в модели структуры металлофуллереновых π -комплексов

Как показано на рисунке 3, фуллерены располагаются в вершинах пентагона – одного из пентагонов, просматриваемых в икосаэдрической структуре, изображенной на рисунке 2. Атомы металлов, обозначенные «М», также располагаются в вершинах пентагона, только меньшего размера. Расстояния между атомами металлов, обозначенные как $a = 9,92 \text{ \AA}$ и $c = 16,14 \text{ \AA}$, были приняты в качестве параметров элементарной ячейки соединения (IX) для определения типа кристаллической решетки и индцирования линий отражений рентгеновской дифракции. Установлено, что значения наблюдаемых углов отражений для соединения (IX) соответствуют только гексагональной решетке с параметрами элементарной ячейки $a = 9,92 \text{ \AA}$ и $c = 16,14 \text{ \AA}$ (таблица 2). Рентгеновская дифрактограмма соединения $C_{60}H_{20}Cl_{2,5}Fe_{0,66}Ni_{4,9}O_8$ (VIII) идентична дифрактограмме (IX) и отличается лишь отсутствием рефлекса при $2\theta = 37,7^\circ$, что говорит об

изоморфности кристаллов соединений (VIII) и (IX) и равенстве параметров их элементарных ячеек.

Таблица 2. Данные рентгенофазового анализа соединения (IX) с индцированными линиями отражений

$2\theta, ^\circ$	<i>Измеренные межплоскостные расстояния $d, \text{Å}$</i>	<i>Вычисленные межплоскостные расстояния $d, \text{Å}$</i>	<i>hkl</i>
10,95	8,08	8,07	002
17,8	4,98	4,96	110
20,9	4,25	4,23	112
27,6	3,23	3,25	210
28,5	3,13	3,13	114
31,1	2,88	2,86	300
32,8	2,73	2,71	115
37,7	2,38	2,38	310
44,8	2,02	2,05	314
45,6	1,99	2,00	403

Размер молекулы C_{60} значительно превышает размеры атомов металлов, поэтому целесообразно выделить те участки молекулы C_{60} , которые участвуют в координации. Выше было сказано, что таковыми являются пентагональные грани фуллерена. Для наглядности и полноты рассмотрения координационных взаимодействий мы выделили фульваленовые фрагменты молекулы C_{60} (рисунок 4) в качестве своеобразных «активных центров», по которым происходит координация атомов металлов. Поскольку молекула C_{60} содержит двенадцать пентагонов, а фульвален – два пентагона, то в молекуле C_{60} можно выделить шесть фульваленовых фрагментов.

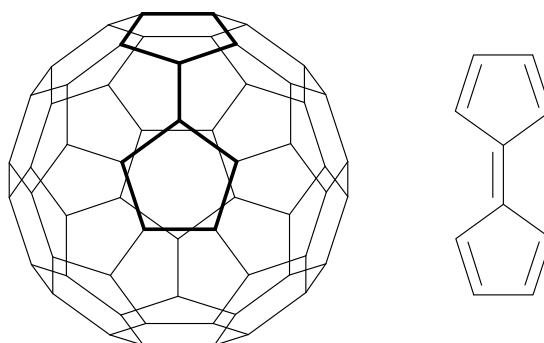
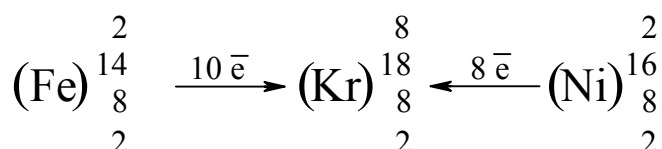


Рис. 4. Структура C_{60} (выделен фульваленовый фрагмент) и фульвалена

Устойчивое координационное взаимодействие атома металла с лигандами полагает образование у атома металла стабильной 18-ти электронной оболочки, изоэлектронной ближайшему в периодической системе инертному газу (правило эффективного атомного номера или правило Сиджвика [18]) – в случае Fe и Ni это криптон. Таким образом, атому железа необходимо вовлечь в свою координационную сферу 10 электронов, а атому никеля – 8 электронов:



Координационное взаимодействие фуллереновых полиэдров с атомами железа представлено на рисунке 5. Фуллереновые полиэдры показаны в виде фульваленовых фрагментов (1 фульвален соответствует 1 C₆₀) (рисунок 5, а), внутри пятичленных циклов показано число участвующих в координации электронов, а координационное взаимодействие между атомом железа и пентагоном схематично показано одной линией.

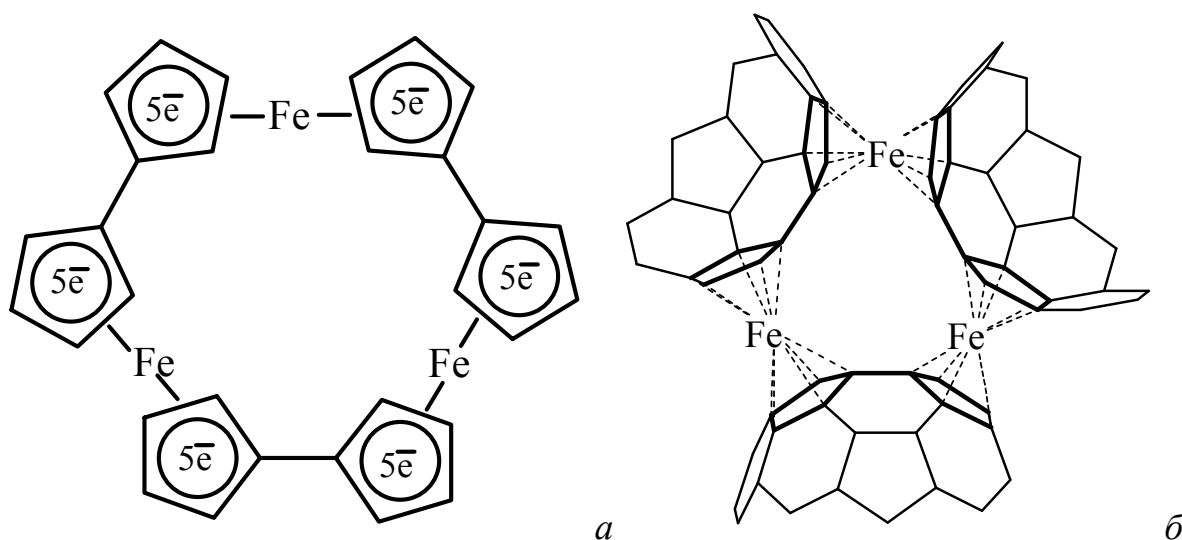


Рис. 5. Координация атомов железа с фуллереновыми полиэдрами:
 а – C₆₀ представлен фульваленовым фрагментом;
 б – C₆₀ представлен фрагментом трехмерной структуры.

Более детально координационные взаимодействия представлены на рисунке 5, б: показаны фрагменты объемной структуры фуллереновых полиэдров и координационные связи между атомами железа и углерода. Каждый атом железа принимает в свою координационную сферу по пять электронов от двух пентагонов соседних молекул фуллерена, достраивая свою электронную оболочку до оболочки, изоэлектронной атому криптона.

Схожая ситуация наблюдается в случае координации фуллеренов с атомами никеля. Отличие состоит в том, что атом никеля вовлекает в координацию не десять (как в случае Fe), а восемь электронов – по четыре от каждого пентагона соседних фуллереновых полиэдров. При этом оставшийся в пентагоне *p*-электрон, не вовлеченный в координацию, образует кратную связь с соседним пентагоном, находящимся в аналогичной ситуации, как это показано на рисунке 6.

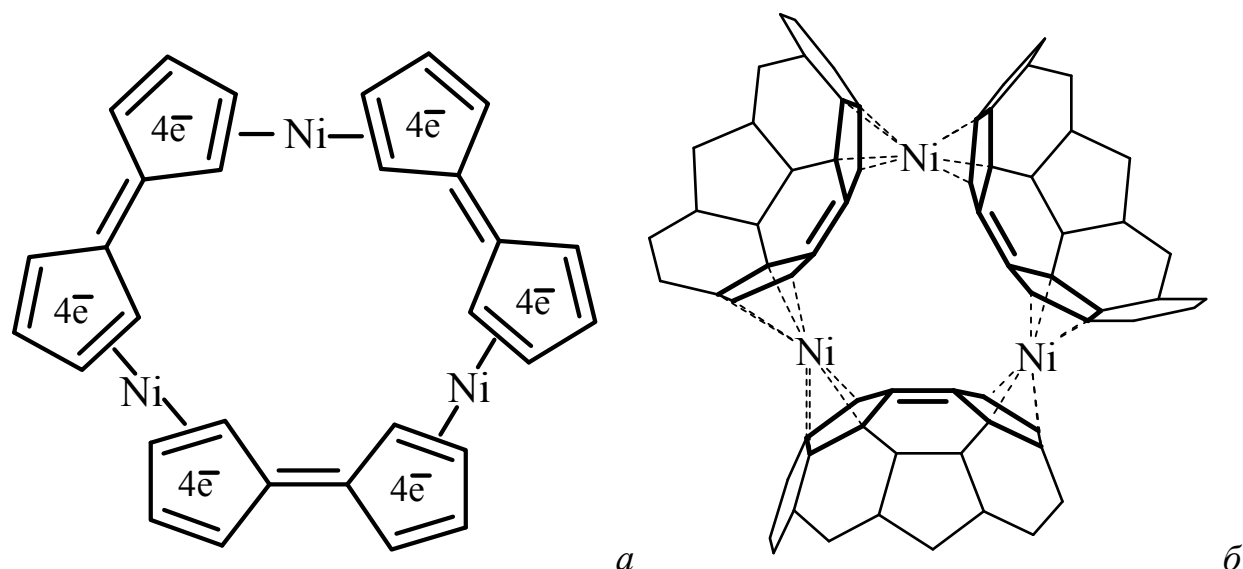


Рис. 6. Координация атомов никеля с фуллереновыми полиэдрами:
a – C₆₀ представлен фульваленовым фрагментом;
б – C₆₀ представлен фрагментом трехмерной структуры.

Описанные выше координационные взаимодействия атомов железа и никеля с молекулами фуллерена C₆₀, выступающими в роли полидентатных лигандов, относятся к строению гомометаллических комплексов фуллерена

(I–IV). Для гетеробиметаллических комплексов фуллерена (V–IX) координационные взаимодействия совместно присутствующих атомов Fe и Ni с C_{60} схожи с описанными выше взаимодействиями, однако имеют отличия, существенно сказывающиеся на их физико-химических свойствах.

Для рассмотрения особенностей координации атомов Fe и Ni в гетеробиметаллических комплексах C_{60} вполне достаточно оперировать приведенным выше структурным фрагментом, содержащим три фуллереновых полиэдра и три атома металлов. При этом следует рассмотреть два варианта: 1) в структурном фрагменте присутствуют два атома Fe и один атом Ni; 2) наоборот – в структурном фрагменте присутствуют один атом Fe и два атома Ni. Первый вариант координационных взаимодействий в структурном фрагменте ($3C_{60} + 2Fe + Ni$) представлен на рисунке 7, а. Каждый из двух атомов железа вовлекает в координацию десять *p*-электронов (по пять от двух соседних молекул C_{60}), атом никеля – восемь *p*-электронов (по четыре от двух соседних молекул C_{60}). При этом два *p*-электрона, находящиеся в разных фуллереновых полиэдрах и не вовлеченных в координацию, не могут рекомбинировать с образованием кратной связи и остаются в радикальном состоянии. Аналогичная ситуация возникает при рассмотрении второго варианта координационных взаимодействий ($3C_{60} + Fe + 2Ni$). В этом случае также возникает пара радикалов, не способных к рекомбинации, и сохраняется одна кратная связь между пентагонами одного из полиэдров C_{60} (рисунок 7, б).

Структурный фрагмент гетеробиметаллических комплексов фуллерена с атомами Fe и Ni представлен на рисунке 8, в котором полностью изображены полиэдры C_{60} , координационные связи M–C и показана их длина – 2,03 Å.

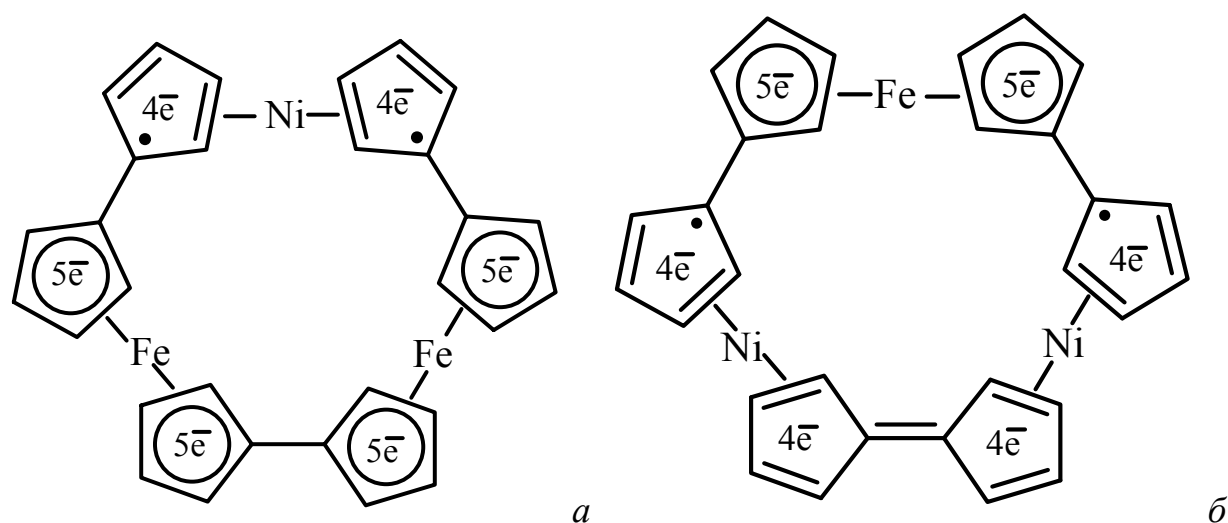


Рис. 7. Координация атомов железа и никеля с фуллереновыми полиэдрами в гетеробиметаллических комплексах при различных соотношениях атомов металлов: *a* – $3C_{60} + 2Fe + Ni$; *б* – $3C_{60} + Fe + 2Ni$. Молекулы фуллеренов представлены фульваленовыми фрагментами, радикалы изображены в виде точек

При описанной координации максимальное число атомов металлов, приходящихся на одну молекулу фуллерена в формульной единице, будет равно шести, поскольку атом металла находится в координации с двумя пентагонами, которых в молекуле фуллерена двенадцать ($6 = 12 / 2$). Большинство описываемых в данной работе соединений (как гомометаллические, так и гетеробиметаллические комплексы фуллерена) содержат менее шести атомов металла на C_{60} , то есть в зависимости от условий проведения синтеза были получены комплексы с различной степенью использования координационных возможностей фуллерена как полидентатного лиганда. В соединении $C_{60}H_{20}Cl_{2,5}Fe_{0,66}Ni_{4,9}O_8$ (VIII) суммарное количество атомов металлов на C_{60} составляет $4,9 + 0,66 = 5,56$ и соединение (VIII) является наиболее близким из ряда полученных металлофуллеренов к «идеальному» случаю – $C_{60}M_6$.

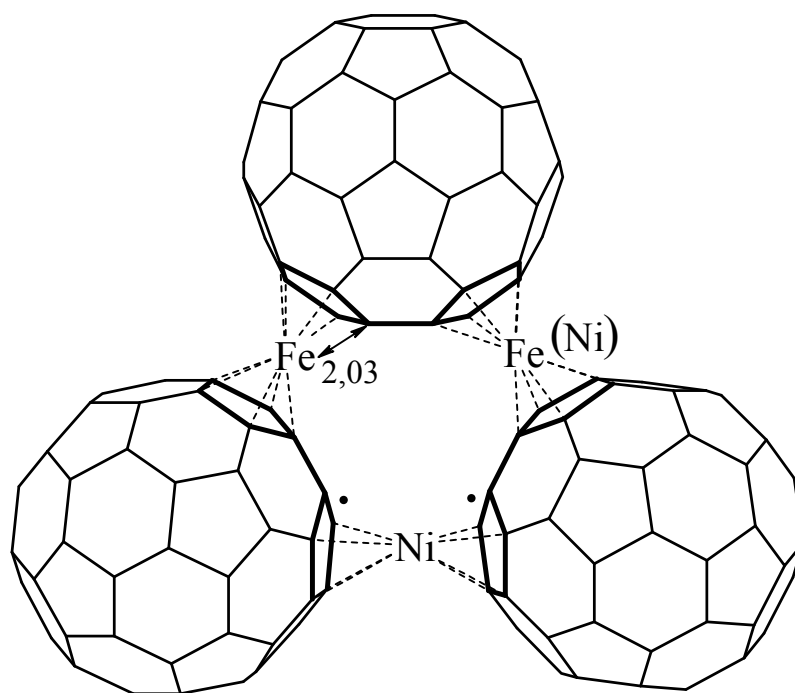


Рис. 8. Фрагмент структуры железо- и никельсодержащих гетеробиметаллических π -комплексов фуллерена C_{60}

Среди полученных гетеробиметаллических комплексов фуллерена есть два соединения, в которых суммарное количество атомов металлов в формульной единице больше шести – для соединения $C_{60}H_{16}Cl_{1,9}Fe_{4,5}Ni_{3,1}O_{13}$ (VI) суммарное количество атомов металлов составляет 7,6, для соединения $C_{60}H_{22}Cl_{3,07}Fe_{4,51}Ni_{7,27}O_{18,4}$ (IX) – 11,78 атомов металлов. Кристаллическая структура металлофуллеренов содержит межфуллереновые полости, в которых могут располагаться «избыточные» атомы металлов. Рентгеновская дифрактограмма соединения (IX) имеет полностью идентичные рефлексy с дифрактограммой соединения (VIII), однако для соединения (IX) фиксируется пик, соответствующий межплоскостному расстоянию 2,38 Å, а для соединения (VIII) этого не наблюдается. По результатам структурного моделирования расстояние от геометрического центра межфуллереновой полости до ближайших атомов углерода также составляет 2,38 Å. Совпадение результатов моделирования и данных рентгеновской дифракции

позволяет допустить, что «избыточные» атомы металлов располагаются в межфуллереновых полостях.

Особенности координации атомов железа и никеля с фуллереном C_{60} , представленные на рисунках 5 – 7, позволяют объяснить различия в составе гетеробиметаллических комплексов фуллерена в зависимости от условий их получения. Например, для соединений $C_{60}H_{16}Cl_{1,9}Fe_{4,5}Ni_{3,1}O_{13}$ (VI) и $C_{60}H_{32}Fe_{0,14}Ni_{0,7}O_{14,5}$ (VII) условия получения отличаются лишь порядком введения металлов в реактор: в случае (VI) сначала вводили порошок никеля, а через два часа – железо, а при синтезе (VII) – наоборот, что существенно сказалось на содержании металлов в этих соединениях. Это является следствием образования различных промежуточных частиц: атомы никеля образуют с фуллереном устойчивые интермедиаты (рисунок 9, а), атомы железа – бирадикальные (рисунок 9, б).

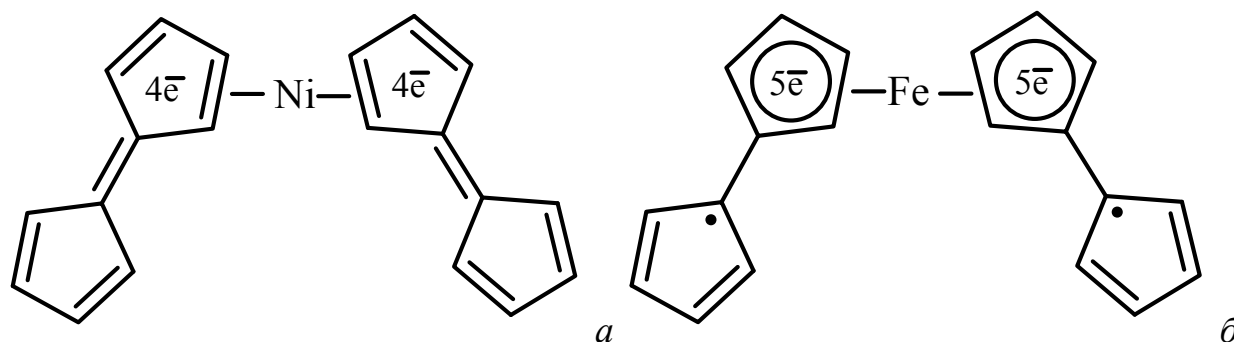


Рис. 9. Промежуточные частицы синтеза металлофуллеренов

Бирадикальные частицы (рисунок 9, б) захватываются свободными молекулами фуллерена, происходит сополимеризация с образованием высокоассоциированных соединений с низким содержанием металла.

В составе полученных металлофуллеренов присутствуют атомы водорода, кислорода и хлора. Сравнительный анализ брутто-формулы металлофуллеренов показывает, что во всех случаях содержание хлора невелико (от 0 до 3 атомов на C_{60}). Также можно заметить, что содержание

водорода и кислорода значительно выше, чем хлора, в большинстве случаев соотношение $H : O > 2$. Изначально мы полагали, что при обработке реакционной массы соляной кислотой происходит интеркалирование малых молекул и ионов (H_2O , H^+ , Cl^-) в межфуллереновые полости, и присутствующие в составе металлофуллеренов дополнительные элементы были отнесены к интеркалированной воде и хлороводороду. Это в определенной степени подтверждалось тем, что в ИК-спектрах металлофуллеренов содержатся характерные для воды пики ($3200 - 3550$; $1600 - 1630 \text{ см}^{-1}$). Однако высокое содержание водорода ($H : O > 2$) не позволяет утверждать, что все атомы водорода присутствуют в виде интеркалированной воды. ИК-спектры также показали наличие сигналов, характерных для колебаний связей C–H в области $2880 - 2920 \text{ см}^{-1}$, которые характерны для гидрированных фуллеренов [19]. Одной из самых простых систем для гидрирования фуллерена является система $C_{60}/Zn/HCl$ [19]. В описываемом методе синтеза металлофуллеренов при обработке реакционной массы соляной кислотой возникает система $C_{60}M_x/Al/HCl$, которая также способна осуществить гидрирование фуллеренового каркаса.

Таким образом, при выделении металлофуллеренов из реакционной массы происходят как минимум два процесса: гидрирование углеродного каркаса фуллерена и захват (интеркалирование) в межфуллереновые полости малых молекул и ионов (H_2O , H^+ , Cl^-).

В работах российских авторов [20, 21] обсуждается возможность существования η^5 -комплексов железа с фуллереном. Авторы провели моделирование структуры и электронного строения комплекса $(C_5H_5Fe)_2C_{60}H_{10}$ и установили, что существование стабильных η^5 - π -комплексов чисто углеродного полиэдра C_{60} маловероятно вследствие достаточно сильной делокализации электронов в сопряженной системе, тогда как при гидрировании C_{60} могут быть получены стабильные комплексы η^5 -

типа. Модельный комплекс $(C_5H_5Fe)_2C_{60}H_{10}$ достаточно стабилен: энергия связи $C_5H_5Fe-C_{60}H_{10}$ сравнима с энергией связи $Fe-C_5H_5$ в молекуле ферроцена (~ 78 ккал/моль); длины связей $Fe-C$ примерно одинаковы (отличаются на $0,02 \text{ \AA}$) [20]. Авторы отмечают возможность существования двумерных и трехмерных систем подобного строения. Эти теоретические представления хорошо согласуются с приведенными в данной работе экспериментальными фактами.

Синтез металлофуллеренов (I-IX) в солевом расплаве проводили в атмосфере аргона, а выделение – на воздухе, что позволяет допустить возможность окисления активных частиц кислородом воздуха, а также ряд последующих превращений окисленных форм с участием выделяющегося водорода. Можно допустить, что при выделении металлофуллеренов обработкой реакционной массы соляной кислотой, на начальном этапе происходит окисление металлофуллеренов за счет диффузии кислорода воздуха (быстрый процесс), и далее – частичное восстановление металлофуллеренов водородом, образующимся при взаимодействии кислоты с металлом (Al, Fe, Ni). Окислительно-восстановительные реакции в бирадикальных структурных фрагментах металлофуллеренов могут быть представлены последовательными актами присоединения кислорода с образованием эндоциклических перекисей, и присоединения водорода (схема 1). Кроме OH-групп, образование которых представлено на схеме 1, в межфуллереновые полости могут быть включены хлорид-ионы. Расположенные в межфуллереновых полостях атомы металлов (в случае соединений VI и IX), могут находиться в виде гидроксо- и аква-комплексов, что характерно для ионов Fe^{2+} и Ni^{2+} .

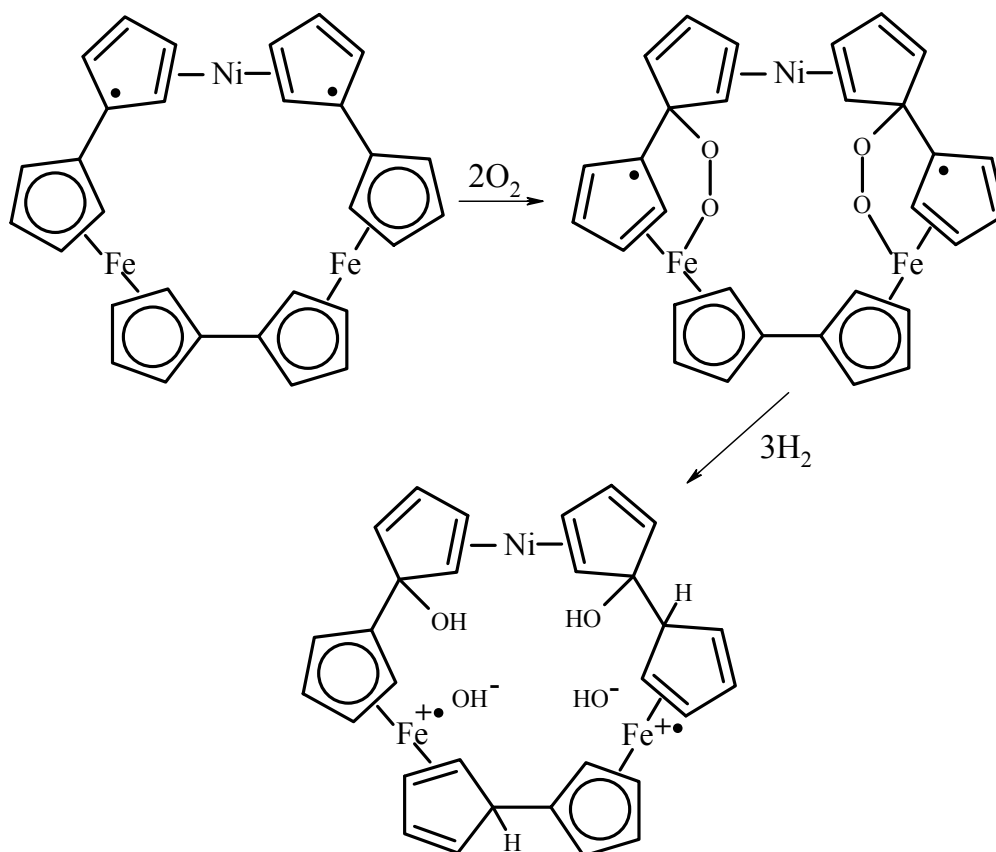


Схема 1

Таким образом, в процессе окисления гетеробиметаллических π -комплексов фуллерена сохраняется бирадикальный характер структурных фрагментов. Протекание реакций, приводящих к гидрированию и гидроксигированию каркаса фуллерена, образованию гидроксо- и аква-комплексов, интеркалированию воды и хлорид-ионов, подтверждается также ИК-спектрами металлофуллеренов.

Благодаря высокой симметрии I_h для молекулы C_{60} характерны 46 нормальных колебаний, из которых четыре являются активными. В ИК-спектре фуллерена C_{60} присутствуют колебания T_{1U} (1-4) с полосами поглощения при 527, 577, 1183 и 1429 см^{-1} , соответственно, и десять колебаний в спектре комбинационного рассеяния; 32 нормальных колебания в молекуле C_{60} запрещены по симметрии в дипольном приближении [22-24].

Мы допустили, что две линии в низкочастотной области ИК-спектра фуллерена C_{60} при 527 и 577 см^{-1} могут быть связаны с групповыми колебаниями атомов углерода в структуре гексагональных и пентагональных граней, соответственно. Отнесение доли атомов углерода к соответствующим граням сделано на основе расчета, принятого для полициклических углеводородов. Например, ячейка графеновой плоскости в кристаллите графита содержит два атома углерода. Эта величина получается делением количества атомов углерода в гексагоне на координационное число (к.ч.), равное 3. Атомы углеродного каркаса фуллерена также имеют к.ч.=3, и доля углеродных атомов пентагона составляет $5/3=1,667$. Отсюда в двадцати шестичленных циклах C_{60} суммарная доля атомов углерода будет равна 40, а в двенадцати пятичленных циклах – 20. Отношение масс (m_6/m_5) атомов углерода в одном гексагоне ($m_6=2\times 12=24$) к массе атомов углерода в пентагоне ($m_5=1,667\times 12=19,92$) составляет 1,205; и $(m_6/m_5)^{1/2}=1,098$. Поскольку частота колебаний обратно пропорциональна массе $\omega=(c/m)^{1/2}$, то для гексагональных граней с большей массой должна соответствовать меньшая частота, чем для пентагональных. Величина $(m_6/m_5)^{1/2}$ соответствует соотношению частот колебаний: $577/527=1,095$, что подтверждает корректность отнесения указанных частот к групповым колебаниям пяти- и шестичленных циклов фуллерена C_{60} . В ИК-спектрах металлофуллеренов наблюдаются уширения линий частотных колебаний в области 527 и 577 см^{-1} , а также снижение интенсивности колебаний пентагонов, что является следствием их вовлечения в координацию с атомами металлов.

В полученных металлофуллеренах атомы металлов, располагаясь над пентагонами фуллерена, жестко фиксируют фуллереновые полиэдры в кристаллической решетке, что содействует вырождению симметрии колебаний в C_{60} и появлению новых колебаний за счет расщепления T_{1U} -уровней, как это наблюдалось при образовании донорно-акцепторных

комплексов и ион-радикальных солей фуллерена C_{60} [24]. Характеристические колебания фуллерена C_{60} и колебания с расщепленными линиями $T_{1U}(2)$ и $T_{1U}(4)$ для металлофуллеренов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристические колебания углеродного каркаса для фуллерена C_{60} и металлофуллеренов

Соединение	$T_{1U}(1),$ $см^{-1}$	$T_{1U}(2),$ $см^{-1}$	$T_{1U}(3),$ $см^{-1}$	$T_{1U}(4),$ $см^{-1}$
C_{60}	527	577	1183	1429
I $C_{60}H_{12}Cl_{0,25}Fe_{0,12}O_{3,4}$		526	576	1429
			552	1444
			560	1460
				1370
VIII $C_{60}H_{20}Cl_{2,5}Fe_{0,66}Ni_{4,9}O_8$		526	576	1428
			552	1360
			612	1462
IX $C_{60}H_{22}Cl_{3,07}Fe_{4,51}Ni_{7,27}O_{18,4}$		527	576	1429
			552	1398
			612	1461

Валентные колебания связей $C=C$ ($1600 - 1630 \text{ см}^{-1}$) в металлофуллеренах смещены в высокочастотную область на $20 - 30 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с $C=C$ колебаниями в исходном фуллерене, что обусловлено координацией p -электронов с атомами металлов. Во всех металлофуллеренах наблюдаются поглощения в области $2850 - 2920 \text{ см}^{-1}$, которые связаны с колебаниями метиновой $-CH=$ связи (как и в $C_{60}H_n$), что говорит о частичном гидрировании углеродного каркаса фуллерена. Интенсивность $-CH=$ колебаний большая при малом содержании металлов в металлофуллеренах; это обусловлено тем, что чем больше C -атомов связано с металлами в координации, тем меньше их склонность к гидрированию в условиях выделения. Например, гидрирование ферроцена молекулярным водородом происходит значительно труднее, чем гидрирование бензола [4].

В структуре металлофуллеренов при координации атомов железа и никеля с пентагональными гранями смежных полиэдров C_{60} , формируются

сэндвичевые фрагменты, схожие с ферроценом и никелоценом. В ИК-спектре ферроцена антисимметричные валентные колебания Fe-кольцо, обусловленные наклоном циклопентадиенильных плоскостей, наблюдаются при 478 см^{-1} , в никелоцене – при 335 см^{-1} [25], в полученных нами металлофуллеренах – при 478 и 358 см^{-1} , что обусловлено участием в координации с различными пентагональными гранями одновременно как атомов железа, так и никеля.

Интеркалирование воды в межфуллереновые полости кристаллической структуры металлофуллеренов при их выделении из реакционной массы также подтверждается ИК-спектрами. Кристаллизационная вода в ИК-спектрах характеризуется поглощением при $3200 - 3550\text{ см}^{-1}$, связанным с антисимметричными и симметричными валентными колебаниями O–H, а также при $1600 - 1630\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания H–O–H) [25, 26]. Вода поглощает также в низкочастотной области ($300 - 600\text{ см}^{-1}$) благодаря либрационным колебаниям, которые связаны с тем, что движения молекулы воды в кристаллической решетке ограничены образованием водородных связей с соседними атомами. Результирующие крутильные колебания молекулы в целом называются «либрационными колебаниями». Помимо упомянутых трех основных частот ($3200 - 3550$, $1600 - 1630$, $300 - 600\text{ см}^{-1}$), в ИК-спектрах металлофуллеренов наблюдаются другие колебания, связанные с координацией молекул воды с атомами металлов, так как в этом случае становятся активными веерное, крутильное и маятниковое колебания. Полосы, характеризующие координационно связанную воду, наблюдаются вблизи $650 - 880\text{ см}^{-1}$, которые относят к веерному и маятниковому колебаниям [26]. В ИК-спектрах металлофуллеренов присутствуют все перечисленные колебания воды.

В последующей публикации будут рассмотрены магнитные свойства гетеробиметаллических металлофуллеренов.

ВЫВОДЫ

Взаимодействие фуллерена с железом, никелем, их галогенидами в среде солевого расплава позволяет получить экзоэдральные металлофуллерены, содержащие железо или никель, а также неизвестные ранее гетеробиметаллические железо-никелевые металлофуллерены, содержащие от 0,8 до 11,8 атомов металлов на C_{60} .

Атомы железа и никеля образуют π -комплексы с пентагональными гранями фуллерена. Кристаллическая структура π -комплексов описывается гексагональной элементарной ячейкой с параметрами $a = 9,92$ и $c = 16,14$ Å.

При выделении металлофуллеренов из реакционной массы происходит частичное гидрирование и гидроксילирование углеродного каркаса фуллерена, интеркалирование малых молекул и ионов (H_2O , H^+ , Cl^-) в межфуллереновые полости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванова В. Н. Металлофуллерены M_nC_{60} переходного ряда: получение, строение, свойства // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41, № 1. С. 164-181.
2. Неретин И. С., Словохотов Ю. Л. Кристаллохимия фуллеренов // Успехи химии. 2004 Т. 73, № 5. С. 492-525.
3. Кочканян Р. О., Нечитайлов М. М., Бышевски П., Заритовский А. Н., Попов А. Ф. Синтез новых углеродных клеток с атомом железа в реакции фуллерена C_{60} с ферроценом // Журн. орган. химии. 2004. Т. 40, вып. 7. С. 998-1002.
4. Несмеянов А. Н. Ферроцен и родственные соединения: избр. тр. 1969-1979. М. : Наука, 1982. 439 с.

5. Huang Y., Freiser B. S. Externally bound metal ion complexes of buckminsterfullerene, MC_{60}^+ , in the gas phase // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113, № 24. P. 9418-9419.
6. Sivaraman N., Dhamodaran R., Kaliappan I. Solubility of C_{60} in organic solvents // J. Org. Chem. 1992. Vol. 57, № 22. P. 6077-6079.
7. Ruoff R. S., Tse D. S., Malhotra R., Lorents D. C. Solubility of C_{60} in a variety of solvents // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97, № 13. P. 3379-3383.
8. Спосіб одержання екзодральних металідів фулерену C_{60} : пат. 50347 Україна. № 2001129003; заявл. 25.12.2001 ; опубл. 15.10.2002, Бюл. № 10. 3 с.
9. Liu H., Tao G., Evans D. G., Kou Y. Solubility of C_{60} in ionic liquids // Carbon. 2005. Vol. 43, № 8. P. 1782-1785.
10. Sawamura M., Iikura H., Nakamura E. The first pentahaptofullerene metal complexes // J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol. 118, № 50. P. 12850-12851.
11. Sawamura M., Iikura H., Hirai A., Nakamura E. Synthesis of π -indenyl-type fullerene ligand and its metal complexes via quantitative trisarylation of C_{70} // J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120, № 32. P. 8285-8286.
12. Murphy D. W. Rosseinsky M. J. Synthesis and Characterization of alkali metal fullerenes: A_xC_{60} // The Fullerenes. Oxford : Pergamon Press. 1993. P. 151-162.
13. Грин М. Металлоорганические соединения переходных элементов. М. : Мир, 1972. 456 с.
14. Winstein S., Kaesz H. D., Kreiter C. G., Friedrich E. C. The molecular structure of bicyclo[3.2.1]octadienyliron tricarbonyl tetrafluoroborate // J. Am. Chem. Soc. 1965. Vol. 87, № 14. P. 3269-3270.
15. Stalick J. K., Ibers J. A. The structure of bis(t-butylisocyanide)(tetra-cyanoethylene)nickel(0), $Ni((CN)_2C=C(CN)_2)((CH_3)_3C-N\equiv C)_2$ // J. Am. Chem. Soc. 1970. Vol. 92, № 18. P. 5333-5338.

16. Бацанов С. С. Экспериментальные основы структурной химии : справ. пособие. М. : Изд-во стандартов, 1986. 240 с.
17. Bühl M., Hirsch A. Spherical aromaticity of fullerenes // Chem. Rev. 2000. Vol. 101, № 5. P. 1153-1183.
18. Вест А. Химия твердого тела : в 2 ч. Ч. 2. М. : Мир, 1988. 334 с.
19. Гольдшлегер Н. Ф., Моравский А. П. Гидриды фуллеренов: получение, свойства, структура // Успехи химии. 1997. Т. 66, № 4. С. 353-375.
20. Гальперн Е. Г. Станкевич И. В., Чистяков А. Л. Моделирование структуры и электронного строения полипалубных сэндвичевых макромолекул с η^5 - π -связями на основе бис-циклопентадиенильных производных $C_{60}H_{10}$ фуллерена C_{60} // Физика твердого тела. 2001. Т. 43, вып. 5. С. 951-954.
21. Chistyakov A. L., Stankevich I. V. Computer simulation of molecular and electron structure of C_{60} fullerene complexes with twelve half-sandwich groups MC_5H_5 ($M=Fe, Ru, Os$) // Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures. 2004. Vol. 12, № 1-2. P. 425-429.
22. Martin M. C., Du X., Kwon J., Mihaly L. Observation and assignment of silent and higher-order vibrations in the infrared transmission of C_{60} crystals // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50, № 1. P. 173-183.
23. Kuzmany H., Winkler R., Pichler T. Infrared spectroscopy of fullerenes // J. Phys.: Condens. Matter. 1995. № 7. P. 6601-6624.
24. Конарев Д. В., Любовская Р. Н. Донорно-акцепторные комплексы и ион-радикальные соли на основе фуллеренов // Успехи химии. 1999. Т. 68, № 1. С. 23-44.
25. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М. : Высш. шк., 1971. 263 с.
26. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М. : Мир, 1966. 411 с.