

Кристаллические комплексы фуллерена с производными анизола

© Г.В. Маркин, Е.В. Баранов, С.Ю. Кетков, М.А. Лопатин, В.А. Куропатов,
А.С. Шавырин, Г.А. Домрачев

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: mag@iomc.ras.ru

(Поступила в Редакцию 19 июля 2011 г.)

В окончательной редакции 5 сентября 2011 г.)

Впервые получены фуллерид бис(анизол)хрома $(\text{PhOMe})_2\text{Cr}^{+\bullet}[\text{C}_{60}]^{-\bullet}$ и кристаллический комплекс фуллерена с ортобутоксанизолом. Исследована температурная зависимость параметров спектра ЭПР фуллерида бис(анизол)хрома $(\text{PhOMe})_2\text{Cr}^{+\bullet}[\text{C}_{60}]^{-\bullet}$. Установлена молекулярная структура комплекса фуллерена с ортобутоксанизолом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 10-03-00968-а и 11-03-97051-р_поволжье_а) и программы ОХНМ ОХ-01 „Кинетика, динамика и механизмы важнейших химических реакций. Современные методы управления реакционной способностью соединений и контроля за протеканием их превращений“.

1. Введение

Фуллерен C_{60} является электроноакцепторной молекулой и способен образовывать донорно-акцепторные комплексы с различными электронодонорными молекулами. Известна возможность получения ряда ион-радикальных комплексов фуллерена с бисареновыми соединениями хрома с алкильными заместителями у арена [1–7], но только один пример — с алкоксильным заместителем (этоксигруппой) [8]. Представлялось интересным получить комплекс фуллерена с бис(анизол)хромом. В настоящее время известно исследование в растворе с помощью ЯМР-спектроскопии ряда комплексов фуллерена с производными анизола, содержащими акцепторный заместитель в ароматическом кольце, — метаброманизолом и параброманизолом [9] с мольным соотношением между донором и акцептором, равным 1:1, однако отсутствуют сведения о кристаллических комплексах фуллерена с производными анизола. В качестве донора может быть использован ортобутоксанизол, поскольку он имеет две электронодонорные алкоксигруппы, соединенные с ароматическим кольцом, что должно способствовать комплексообразованию с C_{60} .

2. Эксперимент

Все опыты по синтезу и исследованию свойств фуллерида бис(анизол)хрома проводились в вакуумированных ампулах в отсутствие следов кислорода и воды. Растворители очищали и обезвоживали по стандартным методикам и дегазировали перед опытом путем трехкратного замораживания и размораживания в вакууме. Спектры ЭПР получали на спектрометре Bruker EPRX. Электронные спектры регистрировались на спектрометре „PerkinElmer Lambda25“. Измерения константы

образования комплекса **1** были проведены методом Бенши–Гильдебранда.

Содержание Cr в комплексах рассчитывалось по количеству Cr_2O_3 , оставшемуся после сжигания.

2.1. Кристаллический молекулярный комплекс фуллерена C_{60} с ортобутоксанизолом (комплекс **1**). К насыщенному профильтрованному раствору фуллерена C_{60} в ортодихлорбензоле при 293 К добавляли одну треть объема ортобутоксанизола. Реакционную смесь охлаждали до 263 К и выдерживали десять суток. Растворитель декантировали, кристаллы промывали небольшим количеством гексана и сушили на воздухе при 290 К.

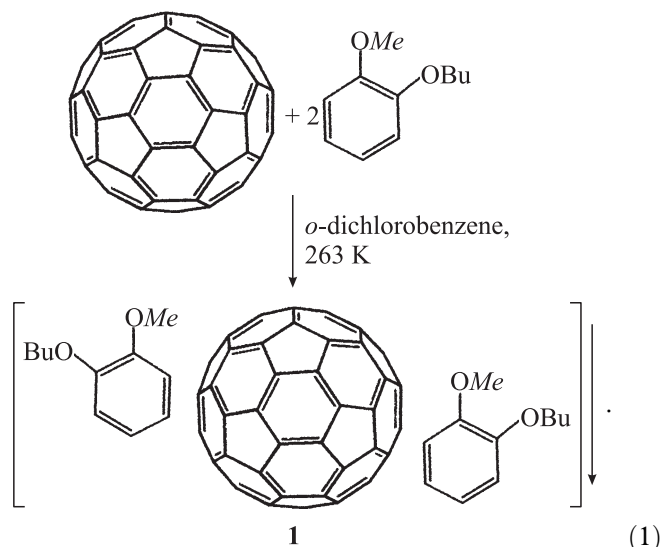
Рентгенодифракционные измерения комплекса **1** проведены на дифрактометре SMART Apex (графитовый монохроматор, φ - ω -сканирование, $\text{MoK}\alpha$ -излучение). Строение комплекса **1** определено прямым методом и уточнено методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы H размещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в „модели наездника“.

2.2. Фуллерид бис(анизол)хрома (I) $(\text{PhOMe})_2\text{Cr}^{+\bullet}[\text{C}_{60}]^{-\bullet}$ (комплекс **2**). К насыщенному раствору фуллерена в толуоле прибавляли раствор бис(анизол)хрома в толуоле, перемешивали 30 min при 293 К. Растворитель декантировали, промывали толуолом, гексаном и сушили в вакууме с остаточным давлением P , равным 10^{-2} Torr, при температуре 308 К. Ультрафиолетовый спектр комплекса **2** в растворе тетрагидрофурана имеет полосу поглощения с максимумом при 1071 nm. Спектр ЭПР комплекса **2** в растворе тетрагидрофурана при температуре 293 К представляет собой синглет со сверхтонкой структурой, g -фактором, равным 1.986, и константой расщепления на протонах a_H , равной 0.35 mT. Согласно данным элементного анализа, комплекс **2** содержит 5.15% хрома,

что хорошо согласуется с содержанием хрома 5.26%, вычисленным для вещества состава $C_{74}H_{16}O_2Cr$.

3. Обсуждение результатов

Найдено, что фуллерен C_{60} взаимодействует с ортобутоксанизолом при 263 К в растворе ортодихлорбензола, образуя в осадке молекулярный кристаллический комплекс (комплекс **1**) с мольным соотношением компонентов, равным 1:2,



Согласно проведенному рентгеноструктурному исследованию, молекула фуллерена в комплексе **1** симметрична и имеет центр инверсии, расположенный внутри C_{60} . Бензольный фрагмент ортобутоксанизола $C(35)–C(40)$ практически параллелен шестичленному углеродному фрагменту $C(7)C(8)C(21)C(30)C(22)C(23)$ молекулы фуллерена. Угол между плоскостями, в которых находятся эти фрагменты, составляет 7.6° . Аналогичная ситуация наблюдается для второй молекулы ортобутоксанизола (с атомами $O(1A)$ и $O(2A)$), расположенной симметрично.

Расстояние между центрами шестичленных фрагментов $C(35) \dots C(40)$ и $C(7)C(8)C(21)C(30)C(22)C(23)$ составляет 3.67 \AA . Кратчайшее расстояние между центром фрагмента $C(35)–C(40)$ и атомом молекулы фуллерена $C(8)$ имеет значение 3.36 \AA , что, по-видимому, является свидетельством аттрактивных взаимодействий между π -системами бензольного кольца ортобутоксанизола и молекулы фуллерена.

Длины связей углерод–углерод ароматического кольца молекулы ортобутоксанизола лежат в интервале $1.376(2)–1.408(2) \text{ \AA}$. Наибольшая длина ароматической $C–C$ -связи наблюдается между атомами углерода $C(35)$ и $C(40)$, соединенными с метокси- и бutoкси-группами (рис. 1). Атомы кислорода $O(1)$ и $O(2)$ находятся около плоскости ароматического кольца $C(35)–C(40)$. Отклонения атомов кислорода от плоскости составляют 0.047 и 0.028 \AA соответственно

для бutoкси- и метоксигрупп. Расстояния от атомов кислорода ортобутоксанизола до ближайших к ним атомов углерода молекулы фуллерена $O(1) \dots C(21)$ и $O(2) \dots C(30)$ составляют 3.34 \AA , что несколько больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов C и O (3.2 \AA [10]). Расстояние от атома углерода $C(41)$ метоксигруппы до плоскости ароматического кольца составляет 0.136 \AA . Расстояние от атома углерода $C(34)$ бutoксигруппы до плоскости ароматического кольца равно 0.441 \AA .

Длины $(6–6)$ -связей молекулы C_{60} лежат в интервале $1.385(2)–1.395(2) \text{ \AA}$. Среднее значение длин $(6–6)$ -связей равно 1.390 \AA . Аналогичные величины для $(5–6)$ -связей молекулы C_{60} составляют соответственно $1.443(2)–1.455(2)$ и 1.450 \AA . Кратчайшее расстояние $C \dots C$ между бutoксигруппой ортобутоксанизола и соседней молекулой C_{60} наблюдается между атомом $C(31)$ и атомом углерода C_{60} , образующим наибольшую $(6–6)$ -связь ($1.395(2) \text{ \AA}$). Это расстояние $C(31) \dots C(C_{60})$ составляет 3.60 \AA , что больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов углерода (3.4 \AA [10]). Атом $C(41)$ метоксигруппы молекулы ортобутоксанизола имеет более короткое расстояние $C \dots C$ до соседней молекулы фуллерена, чем атом $C(31)$ бutoксигруппы. Расстояние $C(41) \dots C(C_{60})$ равно 3.48 \AA , что близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов углерода, указанной выше.

Наиболее укороченные контакты наблюдаются между атомом $C(35)$ ароматического фрагмента молекулы ортобутоксанизола и атомами $C(8)$ и $C(21)$ молекулы C_{60} (рис. 1). Расстояния $C(35) \dots C(8)$

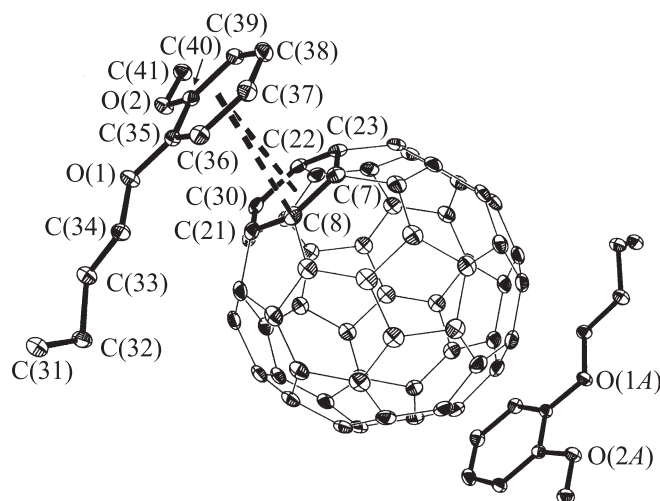


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса **1**. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%. Атомы водорода не показаны. Жирными штриховыми линиями обозначена область кратчайших межмолекулярных взаимодействий между фуллереном и ортобутоксанизолом. Различные типы штриховок и фигур внутри эллипсов использованы для лучшего отображения объемных фигур — эллипсоидов на плоскости листа.

и C(35)...C(21) составляют соответственно 3.29 и 3.35 Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов углерода. Отметим, что атом C(8), контактирующий на самом коротком расстоянии с молекулой ортобутоксанизола (3.29 Å), образует наименьшую (5–6)-связь из всех (5–6)-связей в молекуле C₆₀ (1.443(2) Å).

Вследствие практически параллельной ориентации гексагональных фрагментов молекул фуллера и ароматических колец соседних молекул ортобутоксанизола в кристалле вдоль плоскости *a0c* молекулы комплекса **1** упакованы в слои, состоящие из чередующихся рядов молекул ортобутоксанизола и C₆₀. Один из таких слоев показан на рис. 2. Между рядами молекул C₆₀ расположены пары молекул ортобутоксанизола, которые сформированы посредством межмолекулярных контактов между атомом водорода H(41) метоксигруппы одной молекулы и атомом кислорода O(2) метоксигруппы соседней молекулы ортобутоксанизола (рис. 3). Рассто-

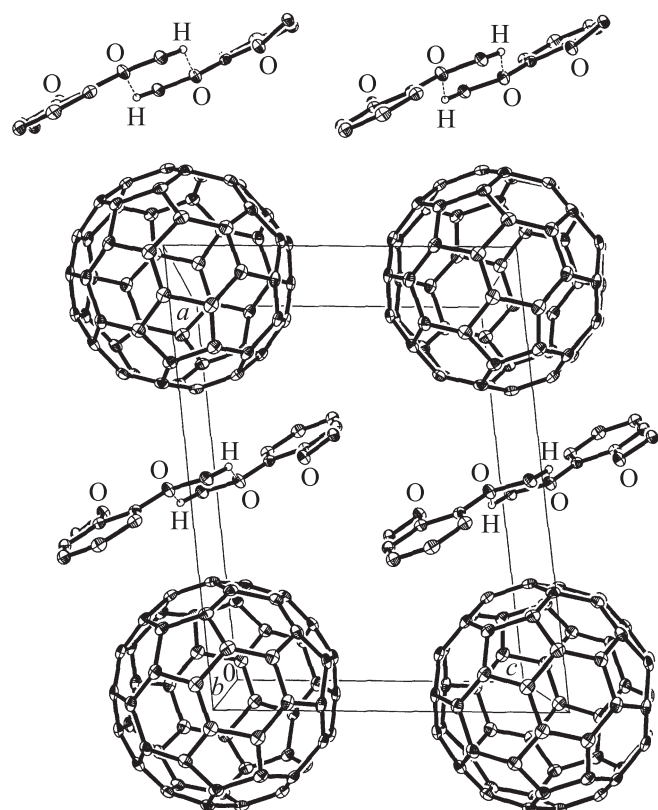


Рис. 2. Фрагменты кристаллической упаковки комплекса **1** в проекции на плоскость *a0c*. Атомы водорода (за исключением одного атома H метоксигруппы) не показаны. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%. Около молекул фуллера показаны пары молекул ортобутоксанизола. Штриховыми линиями обозначены кратчайшие межмолекулярные контакты. Тонкими линиями обозначены границы элементарной ячейки структуры комплекса **1**, представляющей собой параллелепипед. Грань *a0c* расположена в плоскости листа, ребро *0b* перпендикулярно плоскости листа.

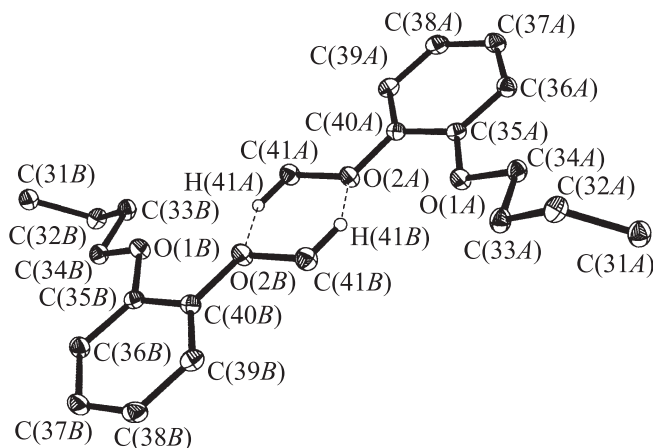


Рис. 3. O...H-контакты между молекулами ортобутоксанизола в кристалле. Атомы водорода, за исключением H(41A) и H(41B), не показаны. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%.

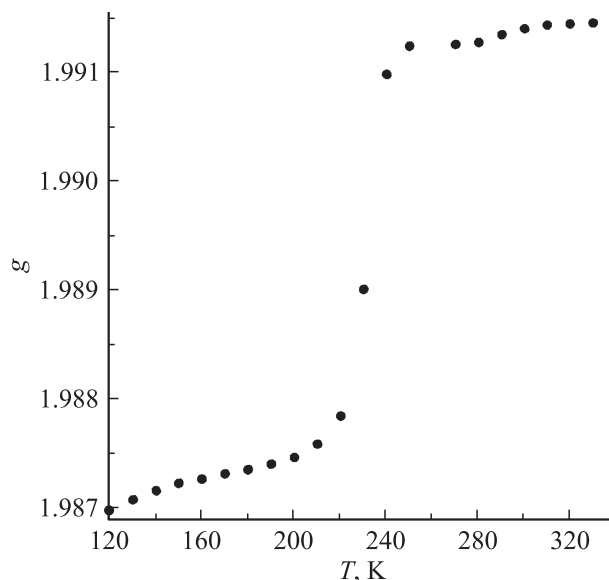


Рис. 4. Температурная зависимость *g*-фактора сигнала ЭПР фуллерида бис(анизол)хрома.

яния H(41A)...O(2B) и H(41B)...O(2A) контактов составляет 2.55 Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов H и O (2.7 Å [10]).

Координаты атомов, а также полные таблицы длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC 842954).

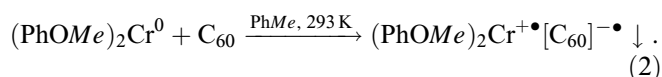
Исследования методами электронной спектроскопии показали, что в спектрах растворов фуллера C₆₀ с ортобутоксанизолом в ортодихлорбензоле присутствует полоса поглощения с максимумом при 430 nm, являющаяся полосой переноса электронной плотности с ортобутоксанизола на C₆₀. Комплекс фуллера C₆₀ с ортобутоксанизолом является комплексом с переносом заряда с константой образования, равной 0.62 l/mol.

Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структуры комплекса **1** (C₈₂H₃₂O₄, моноклинная сингония, пространственная группа P2(1)/c)

Параметр	Значение
Молекулярная масса	1081.08
Температура, К	150(2)
Длина волны, Å	0.71073
<i>a</i> , Å	13.1568(8)
<i>b</i> , Å	17.5694(11)
<i>c</i> , Å	9.8984(6)
<i>α</i> , deg	90
<i>β</i> , deg	96.7280(10)
<i>γ</i> , deg	90
<i>V</i> , Å ³	2272.3(2)
<i>Z</i>	2
<i>d</i> _{calc} , g · cm ⁻³	1.580
Коэффициент поглощения, mm ⁻¹	0.096
<i>F</i> (000)	1112
Размер кристалла, mm	0.40 × 0.24 × 0.05
<i>θ</i> _{max} , deg	26
<i>θ</i> _{min} , deg	2.32
Число собранных отражений	19 342
Число независимых отражений <i>R</i> _{int}	4446 (0.0422)
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0385
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0841
<i>R</i> ₁ (по всем данным)	0.0639
<i>wR</i> ₂ (по всем данным)	0.0913
Добротность	1.002
Остаточная электронная плотность, e · Å ⁻³	0.230/-0.178

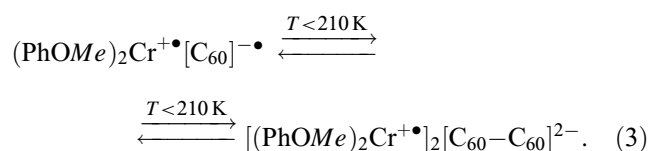
Примечание. Указана длина волны рентгеновского излучения, использованная для рентгенодифракционного измерения; *F*(000) — фактор в направлении первичного пучка, используемый для оценки качества рентгенодифракционного измерения; *R*₁ (*I* > 2σ(*I*)), *wR*₂ (*I* > 2σ(*I*)), *R*₁ (по всем данным), *wR*₂ (по всем данным) — факторы достоверности, показывающие степень согласованности между кристаллографической моделью и экспериментальными данными рентгенодифракционного измерения; добротность — величина, характеризующая качество рентгенодифракционного исследования; остаточная электронная плотность — степень расхождения по электронной плотности между рассчитанной кристаллической моделью и экспериментальными данными рентгенодифракционного измерения.

C₆₀ взаимодействует с бис(анизол)хромом в растворе толуола при 293 К с образованием в осадке темно-коричневой ион-радикальной соли — фуллерида бис(анизол)хрома(I) (PhOMe)₂Cr⁺•[C₆₀]^{-•} (соль **2**)



Соль **2** растворима в тетрагидрофуране, нерастворима в алифатических и ароматических углеводородных растворителях. Раствор соли **2** в тетрагидрофуране при 293 К имеет спектр ЭПР с сигналами от катиона (PhOMe)₂Cr⁺• и электронный спектр, характерный для анион-радикалов (C₆₀)^{-•}. Спектр ЭПР твердой соли **2** при 290 К представляет собой синглет с *g* = 1.9913, что характерно для ион-радикальных

фуллеридов бис(арен)хрома. При охлаждении *g*-фактор сигнала в спектре ЭПР твердой соли **2** резко уменьшается в интервале 240–210 К (рис. 4), и ниже 210 К спектр ЭПР представляет собой синглет с *g*-фактором, приближающимся к 1.986, что характерно для катионов бис(анизол)хрома. Это является следствием образования димеров фуллерида бис(анизол)хрома ниже 210 К [(PhOMe)₂Cr⁺•]₂[C₆₀–C₆₀]²⁻ (димер **3**)



Димеры **3** термически значительно более устойчивы, чем димеры фуллерида бис(фенетол)хрома [(PhOEt)₂Cr⁺•]₂[C₆₀–C₆₀]²⁻, которые разрушаются выше 110 К [8]. Повышенная устойчивость димера **3** по сравнению с димером [(PhOEt)₂Cr⁺•]₂[C₆₀–C₆₀]²⁻ объясняется меньшим, чем в случае этоксигруппы, объемом метоксигруппы и меньшими стерическими препятствиями, создаваемыми метоксигруппой при образовании димера **3**.

4. Заключение

Таким образом, совокупность полученных данных позволяет заключить, что кристаллический молекулярный комплекс фуллерена с ортобутоксанизолом образуется за счет донорно-акцепторного взаимодействия π-систем ароматического кольца ортобутоксанизола и молекулы C₆₀ и межмолекулярных парных взаимодействий между метоксигруппами ортобутоксанизола. Термическая устойчивость димеров фуллеридов бис(алкоксибензол)хрома существенно зависит от размера алкильного радикала алкоксигруппы.

Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены на основе комплекса программ SHELXTL [11] (см. таблицу). Программа SADABS [12] использовалась для учета поглощения.

Список литературы

- [1] М.Г. Каплунов, Е.В. Голубев, А.В. Куликов, Н.Г. Спицына. Изв. РАН. Сер. хим. 4, 785 (1999).
- [2] A. Hönnerscheid, L. van Wüllen, R. Dinnebier, M. Jansen, J. Rahmer, M. Mehring. Phys. Chem. Chem. Phys. 6, 2454 (2004).
- [3] A. Hönnerscheid, L. van Wullen, M. Jansen. J. Chem. Phys. 115, 7161 (2001).
- [4] Г.А. Домрачев, Ю.А. Шевелев, В.К. Черкасов, Г.К. Фукин, С.Я. Хоршев, Г.В. Маркин, Б.С. Каверин, В.Л. Карнаевич, Г.А. Киркин. Докл. РАН 395, 772 (2004).
- [5] Г.А. Домрачев, Ю.А. Шевелев, В.К. Черкасов, Г.В. Маркин, Г.К. Фукин, С.Я. Хоршев, Б.С. Каверин, В.Л. Карнаевич. Изв. РАН. Сер. хим. 9, 1973 (2004).

- [6] А.В. Маркин, В.А. Рученин, Н.Н. Смирнова, Г.В. Маркин, Ю.А. Шевелев, В.А. Куропатов, Г.А. Домрачев. *ЖФХ* **83**, 1451 (2009).
- [7] V.A. Ruchenin, A.V. Markin, N.N. Smirnova, G.V. Markin, Yu.A. Shevelev, V.K. Cherkasov, V.A. Kuropatov, S.Yu. Ketkov, M.A. Lopatin, G.A. Domrachev. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 65 (2009).
- [8] В.А. Рученин, А.В. Маркин, Н.Н. Смирнова, Г.В. Маркин, Ю.А. Шевелев, В.А. Куропатов, М.А. Лопатин, Г.А. Домрачев. *ЖФХ* **84**, 1036 (2010).
- [9] S. Bhattacharya, A.K. Bauri, S. Chattopadhyay, M. Banerjee. *J. Phys. Chem. B* **109**, 7182 (2005).
- [10] С.С. Бацанов. *ЖНХ* **36**, 3015 (1991).
- [11] G.M. Sheldrick. SHELXTL 6.12. Structure Determination Software Suite. Bruker AXS, Madison, USA (2000).
- [12] G.M. Sheldrick. SADABS 2.01. Siemens Area Detector Absorption Correction Program. Bruker AXS, Madison, USA (1998).