

Первый парамагнитный анионный координационно-связанный димер $\text{Fe}_2\text{C}_{120}$, связанный мостиковыми атомами железа и С-С связями

П.А. Собо́в, А.Ф. Шестаков, М.А. Фараонов, Д.В. Конарев

Димеры фуллеренов и полимеры, в которых атомы переходных металлов связывают фуллереновые сферы, представляют особый интерес, поскольку они потенциально могут демонстрировать необычные структуры и многообещающие свойства. Получение отрицательно заряженных димеров фуллеренов с переходными металлами имеет большие перспективы, поскольку дополнительные электроны на металлах или фуллеренах могут участвовать в магнитном обмене, реализации проводимости или образовании новых структур, связанных связями металл–металл или С–С -связями.

Впервые получен анионный димер $\text{Fe}_2\text{C}_{120}$ в соединении $\{\text{Криптанд}(\text{K}^+)\}_2\{[\text{Fe}(\text{CO})_2]_2 \cdot \mu_2\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-}(\text{C}_{120})\}^{2-} \cdot 4\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (1). В этом соединении две $\text{Fe}(\text{CO})_2$ группы координируются на два фуллерена, образуя координационно-связанный фуллереновый димер. Координация двух мостиковых фрагментов сильно сближает фуллерены и они димеризуются с раскрытием двух 6-6 связей и образованием двух новых С-С между фуллеренами. Наблюдается димеризация, индуцированная координацией двух мостиковых атомов металла. Оказалось, что мостиковые фрагменты $\text{Fe}(\text{CO})_2$ расположены далеко друг от друга (расстояние $\text{Fe}\dots\text{Fe}$ составляют 6.43 Å), что приводит к парамагнетизму этого димера. Димер имеет синглетное основное состояние, из-за сильного антиферромагнитного взаимодействия между спинами, но триплетное состояние заселяется уже при температуре выше 30 К. То, что соединение парамагнитно, что подтверждает интенсивный ЭПР сигнал, который наблюдается в широком температурном интервале и при комнатной температуре может быть описан двумя линиями с $g_1 = 2.0681$ и шириной линии (ΔH) 6.91 мТ и $g_2 = 2.0316$ и $\Delta H = 4.42$ мТ. Видно, что спиновая плотность локализована, в основном на железе, так как g -факторы ЭПР сигналов сдвинуты к большим значениям по сравнению с $g = 1.996\text{--}1.999$, которые характерны для $\text{C}_{60}^{\bullet-}$. В тоже время, согласно расчетам, отрицательная электронная плотность локализована как на фуллерене (30%), так и железе (70%). Димер образуется через переходное соединение $\{[\text{Fe}(\text{CO})_3](\text{C}_{60}^{\bullet-})\}$, медленная димеризация которого приводит к образованию этого димера. Соединение получено по реакции $\{\text{Криптанд}(\text{K}^+)\}(\text{C}_{60}^{\bullet-})$ с карбонилем железа, $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Интересно, что использование другого карбонила $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ приводит к получению соединения близкого состава $\{\text{Криптанд}(\text{K}^+)\}_2\{[\text{Fe}(\text{CO})_2]_2 \cdot \mu_2\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}(\text{C}_{60})_2\}^{2-} \cdot 4\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, но совершенно другими свойствами, так как из-за близкого расстояния $\text{Fe}\dots\text{Fe}$ (2.9 Å) образуется слабая связь Fe-Fe и димер переходит в диамагнитное состояние.

Материал работы представлен в статьях:

1. Paramagnetic $\{[\text{Fe}(\text{CO})_2]_2[\mu_2\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-}(\text{C}_{60})_2]\}^{2-}$ dimer bridged by iron atoms and C-C bonds. Effect of starting iron carbonyl on structure and properties of negatively charged iron-bridged fullerene dimers. P. A. Sobov, A. V. Kuzmin, S. S. Khasanov, A. F. Shestakov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, D. V. Konarev, *Inorg. Chem.* 2023, **62**, 17736–17744. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c02432>, Q1