

Для цитирования:

Благов М.А., Спицына Н.Г., Коновалихин С.В. Сокристаллизация фуллеренов C_{60} и C_{70} в кристаллосольвате $[(C_{70})_x+(C_{60})_y] \cdot TMTSeF \cdot 2(C_6H_6)$ ($x+y=3$). *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 21–24.

For citation:

Blagov M.A., Spitsina N.G., Konovalikhin S.V. Co-crystallization of C_{60} and C_{70} fullerenes in crystal-solvate $[(C_{70})_x+(C_{60})_y] \cdot TMTSeF \cdot 2(C_6H_6)$ ($x+y=3$). *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 21–24.

УДК 539.26;542.91

М.А. Благов, Н.Г. Спицына, С.В. Коновалихин

Максим Андреевич Благов (✉)

Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, Российская Федерация, 119991

Лаборатория молекулярных проводников и магнетиков, Институт проблем химической физики РАН, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация, 142432

E-mail: spitsina@icp.ac.ru (✉)

Наталья Германовна Спицына

Лаборатория молекулярных проводников и магнетиков, Институт проблем химической физики РАН, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация, 142432

E-mail: spitsina@icp.ac.ru

Сергей Владимирович Коновалихин

Лаборатория рентгеноструктурных исследований, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, ул. акад. Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация, 142432

E-mail: ksv17@ism.ac.ru

СОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} И C_{70} В КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТЕ



Изучено комплексообразование [70]фуллерена с органическим π -донором электронов тетраметилтетраселенафульваленом (TMTSeF) в бензоле (C_6H_6). Сопоставлением экспериментальных и расчетных рентгенограмм показано, что в исследованных нами монокристаллах состава $[(C_{70})_x+(C_{60})_y] \cdot TMTSeF \cdot 2(C_6H_6)$ ($x+y=3$) (1) сокристаллизуются фуллерены C_{70} и C_{60} . Данные ИК-спектроскопии и исследования электропроводности кристаллов 1 указывают на отсутствие переноса заряда на молекулу фуллерена в исследуемых комплексах.

Ключевые слова: [70]фуллерен, [60]фуллерен, тетраметилтетраселенафульвален (TMTSeF), порошковая рентгенография, кристаллохимическое моделирование, ИК-спектроскопия, электропроводность

M.A. Blagov, N.G. Spitsina, S.V. Konovalikhin

Maksim A. Blagov (✉)

Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, MSU, Leninskie Gory, 119991, Moscow, Russia

E-mail: spitsina@icp.ac.ru (✉)

Nataliya G. Spitsina

Laboratory of Molecular Conductors and Magnets, Institute of Problems of Chemical Physics of RAS, acad.

Semenov ave., 1, Chernogolovka, Moscow reg., 142432, Russia

E-mail: spitsina@icp.ac.ru

Sergei V. Konovalikhin

Laboratory of X-ray Diffraction Analysis, Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of RAS,

Acad. Osipyan str., 8, Chernogolovka, Moscow reg., 142432, Russia

E-mail: ksv17@ism.ac.ru

**CO-CRYSTALLIZATION OF C₆₀ AND C₇₀ FULLERENES IN CRYSTAL-SOLVATE [(C₇₀)_x+(C₆₀)_y]
TMTSeF·2(C₆H₆) (x+y=3)**

*The complexation of (C₇₀/C₆₀) fullerenes with organic π-donor of electrons tetramethyl-(tetra selenium)fulvalene (TMTSeF) in benzene (C₆H₆) was studied. Comparison of experimental and calculated X-ray patterns showed that in the investigated single crystals of [(C₇₀)_x+(C₆₀)_y]
TMTSeF·2(C₆H₆) (x+y=3) (1) C₇₀ and C₆₀ fullerenes are co-crystallized. IR spectral data and electroconductivity of 1 indicate the absence of the charge transfer on fullerene molecule for complexes under study.*

Key words: C₆₀, C₇₀ fullerenes, tetramethyl(tetra selenium)fulvalene (TMTSeF), powder X-ray crystallography, crystal-chemical modeling, IR spectroscopy, electroconductivity

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1] нами сообщалось о синтезе кристаллов состава 3C₇₀·TMTSeF·2(C₆H₆). Однако по данным монокристалльного РСИ полностью установить структуру не удалось. Положение атомов молекул TMTSeF и C₆H₆ определено однозначно. Необычным было то, что координаты атомов С в фуллеренах C₇₀ определены приблизительно и не полностью. В данной работе приведены данные, подтверждающие гипотезу о сокристаллизации фуллеренов C₆₀ и C₇₀ в кристаллосольвате [(C₇₀)_x + (C₆₀)_y]
TMTSeF·2(C₆H₆) (x+y = 3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплекса [70] фуллерена с тетраметилтетраселенафульваленом (TMTSeF). Для синтеза комплекса был взят фуллерен C₇₀, полученный по методике, описанной в [2], TMTSeF (реактивы фирмы Aldrich), в качестве растворителей использовали свежеперегнанный, осушенный и дегазированный C₆H₆. Методом медленного испарения растворов [3, 4] были получены кристаллы комплекса [70]фуллерена: 3C₇₀·TMTSeF·2(C₆H₆)

(1). Элементный анализ кристаллов соединения **1**. Найдено для **1** (%): С, 74,15; Н, 1,20. C₄₉₈Se₂₄H₉₀. Вычислено (%): С, 74,47; Н, 1,15.

РСИ порошка смеси поликристаллов **1** проведены на автоматическом дифрактометре ДРОН-2.0. Расчеты теоретических рентгенограмм сделаны с использованием программы Mercury 3.5.1. На теоретических рентгенограммах интенсивности приведены в относительных единицах. Экспериментальные и теоретические рентгенограммы приведены на рисунке.

ИК-спектры комплекса **1**, а также C₆₀, C₇₀, TMTSeF измеряли в таблетках KBr с разбавлением 1:10000 на ИК Фурье-спектрометре Perkin-Elmer Spectrum BX в спектральной области 4000-400 см⁻¹ при комнатной температуре.

Проводимость кристаллов **1** измеряли стандартным четырехконтактным методом вдоль длинной оси кристалла. При комнатной температуре кристаллические образцы комплекса **1** обладали электропроводностью, равной σ = 10⁻⁷-10⁻⁸ Ом⁻¹·см⁻¹, что соответствует проводимости КПЗ на основе фуллеренов [3, 4].

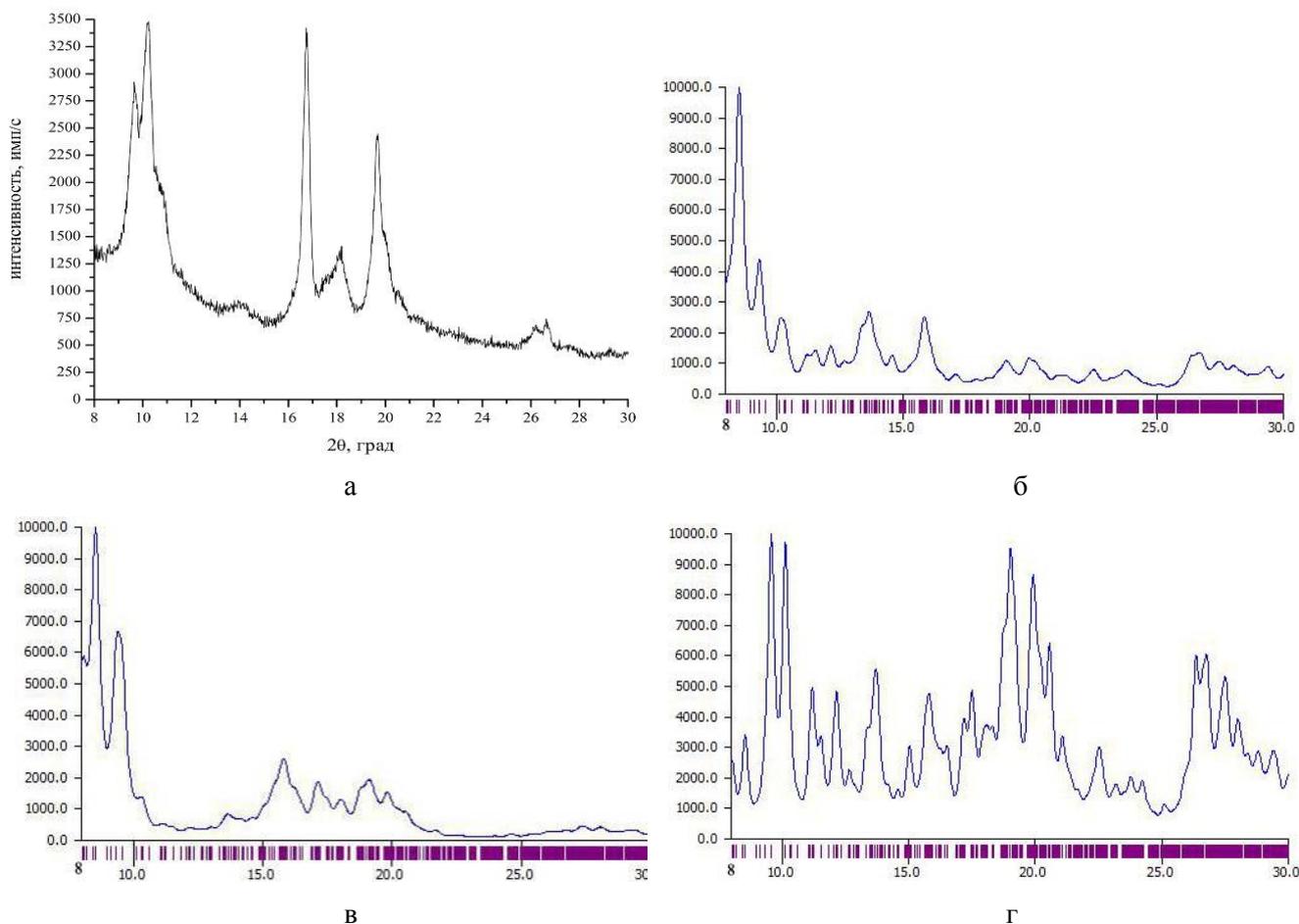


Рис. Экспериментальная рентгенограмма кристаллов предполагаемого состава $[(C_{70})_x+(C_{60})_y] \cdot TMTSeF \cdot 2(C_6H_6)$ ($x+y=3$) (а) и теоретические рентгенограммы кристалла $3C_{70} \cdot TMTSeF \cdot 2(C_6H_6)$ без фуллеренов (б), только с фуллеренами (в) и полной структуры (г). По оси абсцисс значения углов 2θ в град, по оси ординат относительная интенсивность, имп/с

Fig. Experimental X-ray pattern of the crystals of supposed composition $[(C_{70})_x+(C_{60})_y] \cdot TMTSeF \cdot 2(C_6H_6)$ ($x+y=3$) (a) and calculated X-ray $3C_{70} \cdot TMTSeF \cdot 2(C_6H_6)$ without fullerenes (б), only with fullerenes (в) and full structure (г). here axis of abscisses is angle 2θ in degree, axis of ordinates is relative units in imp/s

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные элементного анализа и ИК-спектроскопии не позволили однозначно утверждать наличие в кристаллах **1** смеси фуллеренов C_{70} и C_{60} . Максимумы и относительные интенсивности полос поглощения инфракрасных спектров комплекса **1**, а также C_{60} , C_{70} и донора представлены в таблице. Положение полос поглощения C_{70} совпадает с литературными данными [5]. Часть полос донора и акцептора в комплексе сдвинута относительно их положения в спектрах исходных соединений на $1-2 \text{ см}^{-1}$. Положение полос поглощения донора в составе комплекса **1** незначительно отличаются от их положения в спектре чистого TMTSeF (таблица). Это указывает на слабое Ван-дер-Ваальсово взаимодействие между молекулами TMTSeF и акцептора в кристаллах исследуемого комплекса. Вывод о молекулярной природе ком-

плекса **1** подтверждается данными измерения проводимости на монокристаллах. При комнатной температуре кристаллы **1** обладают проводимостью, равной $\sigma_{RT} = 10^{-7}-10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что свидетельствует о слабом переносе заряда в исследуемом соединении. В ИК-спектре кристалла **1** (таблица) присутствуют полосы поглощения при 578 , 1180 и 1430 см^{-1} , которые можно отнести как к C_{60} , так и к C_{70} . Отсутствие в спектре комплекса (таблица) всех полос поглощения, обусловленных колебаниями атомов высокосимметричной (I_h) молекулы C_{60} (таблица) не отклоняет наше предположение о наличии смеси C_{70}/C_{60} фуллеренов в составе комплекса **1**. В ИК спектре комплекса присутствуют также полосы поглощения, связанные с колебаниями молекул бензола.

Для получения доказательств нашей гипотезы было проведено РСИ поликристаллов предпо-

Таблица
Максимумы (см⁻¹) и относительные интенсивности*
полос поглощения комплекса 1, а также C₇₀, C₆₀ и
донора TMTSeF

Table. Maxima of the absorption bands (cm⁻¹) and relative intensities* of absorption bands of complex 1, C₇₀, C₆₀ and TMTSeF donor molecule

C ₇₀	C ₆₀	TMTSeF	$[(C_{70})_x(C_{60})_y] \cdot TMTSeF \cdot 2(C_6H_6) (x+y) = 3 (I)$
458 ср	5260.с	437 сл	438 сл 458 ср
534 с			535 с
565 ср	576 с		566 ср 578 с
578 с			642 ср
642 ср		661 ср	661 сл 674 с
674 с			680 пл**
795 ср			795 ср
		1016 сл	1015 о.сл 1034 сл**
		1062 ср	1063 сл
1086 сл			1086 сл
1134 ср			1134 ср
		1145 ср	1150 сл
1178 о.сл	1182 ср		1180 о.сл
1251 о.сл			1250 о.сл
1292 о.сл			1292 о.сл
1321 сл			1321 сл
1414 ср			1414 ср
1430 о.с	1428 ср	1430 с	1430 о.с
1460 сл			1459 сл
			1476 сл**
1489 сл			1489 сл
			3029 сл**
			3067 о.сл**
			3085 о.сл**

Примечания: *Обозначения относительных интенсивностей: о.с-очень сильная, с - сильная, ср -средняя, сл -слабая, о.сл -очень слабая, пл – плечо; **полосы поглощения бензола
 Notes: *Designation of the relative intensities: о.с.-very strong, с - strong, ср -middle, сл- weak, о.сл. - very weak, пл – arm;
 **the absorption bands of benzene

ЛИТЕРАТУРА

- Konovlikhin S.V., Dyachenko O.A. 3-rd Intern. Conf "Fullerenes and Atomic Clusters". S-Peterburg. 1997. 209 p.
- Спицына Н.Г., Буравов Л.И., Лобач А.С. *Журн. аналит. химии*. 1995. Т. 50. С. 673.
- Спицына Н.Г., Гриценко В.В., Дьяченко О.А., Сафоклов Б.Б., Шульга Ю.М., Ягубский Э.Б. *Изв. АН Сер. хим.* 2000. С. 365.
- Konovlikhin S.V., D'yachenko O.A., Shilov G.V., Spitsina N.G., Yagubskii E.B. *J. Fullerenes science and technol.* 1998. V. 6. N 3. С. 563-575.
- Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. *J. Mater. Res.* 1993. 8. P. 2054.
- Spitsina N.G., Konovlikhin S.V., Yagubskii E.B., Dyachenko O.A. *Mol. Mat.* 1998. V. 11. P. 48-52.
- Дьяченко О.А., Коновалихин С.В. *Координац. Химия*. 1998. Т. 24. С. 700-713.

лагаемого состава $[(C_{70})_x(C_{60})_y] \cdot TMTSeF \cdot 2(C_6H_6)$ ($x+y = 3$). Рентгенограмма показана на рисунке а. Затем были проведены расчеты теоретических рентгенограмм по данным монокристалльного РСИ. На теоретической рентгенограмме (рисунок, б) показаны отражения, которые дают только молекулы TMTSeF и C₆H₆. На рисунке (в) представлены отражения, создаваемые только локализованными атомами фуллеренов.

Сопоставление экспериментальных и теоретических рентгенограмм показало, что в исследованных кристаллах есть отражения как от фуллеренов, так и от молекул TMTSeF и C₆H₆. Появление отражения в области $2\theta \approx 9^\circ$ – следствие взаимодействий между молекулами фуллеренов, TMTSeF и C₆H₆. Об этом свидетельствует теоретическая рентгенограмма частично расшифрованной структуры (рисунок, г). Аналогичный результат был получен при сопоставлении теоретических рентгенограмм полного кристалла и фрагментов кристаллов C₆₀·TMTSeF·2CS₂ и 2C₆₀·2TMTSeF·C₆H₆. Рентгенограммы были рассчитаны по данным РСИ [6, 7]. Сопоставление результатов РСИ и кристаллохимического моделирования позволяет с высокой степенью достоверности утверждать, что в исследованных нами кристаллах сокристаллизуются фуллерены состава C₆₀ и C₇₀.

Полученный результат является необычным, поскольку молекулы фуллеренов C₆₀ и C₇₀ имеют разный объем, разную симметрию. Последнее предполагает наличие очень слабых межмолекулярных взаимодействий в кристалле.

REFERENCES

- Konovlikhin S.V., Dyachenko O.A. 3-rd Intern. Conf "Fullerenes and Atomic Clusters". S-Peterburg. 1997. 209 p.
- Spitsina N.G., Buravov L.I., Lobach A.S. *Russ.J. Anal. Chem.* 1995. V. 50. P. 673 (in Russian).
- Spitsina N.G., Gritsenko V.V., D'yachenko O.A., Safoklov B.B., Shul'ga Yu.M., Yagubskii E.B. *Russ. Chem. Bull.* 2000. V. 49. P. 367.
- Konovlikhin S.V., D'yachenko O.A., Shilov G.V., Spitsina N.G., Yagubskii E.B. *J. Fullerenes science and technol.* 1998. V. 6. N 3. P. 563-575.
- Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. *J. Mater. Res.* 1993. 8. P. 2054.
- Spitsina N.G., Konovlikhin S.V., Yagubskii E.B., Dyachenko O.A. *Mol. Mat.* 1998. V. 11. P. 48-52.
- D'yachenko O.A., Konovlikhin S.V. *Coord. Khimiya*. 1998. V. 24. P. 700-713 (in Russian).