

Синтез и кристаллическая структура нового молекулярного комплекса фуллерена C_{70} : $4BNDY \cdot 3C_{70} \cdot 4C_6H_6$ (BNDY — бинафто[1,8-*d,e*]-1,3-дитиин-2-илиден)

В. В. Гриценко,* О. А. Дьяченко, Д. В. Конарев, Р. Н. Любовская

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
Российская Федерация, 142432 Черноголовка Московской обл.
Факс: (096) 515 3588. E-mail: grv@icp.ac.ru

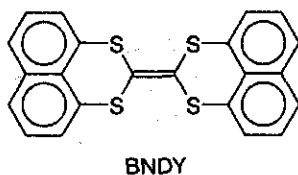
Синтезирован новый молекулярный комплекс на основе C_{70} — $4BNDY \cdot 3C_{70} \cdot 4C_6H_6$ (1) (BNDY — бинафто[1,8-*d,e*]-1,3-дитиин-2-илиден) — и проведено его рентгеноструктурное исследование. В кристалле 1 молекулы C_{70} упорядочены неодинаково, степень упорядоченности зависит от ван-дер-ваальсовых взаимодействий между ними и неплоскими молекулами BNDY в конформации ванны. Соседние молекулы BNDY в структуре связаны друг с другом π – π -взаимодействиями.

Ключевые слова: фуллерен, C_{70} , молекулярные комплексы, синтез, рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура, межмолекулярные взаимодействия.

Исследованию соединений фуллеренов C_{60} и C_{70} в последнее время уделяют большое внимание в связи с открытием в них сверхпроводимости^{1,2} и ферромагнетизма³. Хотя молекулы C_{60} и C_{70} в достаточной мере подобны по строению, свойства соединений на их основе значительно различаются. Так, если при допировании фуллерена C_{60} щелочными металлами образуются сверхпроводники состава M_3C_{60} ($M_3 = K_3, Rb_3, Rb_2Cs, Rb_2Tl, Na_2Cs, Na_2Rb$), то допирование C_{70} приводит к солям состава M_4C_{70} , обладающим только металлической проводимостью². Например, соль $TDAE \cdot C_{60}$ (TDAE — тетракис(диметиламино)этилен) проявляет ферромагнитные свойства при низких температурах, в то время как аналогичная соль $TDAE \cdot C_{70}$ является парамагнетиком⁴.

Соединения на основе C_{70} синтезировать труднее, поэтому они изучены гораздо меньше, чем производные C_{60} . В настоящее время известны кристаллические структуры примерно 90 соединений на основе C_{60} и всего лишь около десяти — на основе C_{70} ; большинство рентгеноструктурных экспериментов для них проводили при низких температурах, например, $PCA (S_8)_6C_{70}$ ⁵ и $BTX \cdot C_{70}(CS_2)_{0.5}$ (BTX — транс-9,9'-бис(теллураксантенил))⁶.

В качестве электропроводящих соединений особый интерес представляют донорно-акцепторные комплексы фуллеренов с молекулярными цепочками или двумерными слоями из молекул доноров, по которым могла бы осуществляться проводимость⁷. Такие цепочки или слои, вероятно, можно получить, используя большие донорные молекулы, сопоставимые по размерам с молекулами фуллеренов. Органический донор бинафто[1,8-*d,e*]-1,3-дитиин-2-илиден (BNDY)⁸ соответствует этим требованиям и способен образовывать комплексы с фуллеренами.



BNDY

В настоящей работе рассмотрены метод синтеза, кристаллическая структура, ИК- и электронные спектры нового молекулярного комплекса на основе C_{70} — $4BNDY \cdot 3C_{70} \cdot 4C_6H_6$ (1).

Экспериментальная часть

ИК-спектры C_{70} , BNDY и комплекса 1 записывали на спектрометре «Perkin—Elmer 1725 X», а электронные спектры поглощения — на спектрометре «Lambda 19 Perkin—Elmer UV-VIS-NIR» в таблетках с KBr (1 : 1000 и 1 : 4000 соответственно).

C_{70} -Фуллерен(бинафто[1,8-*d,e*]-1,3-дитиин-2-илиден)-бензол сольват (1) получали испарением бензольного раствора, содержащего C_{70} (20 мг, 0.024 ммоль) и BNDY (10 мг, 0.025 ммоль; синтезирован по описанной ранее методике⁸), в атмосфере аргона в течение 5 сут. Кристаллы комплекса (прямоугольные пластины черного цвета) промывали эфиром и высушивали на воздухе, выход 70%. Найдено (%): C, 85.76; H, 1.74; S, 10.82. $C_{322}H_{72}S_{16}$. Вычислено (%): C, 86.96; H, 1.70; S, 11.43.

Рентгеноструктурное исследование комплекса 1. Основные кристаллографические параметры: $C_{322}H_{72}S_{16}$, $M = 4453.07$, тетрагональная сингония, $a = b = 21.203(3)$ Å, $c = 20.734(4)$ Å, $V = 9321(3)$ Å³, пространственная группа $P4_2/mc$, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 1.586$ г·см⁻³, $F(000) = 4496$, размер образца — $0.34 \times 0.25 \times 0.15$ мм, $\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 2.328$ мм⁻¹.

Эксперимент проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре KM-4 «KUMA DIFFRACTION», $\omega/2\theta$ -сканирование, Cu-K α -излучение, графитовый монохроматор. Измерено 4381 независимых отражений, из которых 1140 с интенсивностями $I > 2\sigma(I)$, $2\theta_{\text{max}} = 160.18^\circ$. Поглощение рентгеновских лучей в кристалле не учитывали.

Кристаллическая структура 1 расшифрована прямыми методами и последующими фурье-синтезами по программам SHELX-86⁹ и SHELXL-93¹⁰. Систематическим погасанием рефлексов для кристалла 1 более других соответствовала пространственная группа $P4_2/nmc$. Вначале была предпринята попытка расшифровки структуры в этой группе. Были локализованы атомы молекулы BNDY и атомы одной независимой молекулы фуллерена C_{70} , которая располагалась на оси 4_2 , что для данной элементарной ячейки не противоречит симметрии C_{70} — D_{5h} . Однако вторая

независимая молекула фуллерена C_{70} в этой пространственной группе должна находиться на инверсионной оси четвертого порядка, что недопустимо для симметрии самого фуллерена. Поэтому был рассмотрен ряд других пространственных групп, также подходящих по погасаниям. В результате только в группе $P4_2/mc$ найден основной мотив структуры и окончательно уточнены положения атомов комплекса 1. В элементарной ячейке 1 существуют три независимые молекулы C_{70} с кристаллографической симметрией mm , четыре молекулы BNDY и четыре молекулы C_6H_6 с симметрией m . Тестирование найденной структуры по программе PLATON¹¹ показало, что положения молекул BNDY и C_6H_6 могут быть описаны в группе $P4_2/nmc$, а C_{70} — только в нецентросимметричной группе $P4_2/mc$.

Структура уточнена МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов по комплексу программ SHELXL-93. Окончательное значение R -фактора — 0.090 (по $|F|$ для наблюдаемых отражений), $wR = 0.165$ (по $|F|$ для всех отражений). Атомы водорода не локализованы. По причине ограниченного массива экспериментальных данных при уточнении длины связей в молекулах C_{70} и C_6H_6 были фиксированы. Все вычисления проведены на PC Pentium-100. Полные таблицы длин связей, углов и координат атомов направлены в Кембриджский банк структурных данных.

Обсуждение полученных результатов

Фрагмент кристаллической структуры 1 представлен на рис. 1. В элементарной ячейке кристалла 1 имеется три молекулы C_{70} с симметрией mm (т.е. независимой частью каждого фуллерена C_{70} является 1/4 молекулы). Две молекулы C_{70} (А и В) локализованы на оси 4₂ и одна молекула C_{70} (С) — на оси 2. В кристалле вдоль оси с располагаются два типа цепочек из молекул C_{70} . В цепочках первого типа, образованных молекулами C_{70} и проходящих через центр ячейки (молекулы А), а также проходящих через начало координат (В), молекулы C_{70} располагаются в последовательности А—А'—А"... (рис. 2) или В—В'—В". В этих цепочках с молекулами C_{70} координируются неплоские молекулы BNDY (см.

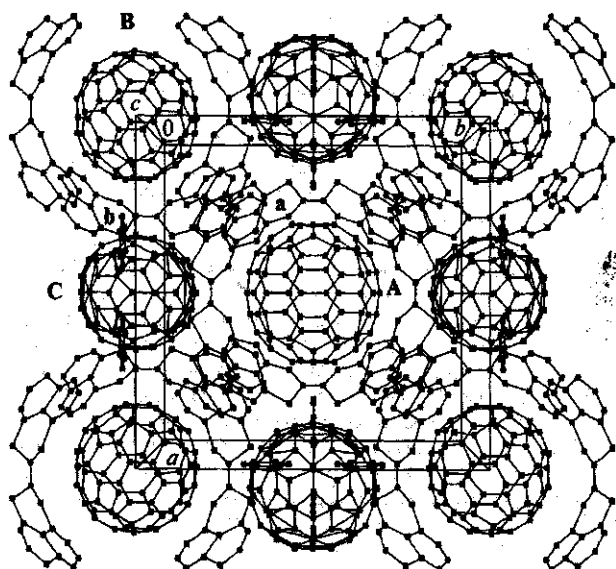


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры 1 (для упрощения на проекции структуры показана только часть молекул комплекса). А, В, С — молекулы C_{70} ; а, б — две независимые молекулы BNDY (см. текст).

рис. 2). В цепочках второго типа, проходящих через середины ребер элементарной ячейки (С), молекулы C_{70} чередуются с молекулами бензола. При этом молекулы BNDY не «охватывают» молекулы C_{70} , так как нафталиновые фрагменты отклонены от граней фуллерена (рис. 3). Такое взаимное расположение молекул C_{70} и BNDY приводит к более сильному разупорядочению атомов углерода фуллерена в этих цепочках по сравнению с цепочками первого типа. Это выражается большим числом спутных пиков около позиций атомов углерода молекул С фуллерена в разностном синтезе Фурье на окончательной стадии уточнения.

В структуре 1 между молекулами BNDY и C_{70} обнаружены межмолекулярные контакты типа S...C (3.54—3.61 Å) и C...C (3.17—3.57 Å), которые короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов S и C. Каждая молекула А и В фуллерена C_{70} окружена четырьмя молекулами BNDY. Фуллерен С образует всего четыре межмолекулярных контакта с молекулами BNDY, а А и В — 36 и 44 таких контактов соответственно. Такое распределение контактов объясняет более сильное разупорядочение атомов углерода в молекулах С по сравнению с А и В.

В структуре 1 плоскость m проходит перпендикулярно центральным связям С=С двух независимых

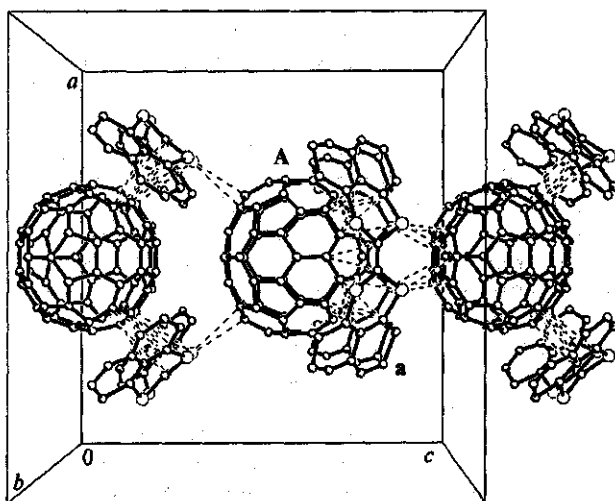


Рис. 2. Окружение C_{70} в цепочках первого типа структуры 1 (показано для молекул А, для молекул В — аналогичное окружение).

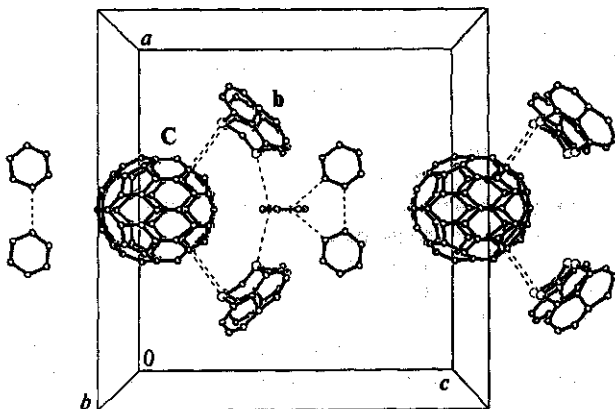


Рис. 3. Окружение C_{70} в цепочках второго типа структуры 1.

молекул BNDY (а и б). Молекулы BNDY а и б окружают молекулы фуллерена А и В соответственно и образуют с ними межмолекулярные контакты (см. рис. 2). Значительно меньше обнаружено межмолекулярных контактов BNDY а и б с молекулами фуллерена С (см. рис. 3).

Молекулы BNDY также образуют цепочки, расположенные параллельно осям а и b (рис. 4). Нафталиновые фрагменты соседних молекул BNDY в этих цепочках связаны друг с другом ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. На π - π -характер такого взаимодействия указывают практически параллельное расположение этих фрагментов (двугранный угол между их плоскостями равен $\sim 3.7^\circ$) и укороченные расстояния между атомами соседних молекул BNDY (3.30–3.57 Å), что меньше сумм ван-дер-ваальсовых радиусов атомов углерода. Таким образом, в структуре 1, возможно, имеет место π - π -взаимодействие между молекулами доноров, что, по нашим данным, впервые обнаружено для комплексов фуллеренов. Сокращенные контакты между соседними молекулами BNDY в цепочках приводят к тому, что плоскости молекулы BNDY не параллельны граням C_{70} (см. рис. 2). Такое взаимное расположение ослабляет взаимодействие π -систем BNDY и молекул фуллерена и способствует разупорядочению молекул C_{70} в структуре 1.

Молекулы бензола в структуре 1 локализованы в плоскостях π , при этом наблюдаются сокращенные межмолекулярные расстояния между ними и молекулами А, В и С фуллерена (3.23–3.56 Å), а также между самими молекулами C_6H_6 (2.99–3.58 Å).

Насколько нам известно, сведения о молекулярной структуре BNDY до сих пор не опубликованы. В структуре 1 молекулы BNDY имеют конформацию ванны. Плоские центральные фрагменты BNDY, состоящие из атомов S, образуют двугранные углы с нафталиновыми фрагментами, равные 28.6° и 30.5° для молекул а и б соответственно. Молекулы C_{70} в структуре 1 имеют продолговатую форму — эксцентриситет сечения у всех молекул примерно одинаков и равняется 0.88. Расстояния между центрами молекул фуллерена в комплексе 1 различаются: расстояния типа А—А или В—В равны 10.36 Å, а типа А—С или В—С — 10.60 Å.

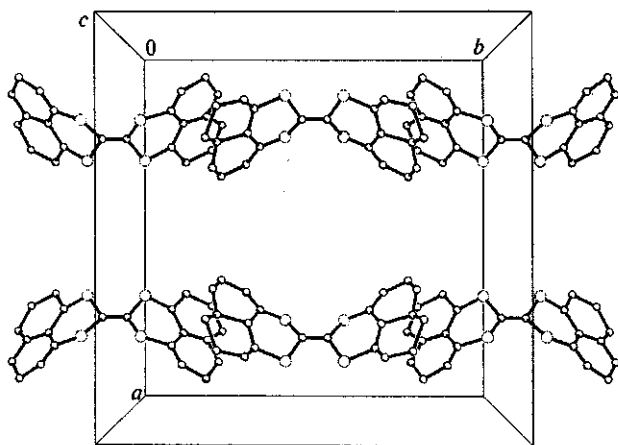


Рис. 4. Цепочки молекул BNDY в структуре 1 (для упрощения показаны цепочки только вдоль оси b, вдоль оси а — аналогичные цепочки).

Молекулы фуллеренов в кристаллах комплексов часто бывают разупорядоченными¹² из-за их «вращения», что существенно осложняет исследование структур таких соединений. Роль стабилизирующего «якоря» в комплексах могут выполнять конформационно лабильные молекулы доноров, способные изменять свою конформацию, подстраиваясь под сферическую форму молекул фуллеренов и удерживая их от вращения посредством межмолекулярных взаимодействий. Ранее такое упорядочение было найдено для ряда комплексов C_{60} : $(BEDT-TTF)_2C_{60}$ ($BEDT-TTF$ — бис(этилендитио)тетрафлуорален)¹³, $TMPD \cdot C_{60}$ ($TMPD$ — N,N,N',N' -тетраметил- p -фенилендиамин)¹⁴, $(TMTSF)_2C_{60}(C_6H_6)_2$ ($TMTSF$ — тетраметилтетраселенафульвален)¹⁵. В структуре 1 имеются разные по степени упорядочения молекулы C_{70} : наиболее упорядочены молекулы А и В, участвующие в большом числе межмолекулярных взаимодействий, и менее упорядочены молекулы С, у которых таких взаимодействий мало.

ИК-спектры исходных C_{70} , BNDY и комплекса $4BNDY \cdot 3C_{70} \cdot 4C_6H_6$ были изучены в области 400–1600 cm^{-1} . Положение основных полос поглощения (ПП) C_{70} в спектре комплекса 1 — при 1429, 1133, 795, 674, 642, 578, 565, 458 cm^{-1} — остается практически неизменным (сдвиг ПП не превышает 1 cm^{-1}) по сравнению со спектром индивидуального фуллерена C_{70} . Отсутствие сдвигов полосы поглощения C_{70} при 1430 cm^{-1} , наиболее чувствительной к переносу заряда на молекулу C_{70} ,¹⁶ указывает на отсутствие переноса заряда с донора на молекулу фуллерена. Полосы поглощения BNDY в спектре комплекса 1 — при 1551, 1362, 1207, 896, 807, 752 cm^{-1} — также близки к ПП индивидуального BNDY. Незначительные сдвиги (до 3 cm^{-1}) ПП в спектре 1 могут быть связаны с изменением конформации донорной молекулы. Полосы при 1477 и 674 cm^{-1} относятся к бензолу, входящему в состав комплекса.

В электронном спектре поглощения комплекса присутствуют ПП при 240, 364 и 490 нм, характерные для основных электронных переходов C_{70} . Полосы поглощения BNDY, очевидно, имеют меньшую интенсивность относительно ПП C_{70} и не проявляются в спектре. Полосы, которые можно связать с переносом заряда в области 500–2000 нм, не обнаружены.

Таким образом, по данным ИК- и электронной спектроскопии, соединение 1 можно отнести к молекулярным комплексам, так как в нем отсутствует заметный перенос заряда в основном состоянии. Очевидно, это связано со слабыми донорными свойствами BNDY (первый потенциал окисления относительно насыщенного каломельного электрода (нас.к.э.) в ацетонитриле $E_{ox} = +1.14$ В⁸) в отношении фуллерена C_{70} (первый потенциал восстановления в дихлорметане относительно нас.к.э. $E_{red} = -0.41$ В¹⁷).

Вероятно, комплекс образуется за счет поляризационных ван-дер-ваальсовых сил, в результате которых происходит частичное упорядочение молекул C_{70} . Взаимодействие π -систем соседних молекул BNDY в кристаллической структуре 1 позволяет надеяться на получение проводящего соединения на основе комплекса 1 при интеркаливании его сильными окислителями⁷.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках Государственной научно-технической программы «Актуальные направления в физике конденсированных сред», направление «Фуллерены и атомные кластеры».

Список литературы

1. A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. Palstra, A. P. Ramirez, and A. R. Kortan, *Nature*, 1991, **350**, 600.
2. M. J. Rosseinsky, *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, 1497.
3. P. M. Alemand, K. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Gruner, and J. D. Thompson, *Science*, 1991, **253**, 301.
4. K. Tanaka, A. A. Zakhidov, K. Yoshizawa, K. Okahara, T. Yamabe, K. Yakushi, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemoto, and Y. Achiba, *Phys. Rev. B*, 1993, **47**, 7554.
5. G. Roth and P. Adelmann, *J. Phys. I (France)*, 1992, **2**, 1541.
6. Б. Ж. Нарымбетов, Л. В. Зорина, С. С. Хасанов, Л. П. Розенберг, Р. П. Шибаева, Д. В. Конарев, Р. Н. Любовская, *Кристаллография*, 1999, **44**, 256 [*Crystallogr. Reps.*, 1999, **44**, 223 (Engl. Transl.)].
7. R. N. Lyubovskaya, D. V. Konarev, E. I. Yudanov, O. S. Roschupkina, Yu. M. Shul'ga, V. N. Semkin, and A. Graja, *Synth. Met.*, 1997, **84**, 741.
8. K. Yui, Y. Aso, T. Otsubo, and F. Ogura, *Chem. Lett.*, 1986, 511.
9. G. M. Sheldrick, *SHELX86, Program for the Solution of Crystal Structure*, Göttingen University, Göttingen (Germany), 1986.
10. G. M. Sheldrick, *SHELXL93, Program for the Refinement of Crystal Structure*, Göttingen University, Göttingen (Germany), 1993.
11. P. v. D. Sluis and A. L. Spek, *Acta Crystallogr.*, 1990, **A46**, 194.
12. M. Fedurco, M. M. Olmstead, and W. R. Fawcett, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 390.
13. A. Izuoka, T. Tachikawa, T. Sugawara, Y. Suzuki, M. Konno, Y. Saito, and H. Shinohara, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1992, 1472.
14. В. А. Надточенко, В. В. Гриценко, О. А. Дьяченко, Г. В. Шилов, А. П. Моравский, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1996, 1285 [*Russ. Chem. Bull.*, 1996, **45**, 1224 (Engl. Transl.)].
15. S. V. Konovalikhin, O. A. Dyachenko, G. V. Shilov, N. G. Spitsina, and E. B. Yagubskii, *Fullerene Sci. Technol.*, 1998, **6**, 563.
16. D. Dubois, K. M. Kadish, S. Flanagan, R. F. Haufler, L. P. F. Chibante, and L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 4364.
17. V. N. Semkin, N. V. Drichko, A. V. Talysin, A. Graja, S. Krol, D. V. Konarev, and R. N. Lyubovskaya, *Synth. Met.*, 1998, **93**, 207.

Поступила в редакцию 16 апреля 1999

Synthesis and crystal structure of a new molecular complex of fullerene C_{70} $4\text{BNDY} \cdot 3C_{70} \cdot 4C_6H_6$ (BNDY is binaphtho[1,8-*d,e*]-1,3-dithiin-2-ylidene)

V. V. Gritsenko,* O. A. D'yachenko, D. V. Konarev, and R. N. Lyubovskaya

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation.
Fax: +7 (096) 515 3588. E-mail: grv@icp.ac.ru

A new C_{70} -based molecular complex $4\text{BNDY} \cdot 3C_{70} \cdot 4C_6H_6$ (1) (BNDY is binaphtho[1,8-*d,e*]-1,3-dithiin-2-ylidene) was prepared, and its full X-ray diffraction study at room temperature was performed. The C_{70} molecules in crystal 1 are ordered in different ways, and their ordering depends on van der Waals interactions between them and nonplanar BNDY molecules in the boat conformation. The neighboring BNDY molecules in the structure are bound to each other by π - π interactions.

Key words: fullerene, C_{70} , molecular complexes, synthesis, X-ray diffraction analysis, crystal structure, intermolecular interactions.

Received April 16, 1999