

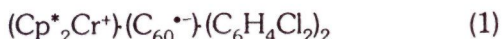
ОБРАЗОВАНИЕ σ -СВЯЗАННЫХ ДИМЕРОВ (C_{60}^-)₂ И (C_{70}^-)₂ В ИОННЫХ КОМПЛЕКСАХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Д. В. Конарев,
С. С. Хасанов, G. Saito,
Р. Н. Любовская

Первое место на конкурсе им. С.М. Батурина, февраль 2003 г.

Ионные соединения фуллеренов представляют интерес не только благодаря своим необычным физическим свойствам (сверхпроводимость и ферромагнетизм [1]), но и большому разнообразию димерных и полимерных структур, образуемых отрицательно заряженными фуллеренами [2]. В металлических фазах $M \cdot C_{60}$ ($M = K, Rb, Cs$) образуются линейные полимеры из C_{60}^- , связанные двумя одинарными связями (циклобутановое кольцо) [2, 3]. В солях $M \cdot C_{70} \cdot nNH_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) [4] и фазах $Na_2Rb \cdot C_{60}$ [5] обнаружены линейные полимеры из C_{70}^{2-} и C_{60}^{3-} , связанные одинарными связями. В Na_4C_{60} отрицательно заряженные фуллерены C_{60}^{4-} , связанные одинарными связями, образуют двумерные полимеры [6]. Отрицательно заряженные фуллерены также способны к димеризации. Впервые димер (C_{60}^-)₂ обнаружен в метастабильной фазе $(Rb^+)(C_{60}^{\bullet-})$ [7]. Образование σ -связанных димеров и полимеров наблюдалось при допировании фуллеренов щелочными металлами в газовой фазе (за исключением солей $M \cdot C_{70} \cdot nNH_3$), строение и свойства этих соединений изучены только на порошках.

Мы получили новые ионные комплексы фуллеренов C_{60} и C_{70} :



(Cr^*_2Cr : декаметилхромоцен; $C_6H_4Cl_2$: σ -дихлорбензол) [8, 9] и



(CTV: циклотривератрилен; DMF: N,N-диметилформамид) [10]. Установлено, что при низких температурах анион-радикалы фуллеренов в этих солях образуют σ -связанные димеры (C_{60}^-)₂ и (C_{70}^-)₂. Получены монокристаллы этих комплексов, что впервые позволило определить молекулярную структуру этих димеров путем рентгеновской дифракции (рис. 1) и изучить фазовые переходы, связанные с диссоциацией димеров на соответствующие анион-радикалы фуллеренов.

Обсуждение результатов

Кристаллы соединений **1** и **2** получены в анаэробных условиях методом диффузии [8, 10]. Состав комплексов определен с помощью рентгеновской дифракции на монокристаллах.

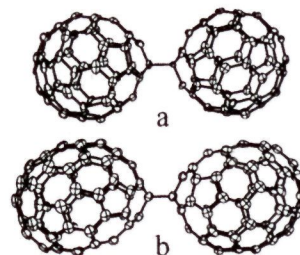


Рис. 1. Молекулярная структура димеров (C_{60}^-)₂ (a) и (C_{70}^-)₂ (b).

Соединение **1**, в соответствии с ИК-спектром, снятом при комнатной температуре ($RT=290K$), имеет ионное основное состояние. $F_{1u}(4)$ мода C_{60} , наиболее чувствительная к переносу заряда на молекулу фуллерена, сдвигается на 36 см^{-1} относительно исходного C_{60} (1429 см^{-1}) к 1393 см^{-1} . Анионное соединение $(Rb^+)(C_{60}^{\bullet-})$, изученное ранее, имеет близкое положение $F_{1u}(4)$ моды при 1392 см^{-1} [11]. Три другие $F_{1u}(1-3)$ моды C_{60} (соответственно $527, 577, 1181 \text{ см}^{-1}$) сохраняют свое положение, однако, интенсивность $F_{1u}(2)$ моды существенно возрастает по отношению к моде $F_{1u}(1)$. Полоса с максимумом при 1080 нм в спектре **1** в ближней ИК области (таблетка с KBr) также характерна для анион-радикала $C_{60}^{\bullet-}$. О мономерном состоянии $C_{60}^{\bullet-}$ при комнатной температуре свидетельствует также отсутствие дополнительных полос в ИК-спектре, которые обычно наблюдаются при димеризации или полимеризации фуллеренов [12]. Кристаллическая структура **1**, снятая при комнатной температуре, подтверждает оптические данные (рис. 2a). Структура содержит ориентационно-разупорядоченные мономерные анион-радикалы $C_{60}^{\bullet-}$, упорядоченные катионы $Cr^*_2Cr^+$ (не показаны на рис. 2a) и молекулы раство-

рителя $C_6H_4Cl_2$, статистически разупорядоченные между двумя ориентациями. Анион-радикалы $C_{60}^{\bullet-}$ в кристалле образуют однородные цепочки с кратчайшими расстояниями между центрами – 10.11 Å

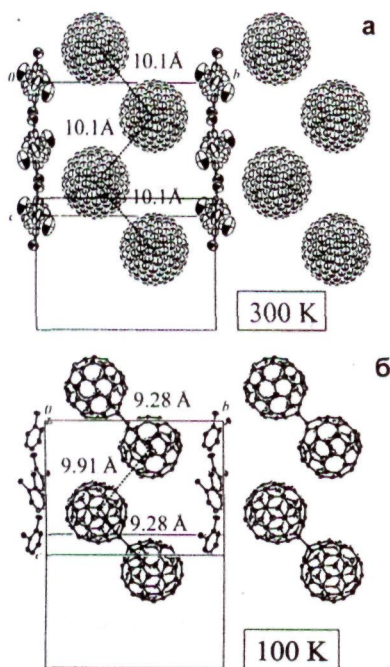


Рис. 2. Упаковка анионов C_{60}^- в **1** при 300 (а) и 100К (б). Катионы $Sr^{*}_2Cr^+$ не показаны. Пунктирными линиями показаны зигзагообразные цепочки из C_{60}^- .

При охлаждении кристалла происходит обратимый структурный переход в районе 220К, сопровождающийся удвоением периода элементарной ячейки. При 100К в структуре **1** по-прежнему наблюдается зигзагообразное расположение анионов C_{60}^- , однако, расстояния между центрами C_{60}^- уже различаются: короткое расстояние равное 9.28 Å, указывает на образование σ -связанного димера, а расстояние 9.91 Å близко к расстоянию для несвязанного C_{60}^- в структуре **1** при 290К (рис. 2b). Конфигурация димера $(C_{60}^-)_2$ имеет C_{2h} симметрию (рис. 1а), как предсказано из расчетов [13]. Средняя величина угла связи для sp^3 -гибридизованных атомов углерода равна 109° и близка к тетраэдрической геометрии. Длины 6–6- и 6–5-связей (за исключением связей с sp^3 -гибридизованным атомом углерода) усреднены соответственно до 1.391(21) и 1.445(21) Å. Длина одинарной σ -связи между C_{60}^- в димере (1.597(7) Å) больше длины одинарной C–C-связи между sp^3 -гибридизованными атомами углерода (1.541(3) Å [14]), и близка к значению, предсказанному для $(C_{60}^-)_2$ (1.618 Å) [13].

Для соединения **2** данные по рентгеновской дифракции на монокристалле при 120К показывают, что анионы C_{70}^- также образуют σ -связанные димеры $(C_{70}^-)_2$ (рис. 3). Симметрия конфигурации $(C_{70}^-)_2$ близка к C_{2h} (рис. 1b), как и для димера $(C_{60}^-)_2$ и ниже симметрии D_{5h} исходного C_{70} . Средняя величина угла связи при sp^3 -гибридизованных атомах углерода равна 109° и близка к тетраэдрической геометрии. Длина одинарной σ -связи между C_{70}^- в димере равна 1.584(9) Å, а межмолекулярное расстояние между центрами масс двух анионов C_{70}^- равно 10.417 Å. Длина σ -связи в димере $(C_{70}^-)_2$ имеет промежуточное значение между соответствующими величинами для димера $(C_{60}^-)_2$ и нейтрального димера $(C_{60})_2$: 1.597(7) и 1.575(7) Å [15]. Таким образом, длина σ -связи в димерах уменьшается в следующем порядке: $(C_{60}^-)_2 > (C_{70}^-)_2 > (C_{60})_2$. Наблюдаемое изменение длины σ -связи в димерах фуллеренов может быть качественно объяснено изменением энергии кулоновского отталкивания между анионами фуллеренов. Эта энергия является максимальной в димере $(C_{60}^-)_2$, уменьшается в димере $(C_{70}^-)_2$, так как C_{70} имеет более протяженную π -систему, и равна нулю в нейтральном димере $(C_{60})_2$.

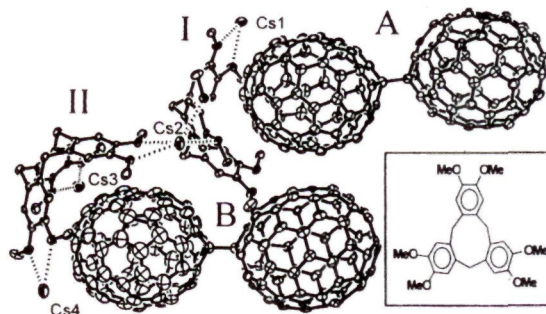


Рис. 3. Расположение димеров $(C_{70}^-)_2$, молекул СТВ и катионов Cs^+ в **2**. На вставке показана молекулярная структура СТВ. Пунктирными линиями показаны укороченные контакты O...Cs.

Магнитная восприимчивость соединения **1** измерялась в температурном интервале 1.9–300К (рис. 4). При низких температурах (50–200К) величина магнитного момента составляет $3.88 \mu_B$. Это говорит о том, что только спины $Sr^{*}_2Cr^+$ (невзаимодействующая система $S=3/2$ имеет $\mu_{eff} = 3.87 \mu_B$) дают вклад в магнитную восприимчивость. Ступенчатое и обратимое увеличение магнитного момента соединения **1** от 3.88 до $4.20 \mu_B$ наблюдается в интервале 200–230К. Выше 230К магнитный момент определяется уже обо-

ими спинами $Cr_2^{*}Cr^+$ ($S=3/2$) и $C_{60}^{\bullet-}$ ($S=1/2$) (невзаимодействующая система $S=3/2$, $1/2$ имеет $\mu_{eff}=4.27 \mu_B$). Таким образом, изменение магнитного момента соединения **1** указывает на появление вклада спинов $C_{60}^{\bullet-}$ и согласуется с диссоциацией диамагнитных димеров (C_{60}^-)₂ на парамагнитные анион-радикалы $C_{60}^{\bullet-}$. Уменьшение магнитного момента **1** ниже 50K (рис. 4) свидетельствует о слабом антиферромагнитном взаимодействии между спинами $Cr_2^{*}Cr^+$. Однако при температурах вплоть до 1.9K упорядочение спинов не наблюдалось.

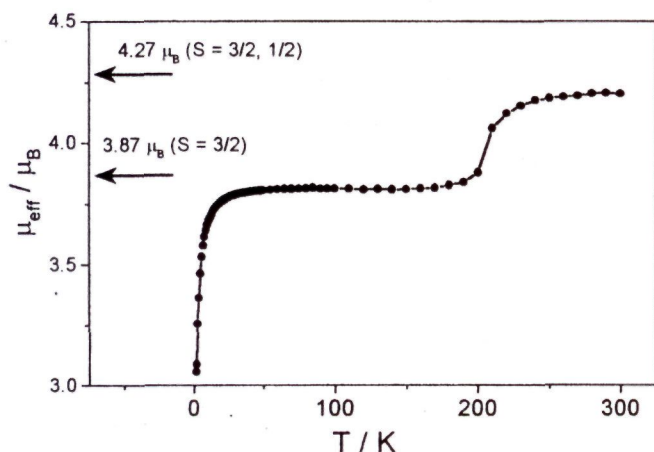
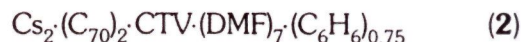
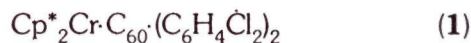


Рис. 4. Температурная зависимость магнитного момента соединения **1** в интервале 1.9–300K.

Магнитная восприимчивость соединения **2** измерялась в температурном интервале 1.9–390K. Эта величина является отрицательной при комнатной температуре и температурно-независимой в интервале 1.9–260K ($\chi_M = -1.7 \times 10^{-3} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$, при этом из экспериментальных данных вычли парамагнитный вклад от примесей (около 2.4 %) и диамагнитный вклад держателя образца). Таким образом, димеры (C_{70}^-)₂ также диамагнитны. При нагревании **2** выше 360K магнитная восприимчивость резко возрастает, что указывает на диссоциацию димеров (C_{70}^-)₂ в интервале 360–390K на парамагнитные анион-радикалы $C_{70}^{\bullet-}$.

Температура разложения отрицательно заряженных димеров (C_{60}^-)₂ и (C_{70}^-)₂ и нейтрального димера (C_{60})₂ коррелирует с длиной σ -связи между сферами фуллеренов и возрастает в следующем порядке: 200–220K для димера (C_{60}^-)₂, 360–390K для димера (C_{70}^-)₂ и 423–448K для нейтрального димера (C_{60})₂ [15].

Таким образом, получены монокристаллы новых ионных комплексов фуллеренов C_{60} и C_{70} :



($Cr_2^{*}Cr$: декаметилхромоцен; CTV: циклотривератрилен). Определены молекулярные и кристаллические структуры соединений. Показано, что при низких температурах в обоих комплексах анион-радикалы фуллеренов образуют диамагнитные σ -связанные димеры (C_{60}^-)₂ и (C_{70}^-)₂. Длина σ -связи в димерах уменьшается в последовательности (C_{60}^-)₂ ($1.597(7) \text{ \AA}$) > (C_{70}^-)₂ ($1.584(9) \text{ \AA}$) > нейтральный димер (C_{60})₂ ($1.575(7) \text{ \AA}$) [15], что коррелирует с температурой диссоциации этих димеров. Фазовые переходы, связанные с диссоциацией димеров (C_{60}^-)₂ и (C_{70}^-)₂, наблюдаются при 200–220K в **1** и 360–390K в **2**. Переход в **1** обратим и сопровождается увеличением магнитного момента комплекса от $3.88 \mu_B$ ($S=3/2$) до $4.20 \mu_B$ ($S=3/2, 1/2$), что связано с появлением вклада от парамагнитных анион-радикалов $C_{60}^{\bullet-}$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 03-03-32699.

Литература

1. Д.В. Конарев, Р.Н. Любовская, Успехи химии, 1999, 68, 23.
2. K. Prassides, in "The physics of fullerenes-based and fullerene-related materials", Ed. W. Andreoni, (Kluwer Academic Publishers, Netherlands), 2000, 175.
3. P.W. Stephens, G. Bortel, G. Faigel, M. Tegze, A. Janossy, S. Pekker, G. Oszlanyi, L. Forro, Nature, 1994, 370, 636.
4. U. Wedig, H. Brumm, M. Jansen, Chem. Eur. J. 2002, 8, 2769.
5. G. Bendele, P. Stephens, K. Prassides, K. Vavakis, K. Kortados, K. Tanigaki, Phys. Rev. Lett., 1998, 80, 736.
6. G. Oszlanyi, G. Baumgarther, G. Faigel, L. Forro, Phys. Rev. Lett., 1997, 78, 4438.
7. G. Oszlanyi, G. Bortel, G. Faigel, L. Granasy, G. Bendele, P.W. Stephens, L. Forro, Phys. Rev. B, 1996, 54, 11849.
8. D.V. Konarev, S.S. Khasanov, A. Otsuka, G. Saito, JACS, 2002, 124, 8520.
9. D.V. Konarev, S.S. Khasanov, G. Saito, A. Otsuka, Y. Yoshida, R.N. Lyubovskaya, J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 10074.
10. D.V. Konarev, S.S. Khasanov, I.I. Vorontsov, G. Saito, Yu.A. Antipin, Y. Yoshida, R.N. Lyubovskaya, Chem. Commun., 2002, 2548.
11. T. Picher, R. Winkler, H. Kuzmany, Phys. Rev. B, 1994, 49, 15879.

12. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, In Fullerene Polymers and Fullerene Polymer Composites; Eds. P.C. Eklund, A.M. Rao, Springer-Verlag; Berlin, 1999, p. 1.
 13. K.H. Lee, S.S. Park, Y. Suh, T. Yamabe, E. Osawa, H.P. Luthi, P. Gutta, C. Lee, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 11085.

14. O. Kennard, in CRC Handbook of chemistry and physics, Weast, R.C. Ed.: (CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida), 1987, p. F 106.
 15. G-W. Wang, K. Komatsu, Y. Murata, M. Shiro, Nature, 1997, 387, 583.

New ionic complexes of fullerenes C_{60} and C_{70} :



and



(Cp^*_2Cr : decamethylchromocene; CTV: cyclotrimeratrylene) have been obtained as single crystals. It is shown that fullerenes form diamagnetic single bonded $(C_{60}^-)_2$ and $(C_{70}^-)_2$ dimers in both complexes at low temperatures, the molecular structures of which are presented for the first time. The reversible phase transitions attributed to the dissociation of the negatively charged fullerene dimers observed at 200–220K in **1** and at 360–390K in **2** are discussed.