

# Новый молекулярный комплекс $C_{60}$ с бис(метилендитио)тетрафлульваленом (BMDT–TTF): синтез, кристаллическая структура, свойства

© Н.Г. Спицына, В.В. Гриценко, О.А. Дьяченко, Э.Б. Ягубский

Институт проблем химической физики Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: spitsina@icp.ac.ru

Синтезирован молекулярный комплекс  $C_{60}$  с органическим донором BMDT–TTF-бис(метилендитио)тетрафлульваленом состава (BMDT–TTF)· $C_{60}$ · $2CS_2$  (1). Методом рентгеноструктурного анализа установлены его кристаллическая и молекулярная структуры. Основные кристаллографические данные (BMDT–TTF)· $C_{60}$ · $2(CS_2)$  (1):  $M = 1229.45$ , моноклинный,  $a = 13.550(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.964(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.125(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.52(4)^\circ$ ,  $V = 2280(2) \text{ \AA}^3$ , пр. гр.  $P2_1/m$ . Кристаллическая структура 1 слоистая; слои из молекул  $C_{60}$  чередуются со слоями, состоящими из BMDT–TTF и молекул  $CS_2$ . В комплексе обнаружены укороченные контакты между молекулами  $C_{60}$  и донора, что приводит к изменению геометрии BMDT–TTF. Молекулы донора в слое имеют сокращенные S...S контакты. Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют об отсутствии заряда на молекуле фуллерена. Проводимость монокристаллов комплекса, измеренная при комнатной температуре четырехконтактным методом, составляет  $\sigma_{RT} = 2 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Повышенный интерес к исследованию соединений на основе фуллеренов обусловлен недавними открытиями в фуллеридах сверхпроводимости и ферромагнетизма [1–4].  $C_{60}$  проявляет акцепторные свойства и образует молекулярные донорно-акцепторные комплексы с переносом заряда с органическими донорами электронов на основе тетрагалькогенафульваленов. Многие из этих доноров образуют катион-радикальные соли, обладающие металлическими и сверхпроводящими свойствами [4]. Ранее были получены и исследованы молекулярные комплексы  $C_{60}$  с симметричными и несимметричными тетрагалькогенафульваленами [5–8]. Настоящая работа посвящена синтезу комплекса  $C_{60}$  с органическим донором: бис(метилендитио)тетрафлульваленом, изучению его кристаллической структуры, ИК-спектров и проводимости.

Монокристаллы (BMDT–TTF)· $C_{60}$ · $2CS_2$  были получены из сероуглеродного ( $CS_2$ ) раствора, содержащего BMDT–TTF и  $C_{60}$  в соотношении (3:1). Раствор медленно испаряли при комнатной температуре в течение 5 дней до объема 2–3 мл. При этом образовывались черные, блестящие кристаллы в форме продолговатых призм, которые отфильтровывали, промывали спиртом и сушили в вакууме. Состав комплекса (BMDT–TTF)· $C_{60}$ · $2CS_2$  установлен на основании данных элементного анализа. Найдено (wt.%): С — 69.12; Н — 0.30; S — 30.83 ( $C_{70}H_4S_{12}$ ). Вычислено (wt.%): С — 68.40; Н — 0.30; S — 31.30. Элементный состав соответствует данным рентгеноструктурного анализа.

Рентгеноструктурный эксперимент проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре KM-4 KUMA DIFFRACTION,  $\omega/2\theta$  сканирование, Cu– $K\alpha$ -излучение с графитовым монохроматором. Исследование проведено при комнатной температуре. Основные кристаллографические данные 1:  $C_{70}H_4S_{12}$ ,  $M = 1229.45$ ,

моноклинный,  $a = 13.550(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.964(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.125(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.52(4)^\circ$ ,  $V = 2280(2) \text{ \AA}^3$ , пространственная группа  $P2_1/m$ ,  $Z = 2$ , величина расчетной плотности  $d_{calc} = 1.791 \text{ mg/m}^3$ . Кристаллическая структура комплекса слоистая: слои фуллерена чередуются со слоями BMDT–TTF (рис. 1). Молекулы растворителя ( $CS_2$ ) располагаются между молекулами донора. В комплексе 1 зеркальная плоскость симметрии  $m$  проходит через середины фуллеренов, а также вдоль центральной связи С=С молекул BMDT–TTF. Две независимые молекулы  $CS_2$  лежат в плоскости  $m$ . В слоях BMDT–TTF имеются укороченные контакты S...S по типу "сторона к стороне" (3.283(3) и 3.519(3)  $\text{ \AA}$ ). Нормальные ван-дер-ваальсовы расстояния для атомов серы составляют 3.68  $\text{ \AA}$  [9]. Такого типа контакты характерны для структур квазидвумерных молекулярных проводников на основе катион-радикальных солей сераорганических доноров [1]. В комплексах фуллерена  $C_{60}$  важную роль играют поляризационные ван-дер-ваальсовы силы (поляризуемость  $C_{60}$  составляет  $85 \text{ \AA}^3$ ). Электростатическое взаимодействие, энергия которого зависит от расстояния между молекулами донора и акцептора, определяется в основном дисперсионной составляющей. Для наибольшего взаимодействия молекула донора должна как можно ближе подходить к молекуле фуллерена, подстраиваясь к его сферической форме. Это может быть достигнуто лишь в результате геометрических искажений молекулы донора, что и наблюдается в 1. В отличие от нейтральной молекулы BMDT–TTF, которая имеет плоскую геометрию, конформация молекулы донора в структуре комплекса — неплоская, что связано с взаимодействием между  $C_{60}$  и BMDT–TTF. В структуре (BMDT–TTF)· $C_{60}$ · $2CS_2$  обнаружены укороченные межмолекулярные контакты типа S...C (3.47(2)  $\text{ \AA}$ ) и C...C (3.34(2) и 3.35(2)  $\text{ \AA}$ ) между  $C_{60}$  и молекулами

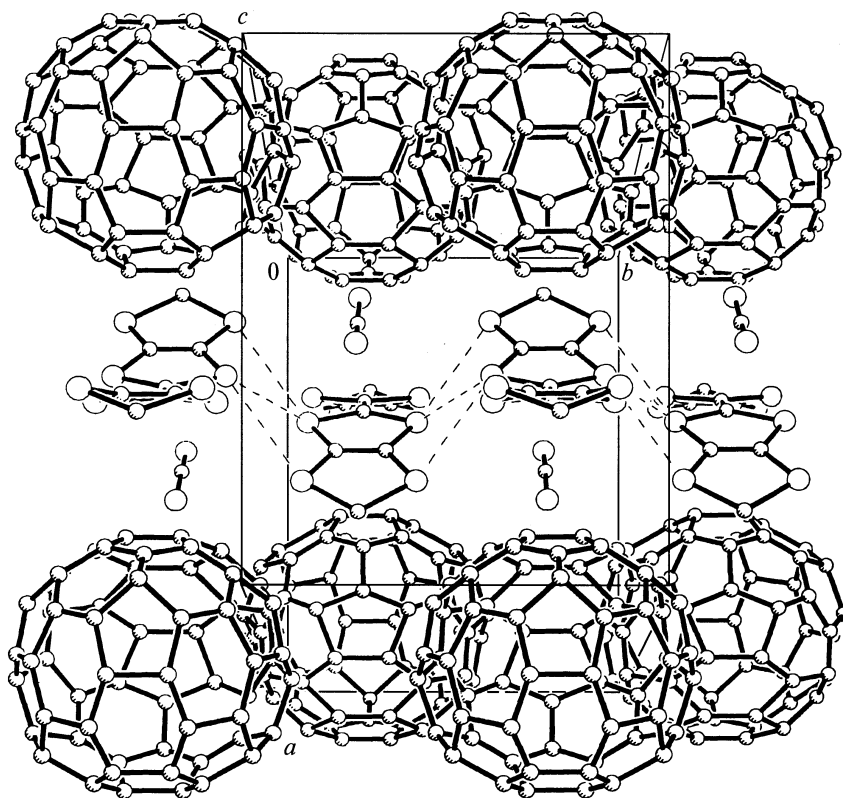


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры комплекса  $(\text{BMDT-TTF}) \cdot \text{C}_{60} \cdot 2\text{CS}_2$ .

BMDT-TTF. Следовательно, при образовании комплекса молекула донора принимает новую конформацию, при которой достигается максимальное сближение с фуллереном.

Как было показано ранее [7,10], силовые постоянные связей зависят от электронной плотности на молекуле, степень переноса заряда на молекулу  $\text{C}_{60}$  можно определить методом ИК-спектрии: перенос заряда коррелирует с величиной линейного сдвига основной колебательной моды  $\text{C}_{60}$  —  $1429 \text{ cm}^{-1}$ . ИК-спектры комплекса  $(\text{BMDT-TTF}) \cdot \text{C}_{60} \cdot 2\text{CS}_2$  (a), BMDT-TTF (b) и чистого  $\text{C}_{60}$  (c) представлены на рис. 2. В ИК-спектре исследуемого соединения наблюдаются все полосы поглощения, обусловленные колебаниями атомов  $\text{C}_{60}$ : BMDT-TTF и  $\text{CS}_2$ . Часть полос в комплексе сдвинута относительно их положения в спектрах исходного донора и акцептора на  $1-2 \text{ cm}^{-1}$ . ИК-спектры комплекса свидетельствуют об образовании молекулами BMDT-TTF слабого комплекса в  $\text{C}_{60}$ , в котором перенос заряда между донором и акцептором отсутствует (или очень мал). Вывод о молекулярной природе комплекса  $(\text{BMDT-TTF}) \cdot \text{C}_{60} \cdot 2\text{CS}_2$  подтверждается данными измерения проводимости на монокристаллах. Низкая величина проводимости  $\sigma_{\text{RT}} = 2 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  свидетельствует о слабом переносе заряда в исследуемом соединении.

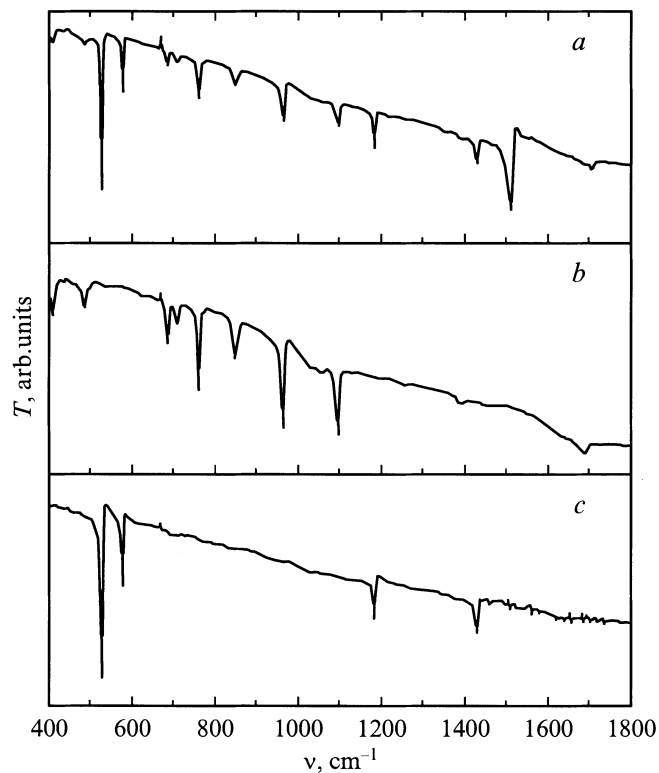


Рис. 2. ИК-спектры комплекса  $(\text{BMDT-TTF}) \cdot \text{C}_{60} \cdot 2\text{CS}_2$  (a), BMDT-TTF (b),  $\text{C}_{60}$  (c) зарегистрированы на спектрофотометре "Specord IR-75" в таблетках с KBr при комнатной температуре.

## Список литературы

- [1] J.M. Williams, J.R. Ferraro, R.J. Thorn, K.D. Carlson, U. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini, M.-H. Whangbo. *Organic Superconductors (Including Fullerenes)*. Synthesis. Structure. Properties and Theory. Printence-Hall, Engelwood Gliffs, New Jersey, USA (1992).
- [2] A. Izuoka, T. Tachikawa, T. Sugawara, Y. Saito, H. Shinohara. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1472 (1992).
- [3] N.G. Spitsina, V.N. Semkin, A. Graja. *Acta. Phys. Polon.* **84**, 869 (1995).
- [4] Ю.М. Шульга, В.И. Рубцов, Н.Г. Спицына. *ЖФХ* **70**, 564 (1996).
- [5] С.В. Коновалихин, О.А. Дьяченко, Г.В. Шилов, Н.Г. Спицына, К.В. Ван, Э.Б. Ягубский. *Изв. АН. Сер. хим.* **8**, 1480 (1997).
- [6] S.V. Konovalikhin, O.A. Dyachenko, G.V. Shilov, N.G. Spitsina, E.B. Yagubskii. *Fullerene Science and Technology* **6**, 563 (1998).
- [7] K.P. Meletov, V.K. Dolganov, N.G. Spitsina, E.B. Yagubskii, J. Awantidis, K. Paragelis, S. Ves, G.A. Kourouklis. *Chem. Phys. Lett.* **281**, 360 (1997).
- [8] Н.Г. Спицына, С.В. Коновалихин, А.С. Лобач, Г.В. Шилов, О.А. Дьяченко. *Изв. АН. Сер. хим.* 2298 (1999).
- [9] Ю.В. Зефилов. *Кристаллография* **42**, 5, 936 (1997).
- [10] V.N. Semkin, N.G. Spitsina, S. Krol, A. Graja. *Chem. Phys. Lett.* **256**, 616 (1996).