

# OTRZYMYWANIE I WŁASNOŚCI KOMPLEKSÓW FULLERENU Z Fe

Ewa Kowalska

Przedstawiono metody preparatyki związków fullerenu z żelazem na drodze reakcji w ciele stałym i w roztworze. Źródłem żelaza był ferrocen i jego pochodne. Wytworzony materiał badano metodami: dyfrakcji rentgenowskiej, analizy termicznej, spektroskopii Mössbauera i absorpcji w zakresie UV-VIS. W kompleksach z  $C_{60}$  żelazo występuje w kilku konfiguracjach zależnych od lokalizacji względem  $C_{60}$  i może koordynować dwa fullereny oraz wytwarzać wiązanie lokując się na fullerenie lub w jego wnętrzu. W celu określenia geometrii i energii tworzenia, oczekiwanych w reakcjach kompleksów  $FeC_{60}$ , wykorzystano półempiryczną metodę chemii kwantowej ZINDO 1. Obliczenia numeryczne pomogły nakreślić kierunki i prawdopodobny przebieg reakcji, zostały także wykorzystane w interpretacji wyników doświadczalnych.

## 1. WSTĘP

Fulleren [1] - nowa odmiana alotropowa węgla o ogólnym symbolu  $C_{2n}$ , obejmuje swą nazwą całą rodzinę cząsteczek, w których atomy węgla znajdują się na powierzchni sfery. Najpopularniejszym przedstawicielem fullerenów jest molekula  $C_{60}$  (grupa punktowa  $I_h$ ) o budowie przestrzennej ściętego ikosaedru, składającego się z dwudziestu sześciokątów i dwunastu pięciokątów. W cząsteczce  $C_{60}$  występują dwie różne odległości C-C odpowiadające dwóm rodzajom wiązań. Wiązanie o długości 0,139 nm odpowiada wiązaniu podwójnemu i stanowi wspólną krawędź dwu stykających się sześciokątów, natomiast odległość międzyatomowa wzdłuż boku pięciokąt-sześciokąt wynosi 0,144 nm i odpowiada wiązaniu pojedynczemu. Żadne dwa pięciokąty nie mają wspólnego boku. Zaproponowany przez odkrywców model budowy cząsteczki  $C_{60}$  został potwierdzony doświadczalnie badaniami NMR (*Nuclear Resonance Magnetic - Jądrowy Rezonans Magnetyczny*) w fazie stałej. Opracowanie metod wytwarzania fullerenów na szeroką skalę [2] zapoczątkowało gwałtowny rozwój chemii i fizyki tych nowo odkrytych molekuł węglowych. Poznanie struktury krystalicznej było możliwe po otrzymaniu pierwszych makroskopowych ilości fullerenu.

---

<sup>1)</sup> Instytut Technologii Próżniowej, Laboratorium Fullerenów, ul. Długa 44/50, 00-241 Warszawa

$C_{60}$  w postaci ciała stałego zwany fullerytem w temperaturze pokojowej ma sieć regularną płasko centrowaną fcc o stałej  $a=1.417$  nm z oddziaływaniami van der Waalsa między cząsteczkami. Mając nadzieję na wytworzenie nowych związków o odmiennych własnościach niż czysty fulleren w wielu laboratoriach rozpoczęto badania nad modyfikacją  $C_{60}$ .

Jedną z możliwości transformacji fullerenu jest rozerwanie wiązań podwójnych w szkieletcie węglowym i wytworzenie wiązań kowalencyjnych z nowymi związkami lub atomami. Można także wprowadzać domieszki gęsto upakowane molekuly węglowe, zmieniając w kryształach charakter wiązań na jonowy. W układach takich elektrony z domieszki-donora są przenoszone na  $C_{60}$  i zdelokalizowane na jego powierzchni. W tej grupie na szczególną uwagę zasługują fulleryty interkalowane metalami alkalicznymi  $Me_xC_{60}$  [3]. Obserwowano zmianę przewodnictwa materiału od półprzewodnika poprzez metal i nadprzewodnik, aż do izolatora przy wzroście koncentracji metalu do  $x=6$  [4-5]. Tak zróżnicowane własności elektryczne czynią domieszko- wane fulleryty materiałem, który może znaleźć szerokie zastosowanie w elektronice.

Z kolei metale przejściowe z częściowo zajęтыми orbitalami dają możliwość otrzymania materiału o własnościach magnetycznych, a wiele ośrodków naukowych prowadzi badania w zakresie technologii takich materiałów oraz ich efektywnego wykorzystania w praktyce. Celem naszym było sprawdzenie możliwości wytwarzania kompleksów  $C_{60}$  z metalami przejściowymi, zwłaszcza z żelazowcami (Fe, Co, Ni), poznanie oddziaływań między substratami oraz zbadanie własności wytworzonych produktów. Żelazowce wydawały się interesującymi pierwiastkami, chociaż wysoka temperatura topnienia i małe ciśnienie par tych metali wykluczały możliwość wprowadzenia ich do sieci fullerenu metodą stosowaną w przypadku metali alkalicznych. Pierwiastki tej grupy tworzą jednak liczne związki kompleksowe z ligandami węglowodorowymi, które można wykorzystać jako źródło metalu. W naszych badaniach zwróciliśmy uwagę na metaloceny: ferrocen ( $FeCp_2 = Fe, cp=C_5H_5$ ), kobaltocen ( $CoCp_2$ ) i nikelocen ( $NiCp_2$ ), ulegające rozpadowi w pobliżu lub poniżej temperatury sublimacji fullerenu ( $450^\circ C$ ). Pozwala to na prowadzenie reakcji w ciele stałym, poza tym rozpuszczają się one w toluenie tak jak fulleren, a to umożliwia zainicjowanie reakcji w roztworze. Badania rozpoczęto od ferrocenu, mając nadzieję na możliwość przeprowadzenia podobnych reakcji z kobaltoceniem i nikeloceniem. Dążono do otrzymania adduktów fullerenu z Fe lub z jego pochodnymi, a następnie poprzez wygrzewanie próbek w próżni, do usunięcia ligandów węglowodorowych i pozostawienia metalu w matrycy  $C_{60}$  bez wytrąceń klastrów metalicznych.

Żelazo próbowano wprowadzić do fullerytu metodą implantacji jonów [6], poprzez rozkład  $FeCl_2$  w matrycy fullerenu [7], naporowanie Fe na warstwę  $C_{60}$  [8] także metodą elektrochemiczną [9]. Pierwsze proste egzohedralne połączenia  $C_{60}$  z Fe, Co, Ni zostały potwierdzone doświadczalnie metodą spektroskopii masowej [10-11].

## 2. ANALIZA RACHUNKOWA KOMPLEKSU $\text{FeC}_{60}$

Niezapełniona podpowłoka 3d żelaza może być przyczyną tworzenia licznych związków żelazoorganicznych o różnych strukturach, w których degeneracja poziomów d zostaje częściowo zniesiona. W kompleksach takich mogą istnieć niesparowane spiny elektronów, co z kolei mogłoby powodować powstawanie pewnych efektów magnetycznych. Oczekiwano, że Fe w obecności fullereņu będzie zachowywać się podobnie. Wykorzystując półempiryczną metodę chemii kwantowej ZINDO 1 [12], opartą na modelu INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap - Pośrednie Zaniebdanie Przenikania Różniczkowego*), przeprowadzono modelowanie kilku możliwych struktur kompleksów  $\text{FeC}_{60}$  w zależności od lokalizacji metalu względem fullereņu. Kompleksy żelaza z  $\text{C}_{60}$  obserwowano eksperymentalnie nie tylko w fazie gazowej [10], ale również w stanie stałym [7], dlatego w naszych obliczeniach uwzględniono także układy z większą liczbą fullerenów. Wybrana metoda rachunkowa dobrze odzwierciedla parametry strukturalne  $\text{C}_{60}$  (Tab.1). Próby optymalizacji, czyli wyznaczenia minimum energii, udało się przeprowadzić dla siedmiu różnych lokalizacji żelaza względem fullereņu tzn. dla liniowej konformacji kompleksu z Fe pomiędzy dwoma heksagonami sąsiadującymi fullerenów oznaczonej w Tab. 1 jako  $\text{C}_{60}\text{FeC}_{60}(\text{h}),\text{l}$ ; liniowej kon-

**Tabela 1.** Parametry strukturalne, ciepło tworzenia (kcal/mol), długość wiązania (nm), oraz ładunek q (e) na Fe dla różnej konfiguracji geometrycznej i spinowej (S) kompleksów  $\text{FeC}_{60}$ .  
**Table 1.** The structural parameters, heat of formation of  $\text{FeC}_{60}$  (kcal/mol) complexes in various configuration and spin states (S), bonds length d (nm), and charge q (e) around Fe.

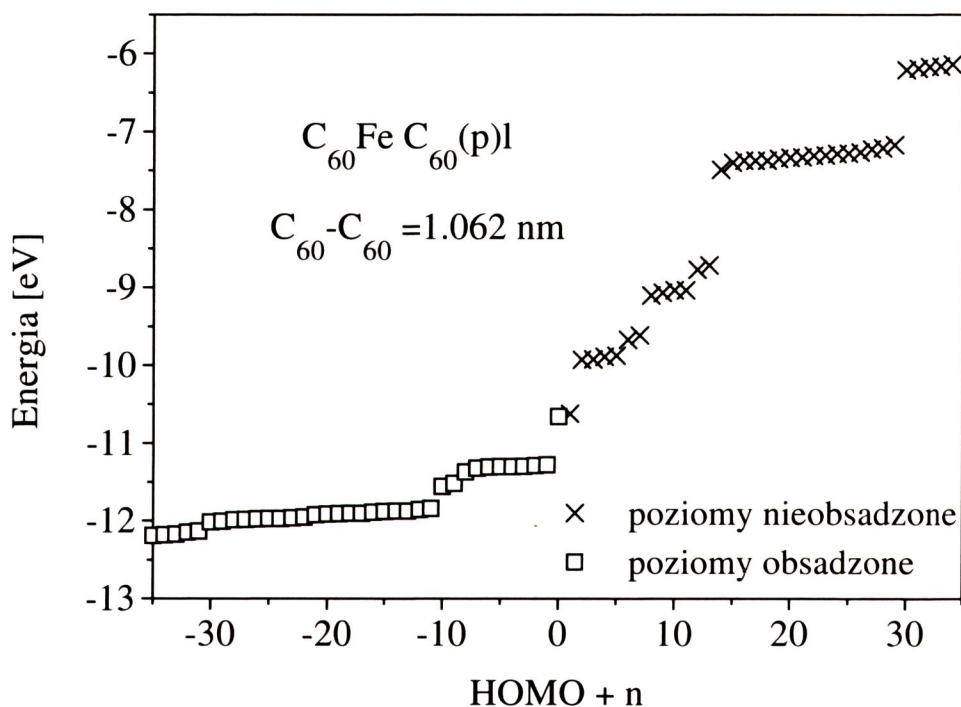
	spin	$d_{\text{Fe-C}}$	$d_{5-6}$	$d_{6-6}$	E	q
$\text{FeC}_{60}(\text{h})$	S=2	0.228	0.145	0.142	-191	0.62
	S=0	0.234	0.146	0.142	-219	0.78
$\text{C}_{60}\text{FeC}_{60}(\text{h}),\text{l}$	S=0	0.245	0.146	0.141	-305	1.04
$\text{FeC}_{60}(\text{p})$	S=0	0.230	0.147		-188	0.74
$\text{C}_{60}\text{FeC}_{60}(\text{p}),\text{l}$	S=0	0.236÷ 0.246	0.147		-266	0.92
$\text{C}_{60}\text{FeC}_{60}(\text{p}),\text{b}$	S=0	0.239÷ 0.247	0.146		-280	0.86
$\text{Fe}@C_{60}$	S=2	0.250	0.146	0.141	-218	0.51
	S=0	0.246	0.146	0.141	-225	0.54
$\text{Fe}@C_{60}(\text{c})$	S=0	0.354	0.145	0.14	-150	0.4
	S=2	0.354	0.145	0.14	-156	0.2
cpFecp	S=0	0.226	0.143		-441	0.03
$\text{C}_{60}$			0.145	0.140		

formacji z Fe pomiędzy dwoma naprzemianległymi pentagonami  $C_{60}FeC_{60}(p),l$ ; bipiramidalnej konformacji z Fe pomiędzy dwoma pentagonami  $C_{60}FeC_{60}(p),b$ , w której molekule  $C_{60}$  skierowane są do siebie krawędzią wiązania heksagon-pentagon; dla Fe zlokalizowanego egzohedralnie nad heksagonem  $FeC_{60}(h)$ ; nad pentagonem  $FeC_{60}(p)$  oraz endohedralnie ulokowanego centralnie w środku klatki węglowej  $Fe@C_{60}(c)$  i przesuniętego w kierunku heksagonu  $Fe@C_{60}(h)$ . Stabilność wymienionych kompleksów jest uzależniona od geometrii na którą wyraźny wpływ ma stan spinowy układu. Obliczenia energii wykonano w stosunku do izolowanego atomu Fe i molekule  $C_{60}$ . Wartości ciepła tworzenia nie należy rozpatrywać jako wartości absolutnych, ale jako kryterium stabilności układu. Obliczone długości wiązań Fe- $C_{60}$  są zgodne z danymi eksperymentalnymi, wyznaczonymi metodą EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) [7, 13] w ciele stałym. Warto podkreślić, iż rozmiar fullereny z Fe zlokalizowanym na zewnątrz lub wewnątrz klatki węglowej ulega niewielkiej zmianie w porównaniu z molekułą  $C_{60}$ , co sugeruje, że niektóre fullereny w matrycy  $C_{60}$  o strukturze fcc mogłyby zostać zastąpione kompleksami  $FeC_{60}$ , nie powodując zbyt dużych zniekształceń sieci. Nawet przestrzenie międzywęzłowe płaszczyzn (111) sieci fcc są na tyle duże, aby pomieścić atomy żelaza. Należy zauważyć, że w związkach z fullerenem żelazo nie zachowuje się jak donor lecz ściąga na siebie pewną gęstość elektronową z molekule węglowej, w wyniku czego układ posiada moment dipolowy. Jest on miarą asymetrii rozkładu ładunku w kompleksie. Tego typu związki nie powinny rozpuszczać się w toluenie czy benzenie, ponieważ jednak dane numeryczne wskazują, że energia tworzenia układu Fe- $C_{60}$  jest porównywalna z energią monotoluenu żelaza  $Fe-C_7H_8$  (215 kcal/mol) lub ditoluenu  $C_7H_8FeC_7H_8$  (300 kcal/mol), możliwa wydaje się dekompozycja żelazofullerenowego kompleksu w roztworze, a następnie wytworzenie mono lub ditoluenowych związków stabilizowanych przez  $C_{60}$ . Po odparowaniu rozpuszczalnika, w matrycy fullereny pozostaje Fe. Pochodne ferrocenu typu  $Fe(aren)_2$  (jako arenu użyto benzen- $C_6H_6$  i toluen- $C_7H_8$ ) lub  $cpFe(aren)$  są nietrwałe i wymagają stabilizacji poprzez akceptor elektronów. Wydaje się, że fulleren mógłby spełniać taką rolę z uwagi na duże powinowactwo elektronowe i łatwość ulegania redukcji.

Poznanie rzeczywistej struktury elektronowej żelazokompleksów pozwala uzyskać wgląd w sposoby wiązania metalu przez fulleren i spekulować na temat takich własności jak przewodnictwo elektryczne, czy magnetyzm. Nasze teoretyczne dane dla małych układów typu  $FeC_{60}$  sugerują, że żelazo powoduje częściowe zniesienie degeneracji poziomów molekularnych (MO) i obniżenie przerwy energetycznej HOMO-LUMO w stosunku do czystego fullereny aż do 30%. Ponieważ dane eksperymentalne wskazują na możliwość istnienia związku  $Fe_2C_{60}$  o strukturze krystalicznej, dla której fragmentem mógłby być układ  $Fe_4(C_{60})_5$  (punkt 3.1a), przeprowadziliśmy także obliczenia poziomów elektronowych tak dużych obiektów. Korzystając z uzyskanych w doświadczeniu parametrów strukturalnych, obliczenia numeryczne wykonano stosując rozszerzoną metodą Hückela (*EHT-Extended Hückel Theory*) [14] bez optymalizacji struktury. Okazuje się, że struktura elektronowa jest czuła na orientację fullere-

nów. W przypadku gdy żelazo jest zlokalizowane pomiędzy pięciokątami dwóch molekuł węglowych, przerwa HOMO-LUMO jest bardzo mała (Rys.1), co sugeruje zależność obsadzenia obu poziomów molekularnych od temperatury. Jeżeli w funkcji temperatury żelazo mogłoby zmieniać swoje położenie względem  $C_{60}$  to można oczekiwać różnej gęstości ładunku w obszarze jądra Fe, co w konsekwencji powinno być widoczne jako zmiana rozszczepienia kwadrupolowego (QS- *Quadrupole Splitting*) w badaniach mössbauerowskich.

Obliczenia kwantowo-molekularne pomogły także nakreślić prawdopodobny przebieg reakcji wytwarzania adduktów  $C_{60}$  z ferrocenem i jego pochodnymi, wyznaczyć ich geometrię i energię tworzenia. Wizualizacja pośrednich etapów i końcowych produktów syntezy żelazofullerenów umożliwiła interpretację niektórych wyników doświadczalnych.



**Rys.1.** Rozkład energetyczny orbitali molekularnych układu  $C_{60}FeC_{60}$  z żelazem pomiędzy pięciokątami dwóch molekuł  $C_{60}$ .

**Fig.1.** The molecular orbitals energy in  $C_{60}FeC_{60}$  with Fe between pentagons of two  $C_{60}$  molecules.

### 3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

#### 3.1. METODY WYTWARZANIA ŻELAZOFULLERENÓW

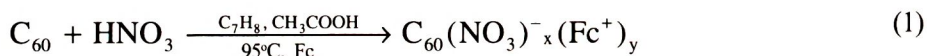
##### 3.1a. Wytwarzanie związku $\text{Fe}_x\text{C}_{60}$

Wykorzystując proces rozpadu ferrocenu wdyfundowanego do stałego fullerytu [16] otrzymano krystaliczny proszek  $\text{Fe}_x\text{C}_{60}$ , w którym spektroskopia Mössbauera, w zależności od koncentracji żelaza, wykazywała obecność zanieczyszczeń w postaci węglików i klasterów żelaza. Temperatura procesu 380-400°C mogła być czynnikiem wymuszającym polimeryzację ligandów cp z równoczesnym uwalnianiem Fe zgodnie ze schematem  $\text{FeCp}_2 \rightarrow \text{Fe} + (\text{cp})_2 - 20 \div 100 \text{ kcal/mol}$ , gdzie wielkość uwalnianej energii zależy od końcowego produktu polimeru. Dyfrakcja rentgenowska produktu pozwoliła określić parametry komórki elementarnej:  $a=2,43 \text{ nm}$ ;  $b=1,26 \text{ nm}$ ;  $c=1,71 \text{ nm}$ ;  $\beta=96,9$ . Zmiana parametrów sieci w stosunku do układu fcc, charakterystycznego dla  $\text{C}_{60}$ , spowodowana jest atomami żelaza, które modyfikują komórkę elementarną. W tej proponowanej, jednoskośnej strukturze każdy fulleren jest otoczony przez cztery atomy żelaza, koordynujące dwie molekuly węglowe, dając w rezultacie związek o wzorze sumarycznym  $\text{Fe}_2\text{C}_{60}$ . Pomiar spektroskopowy Fe XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego [13] jak również spektroskopia Mössbauera [17] potwierdzają możliwość istnienia takiego kompleksu sandwichowego. W podwyższonej temperaturze (powyżej 450°C) wiązanie  $\text{C}_{60}\text{FeC}_{60}$  ulega zerwaniu i tylko część metalu przechodzi do stanu  $\text{Fe}^{+3}$  i nadal związana jest z fullerenem. Pozostały metal zaczyna tworzyć klaster. W nowo powstałym układzie żelazo nie mostkuje dwóch molekul węglowych, ale może lokować się na fullerenie lub mogłoby dyfundować do wnętrza klatki węglowej. Na podstawie obliczeń numerycznych zdano sobie sprawę z możliwości istnienia kilku kompleksów  $\text{FeC}_{60}$  o różnej lokalizacji Fe względem fullerenu. Przegrzaniu próbki towarzyszy przejście fazowe ze struktury jednoskośnej do fcc ze zwiększoną stałą sieci o około 1% w stosunku do czystego fullerenu.

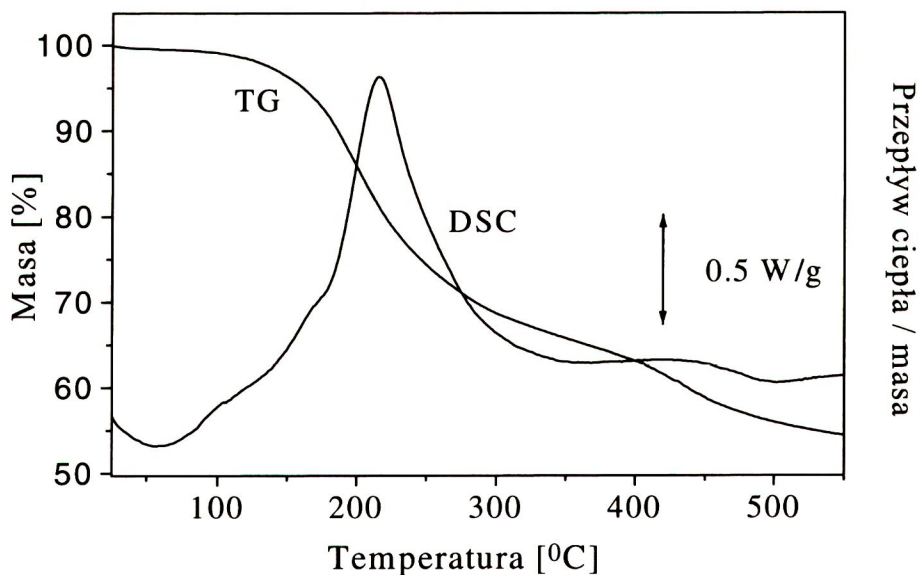
Synteza produktu  $\text{Fe}_x\text{C}_{60}$  wymagała przestrzegania ściśle określonych warunków reakcji (odpowiedni gradient temperatur, atmosfera beztlenowa), a możliwość tworzenia klasterów Fe w wygrzewanych próbkach była przyczyną poszukiwania innych, łatwiejszych metod preparatyki, prostych dołączeń metalu do klatki fullerenu. Dobra rozpuszczalność  $\text{FeCp}_2$  i  $\text{C}_{60}$  w toluenie stwarzała szansę na zapoczątkowanie reakcji w roztworze. Mając nadzieję na pełniejszą kontrolę oddziaływań pomiędzy substratami, przeprowadzono reakcje w benzenie i toluenie modyfikując albo fulleren albo ferrocen. Modyfikacja jednego z substratów miała za zadanie zwiększenie jego reaktywności i ułatwienie przeniesienia żelaza na  $\text{C}_{60}$ . Jako czynnik aktywujący wybrano kwas azotowy oraz znany w chemii organicznej katalizator  $\text{AlCl}_3$ .

### 3.1b. Wytwarzanie adduktów $C_{60}Fc$ poprzez nitrowanie fullerenu

Proces nitrowania fullerenu miał na celu zaktywowanie  $C_{60}$  w takim stopniu, aby zaszła reakcja wytworzenia adduktu  $C_{60}Fc$  już w roztworze. Dołączanie grup nitrowych prowadzono w temperaturze  $95^{\circ}C$  w roztworze toluenu, do którego dodawano kwas azotowy zmieszany z kwasem octowym o stosunku molowym głównych reagentów  $C_{60}/HNO_3=1/10$ . Obserwowano zmianę barwy w zakresie widzialnym z fioletowej na żółtą z zanikiem pasm absorpcji charakterystycznych dla czystego  $C_{60}$ . Powstały polinitrofulleren, w którym spektroskopia masowa LSIMS (*Liquid Secondary Ion Mass Spectrometry - Spektrometria Masowa Jonów Wtórnych z Ciekłej Matrycy*) potwierdziła obecność grup  $NO_2$  jak i  $OH$  na  $C_{60}$ , wykorzystano do reakcji z ferrocenem (przy wyjściowym stosunku  $C_{60}/Fc=1/2$ ). Schemat reakcji można zapisać następująco:



W wyniku otrzymano nierozpuszczalny osad amorficzny. W badaniach termicznych DSC (*Differential Scanning Calorimetry - Różnicowa Kalorymetria Skaninowa*) i TG (*Thermogravimetry - Termogravimetria*) obserwowano egzotermiczne



**Rys.2.** Krzywe DSC i TG dla produktu reakcji otrzymanego drogą nitrowania fullerenu.  
**Fig. 2.** DSC and TG plots of reaction product prepared by nitration of fullerene.

przejście w zakresie 150-250°C czemu towarzyszył ubytek masy około 35 % (Rys.2). Efekt egzotermiczny związany jest z polimeryzacją fullerenów pod wpływem grup nitrowych. Ubytek masy spowodowany jest ucieczką zarówno tlenków azotu indukujących polimeryzację jak i części węglowodorowych. W celu wyzbycia się zanieczyszczeń organicznych i grup nitrowych amorficzny osad wygrzewano do temperatur  $\sim 450^\circ\text{C}$ . W proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej pojawia się wtedy silny refleks, wskazujący na bliskozasięgowe porządkowanie się cząsteczek w odległościach około 1nm, co odpowiada odległościom międzymolekularnym  $C_{60}$ . Sugeruje to, że w materiale pozostają molekuly fullereny połączone ze sobą niezidentyfikowanymi mostkami, które nie pozwalają cząsteczkom  $C_{60}$  na krystalizację i są odpowiedzialne za nierozpuszczalność próbek. Fluorescencja rentgenowska na próbkach wyjściowych potwierdza obecność żelaza o koncentracji  $\sim 2\text{Fe}/C_{60}$ , natomiast po obróbce wysokotemperaturowej ten stosunek ulega niewielkiej zmianie i wynosi  $1,7\text{Fe}/C_{60}$ . W widmach spektroskopii Mössbauera [18] nie obserwowano linii związanych z obecnością klastrow czy węglików żelaza w materiale wygrzewanym do  $450^\circ\text{C}$ . Jednak brak struktury krystalicznej produktu po wysokotemperaturowej obróbce uniemożliwiało określenie położenia Fe względem  $C_{60}$ .

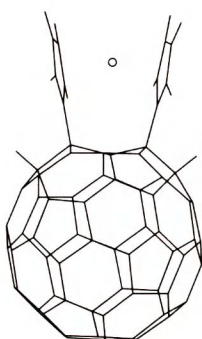
### 3.1b.1. Katalityczne wytwarzanie adduktów $C_{60}\text{Fc}$

Pierścienie pięciocłonowe w metallocenach można zastąpić, choć nie w każdym przypadku, cztero-, sześćo-, siedmio- i ośmiocłonowymi pierścieniami szeregu  $C_nH_n$ . Tak duża różnorodność pochodnych metallocenów dawała szansę na otrzymanie podobnego kompleksu z  $C_{60}$ . W obecności katalizatora  $\text{AlCl}_3$  spodziewano się wytworzyć addukty fullereny z metallocenami lub jego pochodnymi. Proces syntezy prowadziliśmy w benzenie i toluenie w różnych temperaturach i przy innym stosunku molowym  $C_{60}/\text{aren}$  zdając sobie sprawę, że w tych warunkach rozpuszczalniki mogą być aktywnymi molekułami. Chcąc uniknąć powstania adduktów  $C_{60}(\text{aren})_n$ , możliwych do otrzymania w obecności kwasu Lewisa- $\text{AlCl}_3$  zgodnie z mechanizmem Friedela-Craftsa [15], reakcję w benzenie prowadzono tylko przy 20-krotnym molowym nadmiarze rozpuszczalnika. Natomiast proces w toluenie przebiegał dwustopniowo. W pierwszym etapie katalizator miał za zadanie wywołać reakcję substytucji jednego z ligandów cp w ferrocenie na pierścień  $C_7H_8$  [19] i tak zmodyfikowany ferrocen poddano działaniu  $C_{60}$ .

W przypadku reakcji w benzenie [20] przy stosunku molowym głównych reagentów  $C_{60}/\text{Fc}=1/4$  w temp.  $70^\circ\text{C}$  po czasie 4 h otrzymany produkt przemywano alkoholem i wygrzewano w próżni w celu usunięcia nieprzereagowanego ferrocenu. Badania DSC i TG wykazują przejście endotermiczne w temp.  $\sim 450^\circ\text{C}$  z utratą masy rzędu 13% o  $\Delta H=690-710$  J/g ubytku. Wielkość tego efektu jest  $\sim 2$ -krotnie mniejsza od energii dysocjacji wiązania Fe-cp w ferrocenie, co może być spowodowane nakładaniem się na efekty endotermiczne efektów egzotermicznych. Reakcją z wydzielaniem ciepła byłaby reakcja polimeryzacji ligandów cp, gdyby istniała wystarczająca concen-



tracja na łączenie się ich w dimery czy większe układy. Wydaje się, że produktem reakcji katalizowanej przez  $\text{AlCl}_3$  mogą być addukty, w których istnieją wiązania kowalencyjne pomiędzy pierścieniami cp ferrocenu a  $\text{C}_{60}$ . Na Rys.3 przedstawiono jedną z możliwych struktur proponowanego kompleksu  $\text{C}_{60}\text{Fcpc}_2$ . Gdyby  $\text{Fcpc}_2$  nie oddziaływał z fullerenem, albo oddziaływał poprzez słabe wiązania van der Waalsa tak jak w kryształach mieszanych  $\text{C}_{60}\text{Fc}_2$  [21], powinien ulec odparowaniu w temp.  $\sim 200^\circ\text{C}$ . Spektroskopia Mössbauera materiału wyjściowego zbliżona jest do widma charakterystycznego dla ferrocenu i także potwierdza możliwość syntezy adduktu  $\text{C}_{60}\text{Fc}$ . Po rozpadzie ferrocenowej pochodnej fullerenu, w matrycy  $\text{C}_{60}$  pozostaje wciąż Fe. Fluorescencja rentgenowska potwierdza jego obecność w ilości 0.5-1Fe/60C. Próbkę z



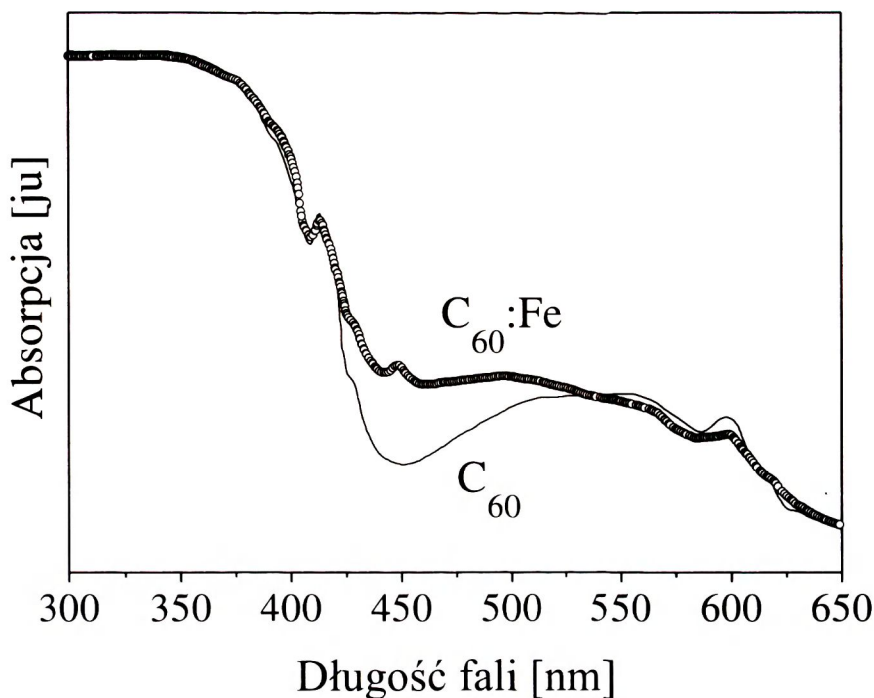
**Rys.3.** Struktura proponowanego adduktu  $\text{C}_{60}\text{Fc}$ , pierścienie cp tworzą wiązanie z węglami szkieletu fullerenowego.

**Fig.3.** The suggested structure of  $\text{C}_{60}\text{Fc}$  adduct, cp rings are bound to fullerene carbon atoms.

żelazem posiadają strukturę krystaliczną fcc z domieszką fazy hcp o zwiększonej stałej sieci o  $\sim 0.5\text{-}1\%$ . Zgodnie z Tab.1 możliwych jest kilka różnych położań Fe względem szkieletu węglowego fullerenu.

Katalityczną modyfikację ferrocenu w toluenie w obecności  $\text{AlCl}_3$  prowadziliśmy przez 6 h w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, aż do zmiany jego widma optycznego w zakresie widzialnym. Następnie do roztworu dodawano fulleren uprzednio rozpuszczony w  $\text{C}_7\text{H}_8$  i mieszaninę reakcyjną gotowano jeszcze przez 10 h. Stosunek molowy reagentów zmieniano w szerokim zakresie od 4 do 10Fc/ $\text{C}_{60}$ . Postęp reakcji kontrolowano absorpcją optyczną w zakresie promieniowania nadfioletowego i widzialnego UV-VIS (*Ultraviolet-Visible Absorption*). Charakterystyczne jest pojawienie się nowego pasma  $\sim 431\text{ nm}$ , a obserwowany wzrost absorpcji w obszarze przejść zabronionych 416-543 nm (Rys.4) może być spowodowany obecnością zmodyfikowanego ferrocenu i jego wpływem na  $\text{C}_{60}$ . Oddziaływanie to powoduje deformację fullerenu, a więc zmienia strukturę elektronową molekuly i uaktywnia przejścia orbitalnie zabronione. Schemat reakcji można opisać następująco:



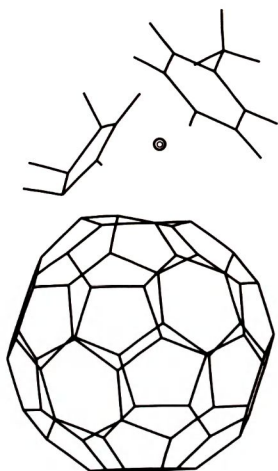


**Rys.4** Porównanie absorpcji roztworu  $C_{60}$  i kompleksu  $Fe:C_{60}$  w toluenie.

**Fig.4.** Comparison of  $C_{60}$  and  $Fe:C_{60}$  complex absorptions dissolved in toluene.

Powstały addukt o prawdopodobnej strukturze zaprezentowanej na Rys.5 charakteryzuje się słabym wiązaniem (rzędu  $\sim 90$  kcal/mol) toluenu do reszty układu. Molekuły arenu zastępujące cp w ferrocenie łatwo usunąć z proponowanego adduktu poprzez wygrzewanie do temperatur  $\sim 350^\circ C$ . Materiał po przegrzaniu częściowo rozpuszczał się w toluenie i zawierał wciąż Fe w ilości  $0,5Fe/C_{60}$ . Entalpia odparowania toluenu z matrycy fullerenu zawierającej żelazo, w porównaniu z czystym  $C_{60}$  jest większa. Sugeruje to, że wiązanie rozpuszczalnika przez próbki  $Fe:C_{60}$  jest silniejsze niż w  $C_{60}$ , ponieważ zgodnie z naszymi obliczeniami energia oddziaływania Fe-fulleren jest porównywalna z oddziaływaniem Fe-toluen, dlatego w roztworze można spodziewać się istnienia pewnej równowagi dynamicznej pomiędzy żelazem skoordynowanym przez toluen ( $C_7H_8FeC_7H_8$ ) stabilizowanym przez  $C_{60}$  a  $C_{60}cpFeC_7H_8$ . Obecność węglowodorów w proponowanym addukcie ułatwia rozpuszczanie próbki. W wyniku przegrzania końcowego produktu do  $350^\circ C$  struktura jego zmienia się od charakterystycznej dla solwatów  $C_{60}:C_7H_8$  do fcc ze zwiększoną o  $\sim 1-2\%$  stałą sieci. Ta modyfikacja komórki elementarnej w stosunku do czystego  $C_{60}$  wynika nie tylko z obecności żelaza, ale także z obecności niecałkowicie usuniętych pozostałości węglowodorowych z powodu niewystarczającej obróbki termicznej. Obecność niewielkiego piku egzotermicznego na

krzywych DSC w zakresie  $\sim 450^{\circ}\text{C}$  można tłumaczyć jako rozpad węglowodorowych adduktów z  $\text{C}_{60}$  oraz ich polimeryzację. W próbkach poddanych wysokotemperaturowej obróbce nie stwierdzono zanieczyszczeń w postaci ziaren węglików czy tlenków żelaza.



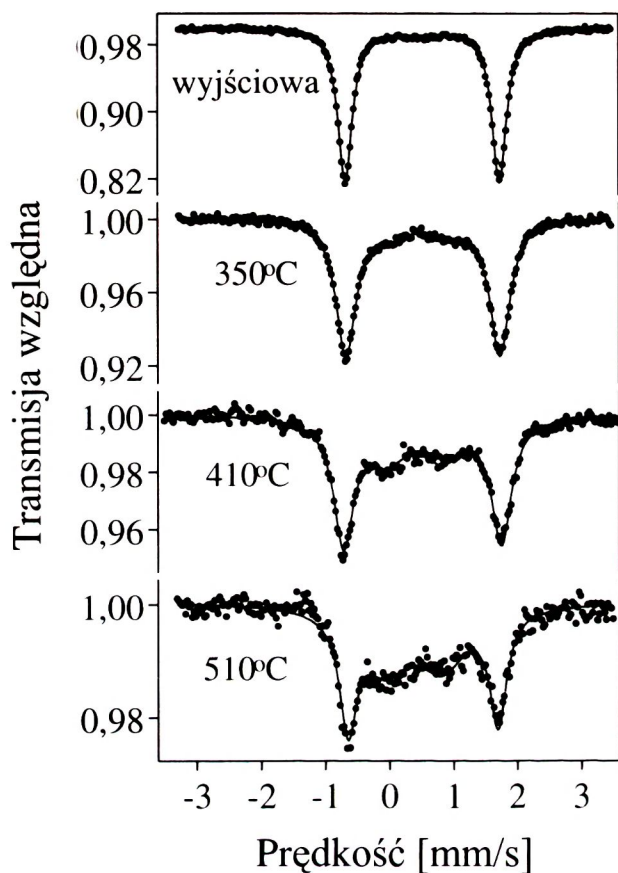
**Rys.5** Struktura adduktu  $\text{C}_{60}\text{cpFeC}_7\text{H}_8$ , pierścień toluenu zastępuje jeden z cyklopentadienów Fc.

**Fig. 5.** The structure of  $\text{C}_{60}\text{cpFeC}_7\text{H}_8$ , toluene ring substitutes one of cyclopentadien rings of Fc.

### 3.2. SPEKTROSKOPIA MÖSSBAUERA

Pomiary efektu Mössbauera rejestrowano przy użyciu typowego spektrometru w geometrii transmisyjnej z początkową aktywnością źródła 50 mCi  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  z zastosowaniem kryptonowego licznika do wyznaczenia mössbauerowskiego przejścia jądrowego o energii 14,4 keV. Przesunięcia izomeryczne liczono względem metalicznego żelaza. Eksperymentalne widma opracowano numerycznie przez dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów funkcji Lorentza do punktów doświadczalnych. Widma Mössbauera rejestrowano w zakresie temperatur  $78\div 300$  K na różnych etapach wygrzewania próbek w celu identyfikacji zmian stanu żelaza w otrzymanych produktach. Typowe widmo przedstawione na Rys. 6 zawiera dwa dublety kwadrupolowe o charakterystycznych wartościach rozszczepienia kwadrupolowego QS (*Quadrupole Splitting*) i przesunięcia izomerycznego IS (*Isomer Shift*). Pierwszy dublet o parametrach  $\text{QS}=2,37\div 2,42$  mm/s i  $\text{IS}=0,52\div 0,53$  mm/s zbliżony jest do danych Fc, w którym żelazu przypisuje się ładunek +2. Drugi o  $\text{QS}=0,94\div 1,22$  mm/s i  $\text{IS}=0,44$  mm/s jest charakterystyczny dla jonu ferroceniowego  $\text{Fc}^{+1}$  i jonu  $\text{Fe}^{+3}$ . Tylko w produktach otrzymywanych metodą nitrowania  $\text{C}_{60}$  główny dublet jest mały. W trakcie obróbki termicznej  $\text{C}_{60}(\text{NO}_3)_x\text{-Fc}^+$  w widmie pojawia się drugi dublet kwadrupolowy o większej wartości QS i malejącej intensywności w miarę wygrzewania materiału, podczas gdy intensywność pierwszego wzrasta. Sugeruje to utlenienie Fc do jonu  $\text{Fc}^{+1}$  pod wpływem znitro-

wanego fullerenu w procesie syntezy adduktów. Zmiany obserwowane w widmie mössbauerowskim w materiale przegrzewanym można przypisać redukcji  $Fc^{+1}$  do  $Fc$  w

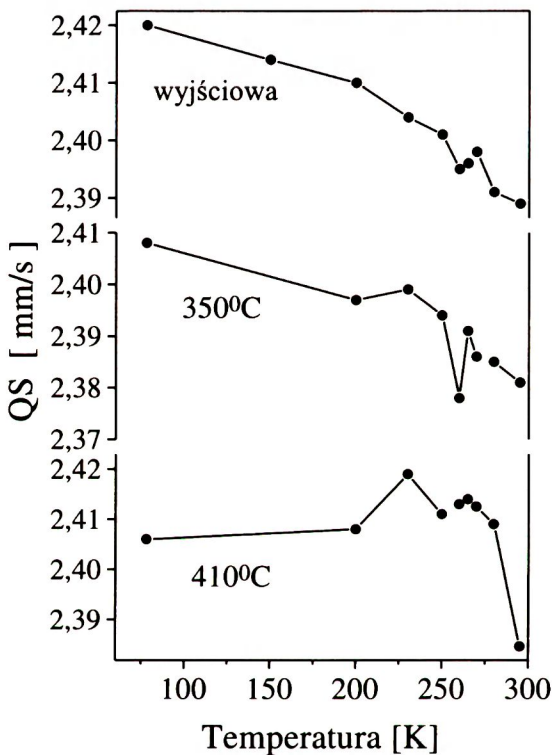


**Rys.6** Widma Mössbauera w temperaturze 78K dla produktu reakcji w benzenie na różnych etapach wygrzewania materiału.

**Fig.6.** Mössbauer spectra measured at 78K, at various stages of annealing, in the sample prepared in benzene.

wyniku ubytku grup nitrowych, a następnie dekompozycji obojętnego ferrocenu z pozostawieniem żelaza w matrycy fullereny. W próbkach syntezowanych pozostałymi metodami, główny dublet kwadrupolowy jest podobny do ferrocenu o dużej wartości QS i malejącej intensywności wraz z obróbką termiczną. Wzrost temperatury przegrzewanego w próżni produktu powoduje pojawienie się w widmie nowego dubletu o mniejszym parametrze QS, o wzrastającej intensywności w miarę wygrzewania. Różnice pomiędzy kompleksami  $FeC_{60}$ , a  $Fc$  widoczne są w pomiarach amplitudy sygnału i QS w funkcji temperatury. Wynika z nich, że żelazo jest słabiej związane w sieci fullereny niż w ferrocenie. Mössbauerowska temperatura Debye'a dla  $C_{60}Fe_2$  wynosi  $\Theta_M=103$  K, dla adduktów syntezowanych metodą podstawienia  $c_p$   $\Theta_M=83$ K, a dla  $Fc$   $\Theta_M=151$  K. Interesujące wydają się także obserwowane w próbkach żelazokomplek-

sów fluktuacje QS w funkcji temperatury w pobliżu 260 K (Rys.7). Takich zmian nie rejestrowano ani w czystym ferrocenie, ani w kryształach mieszanych  $C_{60}Fe_2$ , w których na skutek słabych oddziaływań pomiędzy składnikami, pierścienie cp skutecznie osłaniają atom Fe przed wpływem molekuly węglowej. Zaobserwowane oscylacje rozszczepienia kwadrupolowego interpretowano jako wpływ fullereny na rozkład ładunku wokół Fe. Wykorzystując metodę ZINDO1 obliczono rozkład ładunku wokół metalu w zgrupowanych w Tab.1 kompleksach  $FeC_{60}$  oraz w ferrocenie i jego pochodnych. Wiadomo, że rozkład ten generuje gradient pola elektrycznego w otoczeniu jądra mössbauerowskiego, który z kolei determinuje QS. W ferrocenie kształt chmury



**Rys.7.** Zależność QS w funkcji temperatury dla produktu reakcji w benzynie na różnych etapach wygrzewania materiału.

**Fig.7.** Temperature dependence of QS observed in the sample prepared in benzene, at various stages of annealing.

elektronowej wokół Fe przyjmuje formę toroidu równoległego do ligandów, skrzyżowanego z prostopadłym cygarem. Podobny rozkład został znaleziony w kompleksie  $FeC_{60}h$  ze spinem  $S=2$ , dla liniowej konformacji układu  $C_{60}FeC_{60}$  z żelazem pomiędzy heksagonami oraz dla adduktu  $C_{60}Fc$  (Rys.4) z wiązaniami pomiędzy dwoma ligandami cp, a węglami na  $C_{60}$ . We wszystkich pozostałych żelazopochodnych fullereny, rozkład ładunku w obszarze zajmowanym przez jądro jest podobny do  $Fe^{+1}$  i tworzy oktaedr z niewielkim zniekształceniem wzdłuż 3. osi kartezjańskich. Ta gęstość elektronowa, o kształcie zaburzonej symetrycznie sfery nie powinna dawać dużego gradientu pola

elektrycznego, i można spodziewać się małych wartości QS. Jak wynika z powyższych danych pomiary mösbauerowskie na próbkach pozbawionych zanieczyszczeń węglowodorowych pozwalają na prawdopodobne wyznaczenie faworyzowanego przez żelazo położenia względem fullerenu.

#### 4. PODSUMOWANIE

Spśród zaprezentowanych metod wytwarzania kompleksów  $\text{FeC}_{60}$ , interesujące wydają się te metody, które prowadzą do syntezy adduktów fullerenu z ferrocenem lub jego pochodnymi. Obróbka wysokotemperaturowa otrzymanego materiału usuwa zanieczyszczenia w postaci grup węglowodorowych z pozostawieniem metalu w fullerycie bez wytrażeń ziaren metalicznych. W efekcie końcowym otrzymujemy produkt krystaliczny o strukturze fcc z domieszką fazy hcp i zwiększonej stałej sieci w stosunku do czystego fullerytu. Obliczenia numeryczne wskazują na możliwość występowania kilku różnych konfiguracji kompleksów  $\text{FeC}_{60}$  o zbliżonej energii tworzenia i innym stanie spinowym. Drogą reakcji chemicznych w roztworach nie udało się uzyskać kompleksu sandwiczowego  $\text{Fe}_2\text{C}_{60}$  o strukturze jednoskośnej.

Spektroskopia Mössbauera pokazuje dwa dublety rozszczepienia kwadrupolowego o różnej intensywności w zależności od termicznej obróbki materiału. Pozwala to sądzić, że żelazo w połączeniu z fullerenem występuje w dwóch stanach ładunkowych, opisywanych jako  $\text{Fe}^{+2}$  i  $\text{Fe}^{+3}$ . Krystaliczny  $\text{C}_{60}$  jest półprzewodnikiem o przerwie energetycznej 1,5eV. Wprowadzenie żelaza do matrycy fullerenu powoduje obniżenie przerwy energetycznej, a w niektórych przypadkach zgodnie z naszymi obliczeniami nawet zamknięcie. Na podstawie znajomości struktury elektronowej takich związków oraz zależności wysokości przerwy energetycznej HOMO-LUMO od orientacji fullerenów względem metalu nie można wykluczyć, możliwości otrzymania metaloorganicznego półprzewodnika. Z kolei możliwość wystąpienia niesparowanych spinów w takich układach wskazuje na ich potencjalne zastosowanie w elektronice np: jako magnetycznych nośników informacji.

*Dziękuję dr hab. P.Byszewskiemu za wiele cennych rad i uwag w trakcie realizacji pracy, dr Z.Kucharskiemu (Instytut Energii Atomowej w Świerku) za przeprowadzenie badań metodą spektroskopii Mössbauera i dr R.Diduszce za wykonanie pomiarów metodą dyfrakcji rentgenowskiej.*

*Praca jest częściowo finansowana przez KBN w ramach grantu nr 3T09A 087 13.*

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C.:  $C_{60}$  Buckminsterfullerene. *Nature* 318, 1985, 162
- [2] Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R.: Solid  $C_{60}$  a new form of carbon. *Nature* 347, 1990, 354
- [3] Byszewski P., Kowalska E., Koleśnik S.: Magnetic properties of alkali metal intercalated fullerenes. *Chemical Physics of Intercalation II*. Ed. P. Bernier, New York: Plenum Press 1993
- [4] Ramirez A.P., Kortan A.R., Rosseinsky M.J.: Isotope effect in superconducting  $Rb_3C_{60}$ . *Phys.Rev.Lett.* 68, 1992, 7
- [5] Kempniński W., Stankowski J.: Two superconducting phases related to different stoichiometry of K-doped  $C_{60}$ . *Solid Stat.Comm.* 97, 1996, 1079
- [6] Misof K., Vogl G., Wende L., Sielemann R.: Implantation of  $^{57}Fe$  into fullerenes. *Progress in fullerene research. International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials*. Ed. H.Kuzmany, ... World Scientific, 1994, 87
- [7] Pradeep T., Kulkarni G.U., Kannan K.R.: Investigations of iron adducts of  $C_{60}$ : novel  $FeC_{60}$  in the solid state with Fe inside the  $C_{60}$  cage. *Indian J.Chem.Sec.A&B*, May, 1992
- [8] Biermann M., Kessler B., Krummacher S., Eberhardt W.: Electronic interaction and clustering of iron on  $C_{60}$  on GaAs(110). *Solid Stat. Comm.* 95, 1995, 1
- [9] Ksari Y., Chouteau G., Yazami R., Cherigui A.: Intercalation of  $FeCl_4^-$  ion in  $C_{60}/C_{70}$ . *Magnetic properties of the resulting compound*. *JMMM* 140, 1995, 2061
- [10] Roth L.M., Huang Y., Schwedler J.T.: Evidence for an externally bound  $Fe^+$ -buckminsterfullerene complex,  $FeC_{60}^+$  in the gas phase. *J.Am.Chem.Soc.* 1991, 1991, 113, 8186
- [11] Hassa R., *Chemia fullerenów*. *Wiadom. Chem.* 49, 1995, 7-8, 359
- [12] Program Hyperchem 5.1, licencja Nr 500-10002209
- [13] Sobczak E., Nietubyć R., Traverse A.: XAFS study of Fe intercalated fullerite. *J.Phys. IV France* 7, 1997, C2-1235
- [14] Byszewski P., Kucharski Z.: Electronic structure and Mössbauer effect in  $C_{60}Fe$  complexes. *Fullerene Sci. Techn.* 5, 1997, 1261
- [15] Olah G.A., Bucsi I., Aniszfeld R., Prakash G.K.S.: Chemical reactivity and functionalization of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  fullerenes. *The fullerenes*. Ed. H.W.Kroto, Pergamon Press, 1993, 65
- [16] Byszewski P., Diduszko R., Kowalska E.: Preparation and properties of  $C_{60}Fe_2$  solids. *Recent advances in the chemistry and physics of fullerenes and related materials*. Ed. K.Kadish, ... The Electrochemical Society 24, 1994, 1392
- [17] Kucharski Z., Byszewski P., Suwalski J.: Mössbauer spectroscopy studies of fullerenes. *Materials Science Forum* 191, 1995, 31-36
- [18] Kowalska E., Kucharski Z., Byszewski P.: On the structure of iron fullerene complexes. *Electronic Properties of Novel Materials, XII International Winterschool 1998*. Ed. H.Kuzmany ..., 353

- [19] Nesmiejanov A.N.: Chemistry of iron, manganese and rhenium  $\sigma$ - and  $\pi$ - complexes. Moscow: Nauka 1980
- [20] Kucharski Z., Kowalska E., Diduszko R., [et al.]: Ferrocene adducts of fullerene. Recent advances in the chemistry and physics of fullerenes and related materials. Electrochemical Soc. Conf. San Diego 6, 1998, 1212
- [21] Crane J.D., Hitchcock P.B., Kroto H.W.: Preparation and characterisation of  $C_{60}(\text{ferrocene})_2$ . J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1764, 1992

## THE PREPARATION AND PROPERTIES OF Fe FULLERENE COMPLEXES

### SUMMARY

Iron: fullerides were prepared by chemical methods in the solid state and in the solution. Ferrocene and its derivatives were used as a source of iron. The products were evaluated by X-ray diffraction, thermal analyses, Mössbauer spectroscopy and by UV/VIS absorption. Here we find that iron in  $FeC_{60}$  complexes may exist in a several configurations. It may coordinate two fullerenes or form the binding to fullerene, with exo- or endo-location. In order to determine the geometry and the heat of formation of expected in the reactions  $FeC_{60}$  complexes, we used semiempirical quantum chemistry ZINDO 1 method. These results were applied to interpret experimental data.