

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ имени
А.Н.НЕСМЕЯНОВА**

На правах рукописи

Словохотов Юрий Леонидович

**АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ
КРИСТАЛЛОХИМИИ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ФУЛЛЕРЕНОВ**

02.00.03 – органическая химия

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук**

Москва - 2007

Работа выполнена в Институте элементоорганических соединений имени А.Н.Несмеянова Российской академии наук

Официальные оппоненты: Доктор химических наук,
профессор Локшин Борис
Вениаминович

Доктор физико-математических
наук, профессор
Шibaева Римма Павловна

Доктор химических наук,
профессор Юровская Марина
Абрамовна

Ведущая организация: Институт органической и
физической химии имени
А.Е.Арбузова Казанского научного
центра Российской академии наук

Защита состоится 31 октября 2007 года в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 002.250.01 по химическим наукам при Институте элементоорганических соединений имени А.Н.Несмеянова Российской академии наук по адресу: 119991, г.Москва, ул. Вавилова 28, ИНЭОС РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института элементоорганических соединений имени А.Н.Несмеянова Российской академии наук.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 119991, г.Москва, ул. Вавилова 28, ИНЭОС РАН

Автореферат разослан « » сентября 2007 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

Ларина Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Исследования фуллеренов – семейства аллотропных модификаций углерода, построенных из полых сфероидальных молекул C_n – составляют одно из наиболее динамичных и плодотворных направлений современного естествознания. Химия фуллереновых производных представляет большой интерес как для развития методов синтеза новых веществ, имеющих неклассические строение и свойства, так и для создания новых соединений с практически важными характеристиками. На основе фуллереновых производных в последнее десятилетие получены сверхтвердые композиты, анизотропные проводники и полупроводники, сверхпроводники, молекулярные ферромагнетики, жидкие кристаллы и другие перспективные вещества. Химически модифицированные фуллерены, способные под действием внешнего поля изменять свои характеристики (геометрию и упаковку молекул в кристалле, ориентацию их электрических и магнитных моментов), могут служить конструкционными элементами в современной технологии наноматериалов. Вместе с тем, функционализация фуллеренового остова облегчает манипулирование новыми углеродными реагентами за счет глубокой модификации их свойств – так, в последнее десятилетие были получены водорастворимые производные фуллеренов и нанотрубок с гидрофильными аддендами на углеродной оболочке. По этим причинам физико-химические исследования соединений фуллеренов являются актуальными как с научной, так и с практической точек зрения.

Необычные свойства новых углеродных фаз и материалов обусловлены прежде всего их неклассическим атомным строением. Поэтому особую важность для развития химии фуллеренов имеют структурные исследования, среди которых главное место занимают рентгенодифракционные методы. Однако исследования кристаллической структуры фуллереновых производных ограничены низкой рассеивающей способностью их кристаллов, ротационной разупорядоченностью квазисферических молекул C_n и сокристаллизацией изомеров в случае высших или химически модифицированных фуллеренов. Вследствие этого получение рентгеноструктурных данных в рассматриваемой области существенно отстает от темпов синтеза новых веществ. Таким образом, рентгенодифракционные исследования соединений фуллеренов, анализ закономерностей их строения и поиск корреляций «состав – структура – свойства» также весьма актуальны для всей указанной области химии.

Цель и методы исследования. Основной задачей настоящей работы является поиск общих кристаллохимических и стереохимических закономерностей в классе фуллереновых производных по всей совокупности имеющихся рентгеноструктурных данных, включая кристаллические структуры соединений фуллеренов C_{60} и C_{70} , исследованные нами в 1995-2005 г.г. Строение новых соединений фуллеренов установлено методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и порошковой

рентгенографии (XRD), в некоторых случаях с привлечением квантовохимических расчетов. Закономерности строения фуллереновых молекул и кристаллов выявляли с использованием Кембриджского банка структурных данных (CSD), проводя для депонированных в нем структур статистическую обработку геометрических параметров и расчетное моделирование. Важным аспектом нашей работы был поиск корреляций строения и степени упорядоченности фуллеренсодержащих кристаллов с их стехиометрическим составом.

Научная новизна и практическая значимость работы. В настоящей работе впервые установлено атомное строение 41 новых производных фуллеренов; дифракционные данные для четырех веществ получены на синхротронном излучении. На основе исследованных кристаллических структур рассмотрены явления изоморфизма, квазиизоморфизма и квазиполиморфизма среди молекулярных кристаллов фуллеренов, примеры дополнительного связывания молекул фуллеренов с металлопорфириновыми фрагментами и новые супрамолекулярные мотивы в таких системах. Для семи производных химически модифицированного бакминстерфуллерена (включая впервые исследованный нами $C_{60}F_{18}$ с плоским ареноподобным фрагментом в углеродном остове) установлены и проанализированы геометрические параметры молекул, показана их связь со стереохимическими закономерностями, установленными ранее для органических и металлоорганических соединений. Проведен кристаллохимический анализ всех фуллереновых кристаллических структур, содержащихся в CSD версии 2006 г., выявлена зависимость существующих с них мотивов из углеродных кластеров $(C_n)_\infty$ от степени их разбавления нефуллереновыми фрагментами. Установлена связь конформаций молекул-«гостей» с размерами углеродного остова, предложена модель «резиновой полости», позволившая расчетным путем воспроизвести наблюдаемые типы ротационной разупорядоченности фуллереновых молекул в кристалле. Предложена модельная оценка энергии образования молекул в ряду полиаддуктов фуллеренов неклассического строения, позволяющая количественно сравнивать искажения углеродного каркаса в этих соединениях.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на IV Всероссийской конференции по металлоорганической химии (Н. Новгород, 1995); на 2-м, 3-м, 4-м, 5-м и 6-м международных симпозиумах «Фуллерены и атомные кластеры» (С.-Петербург, 1995, 1997, 1999, 2001, 2003 г.г.); на 16-й (Лунд, 1995), 19-й (Нанси, 2000) и 20-й (Краков, 2001) Европейских кристаллографических конференциях; на 18-м (Глазго, 1999) и 19-м (Женева, 2002) Всемирных конгрессах Международного Союза кристаллографов; на международной конференции “Current Status of Synchrotron Radiation in the World” (Москва, 2000), 11-м международном симпозиуме по соединениям внедрения (Москва, 2001 г.), 2-й и 3-й Национальных кристаллохимических конференциях (Черноголовка, 2000 и 2003 г.г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 1 обзор, 22 статьи в рецензируемых журналах и 26 тезисов докладов.

Структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 270 страницах. Она состоит из введения, литературного обзора (гл. 1), обсуждения исследованных автором кристаллических структур (гл. 2), анализа кристаллохимических закономерностей во всем классе соединений фуллеренов (гл. 3), экспериментальной части (гл. 4), выводов и приложения. Работа содержит 103 рисунка и 36 таблиц. Список цитируемых публикаций включает 373 наименования.

Работа выполнена в лаборатории структурных исследований полимеров ИНЭОС РАН как плановая тема Института по направлению 4.5, 4.6 «Развитие физико-химических и теоретических методов исследования для установления механизмов реакций, строения и свойств соединений» при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (гранты № 96-03-32684, 99-03-32810 и 02-03-33225), Российской программы «Фуллерены и атомные кластеры» (проект 94018; тема комплексного проекта 4-5-98) и Президиума РАН (проект «Рентгеновское исследование фуллереновых производных» 1998-2000 г.г.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Литературный обзор

В первой главе настоящей диссертационной работы (литературном обзоре) кратко описано кристаллическое и молекулярное строение фуллереновых производных; обсуждаются примеры структур, установленных в последние годы. Рассмотренные фуллеренсодержащие соединения можно разделить на следующие классы: (1) индивидуальные фуллерены C_n в различных фазовых состояниях (включая олигомеры и полимеры), (2) смешанные кристаллы (сольваты и молекулярные комплексы) с немодифицированными углеродными молекулами C_n , (3) фуллериды с «полыми» некоординированными анионами C_n^{q-} , (4) «бинарные» аддукты фуллеренов C_nX_m с однотипными аддендами X, (5) σ -производные и (6) π -производные «полых» фуллеренов, (7) эндодральные фуллерены (A)@ C_n с атомами или атомными группировками (A) внутри углеродного каркаса (в том числе химически модифицированные). Общий объем данных, включая полученные нами, на середину 2006 г. составлял около 570 кристаллических структур.

Симметрически независимая часть углеродного каркаса в молекуле бакминстерфуллерена I_h-C_{60} содержит один атом и две связи C–C: общие для двух шестичленных циклов (тип 6/6, 30 связей) и для пяти- и шестичленного (тип 5/6, 60 связей в молекуле). В симметрически независимой части молекулы $D_{5h}-C_{70}$ находятся пять атомов C и девять связей C–C (см. гл. 2). Главным методом структурного исследования фуллереновых производных является РСА; для простых сольватов и металлофуллеренов (в том числе эндодральных) часто используется XRD. В обзоре также приведены схемы хюккелевских МО C_{60} и C_{70} , диаграммы Шлегеля для их бинарных аддуктов, геометрические параметры η^2 - и η^5 -

координации атомов металла с остовом C_{60} и полная сводка структур эндоэдральных металлофуллеренов (ЭМФ) на середину 2006 г.

Глава 2. Результаты рентгенодифракционного исследования новых производных фуллеренов

Во второй главе диссертации описаны кристаллические и молекулярные структуры 41 производных C_{60} (36 соединений) и C_{70} (5 веществ), исследованных в рамках настоящей работы (I – XLI, Табл. 1), включая 16 сольватов, 18 смешанных кристаллов и семь продуктов химической модификации бакминстерфуллерена: две ион-радикальные соли (ИРС) C_{60}^- , три галогенида и два π -комплекс. Для 32 соединений получены данные РСА монокристаллов (Табл. 2).

В 21 из 32 структур, исследованных методом РСА, фуллереновые молекулы и ионы ротационно разупорядочены. Разупорядоченность остова C_{60} в ряде случаев удаётся аппроксимировать наложением двух его ориентаций с разными относительными заселенностями (Рис. 1): связанных поворотом на 90° относительно молекулярной оси 2 (тип А: «кресты» из частично заселенных атомных позиций, расположенные на фуллереновой сфере по вершинам октаэдра), или поворотом на 60° относительно молекулярной оси 3 (тип В: упорядоченные 6-атомные «полюсы» с выровненными длинами связей 5/6 и 6/6 и разупорядоченный «экватор»). Тип разупорядоченности углеродного остова по данным РСА также указан в Табл. 2.

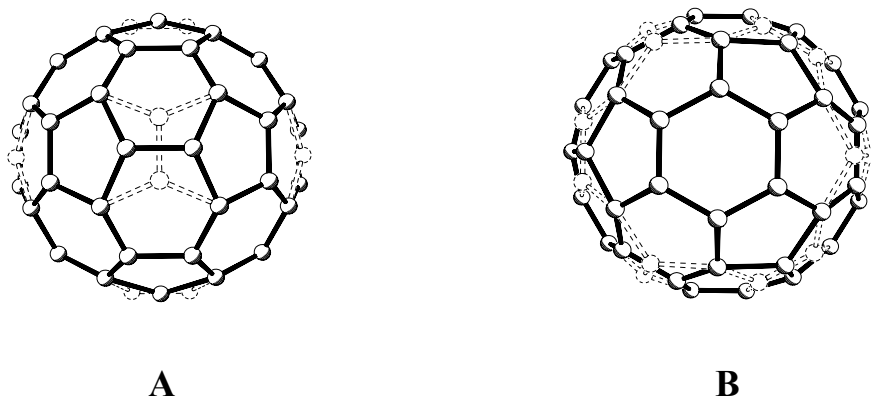


Рисунок 1. Типы А и В ротационной разупорядоченности молекул C_{60} в кристалле.

§ 2.1. Сольваты фуллеренов C_{60} и C_{70} с ароматическими растворителями

Кристаллические структуры сольватов I – V, VII, XII и XIV постулированы на основании данных порошковой дифрактометрии (для сольвата VI с толуолом состава 1:1 – неполных данных РСА) по параметрам элементарной ячейки, указывающим на изоморфизм с сольватами фуллеренов известного строения (Рис. 2). Параметры ячейки сольвата I (3:2) по XRD на СИ согласуются с опубликованными данными РСА (M. Ramm, et al., *Cryst. Res. Technol.*, 1996, **31**, 43); нами исправлен состав сольвата (1:2 по цитируемой работе). Строение VIII – XI, XIII, XV и XVI установлено методом РСА (см. Табл. 2). Для порошковых образцов

Таблица 1. Соединения, исследованные в настоящей работе

| шифр | формула | метод | шифр | формула | метод |
|----------------------------|---|----------------|-------------------------------|--|-------|
| <i>сольваты</i> | | | XXI | $C_{60} \cdot DAN \cdot 3C_6H_6$ | PCA |
| I | $3C_{60} \cdot 2(m-C_6H_4Me_2)$ | XRD | XXII | $C_{60} \cdot 2(TMDTDM-TTF) \cdot 3CS_2$ | PCA |
| II | $3C_{60} \cdot 2(m-C_6H_4Cl_2)$ | XRD* | XXIII | $C_{60} \cdot DBTTF \cdot C_6H_6$ | PCA |
| III | $3C_{60} \cdot 2(m-C_6H_4Br_2)$ | XRD | XXIV | $2C_{60} \cdot BNTTF \cdot C_6H_5Me$ | PCA |
| IV | $3C_{60} \cdot 2(1,3,5-C_6H_3Me_3)$ | XRD* | XXV | $2C_{60} \cdot EDT(DET)TTF$ | PCA |
| V | $C_{60} \cdot C_6H_5Cl$ | XRD, чPCA** | XXVI | $2C_{60} \cdot H_2TPP \cdot 3C_6H_6$ | PCA |
| VI | $C_{60} \cdot C_6H_5Me$ | чPCA** | XXVII | $2C_{60} \cdot H_2TPP \cdot 4C_6H_6$ | PCA |
| VII | $C_{70} \cdot C_6H_5Me$ | XRD* | XXVIII | $C_{60} \cdot 2CuTPP$ | PCA |
| VIII | $C_{60} \cdot 2C_6H_5Me$ | PCA | XXIX | $C_{70} \cdot CuTPP \cdot 1.5(C_6H_5Me) \cdot 0.5C_2HCl_3$ | PCA |
| IX | $C_{60} \cdot 2C_6H_5Br$ | PCA | XXX | $C_{60} \cdot CoTPP \cdot C_6H_6 \cdot 2DMFA$ | PCA |
| X | $C_{60} \cdot 2C_6H_5I$ | PCA | XXXI | $C_{60} \cdot 2PyZnTPP \cdot C_6H_5Me \cdot Cp_2Fe$ | PCA |
| XI | $C_{60} \cdot 2(S_4N_4, C_6H_6)$ | PCA | XXXII | $C_{70} \cdot 2PyZnTPP \cdot C_6H_5Me \cdot 0.5C_2HCl_3$ | PCA |
| XII | $C_{60} \cdot 2(o-C_6H_4Me_2)$ | XRD | XXXIII | $2C_{60} \cdot bipy[ZnOEP]_2 \cdot 2CHCl_3$ | PCA |
| XIII | $C_{70} \cdot 2(o-C_6H_4Me_2)$ | PCA, XRD | XXXIV | $2C_{60} \cdot [(ZnTPP)_4 \cdot 4-TPyP] \cdot 3.5(C_6H_5CN)$ | PCA |
| XIV | $(C_{60}, C_{70}) \cdot 2(o-C_6H_4Me_2)$ | XRD | <i>химические производные</i> | | |
| XV | $C_{60} \cdot 2(m-C_6H_4Br_2)$ | PCA, XRD | XXXV | $C_{60}^- Cs^+ \cdot CoTPP \cdot 1.7C_6H_5CN \cdot 0.3(o-C_6H_4Cl_2) \cdot CH_3CN$ | PCA |
| XVI | $C_{60} \cdot 3(o-C_6H_4Br_2)$ | PCA | XXXVI | $C_{60}^- \cdot TDAE^+ \cdot 2TBDP$ | PCA |
| <i>смешанные кристаллы</i> | | | XXXVII | $C_{60}F_{18} \cdot C_6H_5Me$ | PCA |
| XVII | $C_{60} \cdot (1,3,5-C_6H_3Ph_3)$ | PCA | XXXVIII | $C_{60}F_{48} \cdot 2(1,3,5-C_6H_3Me_3)$ | PCA |
| XVIII | $C_{60} \cdot 2C_6H_3Ph_3 \cdot C_6H_5Cl$ | PCA | XXXIX | $C_{60}Cl_{30} \cdot 2(o-C_6H_4Cl_2)$ | PCA* |
| XIX | $C_{60} \cdot BMPP$ | PCA | XL | $(\eta^2-C_{60})Os(CNBu^t)(CO)(PPh_3)_2 \cdot 2.5(o-C_6H_4Cl_2)$ | PCA |
| XX | $C_{60} \cdot Tript$ | PCA | XLI | $(\eta^2-C_{60})_2Pt_2(dppm)_2 \cdot 6C_6H_5Cl$ | PCA |

* на синхротронном излучении (СИ)

** установлены параметры элементарной ячейки

XIII и **XV** также получены параметры ячейки, согласующиеся с дифракционными данными для монокристаллов. Все исследованные сольваты постепенно теряют растворитель при выдерживании на воздухе. При термическом разложении м-дибромбензольного сольвата **XV** состава 1:2 образуется высокотемпературный сольват **III** состава 3:2.

Таблица 2. Параметры рентгеноструктурного исследования

| шифр | T (K), пр.гр., Z | N _{отр} /N _{набл} * | R | Шифр | T (K), пр.гр., Z | N _{отр} /N _{набл} * | R |
|--------------------------|------------------------------|---------------------------------------|-------|----------------------------|--|---------------------------------------|----------------|
| VIII^C | 150, C2/m, 2 | 2360 /1148 | 0.226 | XXVI^C | 120, R $\bar{3}$, 3 | 51574 /6767 | 0.119 |
| IX^A | 150, C2/m, 2 | 2497 /1776 | 0.061 | XXVII^B | 120, P ₂₁ /c, 2 | 66978 /10485 | 0.061 |
| X | 110, C2/c, 4 | 15905/4467 | 0.030 | XXVIII^A | 110, C2/c, 4 | 81879 /8739 | 0.058 |
| XI^C | 150, C2/c, 8 | 5338/2651 | 0.132 | XXIX | 110, P $\bar{1}$, 2 | 43877 /14019 | 0.100 |
| XIII^C | 150, P $\bar{1}$, 2 | 4168/2179 | 0.251 | XXX^C | 110, C2/c, 4 | 22549 /2818 | 0.112 |
| XV | 110, C2/m, 2 | 8487/2553 | 0.029 | XXXI^A | 110, C2/c, 4 | 50440 /6851 | 0.085 |
| XVI | 110, P ₂₁ /c, 4 | 37342/4751 | 0.144 | XXXII^C | 110, C2/c, 4 | 18715/ 5718 | 0.111 |
| XVII^B | 110, P ₂₁ /c, 4 | 35634/4882 | 0.078 | XXXIII^B | 110, P $\bar{1}$, 2 | 26698/ 9164 | 0.134 |
| XVIII | 110, P $\bar{1}$, 1 | 14107/6297 | 0.090 | XXXIV^A | 110, P $\bar{1}$, 2 | 35781 /11117 | 0.084 |
| XIX^C | 293, P ₂₁ /c, 4 | 7133/2471 | 0.131 | XXXV^A | 120, P $\bar{1}$, 2 | 30069 /9509 | 0.122 |
| XX^C | 293, I4 ₁ /amd, 8 | 3205/1058 | 0.120 | XXXVI^A | 120, I4/m, 2 | 13250 /1150 | 0.100 |
| XXI | 293, Cm, 2 | 4775/1746 | 0.069 | XXXVII | 100, P ₂₁ /n, 4 | 49263 /6426 | 0.047 |
| XXII^A | 150, C2, 2 | 4252/2103 | 0.060 | XXXVIII^C | 110, I a $\bar{3}$, 8 | 27973 /1115 | 0.160 |
| XXIII^B | 150, C2/c, 4 | 4821/3198 | 0.069 | XXXIX | 110 P ₂₁ /c, 2 100 —“—** | 26809/4020 28918 /6991 | 0.129 0.040 |
| XXIV | 110, P ₂₁ /c, 4 | 67311/8686 | 0.099 | XL | 110, P $\bar{1}$, 2 | 31846 /10493 | 0.054 |
| XXV^C | 110, P ₂₁ /c, 4 | 58566/7306 | 0.136 | XLI | 150, C2/c, 8 | 112048/ 12472 | 0.068 |

* число измеренных (N_{отр}) и независимых наблюдаемых (N_{набл}) рефлексов ** PCA на СИ
^A остов C₆₀ разупорядочен по типу **A**; ^B остов C₆₀ разупорядочен по типу **B**; ^C другой или невыявленный тип разупорядоченности углеродного остова.

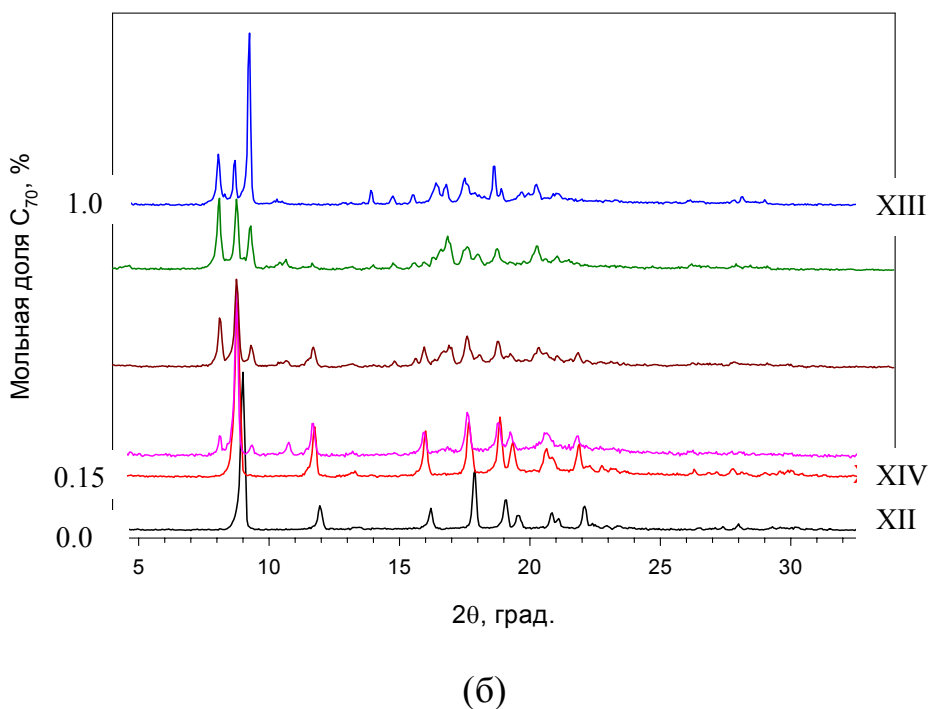
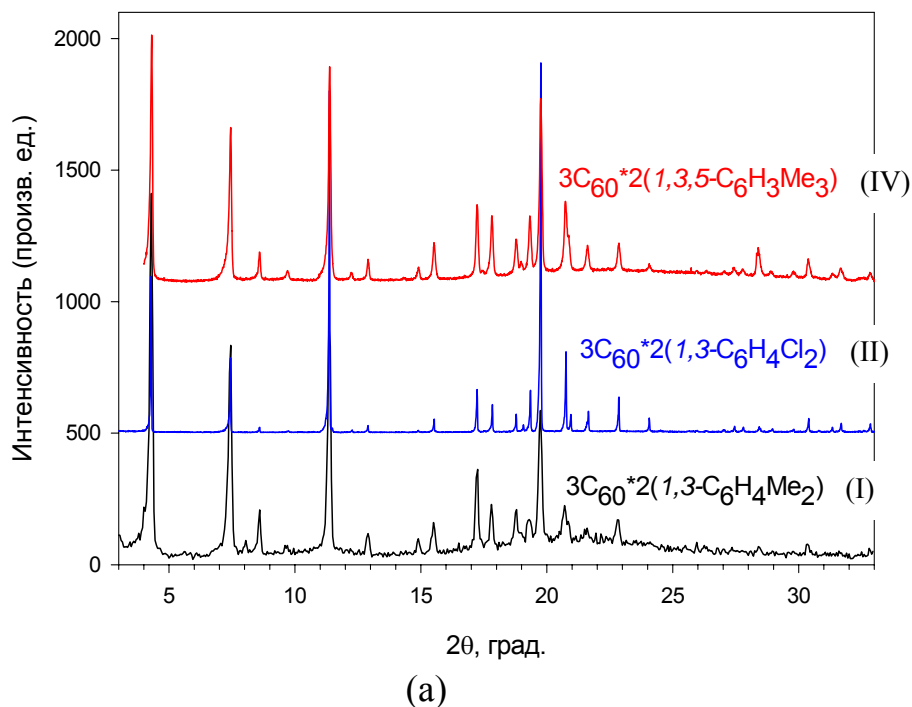


Рисунок 2. Изоморфизм по данным XRD: (а) гексагональные сольваты (3:2) **I**, **II** и **IV**; (б) сольваты **XII** и **XIV** в системе $C_{60} - C_{70} - o$ -ксилол (положение по оси абсцисс отвечает содержанию C_{70} в образце)

Кристаллы **I** – **XVI** по структурным и спектроскопическим данным состоят из электронейтральных молекул, соединенных невалентными взаимодействиями. Мотивы упаковки фуллереновых молекул $(C_n)_\infty$ в них определяются интегральными характеристиками: коэффициентом упаковки **k** по Китайгородскому (отношением

суммарного ван-дер-ваальсова объема молекул в ячейке $\sum V_{\text{мол}}$, рассчитанного по инкрементам, к объему элементарной ячейки $V_{\text{яч}}$) и введенным нами параметром разбавления ρ : отношением объема «нефуллереновой» части ячейки к ван-дер-ваальсову объему находящихся в ней фуллереновых остовов.

$$(1) \quad \rho = \frac{V_{\text{яч}} - Z'V(C_n)}{Z'V(C_n)} = 1/\kappa - 1,$$

где Z' – число углеродных остовов C_n в элементарной ячейке кристалла, $V(C_{60})=524$, $V(C_{70})=627 \text{ E}^3$. Для изотипных кристаллических структур значения ρ близки (Рис. 3, 4). Связанные с ρ «парциальный» коэффициент κ упаковки фуллереновых сфер в мотиве $(C_n)_\infty$ по геометрическим соображениям равен 0.52 для примитивного кубического мотива (ПК), 0.60 для примитивного гексагонального (ПГ), 0.74 для плотнейшей кубической гранецентрированной упаковки сфер (ГЦК). Парциальное молекулярное координационное число, или МКЧ, фуллеренового остова в мотиве $(C_n)_\infty$ (число соседних фуллереновых остовов, образующих с ним ван-дер-ваальсовы контакты) в ряду исследованных сольватов уменьшается от 9–10 до 4 при увеличении ρ от 0.55 до 1.21.

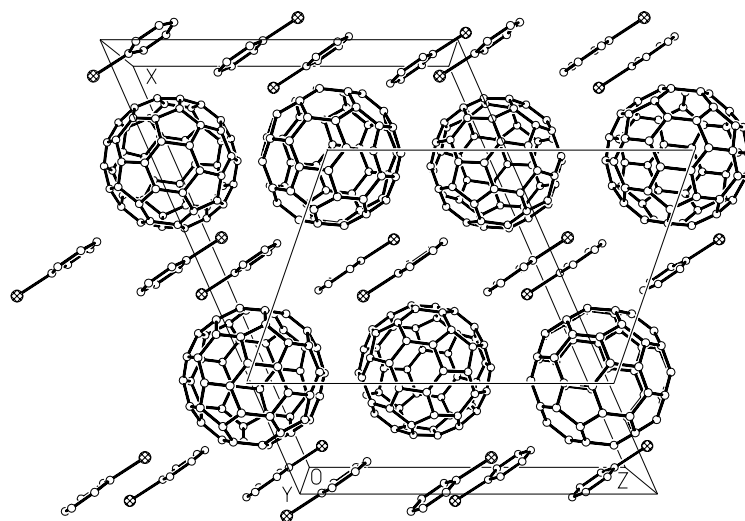


Рисунок 3. Структура сольватов $C_{60} \cdot 2C_6H_5Y$ в проекции вдоль плоскости $[010]$ гексагонального слоя $(C_{60})_\infty$ (PCA): VIII ($Y=CH_3$, $\rho = 0.80$), IX ($Y=Br$, $\rho = 0.80$) (меньшая ячейка) и X ($Y=I$, $\rho = 0.83$; ячейка удвоенного объема).

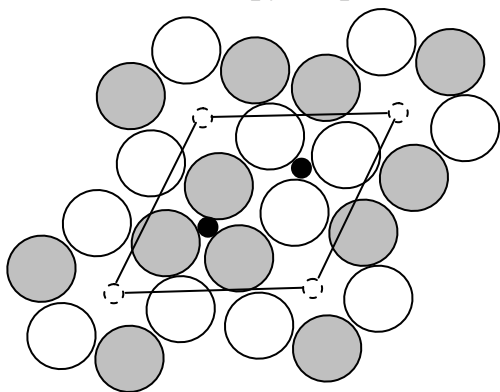
По полученным данным, в структурах I – XVI выделяются несколько групп изоморфных и квазиизоморфных кристаллов, содержащих одинаковые мотивы из фуллереновых сфер с молекулами растворителя в пустотах (Рис. 4):

Группа А. Гексагональные сольваты I – IV идеализированного состава $3C_{60} \cdot 2Solv$: плотный гексагональный мотив $(C_{60})_\infty$, разупорядоченные молекулы $m-C_6H_4X_2$ ($X = Me, Cl, Br$) или мезитилена $1,3,5-C_6H_3Me_3$ в «вырезанных» каналах (см. Рис. 2 а).

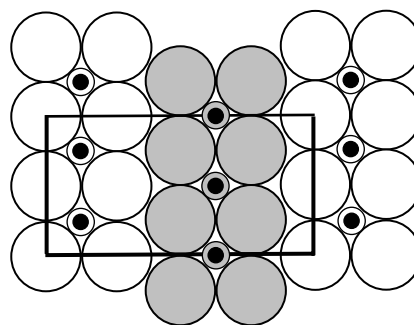
Группа Б. Моноклинные сольваты 1:1 C_{60} с хлорбензолом (V) и толуолом (VI), орторомбический сольват 1:1 C_{70} с толуолом (VII), изотипные орторомбическому сольвату 1:1 C_{60} с н-пентаном (G. Oszlanyi, et al., *Phys. Rev. B*, 1993, **48**, 7682-7684): плотнейшее наложение тетрагональных двойных слоев $(C_{60})_{\infty}$, (искаж. ПК+ГЦК), молекулы растворителя в тетрагональных каналах.

Группа В. Моноклинные сольваты VIII-X $C_{60} \cdot 2C_6H_5X$ ($X = Me, Br, I$) и твердый раствор $C_{60} \cdot 2(S_4N_4, C_6H_6)$ (XI): плотнейшие гексагональные слои $(C_{60})_{\infty}$ (искаж. ПГ), молекулы растворителя в тригонально-призматических пустотах.

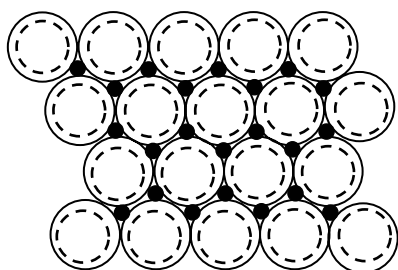
Группа Г. Сольваты 1:2 с о-ксилолом C_{60} (XII), твердый раствор $(C_{60}, C_{70}) \cdot 2$ (о-ксилол) с $C_{70}:C_{60} < 1:6$ (XIV) и сольват 1:2 C_{60} с м-дибромбензолом (XV, PCA): искаж. ПК-мотив из фуллереновых сфер, молекулы растворителя в пустотах.



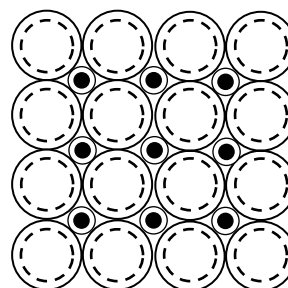
Группа А: $3C_{60} \cdot 2Solv$ (I – IV)
 $\rho=0.58$, МКЧ=10



Группа Б: $C_n \cdot Solv$ (V – VII)
ПК+ГЦК, $\rho=0.51-0.55$, МКЧ=9



Группа В: $C_{60} \cdot 2Solv$ (VIII – XI)
ПГ, $\rho=0.76-0.83$, МКЧ=6+2



Группа Г: $C_{60} \cdot 2Solv$ (XII, XIV, XV)
ПК, $\rho=0.89-0.90$, МКЧ=6

Рисунок 4. Расположение молекул в группах квазиизоморфных кристаллов (схема). Серым цветом выделены молекулы C_n , сдвинутые по вертикали на 0.5 трансляции

По данным PCA, мотив $(C_{70})_{\infty}$ в XIII (ПК+ПГ, $\rho=0.81$) получается из упаковки двойных тетрагональных слоев в сольватах 1:1 группы Б вертикальным сдвигом соседнего двухслойного пакета на 0.5 трансляции и заполнением молекулами растворителя как искаженно-тетрагональных, так и тригональных каналов (Рис. 5а). Моноклинные сольваты C_{60} с м- $C_6H_4Br_2$ (1:2, XV) и о- $C_6H_4Br_2$ (1:3, XVI) содержат цепочки из молекул растворителя с короткими контактами $Br \cdots Br$ в каналах искаженного ПК и алмазоподобного каркасов $(C_{60})_{\infty}$ (соотв. Рис. 5 б, в).

Таким образом, стереохимически подобные молекулы растворителей обычно образуют с фуллеренами изоструктурные сольваты. Разница ван-дер-ваальсовых объемов $V(-Cl) < V(-CH_3) < V(-Br)$ приводит к тому, что C_{60} образует с хлорбензолом и бромбензолом сольваты разного состава, а с толуолом – сольваты обоих типов. Отметим, что C_{60} образует с орто- и мета-ксилолами сольваты различных составов и разного строения, а в кристалле $C_{60} \cdot 2(o-C_6H_4Me_2)$ (XII) до 16% молекул C_{60} могут изоморфно замещаться на C_{70} (см. Рис. 2 б).

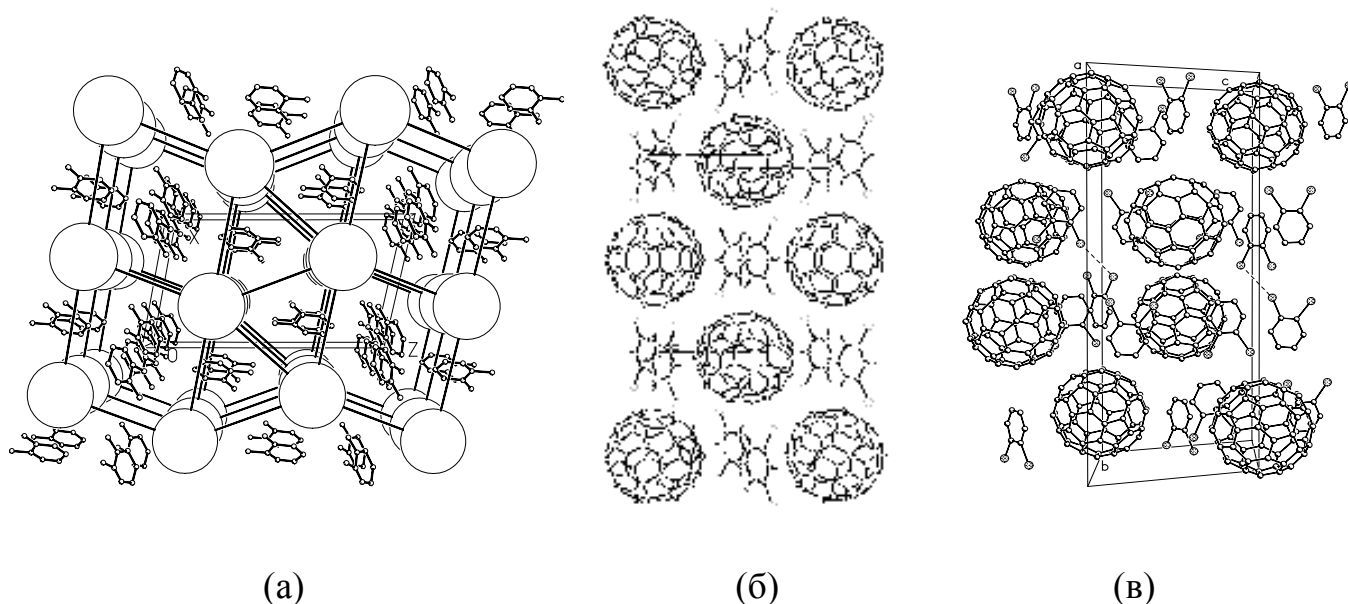


Рисунок 5. Кристаллические структуры (а) XIII (схема) (б) XV и (в) XVI, PCA

§ 2.2. Смешанные кристаллы C_{60} с ареновыми производными

Смешанные кристаллы C_{60} с 1,3,5-трифенилбензолом (XVII, XVIII), 4-бензоил-3-метил-1-фенил-2-пиразолин-5-оном (BMPP) (XIX), триптиценом ($o-C_6H_4$)₃(CH)₂ (Trip) (XX) и диантраценом [$(o-C_6H_4)_2(CH)_2$]₂ (DAN) (XXI) по данным PCA построены из немодифицированных молекул, связанных ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями (Табл. 3). Органические молекулы в их кристаллах содержат ареновые кольца, способные «облегать» фуллереновое ядро (Рис. 6), и могут служить донорными компонентами, однако по данным Р.Н.Любовской и соавт. в спектрах XVII–XXI нет полос переноса заряда. Кристаллы XX и XXI стабилизированы большим числом ван-дер-ваальсовых взаимодействий (XXI селективно кристаллизуется из раствора DAN, C_{60} и C_{70}). Тригональное окружение молекулы Trip фуллереновыми остовами (см. Рис. 6а), по литературным данным, реализуется и в других смешанных кристаллах C_{60} с триптиценом и азатриптиценом.

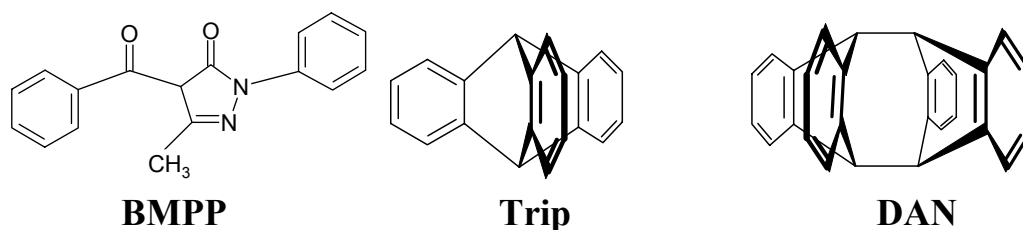
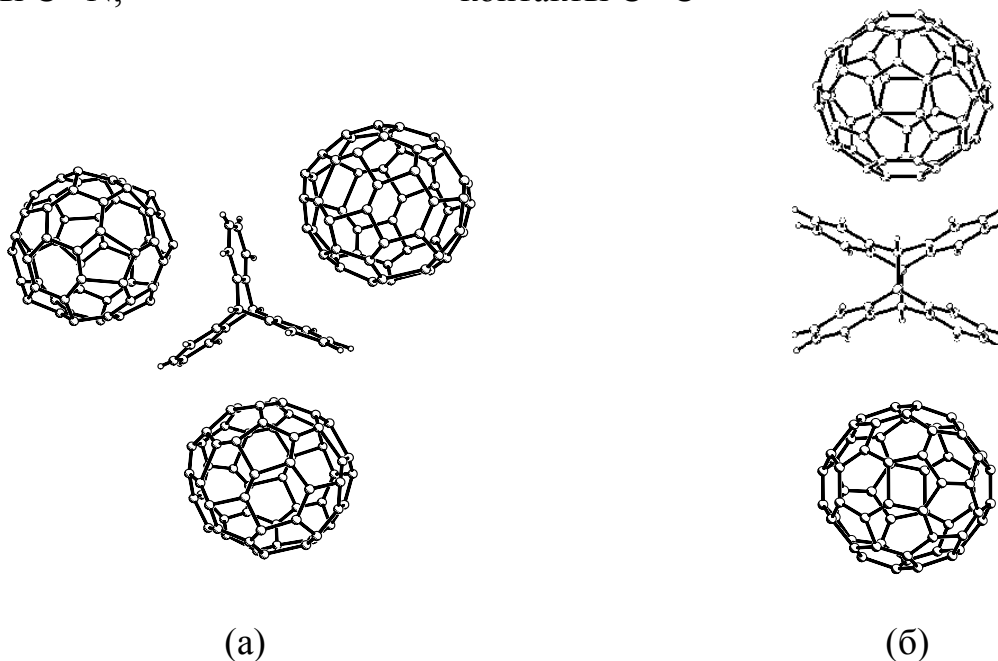


Таблица 3. Упаковка молекул в XVII – XXI

| Формула | мотив (C ₆₀) _∞ | Порядок/ беспорядок (+) / (-) | | Короткие межмолек. контакты, Е | | ρ | МКЧ |
|---|--|-------------------------------------|----------|--------------------------------------|-----------------------------------|------|-----|
| | | C ₆₀ | Арен (R) | C ₆₀ ...C ₆₀ | C ₆₀ ...R | | |
| C ₆₀ ·C ₆ H ₃ Ph ₃ (XVII) | гофрир. слои | – | + | 3.21– 3.26 | 3.21– 3.51 | 1.07 | 5 |
| C ₆₀ ·2C ₆ H ₃ Ph ₃ ·C ₆ H ₅ Cl (XVIII) | колонки | + | + | 3.42– 3.45 | 3.32– 3.52 | 2.11 | 2 |
| C ₆₀ ·BMPP (XIX) | 3D-каркас | – | + | 3.27– 3.49 | 3.18– 3.41* 3.43– 3.79** | 0.96 | 6 |
| C ₆₀ ·Trip (XX) | 3D-каркас | – | + | 3.24– 3.54 | 3.19– 3.52 | 0.96 | 6 |
| C ₆₀ ·DAN·3C ₆ H ₆ (XXI) | разреж. тетрагон. слои | + | + | 3.44– 3.54 | 3.32– 3.52 | 1.79 | 4 |

* контакты C...N,

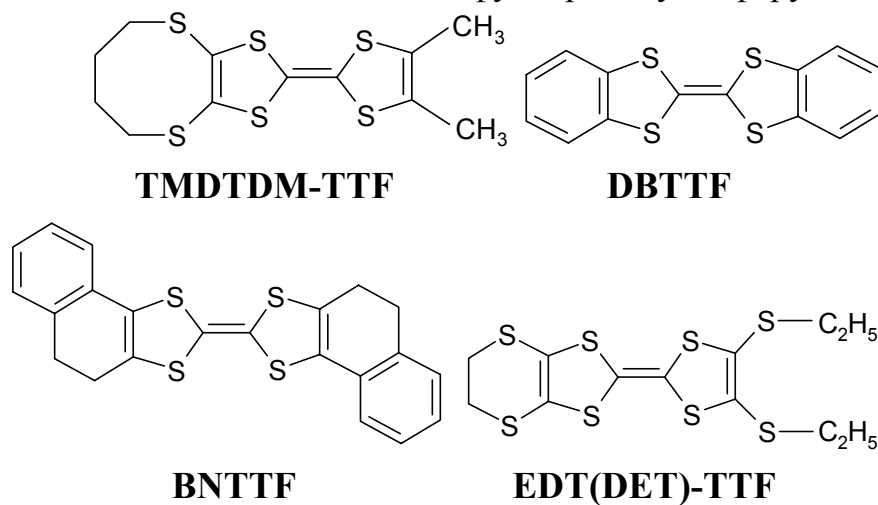
** контакты C...C

Рисунок 6. Расположение молекул донора и C₆₀ (а) в XX, (б) в XXI (РСА)

§ 2.3. Смешанные кристаллы C₆₀ с производными тетратиафульвалена (ТТФ)

Нами исследованы кристаллические структуры четырех молекулярных комплексов C₆₀ с замещенными производными тетратиафульвалена (ТТФ): тетраметилдитио-диметилтетратиафульваленом (ТМДТДМ-ТТФ) (структура XXII), дибензотетратиафульваленом (ДВТТФ) (XXIII), бис(4,5-дигидронафто[1,2-

d]тетратиафульваленом (BNTTF) (XXIV) и ди(этилтио)этилендитио-тетратиафульваленом (EDT(DET)-TTF) (XXV). В комплексах этого типа молекулы TTF-производных обычно неплоские и облегают фуллереновую сферу.



По данным РСА, в кристаллах **XXII** – **XXV** присутствуют протяженные мотивы $(C_{60})_{\infty}$ с неплоскими молекулами TTF-производных и молекулами растворителя в качестве компонент «гостя». Молекулярный комплекс **XXII** близок по строению к смешанным кристаллам C_{60} с диантраценом **XXI**: в обеих структурах присутствуют тетрагональные слои $(C_{60})_{\infty}$ с молекулами растворителя в пустотах (соответственно CS_2 и C_6H_6) и слои из донорных молекул (в **XXII** двойные), образующих ван-дер-ваальсовы контакты с молекулами C_{60} (Рис. 7).

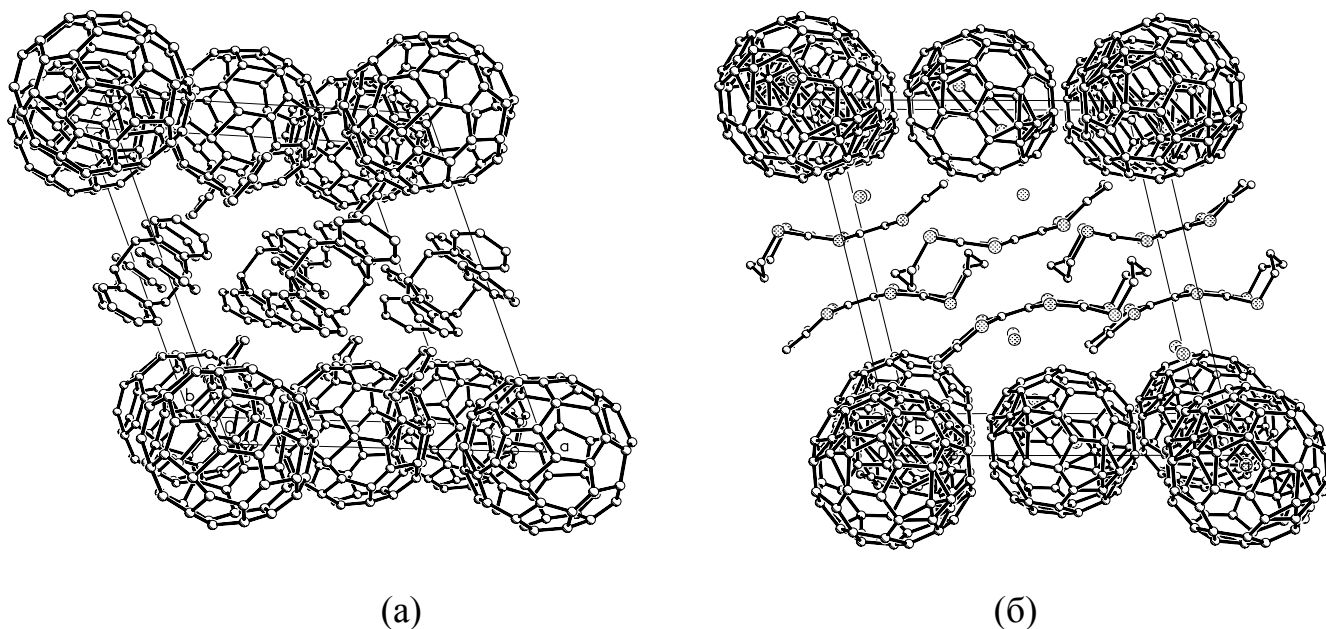


Рисунок 7. Кристаллические структуры **XXI** (а) и **XXII** (б) в проекции вдоль оси **b**

Искажение плоской конформации TTF-остова, наблюдаемое в **XXII** – **XXV**, ранее объясняли дополнительным связыванием донор-фуллерен. Молекулы TTF-производных в **XXII** – **XXV** «прилегают» к одной из соседних фуллереновых сфер (Табл. 4, Рис. 8а), однако кратчайшие расстояния $C_{60} \cdots S$ от TTF-остова до двух

(XXIV) и четырех (XXIII) соседних молекул C_{60} практически одинаковы (Рис. 8б). Близость этих расстояний к суммам ван-дер-ваальсовых радиусов и отсутствие признаков переноса заряда в спектрах XXII – XXV (Д.В.Конарев, Р.Н.Любовская и соавт.) также указывают на отсутствие специфического связывания.

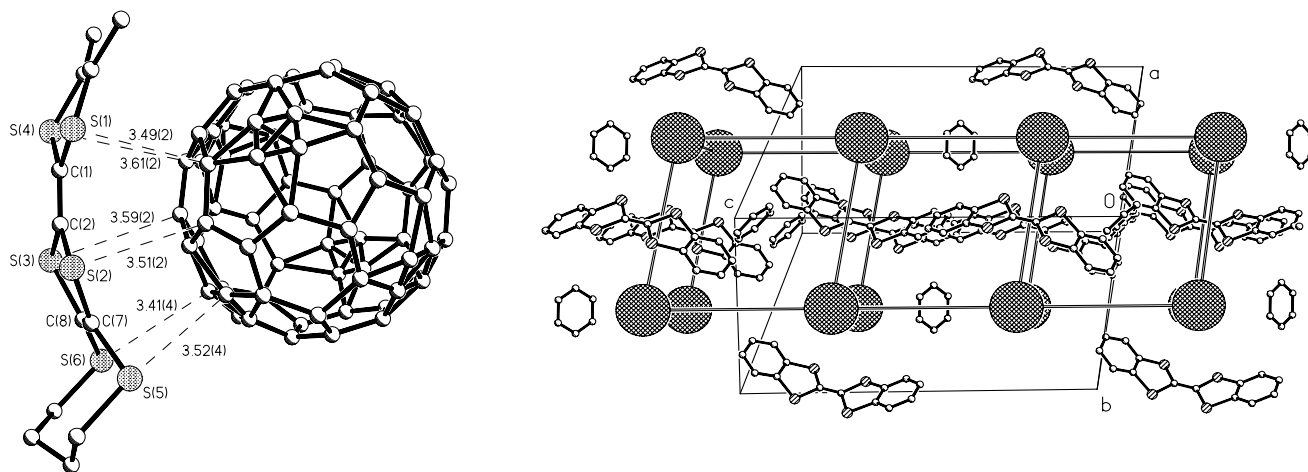
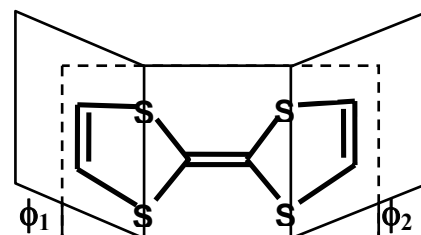


Рисунок 8. (а) Короткие контакты молекулы TMDTDM-TTF с ротационно разупорядоченной (тип А) молекулой C_{60} в XXII; (б) молекулы DBTTF и C_6H_6 в каналах искаженного ПК-мотива $(C_{60})_{\infty}$ в XXIII (схема).

Таблица 4. Упаковка молекул и углы изгиба TTF-остова в XXII – XXV



| Формула | мотив $(C_{60})_{\infty}$ | порядок (+)/(-) C_{60} | короткие межмол. контакты, Е | | ρ | МКЧ | $\phi_1, \phi_2, ^{\circ}$ |
|---|---------------------------|--------------------------|------------------------------|-------------------|--------|-------|----------------------------|
| | | | $C_{60} \cdots C_{60}$ | $C_{60} \cdots S$ | | | |
| $C_{60} \cdot 2(\text{TMDTDM-TTF}) \cdot 3\text{CS}_2$ (XXII) | разреж. тетрагон. слои | – | 3.50–3.52 | 3.41–3.61 | 2.15 | 4 | 23.6, 27.7 |
| $C_{60} \cdot \text{DBTTF} \cdot C_6H_6$ (XXIII) | искаж. ПК | – | 3.79–3.90 | 3.47–3.72 | 1.09 | 6 | 25.2, 25.2 |
| $2C_{60} \cdot \text{BNTTF} \cdot C_6H_5\text{Me}$ (XXIV) | 3D-каркас | + | 3.14–3.50 | 3.47–3.79 | 0.85 | 7 | 15.6, 20.9 |
| $2C_{60} \cdot \text{EDT(DET)-TTF}$ (XXV) | 3D-каркас | \pm^* | 3.09–3.32 | 3.19–3.79 | 0.66 | 6, 7* | 13.9, 27.8 |

* две независимые молекулы C_{60} , одна из которых разупорядочена

Анализ данных CSD показал, что индивидуальные TTF-производные в кристаллах также могут принимать неплоскую конформацию при невалентных контактах с крупными компактными молекулами или молекулярными фрагментами. Таким образом, **XXII – XXV**, как и другие структурно исследованные соединения этого класса, представляют собой смешанные кристаллы с ван-дер-ваальсовым межмолекулярным взаимодействием. Неплоская геометрия молекул TTF-производных возникает под действием сил упаковки и определяется стерическими размерами соседнего фуллеренового остова.

§ 2.4. Молекулярные комплексы C_{60} с производными порфирина

Таблица 5. Упаковка молекул в XXVI – XXXIV

| Формула | Мотив (C_n) $_{\infty}$ | Порядок (+)/(–) C_n | Кратчайшие контакты, Е | | | ρ | МКЧ |
|--|----------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|----------------|-------------------|--------|-----|
| | | | $C_n \cdots C_n$ ($C \cdots C$) | $C_n \cdots N$ | $C_{60} \cdots M$ | | |
| $2C_{60} \cdot H_2TPP \cdot 3C_6H_6$ (XXVI) | 3D-каркас с каналами | – | 9.81–9.95 (3.24) | 3.02 | – | 1.43 | 5 |
| $2C_{60} \cdot H_2TPP \cdot 4C_6H_6$ (XXVII) | гофрир. «графит.» слои | – | 9.93–10.14 (3.09) | 2.96 | – | 1.54 | 3 |
| $C_{60} \cdot 2CuTPP$ (XXVIII) | колонки | – | 9.92 (3.10) | 3.36 | – | 3.20 | 2 |
| $C_{70} \cdot CuTPP \cdot 1.5PhMe \cdot 0.5C_2HCl_3$ (XXIX) | цепочки | + | 10.14, 11.13 (3.24) | 3.09– 3.27 | 2.88– 3.02 | 2.15 | 2 |
| $C_{60} \cdot CoTPP \cdot C_6H_6 \cdot 2DMFA$ (XXX) | изолир. | – | 12.12 | 2.88– 3.07 | 2.61– 2.75 | 2.87 | 0 |
| $C_{60} \cdot 2PyZnTPP \cdot PhMe \cdot Cp_2Fe$ (XXXI) | изолир. | – | 13.70 | 3.08– 3.38 | 3.08 | 4.55 | 0 |
| $C_{70} \cdot 2PyZnTPP \cdot PhMe \cdot 0.5C_2HCl_3$ (XXXII) | изолир. | – | 14.0 | 3.11– 3.45 | 3.09 | 3.68 | 0 |
| $2C_{60} \cdot bipy[ZnOEP]_2 \cdot 2CHCl_3$ (XXXIII) | гофрир. слои | – | 10.04–10.08 | 3.11– 3.36 | 3.12– 3.26 | 2.16 | 3 |
| $2C_{60} \cdot [(ZnTPP)_4 \cdot 4-TPyP] \cdot 3.5(C_6H_5CN)$ (XXXIV) | димеры $C_{60} \cdots C_{60}$ | – | 9.95 (3.27) | 2.96– 3.23 | 3.16– 3.23 | 5.30 | 1 |

С помощью метода РСА нами установлены девять структур смешанных кристаллов (XXVI – XXXIV) фуллеренов C_{60} (XXVI–XXVIII, XXX, XXXII, XXXIV) и C_{70} (XXIX, XXXI) с производными тетрафенилпорфирина (TPP) и C_{60} с октаэтилпорфирином цинка (ZnOEP) (XXXIII) (Табл. 5). Исследованные кристаллы выращены из смеси растворителей; некоторые из них содержат нестехиометрические количества разупорядоченных сольватных молекул.

$2C_{60} \cdot H_2TPP \cdot 3C_6H_6$ (XXVI) и $2C_{60} \cdot H_2TPP \cdot 4C_6H_6$ (XXVII)

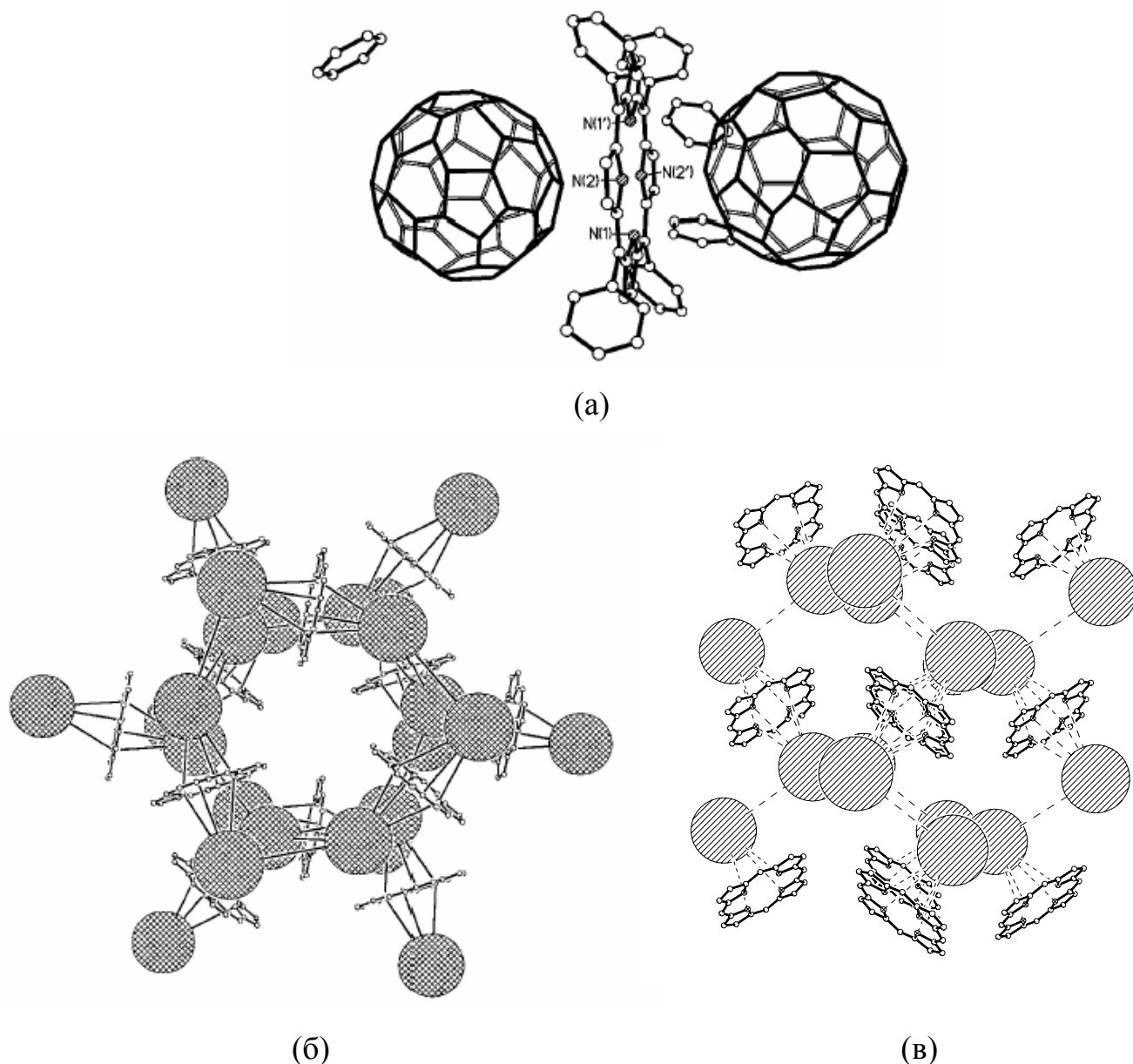


Рисунок 9. «Сэндвичевый» фрагмент $C_{60} \cdots H_2TPP \cdots C_{60}$ (а) и схема расположения молекул C_{60} и H_2TPP в кристаллах XXVI (б) и XVII (в).

Кристаллы $2C_{60} \cdot H_2TPP \cdot nC_6H_6$ с различным содержанием растворителя ($n=3$ в XXVI и $n=4$ в XXVII) были выращены из смешанного бензольного раствора дигидротетрафенилпорфирина (H_2TPP) и бакминстерфуллерена. Менее термически устойчивый XXVI кристаллизуется при более низкой температуре (Д.В.Конарев и

соавт.). Несмотря на близость составов и параметров разбавления (соответственно $\rho=1.43$ и 1.53), **XXVI** и **XXVII** сильно различаются по типу упаковки молекул («квазиполиморфны»). Основной структурной единицей в них является ван-дер-ваальсов «сэндвич» из молекулы H_2TPP в окружении двух молекул C_{60} ; расстоянием от центра порфиринового макроцикла (не занятого атомом металла) до ближайшего атома $C(C_{60}) \sim 2.75$ Е (Рис. 9а). В тригональных кристаллах **XXVI** молекулы C_{60} образуют трёхмерный каркас (МКЧ = 5) с каналами вдоль осей третьего порядка; молекулы H_2TPP располагаются в стенах каналов, а их Ph-заместители вместе с молекулами C_6H_6 заполняют каналы (Рис. 9б). В то же время в **XXVII** присутствуют гофрированные графитоподобные слои $(C_{60})_\infty$ (МКЧ=3), разделенные молекулами H_2TPP . Обычные длины ван-дер-ваальсовых межмолекулярных контактов вместе с данными спектроскопии указывают на отсутствие специфического связывания.

$C_{60} \cdot 2CuTPP$ (**XXVIII**) и $C_{70} \cdot CuTPP \cdot 1.5(C_6H_5Me) \cdot 0.5C_2HCl_3$ (**XXIX**)

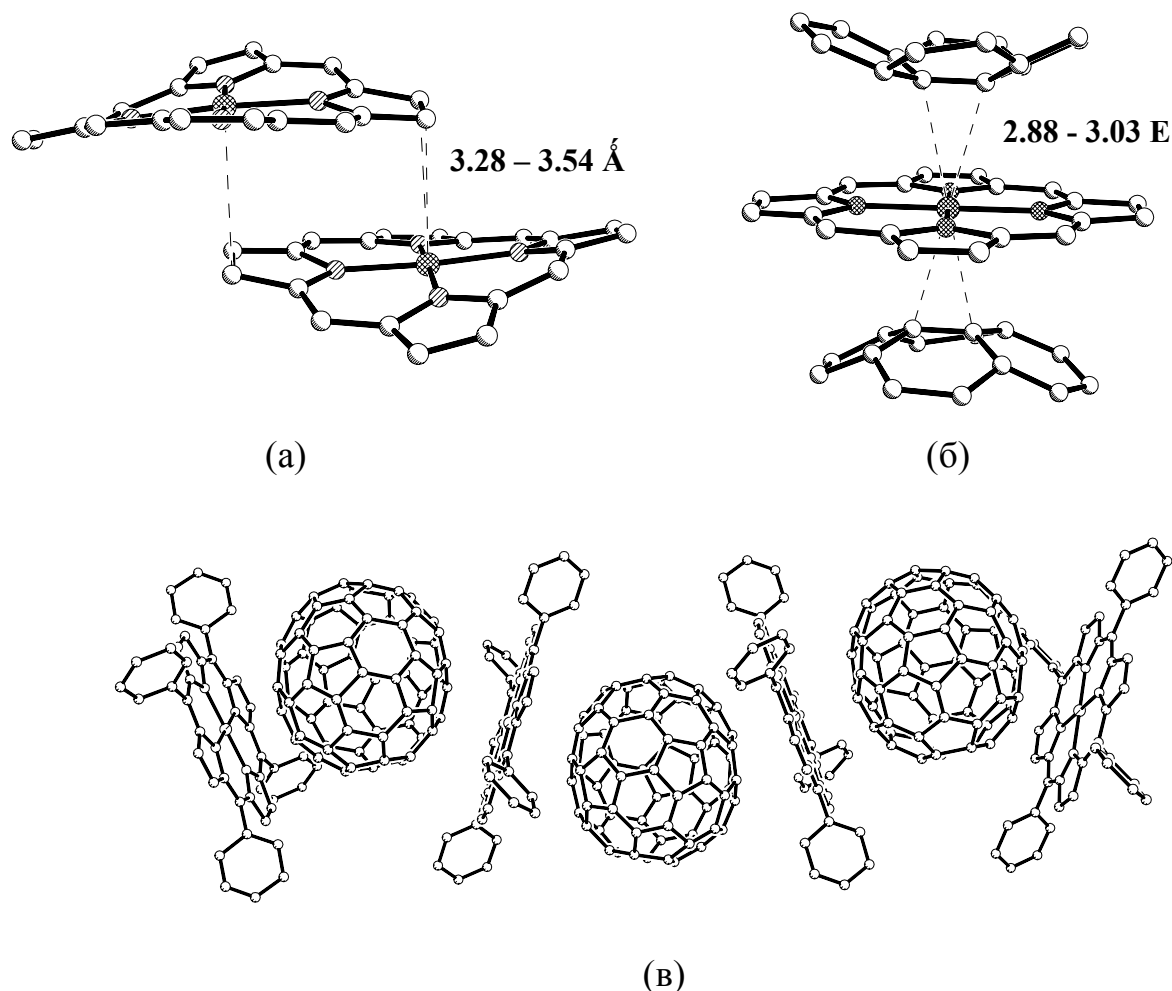


Рисунок 10. Фрагменты $CuTPP$ и кратчайшие контакты $Cu \cdots C$ (а) в **XXVIII** (седло) и (б) **XXIX** (плоский макроцикл); (в) фуллерен-металлопорфириновые цепи в **XXIX**.

Геометрические параметры «сэндвича» $C_{60} \cdots H_2TPP \cdots C_{60}$ в **XXVI** и **XXVII** показывают, что дополнительному связыванию металл-фуллерен в смешанных кристаллах с металлопорфиринами должны отвечать контакты $M - C(C_{60}) \leq 2.7$ Å. В

кристаллах **XXVIII** бакминстерфуллерена с тетрафенилпорфирином меди (CuTPP) металлопорфириновые макроциклы в конформации «седла» образуют ван-дер-ваальсовы пары, не имеющие коротких контактов с колонками $(C_{60})_{\infty}$ (Рис. 10а). В структуре **XXIX** в направлении $[1 \bar{1} 1]$ вытянуты бесконечные цепочки из «сэндвичей» $C_{70} \cdots CuTPP \cdots C_{70}$ (плоский порфириновый макроцикл между двумя упорядоченными молекулами C_{70}) с расстояниями $Cu \cdots C(C_{70})$ 2.88–3.03 Å, а в перпендикулярном направлении проходят цепи $(C_{70})_{\infty}$ (МКЧ=2) с ван-дер-ваальсовыми контактами $C \cdots C$ 3.20–3.40 Е (Рис. 10 б, в).

$C_{60} \cdots CoTPP \cdots C_{60} \cdot 2DMFA$ (**XXX**)

Отсутствие разупорядоченности C_{70} в **XXIX** и родственных ему комплексах фуллеренов с металлопорфиринами в литературе принято объяснять дополнительным связыванием металл \cdots фуллерен, ограничивающим вращение молекул C_n в кристалле. Однако в молекулярном комплексе **XXX** «сэндвичевые» фрагменты $C_{60} \cdots CoTPP \cdots C_{60}$ с плоским порфириновым циклом (в зигзагообразных цепочках $[C_{60} \cdots CoTPP]_{\infty}$, вытянутых вдоль направления $[0 0 1]$, Рис. 11 а) характеризуются короткими расстояниями $Co - C(C_{60})$ 2.61–2.63 Å, но молекулы C_{60} в них сохраняют сильную ротационную разупорядоченность. Расстояния между центрами молекул C_{60} 12.12 Е и контакты $N \cdots C_{60}$ 2.89 Е в **XXX** несколько короче, чем для ван-дер-ваальсовых «сэндвичей» $C_{60} \cdots H_2TPP \cdots C_{60}$ в **XXVI** (12.30 и 3.02 Е) и **XXVII** (соответственно 12.23 и 2.96 Е), что также указывает на дополнительное связывание $TPPCo \cdots C_{60}$. Пустоты между цепочками заполняют молекулы бензола и разупорядоченные молекулы DMFA; ван-дер-ваальсовы контакты $C_{60} \cdots C_{60}$ в **XXX** отсутствуют.

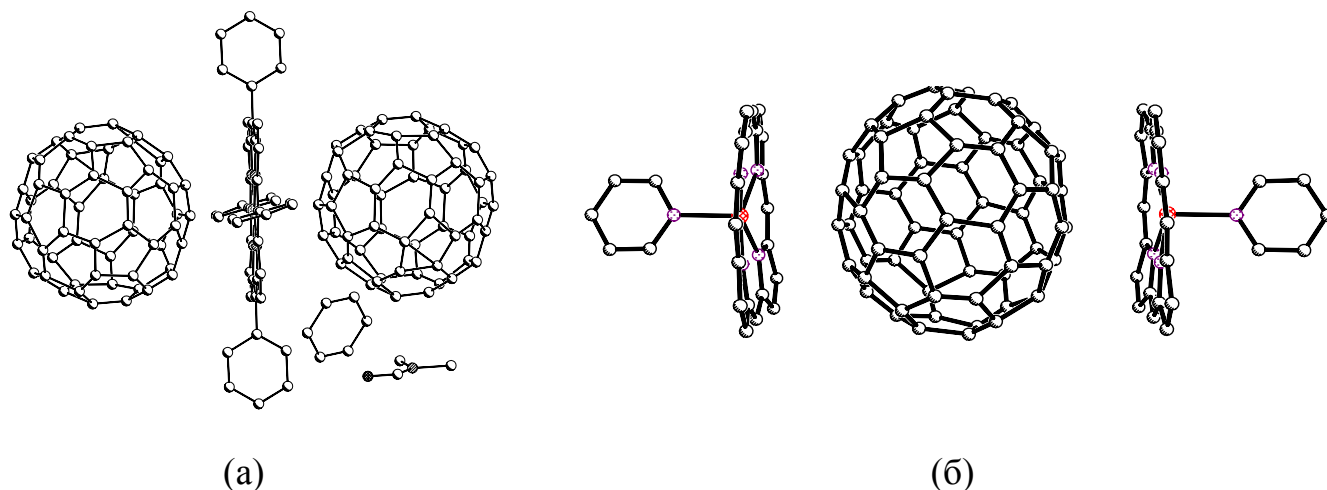


Рисунок 11. (а) Фрагмент $C_{60} \cdots CoTPP \cdots C_{60}$ с короткими контактами $Co - C(C_{60})$ 2.61–2.63 Å в **XXX**; (б) ван-дер-ваальсов сэндвич $RuZnTPP \cdots C_{70} \cdots TPPZnRu$ в **XXXII**, кратчайшее расстояние $Zn - C(C_{70})$ 3.09 Е.

$C_{60} \cdot 2PyZnTPP \cdot C_6H_5Me \cdot Cr_2Fe$ (XXXI) и $C_{70} \cdot 2PyZnTPP \cdot C_6H_5Me \cdot 0.5C_2HCl_3$ (XXXII)

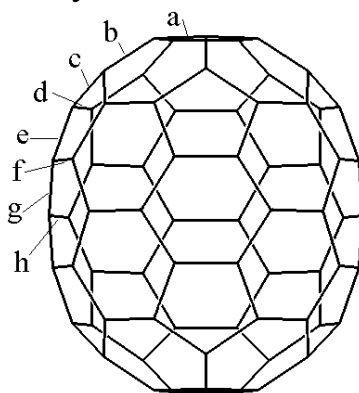
В моноклинных кристаллах «квазиизоморфных» трёхкомпонентных сольватов $C_n \cdot 2(PyZnTPP) \cdot Solv$ с C_{60} (XXXI) и C_{70} (XXXII) с близкими параметрами элементарных ячеек молекулы C_n окружены двумя металлопорфириновыми фрагментами, которые изолируют углеродный каркас от других фуллереновых молекул (Рис. 11 б). Тетрагонально-пирамидально координированные атомы Zn в этих структурах выведены из плоскости порфириратного макроцикла в сторону от фуллереновой молекулы; кратчайшие расстояния $Zn \cdots C(C_n) \sim 3.10$ Е (см. Табл. 5) свидетельствуют об отсутствии специфического связывания.

Одинаковый островной мотив $[C_n \cdot 2(PyZnTPP)]_\infty$ в XXXI и XXXII выступает в роли ван-дер-ваальсовой «матрицы», пустоты которой в XXXI заняты стехиометрическим количеством молекул ферроцена Cr_2Fe , а в XXXII – нестехиометрическим количеством (~ 0.5) меньших по размеру молекул трихлорэтилена $CHCl=CCl_2$. Отметим, что кристаллы XXXI и XXXII были выращены Д.В.Конаревым и соавт. в одинаковых условиях из толуольного раствора, содержавшего как ферроцен, так и трихлорэтилен. Таким образом, более крупные молекулы C_{70} уменьшают размеры пустот в фуллерен-порфириновой матрице.

Молекулы C_{70} в XXXII разупорядочены между двумя ориентациями, связанными центром симметрии, а centrosymmetric молекулы C_{60} в XXXI ротационно разупорядочены по типу А. Усредненные длины симметрически независимых связей в каркасе C_{70} в XXIX и XXXII сопоставлены в Табл. 6 с точными данными PCA для $C_{70} \cdot 6S_8$ (Н.В.Бурги, et al., *Helv.Chim.Acta*, **76**, 2155, 1993), взятыми из CSD (геометрия C_{70} в XIII не обсуждается ввиду низкой точности этой структуры).

Таблица 6. Средние длины связей С–С в молекуле C_{70} по данным PCA

| Соединение | a | b | c | d | e | f | g | h | R-фактор |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|----------|
| XXIX | 1.45 | 1.36 | 1.46 | 1.36 | 1.45 | 1.44 | 1.41 | 1.49 | 0.100 |
| XXXII | 1.55 | 1.27 | 1.56 | 1.23 | 1.45 | 1.41 | 1.41 | 1.53 | 0.111 |
| $C_{70} \cdot 6S_8$ (CSD) | 1.45 | 1.38 | 1.45 | 1.37 | 1.45 | 1.43 | 1.41 | 1.47 | 0.037 |



Несмотря на высокий R-фактор (0.100), вызванный разупорядоченностью Ph-заместителей CuTPP и молекул растворителя в XXIX, геометрические параметры упорядоченной молекулы C_{70} в ней хорошо согласуются с наиболее надежными литературными данными. В то же время для разупорядоченного углеродного каркаса C_{70} в XXXII данные PCA, при близком значении $R=0.111$, позволяют установить лишь структурную формулу и общий тип кристаллической упаковки.

$2C_{60} \cdot bipy[ZnOEP]_2 \cdot 2CHCl_3$ (XXXIII) и $2C_{60} \cdot [(ZnTPP)_4 \cdot 4-TPyP] \cdot 3.5(C_6H_5CN)$ (XXXIV)

В кристаллических структурах **XXXIII** и **XXXIV** молекулы C_{60} входят в состав супрамолекулярных мотивов, образованных металлопорфириновыми остовами с участием мостиковых лигандов. В **XXXIII** все Et-заместители октаэтилпорфирината цинка охватывают каркас C_{60} (большинство контактов $C(Et) \cdots C(C_{60})$ наблюдается на расстояниях 3.7 – 4.0 Е, отвечающих минимуму потенциала атом-атомных взаимодействий), а два ZnOEP-фрагмента связаны мостиковым апикальным 1,4-бипиридилным лигандом. Это приводит к возникновению супрамолекулярных «димеров» $C_{60} \cdot OEPZn-bipy-ZnOEP \cdot C_{60}$ (Рис. 12), вытянутых вдоль диагонали [1 1 1] элементарной ячейки, с разупорядоченными молекулами хлороформа в пустотах. Входящие в состав «димеров» молекулы C_{60} ротационно разупорядочены по типу В и образуют искаженные гофрированные «соты» вдоль плоскостей (0 0 1); расстояния между центрами соседних молекул в слое составляют 10.04 – 10.08 Е.

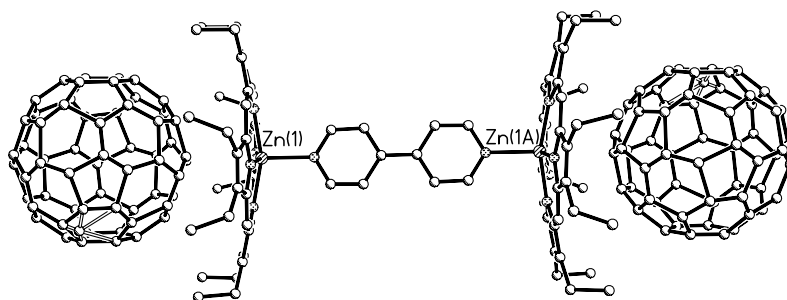
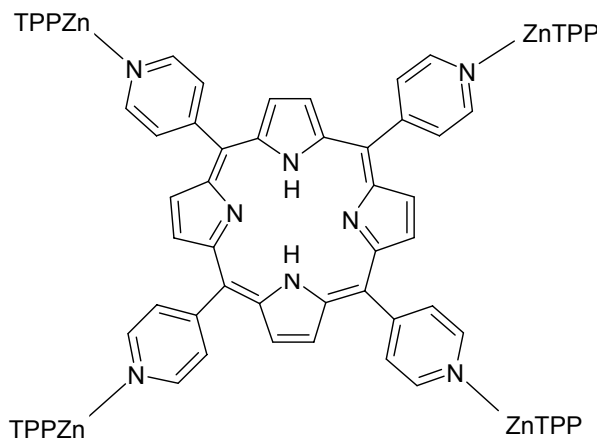


Рисунок 12. Супрамолекулярный комплекс $C_{60} \cdot OEPZn-bipy-ZnOEP \cdot C_{60}$ в **XXXIII** (показана одна ориентация разупорядоченных молекул C_{60}).

Триклинные кристаллы супрамолекулярного комплекса **XXXIV**, полученные из раствора бакминстерфуллерена, ZnTPP и тетра-(4-пиридил)порфирина 4-TPyPH₂ в смеси хлорбензола и бензонитрила (15:1), содержат разветвленный «пентамерный» порфириновый хромофор:



В структуре **XXXIV** ZnTPP-фрагменты такого «пентамера» образуют обычные ван-дер-ваальсовы контакты с ротационно разупорядоченными молекулами C_{60} (тип А)

без специфического взаимодействия металл-фуллерен. Каждая молекула C_{60} окружена двумя ZnTPP-фрагментами, принадлежащими двум разным «пентамерным» хромофорам (Рис. 13 а). Один из двух симметрически независимых фрагментов ZnTPP в **XXXIV** также разупорядочен по двум ориентациям с относительными заселенностями 40:60. Центральный макроцикл (4-TPyPH₂) не образует ван-дер-ваальсовых контактов с C_{60} .

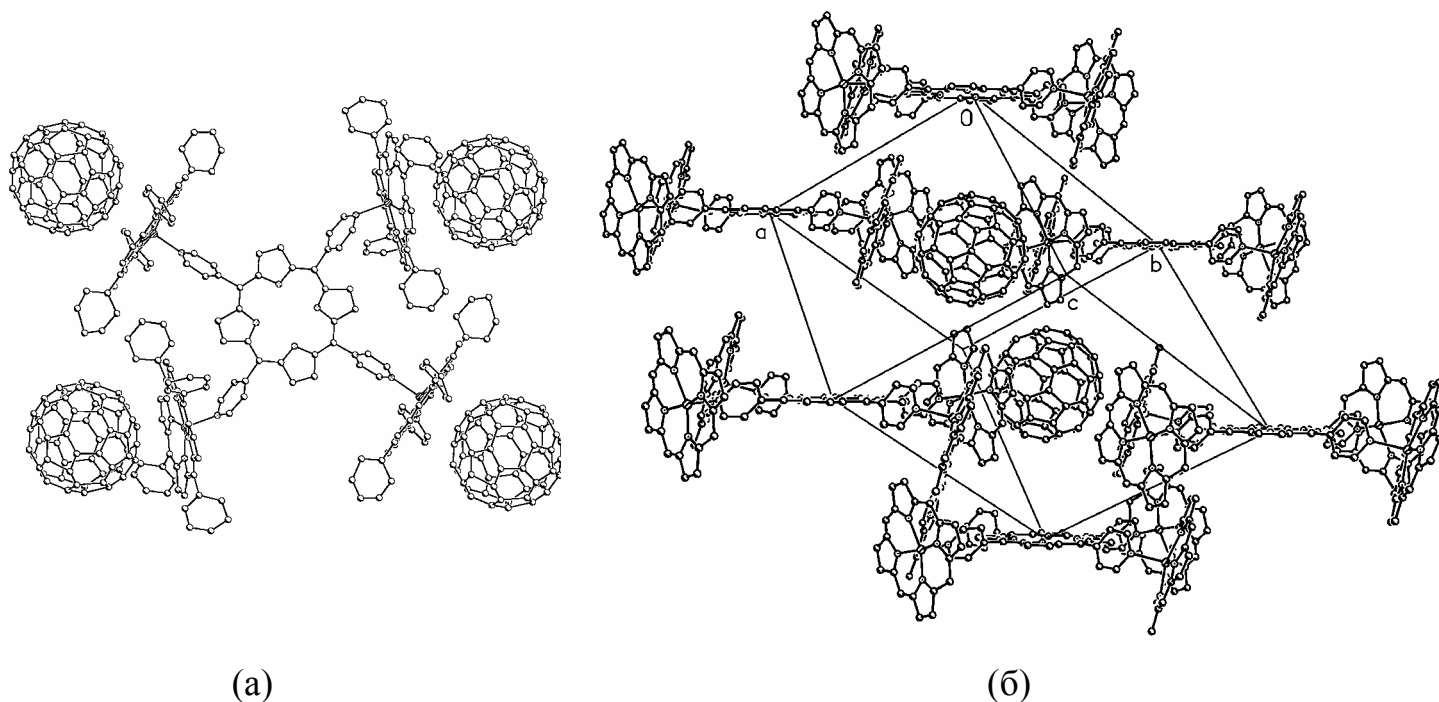


Рисунок 13. (а) Супрамолекулярные фрагменты $(C_{60} \cdot ZnTPP)_4(4-TPyPH_2)$ и (б) ван-дер-ваальсовы димеры $C_{60} \cdots C_{60}$ в **XXXIV**.

Несмотря на самый высокий параметр разбавления **XXXIV** среди исследованных нами структур ($\rho=5.30$), остовы C_{60} в нем объединены в ван-дер-ваальсовы димеры с расстоянием между центрами 9.95 Е и кратчайшими контактами $C \cdots C$ 3.27 Е.; пустоты в упаковке макроциклов и фуллереновых каркасов заполнены сольватными молекулами бензонитрила (Рис. 13 б). В (UV-vis-NIR)-спектрах этого соединения наблюдается полоса переноса заряда, однако его колебательные спектры представляют собой наложение несмещенных полос всех компонентов (Д.В.Конарев, Р.Н.Любовская и соавт.), Это свидетельствует об отсутствии разделения зарядов в основном состоянии кристалла **XXXIV**.

Геометрические параметры порфиринового и металлопорфиринового фрагментов в **XXVI** – **XXXIV** и в родственной им ион-радикальной соли **XXXV** представлены в Табл. 7. Порфириновые циклы в **XXVI**, **XXVII** и **XXXIV**, а также металлопорфириновые фрагменты в **XXIX**, **XXX** и **XXXV** имеют плоскую конформацию, фрагмент CuTPP в **XXVII** – седловидную, а цинк-порфиринатные фрагменты с тетрагонально-пирамидальной координацией атома металла в **XXXI** – **XXXIV** – конусообразную. Количественной характеристикой этих конформаций

служит параметр **D**: среднеквадратичное отклонение атомов макроцикла от его средней плоскости. Данные Табл. 7 показывают, что порфириновый и металлопорфириновый остовы могут изменять конформацию под действием сил упаковки.

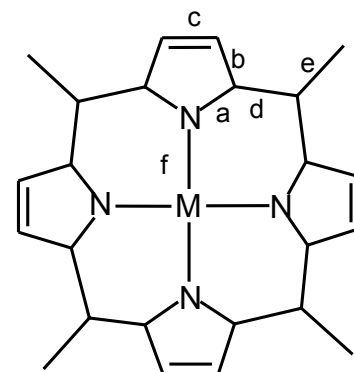


Таблица 7. Геометрия порфиринового фрагмента в XXVI – XXXIV

| Соединение | усредненные длины связей, Е | | | | | | D, E* |
|--|--|--|--|--|--|--------------------------------------|--|
| | a | b | c | d | e | f | |
| 2C ₆₀ ·H ₂ TPP·3C ₆ H ₆ (XXVI) | 1.378 | 1.439 | 1.353 | 1.405 | 1.510 | – | 0.053 |
| 2C ₆₀ ·H ₂ TPP·4C ₆ H ₆ (XXVII) | 1.376 | 1.443 | 1.358 | 1.405 | 1.501 | – | 0.042 |
| C ₆₀ ·2CuTPP (XXVIII) | 1.378 | 1.442 | 1.355 | 1.396 | 1.498 | 1.983 | 0.263 |
| C ₇₀ ·CuTPP·1.5(C ₆ H ₅ Me)·0.5C ₂ HCl ₃ (XXIX) | 1.380 | 1.440 | 1.358 | 1.395 | 1.497 | 2.005 | 0.020 |
| C ₆₀ ·CoTPP·C ₆ H ₆ ·2DMFA (XXX) | 1.373 | 1.447 | 1.348 | 1.382 | 1.484 | 1.981 | 0.013 |
| C ₆₀ ·2PyZnTPP·C ₆ H ₅ Me·Cp ₂ Fe (XXXI) | 1.377 | 1.446 | 1.351 | 1.401 | 1.495 | 2.070 | 0.090 |
| C ₇₀ ·2PyZnTPP·C ₆ H ₅ Me·0.5C ₂ HCl ₃ (XXXII) | 1.370 | 1.440 | 1.349 | 1.410 | 1.506 | 2.075 | 0.088 |
| 2C ₆₀ ·bipy[ZnOEP] ₂ ·CHCl ₃ (XXXIII) | 1.368 | 1.453 | 1.364 | 1.392 | – | 2.085 | 0.117 |
| 2C ₆₀ ·[(ZnTPP) ₄ ·4-TPyP]·3.5(C ₆ H ₅ CN) (XXXIV) | 1.373 ¹ 1.368 ² | 1.444 ¹ 1.440 ² | 1.348 ¹ 1.342 ² | 1.396 ¹ 1.397 ² | 1.494 ¹ 1.499 ² | 2.070 ¹ – ² | 0.105 ¹ 0.023 ² |
| C ₆₀ [–] ·Cs ⁺ ·CoTPP·1.7PhCN·0.3(1,2-C ₆ H ₄ Cl ₂)·MeCN (XXXV) | 1.374 | 1.440 | 1.347 | 1.388 | 1.489 | 1.970 | 0.016 |

* среднеквадратичное отклонение атомов порфиринового фрагмента от плоскости

¹ в упорядоченном фрагменте ZnTPP

² в центральном порфириновом макроцикле

§ 2.5. Ион-радикальные соли с фуллерид-анионом C₆₀[–]

Две исследованные нами ион-радикальные соли (ИРС) с фуллерид-анионом C₆₀[–], полученные восстановлением C₆₀ в органической среде, по строению близки к молекулярным кристаллам с электронейтральными молекулами фуллеренов. Однако их колебательные и ЭПР-спектры (Д.В.Конарев, Г.Саито и соавт.) однозначно

указывают на перенос электрона с донорного компонента на фуллереновый остов в основном состоянии кристалла. В $C_{60}^- Cs^+ \cdot CoTPP \cdot 1.7PhCN \cdot 0.3(1,2-C_6H_4Cl_2) \cdot MeCN$ (**XXXV**), близком по строению к молекулярным кристаллам **XXVI** – **XXXIV**, основным структурным мотивом являются зигзагообразные цепочки из чередующихся анионов C_{60}^- и молекул металлопорфирина (Рис. 14). Каждый фуллерид-анион образует короткие контакты $Co \cdots C$ 2.55 – 2.78 Е с двумя планарными порфириновыми остовами. Несмотря на это, как и в структуре **XXX**, фуллереновый каркас в **XXXV** остается разупорядоченным (тип А, соотношение заселенностей двух ориентаций 60:40). Подобно нейтральным молекулам C_{60} в **XXXIV**, анионы C_{60}^- в **XXXV** объединены в пары с межцентровым расстоянием 9.88 Е и кратчайшими контактами $C \cdots C$ 3.07–3.48 Е. Отметим, что в девяти из десяти исследованных нами кристаллов фуллеренов с порфиринами и порфиринатами каркасы C_n ротационно разупорядочены, а в **XXX** и **XXXI** – даже при наличии заметного дополнительного связывания металлопорфиринов – фуллерен.

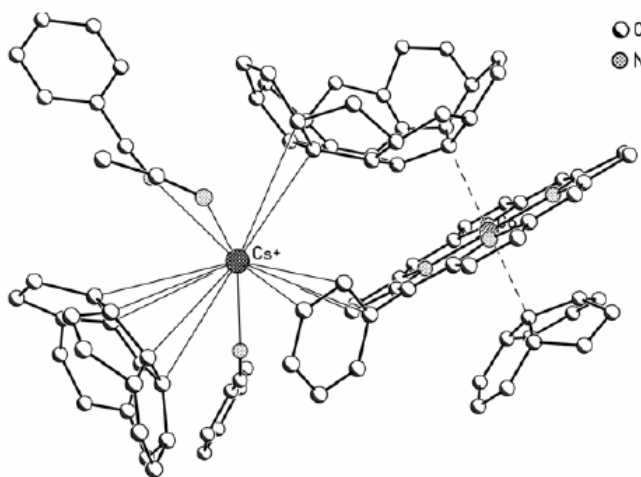
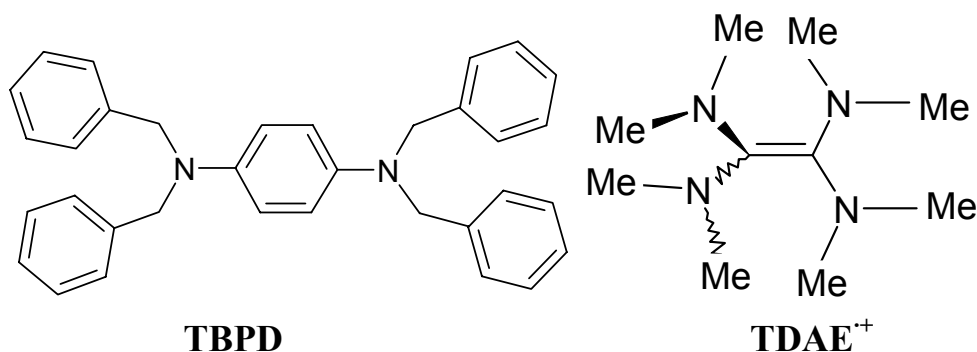


Рисунок 14. Окружение катиона Cs^+ и фрагмент фуллерен-металлопорфириновой цепочки в **XXXV**.



В кристаллах ИРС $C_{60}^- TDAE^+ \cdot 2TBPД$ (**XXXVI**) с островным расположением фуллерид-анионов C_{60}^- содержатся два потенциально донорных компонента: тетрабензил-парафенилендиамин (ТБПД) (в форме электронейтральных молекул) и тетракис(диметиламино)этилен (ТДАЕ) (в форме разупорядоченного катион-радикала, Рис. 15 а). Удаление одного электрона с π -ВЗМО двойной связи $C=C$

стерически нагруженной неплоской молекулы TDAE приводит к полному разрыву π -связывания в возникшем катион-радикале, где плоскости валентного окружения двух атомов $C(sp^2)$ взаимно перпендикулярны (Рис. 15 б). Отметим, что плоская конформация разупорядоченных катионов $TDAE^+$ невозможна ввиду очень коротких (до 1.74 Å) внутримолекулярных контактов между соседними метильными группами в такой структуре.

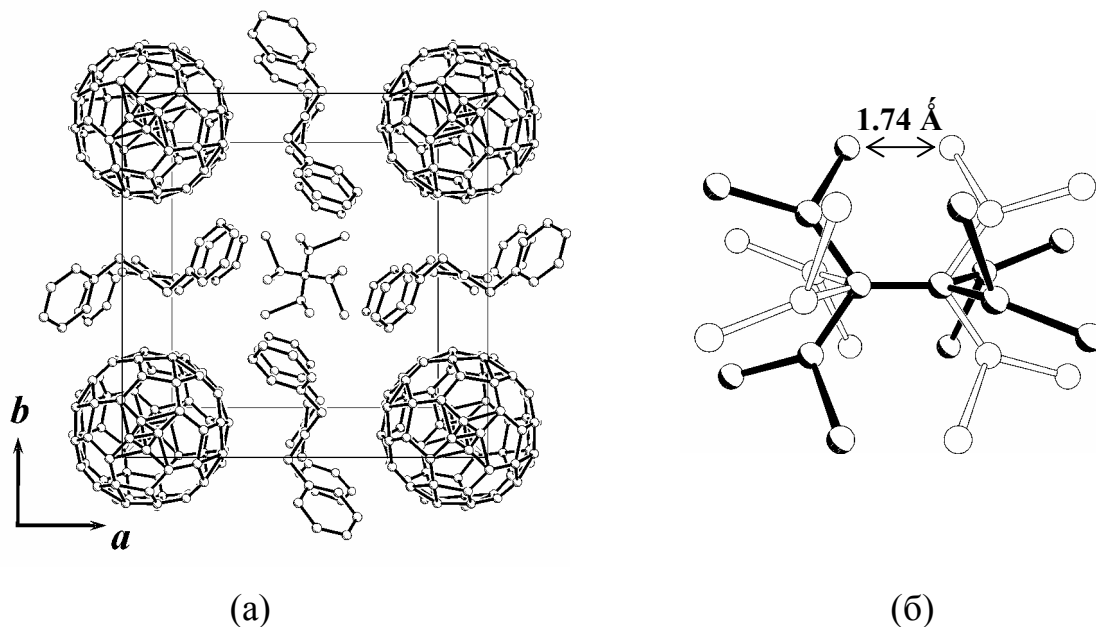


Рисунок 15. (а) Структура ИРС XXXVI в проекции вдоль $[0\ 0\ 1]$ (показана одна из двух эквивалентных ориентаций $TDAE^+$); (б) наложение двух ориентаций $TDAE^+$.

§ 2.6. Структуры производных C_{60} с модифицированным углеродным каркасом

Помимо I – XXXVI, содержащих фуллереновые молекулы или ионы без экзополлиэдрических фрагментов, химически связанных с углеродным каркасом, методом РСА были исследованы кристаллические структуры пяти химически модифицированных производных бакминстерфуллерена: двух фторфуллеренов $C_{60}F_{18} \cdot C_6H_5Me$ (XXXVII), $C_{60}F_{48} \cdot 2(1,3,5-C_6H_3Me_3)$ (XXXVIII), одного хлорфуллерена $C_{60}Cl_{30} \cdot 2(1,2-C_6H_4Cl_2)$ (XXXIX) и двух π -комплексов $(\eta^2-C_{60})Os(CNBU^t)(CO)(PPh_3)_2 \cdot 2.5(1,2-C_6H_4Cl_2)$ (XL) и $(\eta^2-C_{60})_2Pt_2(dppm)_2 \cdot 6PhCl$ (XLI) (см. Табл. 1). Деформация фуллеренового остова и понижение его симметрии уменьшают ротационную разупорядоченность в этом классе соединений, повышая точность структуры (см. Табл. 2.). Строение XXXIX независимо установлено по двум массивам дифракционных данных, полученным на лабораторном дифрактометре Bruker SMART (И.С.Неретин, ЦРСИ ИНЭОС РАН) и на синхротронном излучении (С.И.Троянов, BESSY II, Берлин).

C₆₀F₁₈:C₆H₅Me (XXXVII) и C₆₀F₄₈:2(1,3,5-C₆H₃Me₃) (XXXVIII)

Фтор[18]-фуллерен[60], впервые структурно исследованный нами в форме толуольного сольвата (1:1) **XXXVII**, имеет некристаллографическую молекулярную симметрию C_{3v} . Все атомы F присоединены к одной полусфере «сплющенного» остова C_{60} вокруг плоского ареноподобного цикла из шести некоординированных атомов $C(sp^2)$. Образующийся «пояс» из 18 атомов $C(sp^3)$ отделяет этот цикл от π -системы остальной части молекулы (Рис. 16 а,б). Отклонения атомов С в углеродном каркасе молекулы от планарной координации характеризует сферический эксцесс

$$(2) \quad \varphi_i = 360^\circ - \sum \theta_{\text{CCC}}$$

(где θ_{CCC} – валентные углы в каркасе), равный 0.1° для ареноподобного «полюса», $26.4 - 29.9^\circ$ для атомов фторированного пояса, $3 - 6^\circ$ для 12 связанных с ними атомов $C(sp^2)$ и $10 - 12^\circ$ для остальных атомов в нефторированной полусфере углеродного остова (в молекуле C_{60} $\varphi_i = 12.0^\circ$ для всех атомов). Расстояния Δ_i от центра каркаса для двух первых групп атомов соответственно равны 2.97 и 3.8 – 4.0 Е, а у остальных атомов близки к значению $\Delta_i = 3.54$ Е в молекуле C_{60} .

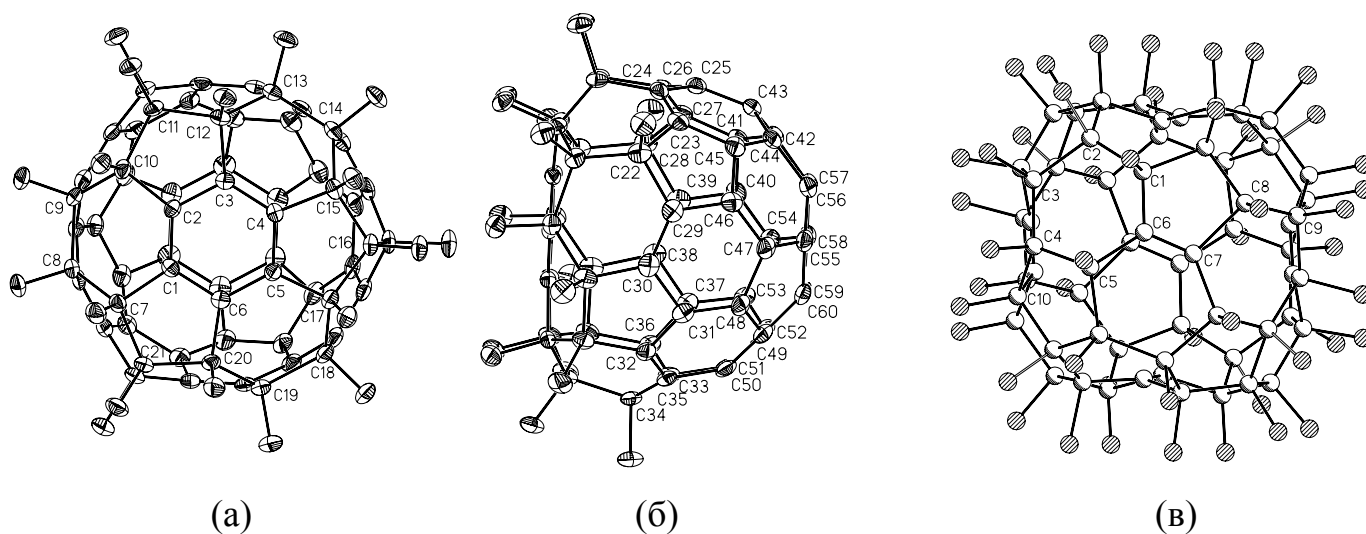


Рисунок 16 (а, б) – две проекции молекулы $C_{3v}\text{-}C_{60}F_{18}$ в кристаллической структуре **XXXVII**; (в) молекула $C_{60}F_{48}$ в **XXXVIII**.

Более глубокое фторирование с сохранением остова C_{60} сопровождается перераспределением π -связывания в углеродном каркасе, а его конечным продуктом является фтор[48]-фуллерен[60]. В кубическом кристалле **XXXVIII** мезитиленового сольвата $C_{60}F_{48}$ (1:2), по нашим данным, молекулы $C_{60}F_{48}$ находятся в частной позиции $\bar{3}$ и разупорядочены по двум независимым ориентациям с соотношением заселенностей, близким к 2:1. Форма углеродного скелета C_{60} сильно отклоняется от сферической (Рис. 16 в); шесть двойных связей $C=C$ типа 5/6 расположены по вершинам октаэдра и «вдавлены» в фуллереновую сферу ($\varphi_i = -2 - -9^\circ$, $\Delta_i = 2.96 - 3.04$ Е). Такое расположение связей $C=C$, по-видимому, делает их недоступными для

дальнейшей атаки атомами фтора: по литературным данным, более глубокое фторирование приводит к разрушению углеродного остова.

Геометрические параметры молекулы $C_{60}F_{48}$, полученные в нашей работе, не обсуждаются из-за низкой точности структуры **XXXVIII**, вызванной ошибкой в пространственной группе. В независимом рентгеноструктурном исследовании **XXXVIII** (S.I. Troyanov et al., *Angew.Chem., Int.Ed.*, 2001, **40**, 2285) установлена правильная пространственная группа $P\bar{3}$ с псевдоцентрированной элементарной ячейкой, достигнута значительно лучшая точность и детально проанализирована геометрия разупорядоченных молекул в двух независимых позициях $\bar{3}$. Тем не менее, полученные нами качественные характеристики геометрии углеродного скелета («вдавливание» sp^2 -атомов углерода внутрь остова C_{60} , двойные связи $C=C$ в положениях 5/6 и растяжение одинарных связей $C-C$ свыше стандартной длины 1.54 Å) согласуются с результатами как цитированной работы, так и проведенных нами квантовохимических расчетов.

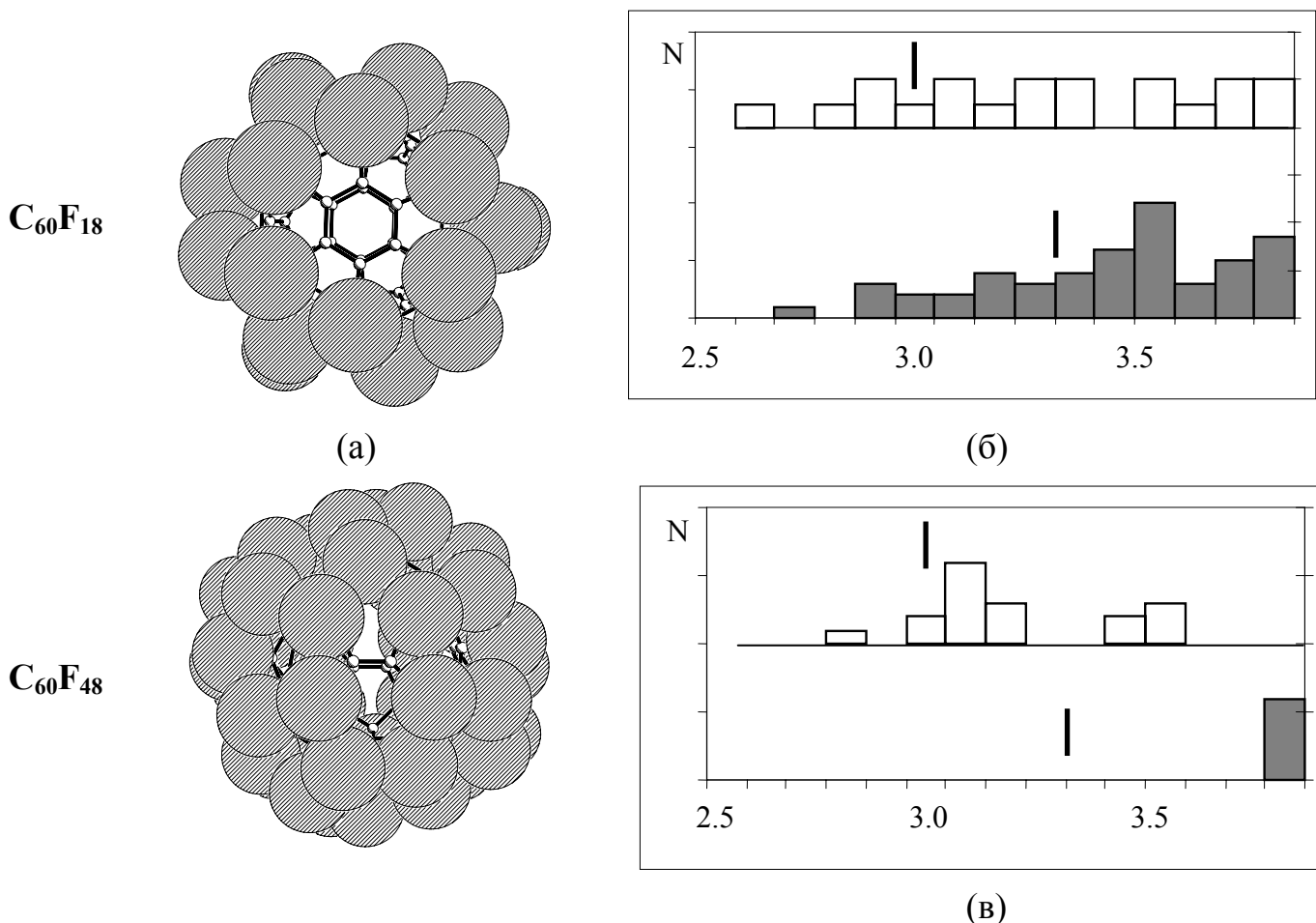


Рисунок 17. Экранирование углеродного каркаса экзополлиэдрическими атомами фтора в молекулах $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{48}$ (а); контакты $C \cdots F$ (закрашенные столбцы) и $F \cdots F$ (незакрашенные столбцы) (Å) между молекулами $C_{60}F_{18}$ в **XXXVII** (б) и $C_{60}F_{48}$ в **XXXVIII** (в). Вертикальные штрихи – суммы ван-дер-ваальсовых радиусов.

Высокий дипольный момент молекул $C_{60}F_{18}$ ($\mu=12.4-15.7$ D по данным расчета *ab initio* в зависимости от базиса), стабилизирует кристаллическую структуру **XXXVII** за счет их электростатического притяжения. Для centrosymmetричных молекул $C_{60}F_{48}$ $\mu=0$ и вандерваальсова форма близка к сферической; в кристалле **XXXVIII** эти молекулы ротационно разупорядочены. Гистограммы распределения межмолекулярных контактов $F\cdots F$ и $C\cdots F$ (Рис. 17 б, в) и значения коэффициента k показывают более рыхлую упаковку фторфуллереновых молекул в **XXXVIII** ($k = 0.70$) по сравнению с **XXXVII** ($k = 0.73$).

$C_{60}Cl_{30} \cdot (1,2-C_6H_4Cl_2)$ (**XXXIX**)

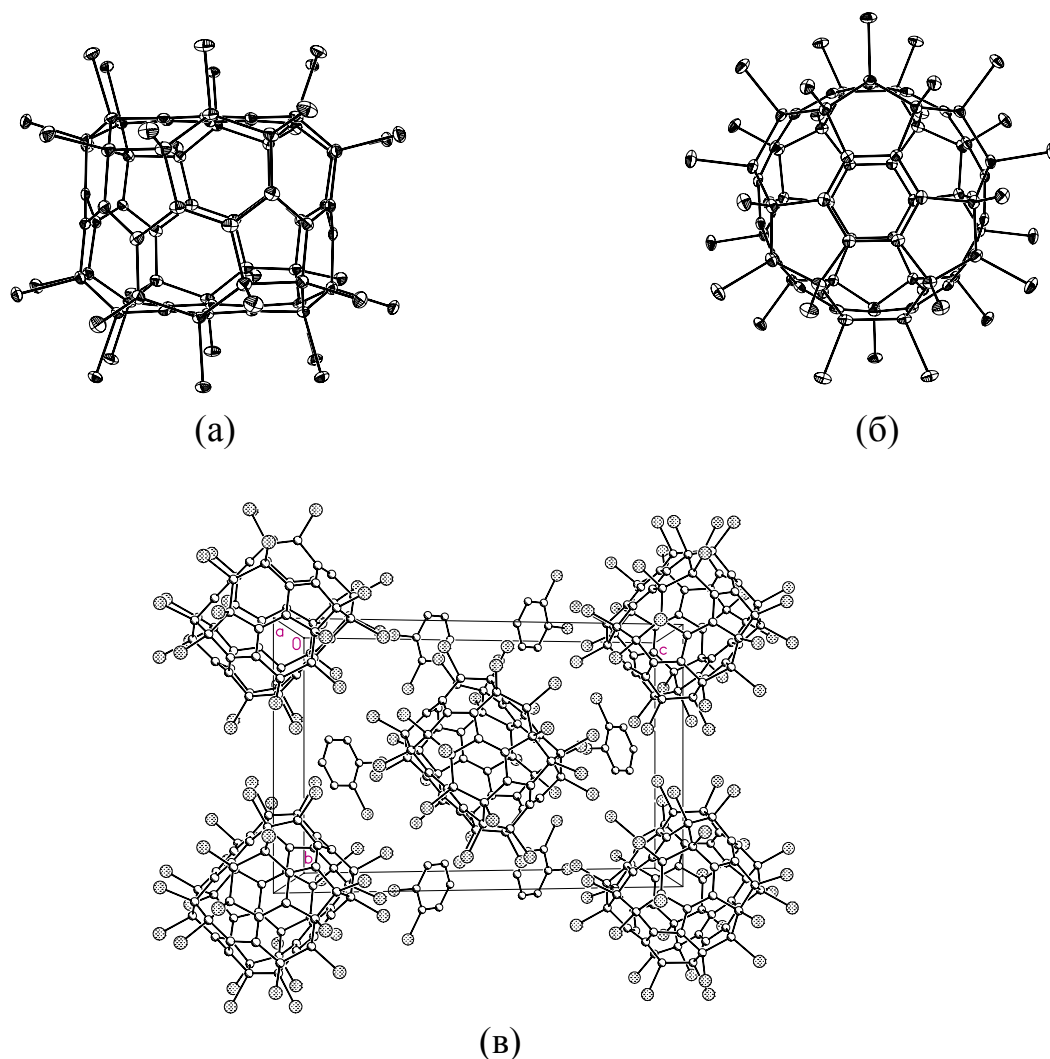


Рисунок 18. (а, б) Молекула $D_{3d}-C_{60}Cl_{30}$ (2 проекции); (в) кристаллическая структура **XXXIX** в проекция вдоль направления $[1\ 0\ 0]$.

В моноклинных кристаллах $C_{60}Cl_{30} \cdot 2(1,2-C_6H_4Cl_2)$ (**XXXIX**) молекулы хлор[30]-фуллерена[60] $C_{60}Cl_{30}$ некристаллографической симметрии D_{3d} (Рис. 18 а, б) находятся в позициях $\bar{1}$ и образуют несколько искаженные гексагональные «паркетные» слои (расстояния между центрами молекул в слое 12.1 – 13.1 Е), наложенные плотным образом по простому гексагональному мотиву с молекулами *o*-дихлорбензола в межслоевых пустотах (Рис. 18 в).

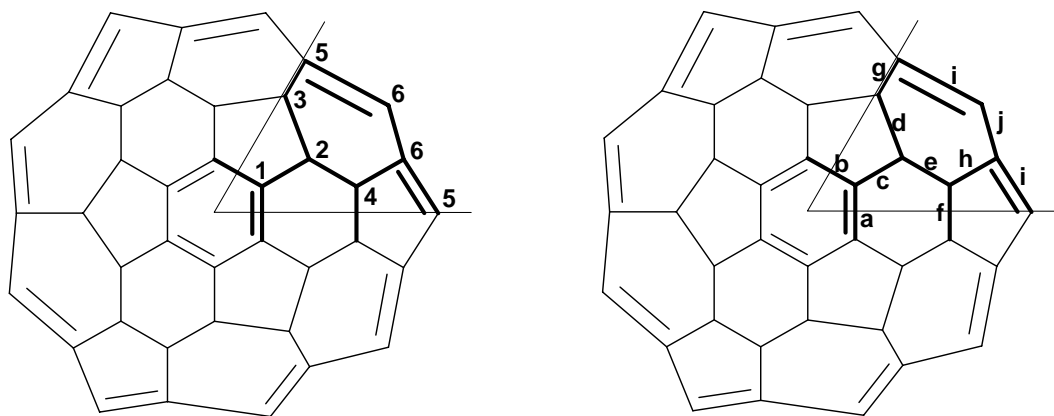


Таблица 8. Средние геометрические параметры молекул $C_{60}Cl_{30}$ в XXXIX и $C_{60}F_{18}$ в XXXVII

| | $C_{60}Cl_{30}$, СИ | $C_{60}Cl_{30}$, лаб. | $C_{60}F_{18}$, лаб. |
|--------------------------------|------------------------------------|------------------------|-----------------------|
| атом | сферический эксцесс ϕ , град. | | |
| 1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 2 | 33.6 | 33.7 | 28.0 |
| 3 | 35.8 | 35.8 | 27.0 |
| 4 | 30.3 | 30.0 | 29.5 |
| 5 | 1.7 | 1.7 | 29.5 (*) |
| 6 | 2.9 | 3.0 | 3.9 |
| связь | длина связи, Е | | |
| a | 1.370 | 1.374 | 1.372 |
| b | 1.376 | 1.371 | 1.373 |
| c | 1.479 | 1.482 | 1.476 |
| d | 1.622 | 1.626 | 1.623 |
| e | 1.576 | 1.568 | 1.557 |
| f | 1.697 | 1.705 | 1.672 |
| g | 1.495 | 1.491 | 1.558* |
| h | 1.509 | 1.502 | 1.500 |
| i | 1.390 | 1.399 | 1.524* |
| j | 1.382 | 1.366 | 1.363 |
| торсионные углы X-C-C-X, град. | | | |
| X-C(2)-C(3)-X | 38.6 | 39.2 | 22.4 |
| X-C(2)-C(4)-X | 42.2 | 42.3 | 31.8 |
| X-C(4)-C(4)-X | 0.3 | 0.5 | 0.4 |
| X-C(3)-C(5)*-X | — | — | 0.8 |

*позиции атомов $C(sp^2)$ в $C_{60}Cl_{30}$ и $C(sp^3)$ в $C_{60}F_{18}$

Молекулярная геометрия D_{3d} - $C_{60}Cl_{30}$ совпадает с результатами РСА для других сольватов этого соединения (С.И. Троянов и др., *Изв. АН. Сер. хим.*, 2005, 1608). В остове C_{60} атомы $C(sp^3)$ с присоединенными экзополлиэдрическими атомами Cl (сферический эксцесс $\varphi_i=30-36^\circ$) сгруппированы в два 15-звенных пояса, которые разделяют остальные (некоординированные) атомы $C(sp^2)$ на три области с ароматическим π -связыванием: два ареноподобных шестичленных цикла (связи С–С 1.370 (6/6) и 1.376 Е (5/6), $\varphi_i=0.0^\circ$), аналогичных такому же фрагменту в молекуле $C_{60}F_{18}$, на «полюсах» углеродного каркаса и транс-аннуленовый «экватор» из 18 атомов $C(sp^2)$, ароматический в соответствии с правилом Хюккеля (связи С–С 1.38–1.39 Е, $\varphi_i=1-2^\circ$). Деформированный остов C_{60} имеет геометрию «бочки», или «барабана»: плоскости ареновых циклов сближены до 5.24 Е, тогда как диаметр транс-аннуленового пояса молекулы равен 6.95 Е (в молекуле C_{60} $2\Delta_i=7.08$ Е).

Средние длины связей С–С в молекулах D_{3d} - $C_{60}Cl_{30}$ (по синхротронным и лабораторным данным) и C_{3v} - $C_{60}F_{18}$ сопоставлены в Табл. 8. Одинарные связи $C(sp^3)$ - $C(sp^3)$ типов **d**, **e**, и **f** заметно удлинены (связи **f**: 1.67 Е в **XXXVII** и 1.70 Е в **XXXIX**), что указывает на значительные стерические напряжения. Вицинальные контакты $Cl\cdots Cl$ 3.02–3.16 Е существенно короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Cl (3.80 Е), длины связей С–С отрицательно коррелируют с торсионными углами $Cl-C-C-Cl$. Геометрия углеродного скелета ароматического цикла и пояса из 15 sp^3 -атомов в молекулах $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}Cl_{30}$ совпадает с точностью до 0.03 Е (связи) и 3° (валентные углы); небольшие различия вызваны более сильным стерическим отталкиванием атомов хлора. Длины экзополлиэдрических связей С–F в **XXXVII** (1.36 – 1.40 Е) и С–Cl в **XXXIX** (1.78 – 1.79 Е) имеют обычные значения.

$(\eta^2-C_{60})Os(CNBu^t)(CO)(PPh_3)_2 \cdot 2.5(1,2-C_6H_4Cl_2)$ (**XL**) и $(\eta^2-C_{60})_2Pt_2(dppm)_2 \cdot 6PhCl$ (**XLI**)

В моноядерном π -комплексе $(\eta^2-C_{60})Os(CNBu^t)(CO)(PPh_3)_2 \cdot 2.5(o-C_6H_4Cl_2)$ (**XL**) атом осмия в составе фрагмента $Os(CNBu^t)(CO)(PPh_3)_2$ координирован по η^2 -этиленовому типу упорядоченным фуллереновым лигандом. Координирующая связь 6/6 каркаса C_{60} и два фосфиновых лиганда расположены в экваториальной части тригонально-бипирамидального ближайшего окружения атома Os; карбонильный и изонитрильный лиганды занимают аксиальные положения (Рис. 19 а). В кристаллах **XL** фуллереновые остовы молекул $(Ph_3P)_2Os(CO)(NCBu^t)(\eta^2-C_{60})$ образуют слегка гофрированные графитоподобные слои в плоскости (1 0 1) с расстояниями между центрами соседних остовов 10.29, 10.36 и 10.49 Е и кратчайшим контактом $C(C_{60})\cdots C(C_{60})$ 3.29 Е. Экзополлиэдрические фрагменты $(Ph_3P)_2Os(CO)(NCBu^t)$ заполняют ван-дер-ваальсов промежуток шириной ~ 6.7 Е между слоями; молекулы о-дихлорбензола расположены в пустотах упаковки. Распространяя формулу (1) на все нефуллереновые компоненты кристалла, «разбавляющие» мотив из фуллереновых ядер $(C_{60})_\infty$, получим для **XL** $\rho=2.65$.

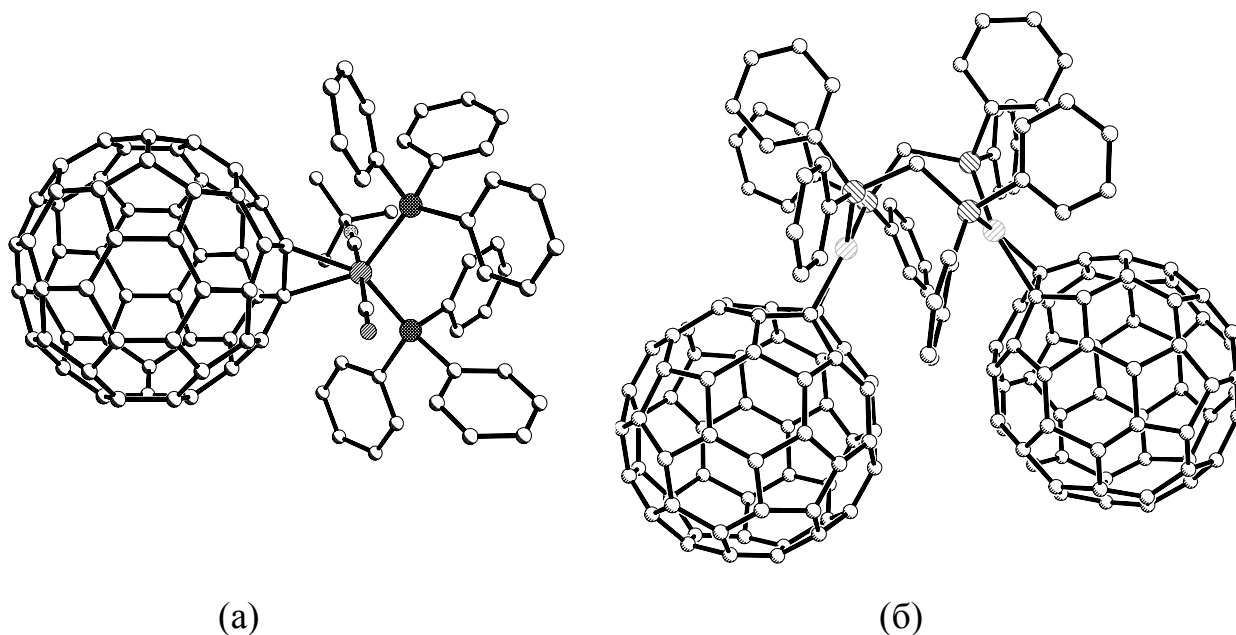


Рисунок 19. (а) $(\eta^2\text{-C}_{60})\text{Os}(\text{CNBu}^1)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ в **XL**, (б) $(\eta^2\text{-C}_{60})_2\text{Pt}_2(\text{dppm})_2$ в **XLI**

В биядерном π -комплексе **XLI** два фрагмента $(\eta^2\text{-C}_{60})\text{Pt}$ соединены парой мостиковых дифенилфосфинометильных лигандов (dppm). Каждый атом Pt имеет плоско-тригональное окружение из двух атомов P и центра связи 6/6 $\eta^2\text{-C}_{60}$ (Рис. 19 б). Координационные плоскости атомов Pt образуют двугранный угол 53.3° , внутримолекулярное расстояние $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ 4.05 Е указывает на отсутствие связывания металл-металл. Остовы C_{60} , соединенные фрагментом $\text{Pt}_2(\text{dppm})_2$, в кристалле **XLI** входят в двойные слои с МКЧ=3 (внутримолекулярные ван-дер-ваальсовы контакты $\text{C}_{60}\cdots\text{C}_{60}$ 10.26, $\text{C}\cdots\text{C}$ 3.44 Е, расстояния между центрами несвязанных остовов внутри слоя 10.01 и 10.19 Е). Пустоты в слое ($\rho=2.07$) заполнены группировками $\text{Pt}_2(\text{dppm})_2$; молекулы хлорбензола заполняют межслоевое пространство (Рис. 20).

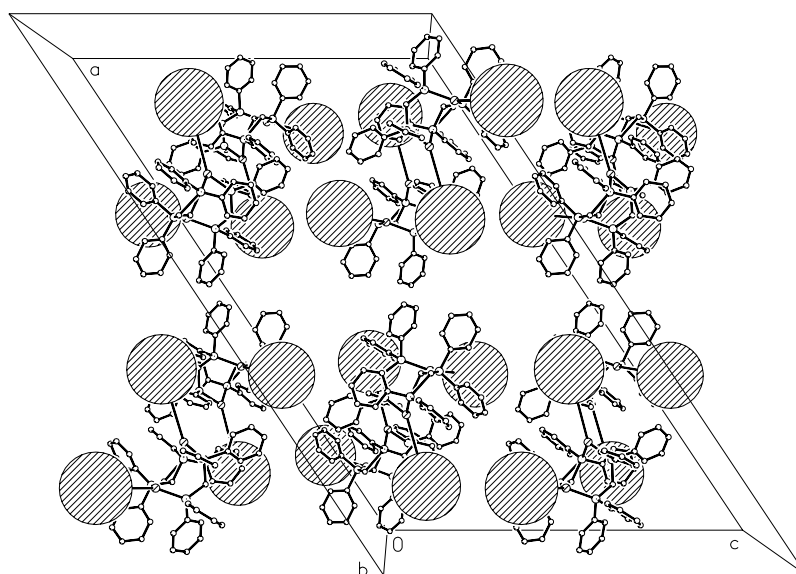


Рисунок 20. Слои из молекул $(\eta^2\text{-C}_{60})_2\text{Pt}_2(\text{dppm})_2$ в **XLI**, схема (проекция вдоль $[0\ 1\ 0]$); сольватные молекулы $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ не показаны.

π -Связывание каркаса C_{60} с атомом переходного металла сопровождается удлинением координирующей связи 6/6 и соседних с ней связей 5/6, а также пирамидализацией связывающих атомов углерода (Табл. 9). Расстояния Δ_i от этих атомов до центра остова C_{60} увеличены до 3.74–3.75 Е в **XL** и 3.70–3.75 Е в **XLI**. Крупные η^2 - C_{60} -лиганды искажают координационную сферу атома металла: валентные углы P–M–P (109.6° в **XL**, 100.7, 99.6° в **XLI**) меньше C_{60} –M–P (где C_{60} обозначает центр η^2 -связи 6/6), а два последних угла при одном атоме металла значимо различаются (120.3, 130.3° в **XL**, 125.8, 131.8° и 125.5, 133.3° в **XLI**).

Таблица 9. Параметры η^2 -координации металл-фуллерен в **XL и **XLI****

| шифр | M– C_{60} , Е | средн. C–C(C_{60}), Е | | сферический эксцесс φ , ° | | |
|------------|-----------------|---------------------------|-------------|-----------------------------------|-----------|-----------|
| | | коорд. 6/6 | соседн. 5/6 | коорд. C | соседн. C | прочие |
| XL | 2.193 | 1.48 | 1.49 | 23.2, 24.0 | 7.4–8.6 | 10.5–13.5 |
| XLI | 2.103– 2.145 | 1.52 | 1.48 | 20.8 – 24.9 | 6.4–9.4 | 9.8–15.2 |

Глава 3. Кристаллохимические закономерности в производных фуллеренов

В гл. 3 представлены результаты кристаллохимического анализа соединений фуллеренов по нашим и литературным данным. В большинстве соединений этого класса преобладают ван-дер-ваальсовы взаимодействия с участием крупных углеродных «сфер», а нефуллереновые фрагменты-«гости» включены в лабильную ван-дер-ваальсову матрицу $(C_n)_\infty$. В соответствии с принципом плотной упаковки органических молекул, эти кристаллические структуры определяются подгонкой ван-дер-ваальсовой формы «гостей» к нескольким основным мотивам $(C_n)_\infty$ из углеродных сфероидов [Табл. 10; см. формулу (1)].

Распределение структур фуллереновых производных (CSD) по параметру разбавления (Рис. 21 а) содержит максимумы, которые отвечают (1) ПГ- и ПК-мотивам вместе с родственными слоистыми упаковками ($\rho = 0.6$ –1.2) и (2) ажурным каркасам и разделенным слоям ($\rho = 1.6$ –2.4). Значению $\rho \geq 3$, как правило, соответствуют цепочечные и островные мотивы. Сходные мотивы $(C_n)_\infty$ наблюдаются в различных классах фуллереновых производных, включая ИРС с органическими противоионами и химические соединения с небольшим числом аддендов. Распределение по молекулярному координационному числу (Рис. 21 б) показывает преобладание разреженных centrosymmetric мотивов (чётные МКЧ ≤ 6). Распределение по R-фактору (Рис. 21 в) указывает на систематическое снижение точности РСА в данном классе соединений из-за наличия дефектов, ошибок в наложении слоёв и ротационной разупорядоченности сфероидальных кластеров C_n .

Таблица 10. Упаковка фуллереновых сфер в основных мотивах $(C_{60})_{\infty}$

| Мотив $(C_{60})_{\infty}$ | κ | МКЧ | ρ | Примеры |
|--|----------|--------|----------|-----------------------------------|
| ГЦК, ГПУ | 0.74 | 12 | 0.35 | C_{60} , C_{70} , M_3C_{60} |
| ОЦК | 0.68 | 8+6 | 0.47 | M_6C_{60} |
| ПГ | 0.60 | 8 | 0.6–0.7 | $C_{60} \cdot 2A$ (XI) |
| Разделенные плотнейшие гексагональные слои | < 0.6 | 6 (+2) | > 0.75 | VIII – X, $C_{70} \cdot 6S_8$ |
| Графитоподобные «соты» | < 0.4 | 3 (+2) | > 1.5 | XXVII, XL |
| ПК | 0.52 | 6 | 0.91 | XV, XXIII |
| Плотные тетрагональные слои | < 0.5 | 4 (+2) | > 1.0 | XXI, XXII |
| Алмазоподобный мотив | 0.34 | 4 | 1.94 | XVI |

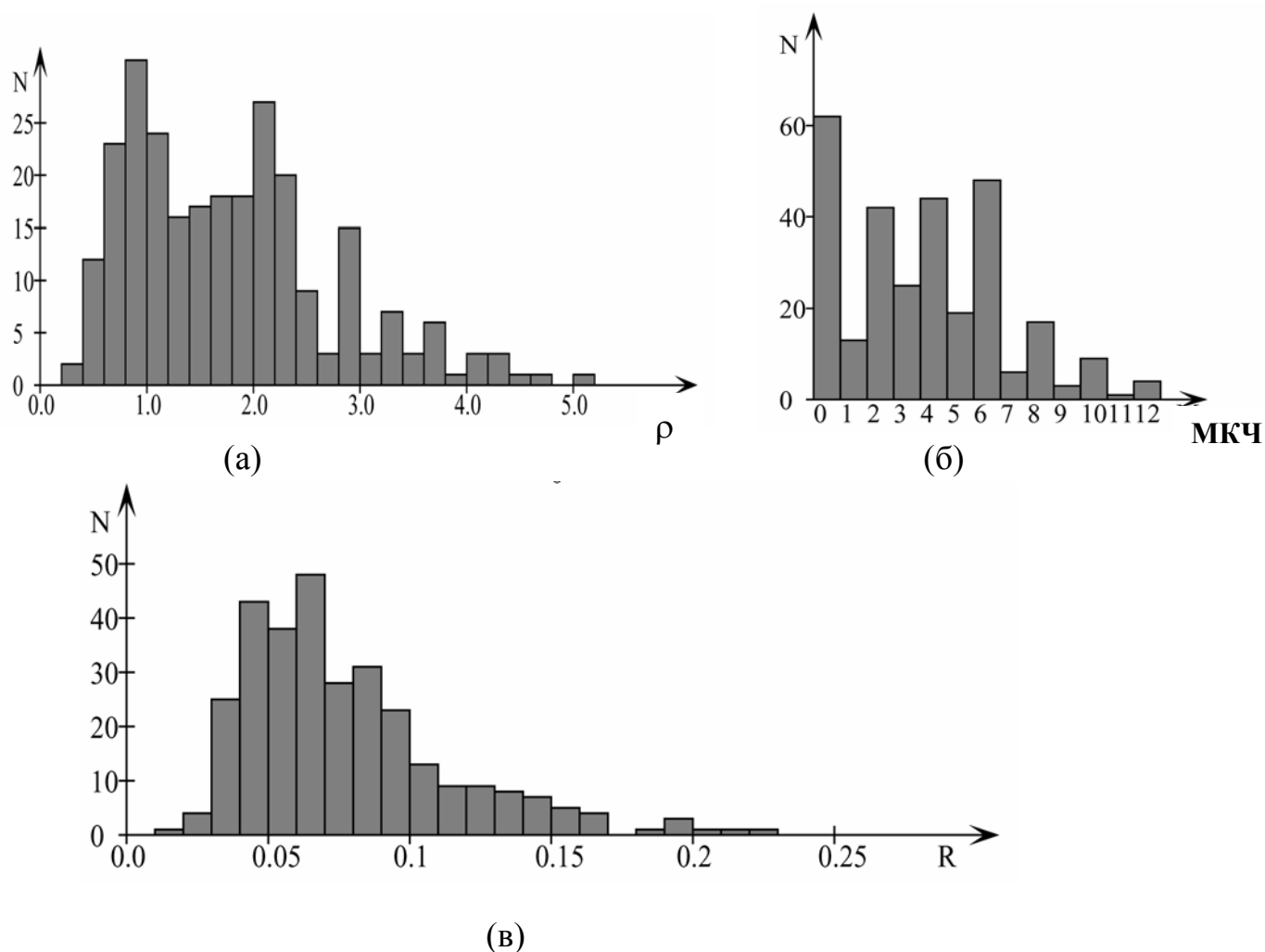
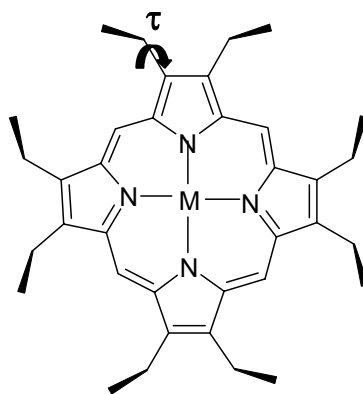


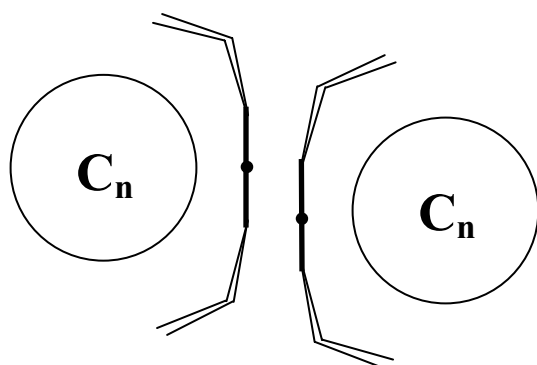
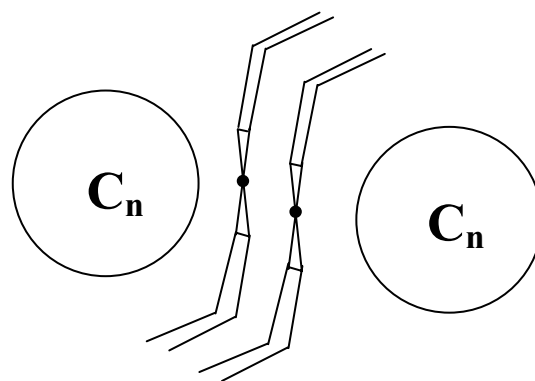
Рисунок 21. Распределение фуллереновых производных в CSD (2002 г). (а) по параметру разбавления ρ , (б) по МКЧ в мотиве $(C_n)_{\infty}$, (в) по R-фактору.

В смешанных кристаллах фуллеренов с порфиринами или порфиринами металлов присутствуют другие супрамолекулярные мотивы: зигзагообразные цепочки $\cdots C_n \cdots D \cdots C_n \cdots D \cdots$ (в $2C_n \cdot D \cdot Solv$ и $C_n \cdot D \cdot Solv$) либо $\cdots C_n \cdots DD \cdots C_n \cdots DD \cdots$ ($C_n \cdot 2D \cdot Solv$, где D – электронодонорные порфириновые молекулы, $Solv$ – молекулы растворителя). Молекулы C_n при этом могут образовывать собственные мотивы $(C_n)_\infty$, разделенные порфириновыми макроциклами (см. § 2.4).

В мотиве $\cdots C_n \cdots DD \cdots C_n$ с фуллеренами молекулы октаметилпорфириновых комплексов металлов МОЕР (где $M = Co, Ni, Cu, Ag$) могут иметь *син*- или *анти*-конформации. В *анти*-конформации МОЕР четыре Et-фрагмента охватывают молекулу фуллерена (*анти-эндо*-), а еще четыре Et – соседний металлопорфириновый остов в кристалле (*анти-экзо*-заместители).



МОЕР

*син*-конформация МОЕР*анти*-конформация МОЕР

Средние значения торсионных углов τ , образуемых этильными фрагментами МОЕР с плоскостью пирановых циклов, и их разброса $\Delta\tau$, по данным из CSD, зависят от ван-дер-ваальсовых размеров прилегающих к ним молекул в кристалле (Рис. 22). Более широкий интервал $\Delta\tau$ в смешанных кристаллах с C_{60} показывает, что размеру «полости» МОЕР, ограниченной Et-заместителями, лучше соответствуют более крупные углеродные остовы $C_{68} - C_{82}$.

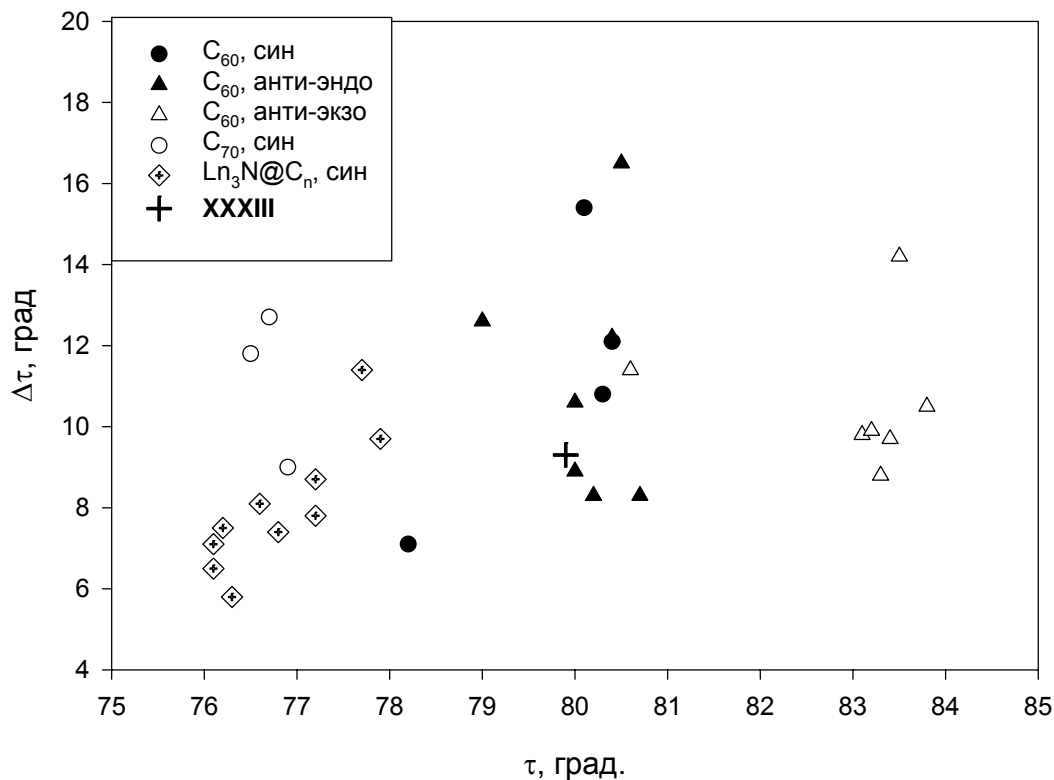
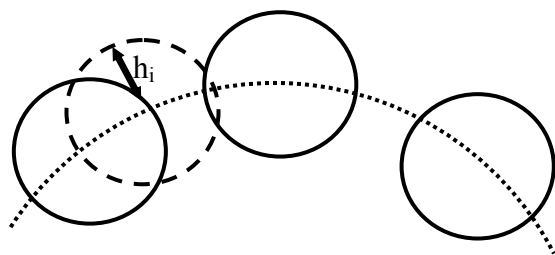


Рисунок 22. Торсионные параметры τ и $\Delta\tau$ в смешанных кристаллах фуллеренов с октаэтилпорфиринами металлов. Знак «+» соответствует структуре XXXIII.

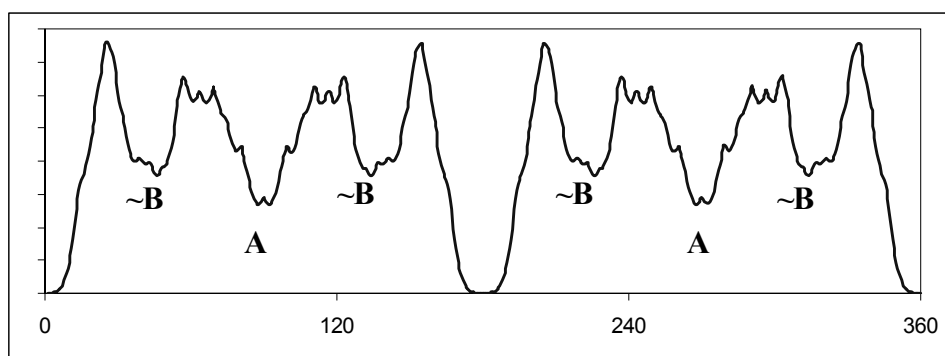
Наблюдаемые типы разупорядочения молекул C_n (см. Рис. 1) удалось воспроизвести в рамках предложенной нами модели «резиновой полости». Согласно этой модели, основанной на принципе плотной упаковки молекул в кристаллах, в равновесной ориентации молекулы C_n все её атомы находятся в пологих минимумах ван-дер-ваальсова потенциала соседних молекул, образующих полость. Увеличение потенциальной энергии при повороте молекулы в первом приближении пропорционально сумме квадратов деформаций h_i этой полости (облегающей ван-дер-ваальсову поверхность молекулы C_n) в точках атомов при переходе от исходной ориентации (сплошные линии) к конечной (штриховая линия). Наиболее вероятные ориентации ротационно разупорядоченных молекул C_n в кристалле соответствуют наименьшим деформациям «полости», т.е. локальным минимумам штрафной функции

$$(3) \quad \Delta U = k \sum h_i^2,$$

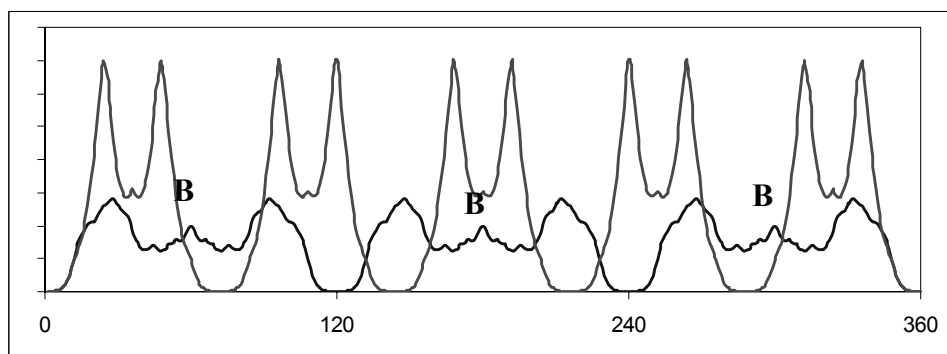


где h_i^2 – квадрат деформации полости в конечном положении i -го атома.

Расчёт на основе модели воспроизводит оба наблюдаемых типа разупорядоченности высокосимметричных молекул C_{60} (Рис. 23). Локальные минимумы штрафной функции [формула (3)] соответствуют повороту на 90° и 270° вокруг оси 2 (тип **A** с «крестами» из атомных позиций, Рис. 23 а) и окрестностям точек поворота вокруг оси 3 на $60, 180$ и 300° (тип **B** с упорядоченным полюсом и разупорядоченным экватором, Рис. 23 б). Третий геометрически возможный тип ротационной разупорядоченности – поворот молекулы C_{60} на 36° вокруг оси 5 – не отмечался в литературе; в наших расчетах ему соответствует верхняя кривая на Рис. 23 б).



(a)



(б)

Рисунок 23. Изменения штрафной функции $\Delta U = \sum h_i^2$ ($i=1-60$) при вращении молекулы C_{60} (а) вокруг оси 2, (б) вокруг оси 3.

Для эллипсоидальной молекулы C_{70} , в согласии со структурными данными, минимумы штрафной функции ΔU отвечают нерегулярной разупорядоченности по четырем конфигурациям, возникающим при повороте молекулы относительно главной оси с одновременным наклоном этой оси. Предсказанная по модели разупорядоченность молекулы $C_{60}F_{48}$ также совпала с найденной в структуре **XXXIX** (см. гл. § 2.6).

Структуры ИРС **XXXV** и **XXXVI** с моноанионом C_{60}^- , ротационно разупорядоченным по типу **A**, не позволяют выявить малые ян-теллеровские искажения геометрии фуллеренового остова с частично заполненной вырожденной

Таблица 11. Средние параметры остова C₆₀ по точным дифракционным данным

| Остов | связь 6/6, Е | | связь 5/6, Е | | R (центр–С), Е | | Δφ, град. |
|--------------------------------|--------------|-------|--------------|-------|----------------|-------|--------------|
| | < l > | Δl* | < l > | Δl* | < R > | ΔR* | |
| C ₆₀ | 1.389 | 0.015 | 1.450 | 0.017 | 3.541 | 0.015 | 1.1 |
| C ₆₀ ^{-**} | 1.389 | 0.028 | 1.449 | 0.027 | 3.538 | 0.051 | 1.2 |
| C ₆₀ ²⁻ | 1.400 | 0.028 | 1.445 | 0.027 | 3.540 | 0.037 | 2.1 |

* интервалы индивидуальных значений в структурах

** C₆₀⁻(C₅Me₅)₂Ni⁺·2CS₂ (W.C.Wan, et al., *J.Am.Chem.Soc.*, 1995, **117**, 9580)

Карта радиальных ян-теллеровских деформаций фуллереновой сферы в точной структуре C₆₀²⁻[(Ph₃P)₂N⁺]₂ (P.Paul, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 4145), вычисленных по данным CSD, показана на Рис. 24 а. Также рассчитанные нами карты среднего перераспределения длин связей в каркасе C₆₀, σ- и π-координированном по связи 6/6, показаны, соответственно, на Рис. 24 б, в. Искажения скелета C₆₀ в результате η²-координации фрагмента ML (где М – атом переходного металла, L – его лиганды) существенно слабее, чем в σ,σ-аддуктах. Отметим, что геометрические искажения фрагмента C₆₀ как в σ, так и в π-производных локализованы в непосредственном окружении координированной связи 6/6, т.е. фуллереновое ядро «плохо проводит» влияние присоединённых фрагментов. Оба типа искажений хорошо воспроизводятся уже в полуэмпирических квантовохимических расчетах с оптимизацией геометрии.

При глубокой химической модификации фуллереновых каркасов со значительными изменениями многих длин связей и валентных углов (например, в галогенфуллеренах, см. § 2.6) анализ степени их искажения на основе данных РСА усложняется. Мы предложили простую модель, позволяющую сравнивать энергии модифицированного углеродного остова C_n в различных полиаддуктах C_nX_m. В рамках этой модели стерическая энергия молекулы оценивается в гармоническом приближении по суммам квадратов отклонений длин связей *l* и валентных углов θ от стандартных значений

$$(4) \quad E_{\text{стер}} \approx K_1 \sum (l - l_0)_i^2 + K_2 \sum (\theta - \theta_0)_i^2 = K_1 \sum d_i^2 + K_2 \sum \delta_i^2,$$

а энергию π-сопряжения атомов C(sp²) в углеродном каркасе оценивают в рамках простого метода Хюккеля (ПМХ)

$$(5) \quad E_{\pi} = M\beta,$$

где Mβ – суммарная энергия связывания по всем занятым хюккелевским π-МО, рассчитываемая по специально написанной программе. Полную энергию атомизации

молекулы C_nX_m представляли в виде

$$(6) \quad E_{\text{ат}} = NE_{C-C} + E_{\pi} - E_{\text{стер}} + mE_{C-X},$$

где NE_{C-C} – сумма энергий N одинарных связей $C-C$ в остове, mE_{C-X} – энергия связей каркаса с m аддендами, E_{π} – вклад π -связывания [формула (5)], $E_{\text{стер}}$ – энергия стерических искажений каркаса [формула (4)]. Стандартные энергии связей $C-C$ и $C-X$, значения (I_0, θ_0) , константы жесткости связей K_1 и валентных углов K_2 и величина резонансного интеграла β в ПМХ являлись параметрами модели; их подбирали для наилучшего согласия вычисленных $E_{\text{ат}}$ с термодимическими данными (Л.Н. Сидоров и соавт., *Фуллерены*, М., Экзамен, 2005).

Средние энергии искажений бакминстерфуллеренового остова в чистом C_{60} и в некоторых галогенофуллеренах, вычисленные по формулам (4) – (6), представлены в Табл. 12. Искажения молекул $C_{60}F_{18}$ и $D_{3d}-C_{60}Cl_{30}$ найдены как среднее по точным структурам нескольких сольватов, включая **XXXVII** и **XXXIX** (СИ); для $C_{60}X_{24}$ ($X = Cl, Br$) использованы литературные данные. Наша оценка показывает, что значительные искажения немодифицированных каркасов C_{60} и C_{70} из-за неплоского окружения атомов $C(sp^2)$ сохраняются в большинстве молекул галогенфуллеренов. Искажения углеродного каркаса минимальны в молекулах $C_{60}X_{24}$ T_h -симметрии с 18 изолированными двойными связями $C=C$ и максимальны в $D_{3d}-C_{60}Cl_{30}$, однако энергия сопряжения E_{π} в последней молекуле выше при меньшем числе атомов $C(sp^2)$ в ее остове. Молекулы с несколькими ареноподобными фрагментами искажены сильнее; в родственных структурах $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}Cl_{30}$ суммы деформаций при атомах $C(sp^3)$ пропорциональны числу аддендов.

Таблица 12. Средние интегральные искажения остова C_{60} в галогенфуллеренах

| формула | $\Sigma d_i^2, E^2$ | $\Sigma \delta_i^2, \text{рад}^2$ | | | $E_{\text{стер}}, \text{кДж/моль}$ | E_{π} | |
|------------------------|---------------------|-----------------------------------|--------|-------|------------------------------------|------------------|----------|
| | | sp^2 | sp^3 | сумма | | ПМХ, ед. β | кДж/моль |
| C_{60} | 0.056 | 2.632 | — | 2.632 | 1480 | 93.2 | 8390 |
| $C_{60}F_{18}$ | 0.166 | 1.654 | 0.892 | 2.546 | 1770 | 61.2 | 5510 |
| $C_{60}Cl_{24}$ | 0.012 | 1.053 | 0.663 | 1.716 | 890 | 36 | 3240 |
| $C_{60}Br_{24}$ | 0.019 | 1.090 | 0.633 | 1.723 | 920 | 36 | 3240 |
| $D_{3d}-C_{60}Cl_{30}$ | 0.253 | 0.817 | 1.464 | 2.281 | 1900 | 39 | 3510 |

Суммы квадратов искажений Σd_i^2 и $\Sigma \delta_i^2$ в ближайшем окружении связи C=C (этиленоподобном фрагменте), а также в плоских ареноподобных фрагментах (см. § 2.6), вычисленные для серии галогенфуллеренов по точным данным РСА, позволяют выявить наименее стерически нагруженные положения этих фрагментов в углеродных каркасах (Рис. 25). Наибольший вклад в стерическую энергию вносят искажения валентных углов при атомах $C(sp^2)$, входящих в пятичленные циклы. В исследованных кристаллических структурах обычно наблюдаются наиболее энергетически выгодные конфигурации остова – так, изолированные связи C=C в модифицированных каркасах C_{60} предпочитают занимать позиции 5/6.

Оценки стерической энергии позволяют объяснить необычную стереохимию полигалогенидов высших фуллеренов: низкую симметрию молекул, вызванную предпочтительным образованием ареноподобных циклов с двумя ($C_{70}X_m$) или одной ($C_{78}Br_{18}$) связями 5/6 на экваторе молекулы, «диссоциацию» ареноподобного фрагмента с тремя связями 5/6 при изомеризации $C_{70}F_{38}$ и некоторые другие закономерности, отмеченные в литературе.

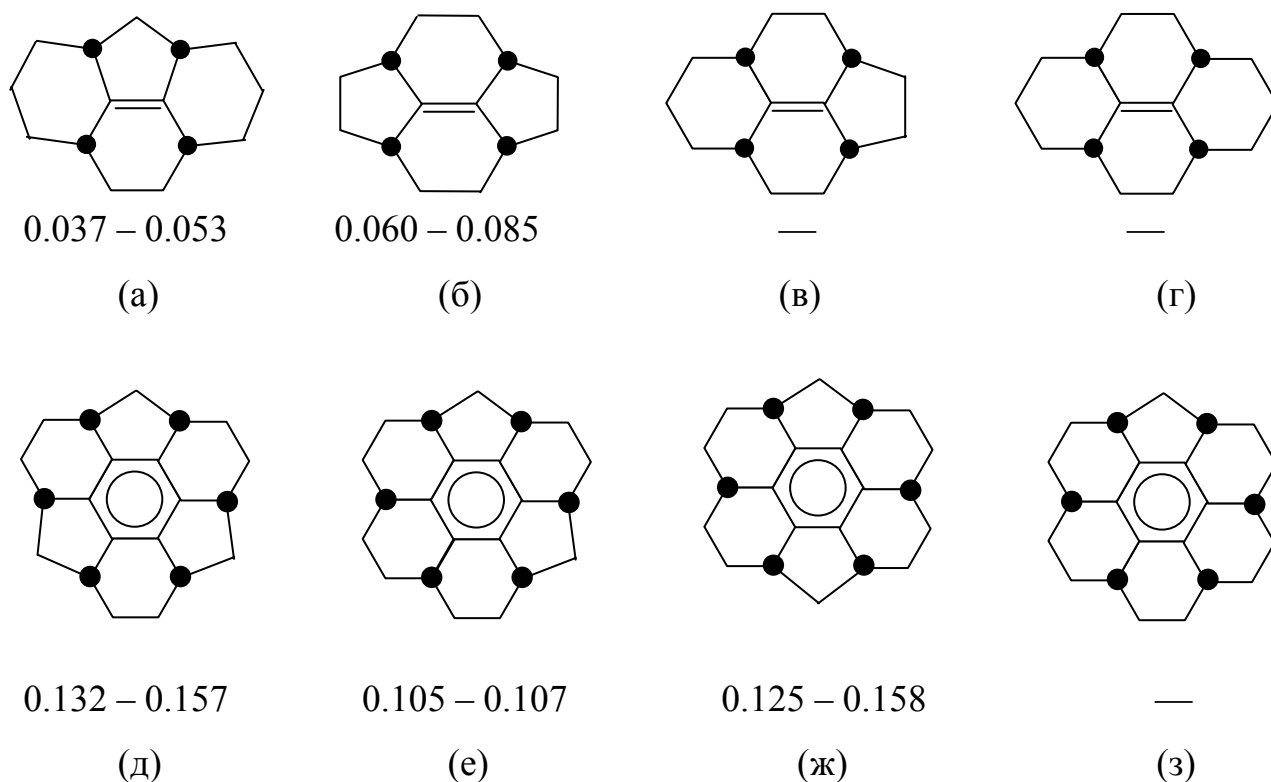


Рисунок 25. Положения изолированных связей C=C и ареноподобных фрагментов в модифицированных фуллереновых каркасах (выделены соседние атомы $C(sp^2)$) и суммы квадратов деформаций углов ($рад^2$) в упорядоченных структурах: (а) 5/6 в C_{60} , а, с, е, f в C_{70} ; (б) 6/6 в C_{60} , b и d в C_{70} ; (в) g в C_{70} ; (г) h в C_{70} . (д) 1,3,5-[5/6]₃ в C_{60} , [a-2b-2c-d] в C_{70} ; (е) 1,3-[5/6]₂ ([d-2e-2f-g] в C_{70}); (ж) 1,4-[5/6]₂ ([f-2g-2g-f] в C_{70}); (з) $C_{78}Br_{18}$ (S.I.Troyanov, E.Kemnitz, Eur. J. Org. Chem. 2003, 3916).

Глава 4. Экспериментальная часть

В 4-й главе диссертации приведены кристаллографические данные для всех исследованных соединений, параметры их рентгеновских экспериментов, детали расшифровки и уточнения структур. Порошковые дифрактограммы получены при комнатной температуре в геометрии Брегга-Брентано: для **I**, **III**, **V**, **XII** и **XIV** в лаборатории структурных исследований полимеров ИНЭОС РАН (автоматизированный порошковый дифрактометр ДРОН-3, λ Cu K α), для **II**, **IV** и **VII** на накопительном кольце ВЭПП-3 в Сибирском центре синхротронного излучения (Новосибирск; $\lambda=1.5403 \text{ \AA}$). Параметры элементарных ячеек изоморфных сольватов **V** и **VI** были получены с монокристаллов, для которых дифракционные данные не позволили объективно установить атомную структуру («частичный РСА»); рентгенофазовый анализ порошкового образца **VI** не проводился.

РСА-исследование монокристаллов **XXVI**, **XXVII** и **XXXIV** выполнено на дифрактометрах Bruker SMART (λ Mo K α) в лаборатории кристаллографии Durham University (Англия); структура **XXXIX**, установленная по данным РСА на синхротронном излучении (BESSY II, Берлин; $\lambda=0.9100 \text{ \AA}$), предоставлена нам д.х.н. С.И.Трояновым (химфак МГУ). Для остальных 28 соединений данные РСА (λ Mo K α) получены в Центре рентгеноструктурных исследований (ЦРСИ) ИНЭОС РАН на лабораторных дифрактометрах: четырехкружных с точечным сцинтилляционным детектором ((**VIII**, **IX**, **XI**, **XIII** и **XIX – XXIII**)) и дифрактометре Bruker SMART с двухкоординатным детектором (прочие соединения). Расшифровка и уточнение структур проводились по программам SHELXTL. Статистическая обработка рентгеноструктурных данных осуществлялась с помощью Кембриджского банка структурных данных (CSD) версий 2002 – 2005 г.г. в ЦРСИ ИНЭОС РАН и в лаборатории кристаллохимии химического факультета МГУ. Квантовохимические расчеты проводили по программе GAUSSIAN 98 в ЦРСИ ИНЭОС РАН.

Приложения

Координаты атомов в исследованных нами структурах депонированы в CSD. В Приложениях к настоящей работе представлены: (1) литературные данные по кристаллическим структурам фуллеренов и их производных на середину 2006 г. (для данных из CSD приведены их коды в банке (refcode), для данных из журналов – литературные ссылки), (2) использованные в работе сокращенные обозначения молекул и лигандов, и (3) характеристики порошковых рентгенограмм для соединений, исследованных методом XRD.

Образцы исследованных сольватов **I – X** и **XII – XVI** предоставлены М.В.Коробовым и Е.Б.Стукалиным (Химический факультет МГУ, лаб. термохимии). Монокристаллы соединений **XI**, **XVII – XXIII**, **XXVI – XXXIII** и **XXXIV** были получены Д.В.Конаревым, А.Л. Литвиновым и Р.Н. Любовской в Институте проблем

химической физики (ИПХФ РАН, Черноголовка). Кристаллы **XXIV**, **XXV**, **XXXV** и **XXXVI** получены Д.В.Конаревым и G. Saito в университете Киото (Япония). Монокристаллы **XXXVII** и **XXXVIII** получены П.А.Трошиным, О.В.Болталиной и Л.Н.Сидоровым (Химический факультет МГУ, лаб. термохимии), кристаллы **XXXIX** для исследования на лабораторном дифрактометре предоставлены П.А.Трошиным (ИПХФ РАН, Черноголовка). Кристаллы **XL** и **XLI** получены Е.В.Мартыновой, А.В.Усатовым и Ю.Н.Новиковым в лаборатории элементоорганической химии твердого тела ИНЭОС РАН. Помимо РСА, в обсуждении состава и структуры новых соединений использовались полученные нашими коллегами данные ДСК (М.В.Коробов, Е.Б.Стукалин), колебательной и УФ-спектроскопии, а также РФЭС (Р.Н.Любовская, Д.В.Конарев и соавт.).

Автор глубоко признателен к.х.н. И.С.Неретину, к.х.н. Я.В.Зубавичусу и Э.Ф.Валееву, которые плодотворно участвовали в получении и интерпретации представленных здесь результатов. Я очень благодарен чл.–корр. РАН М.Ю.Антипину (Центр рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН), акад. РАН Г.Н.Кулипанову (Сибирский центр СИ) и проф. Judith Howard (Durham University, Англия) за предоставленную возможность проводить структурные исследования на современном оборудовании, а также Г.У.Лубману, к.х.н. Б.П.Толочко, д.х.н. С.И.Троянову, к.х.н. А.Н.Шмакову и к.х.н. Д.С.Юфиту за большую помощь в получении дифракционных данных. Сердечно благодарю д.х.н. М.В.Коробова, д.х.н. Р.Н.Любовскую, к.х.н. Д.В.Конарева, д.х.н. Ю.Н.Новикова, к.х.н. А.В.Усатова и всех других коллег–соавторов за полученные ими новые вещества, постоянное внимание к работе и полезное обсуждение.

ВЫВОДЫ

1. На основе рентгенодифракционных данных установлены кристаллические структуры 41 нового соединения фуллеренов (включая 29 сольватов и молекулярных комплексов C_{60} , пять молекулярных комплексов C_{70} и семь химически модифицированных производных C_{60}). Для четырех соединений использованы данные на синхротронном излучении. Строение 32 соединений установлено методом РСА, структуры девяти сольватов C_{60} и C_{70} предложены на основании порошковой рентгенографии и кристаллохимического анализа.
2. Проанализированы неклассические деформации связей и валентных углов в химически модифицированных углеродных каркасах C_{60} . В остове молекулы $C_{60}F_{18}$ впервые обнаружен ареноподобный цикл, изолированный от других π -сопряженных систем из атомов $C(sp^2)$. В молекуле $C_{60}Cl_{30}$ присутствуют два таких цикла и ароматический транс-[18]аннуленовый пояс. Описаны перераспределение связей в

η^2 -координированном остове C_{60} и его стереохимическая роль как крупного лиганда, вызывающего искажения в координационной сфере атома металла.

3. Показано преобладание ван-дер-ваальсовых взаимодействий молекул в исследованных кристаллах, включая ион-радикальные соли и соединения с химически модифицированным фуллереновым каркасом. На основе собственных и литературных данных рассмотрены явления изоморфизма, квазиизоморфизма и квазиполиморфизма в соединениях фуллеренов. Обнаружены проявления дополнительного связывающего взаимодействия металл – фуллерен в смешанных кристаллах с металлопорфиринами. На примерах структур сольватов $C_{60}F_{18}$ с толуолом (1:1) и $C_{60}F_{48}$ с мезитиленом (1:2) показано влияние электростатических взаимодействий на плотность упаковки молекул фторфуллеренов.

4. Рассмотрены основные мотивы $(C_n)_\infty$ из фуллереновых остовов в кристаллических соединениях фуллеренов, выступающие в роли лабильной ван-дер-ваальсовой «матрицы» с нефуллереновыми молекулами и молекулярными фрагментами в качестве «гостей». Введена новая интегральная характеристика фуллереновой матрицы: параметр разбавления ρ , возрастающий при уменьшении числа контактов $C_n \cdots C_n$. Получены корреляции «мотив $(C_n)_\infty - \rho$ », позволяющие предсказывать вероятную кристаллическую структуру смешанных кристаллов фуллеренов C_{60} и C_{70} с малым параметром разбавления по их составу и кристаллографическим данным.

5. На основе Кембриджского банка структурных данных (CSD) с использованием параметра разбавления представлено общее кристаллохимическое описание мотивов из квазисферических углеродных кластеров C_n во всех структурно исследованных соединениях фуллеренов. Показана зависимость конформаций молекул-«гостей» от размеров фуллеренового остова, образующего с ними ван-дер-ваальсовы контакты. По оригинальной методике расчетным путем воспроизведены наблюдаемые типы ротационного разупорядочения фуллереновых молекул в кристалле.

6. По точным данным РСА, взятым из CSD, выявлены и картированы ян-теллеровские искажения геометрии каркаса C_{60} в ионных фуллеридах, а также перераспределение межатомных расстояний в остове C_{60} при его σ, σ - и η^2 -координации по связи 6/6. Предложена модельная оценка энергии углеродного остова в полиаддуктах $C_n X_m$, позволяющая по структурным данным сравнивать степени искажения в ряду неклассических каркасных молекул.

Разработанные подходы и полученные результаты существенно расширяют возможности кристаллохимического анализа производных фуллеренов.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. И.С. Неретин, Ю.Л. Словохотов, Кристаллохимия фуллеренов, *Усп. химии*, 2004, **73**, 492-525.
2. Yu.L.Slovokhotov, I.V. Moskaleva, V.I. Shil'nikov, E.F.Valeev, Yu.N. Novikov, A.I. Yanovsky, Yu.T. Struchkov, Molecular and crystal structure of C₆₀ derivatives: CDS statistics and theoretical modeling, *Molecular Materials*, 1996, **8**, 117-124.
3. D.V.Konarev, E.F.Valeev, Yu.L.Slovokhotov, R.N.Lyubovskaya, A series of new molecular complexes C₆₀(S₄N₄)_{2-x}(C₆H₆)_x: synthesis, X-ray study of crystal structure and structural disorder, *J. Phys. Chem. Solids*, 1997, **58**, 1865-1867.
4. D.V.Konarev, E.F.Valeev, Yu.L.Slovokhotov, Yu.M.Shul'ga, R.N.Lyubovskaya, Molecular complex of C₆₀ with the concave aromatic donor dianthracene: synthesis, crystal structure and some properties, *J. Chem. Research*, 1997 (S), 442-443.
5. D.V.Konarev, E.F.Valeev, Yu.L.Slovokhotov, Yu.M.Shul'ga, O.S.Roschupkina, R.N.Lyubovskaya, Synthesis, crystal structure and some properties of charge transfer complex of C₆₀ with asymmetric donor TMDTDM-TTF, *Synth. Met.*, 1997, **88**, 85-87
6. D.V.Konarev, Y.V.Zubavichus, Yu.L.Slovokhotov, Yu.M.Shul'ga, V.N.Semkin, N.V.Drichko, R.N.Lyubovskaya, New complexes of fullerenes C₆₀ and C₇₀ with organic donor DBTTF: synthesis, some properties and crystal structure of DBTTF·C₆₀·C₆H₆, *Synth. Met.*, 1998, **92**, 1-6
7. M.V.Korobov, A.L.Mirakyan, N.V.Avramenko, E.F.Valeev, I.S.Neretin, Yu.L.Slovokhotov, A.L.Smith, G.Olofsson, R.S.Ruoff, C₆₀-brombenzene solvate: crystallographic and thermochemical studies and their relationship to C₆₀ solubility in brombenzene, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 3712-3717.
8. D.V.Konarev, Y.V.Zubavichus, E.F.Valeev, Yu.L.Slovokhotov, Yu.M.Shul'ga, R.N.Lyubovskaya, C₆₀ complexes with dianthracene and tripticene: synthesis and crystal structures, *Synth. Met.*, 1999, **103**, 2364-2365.
9. I.S.Neretin, K.A.Lyssenko, M.Yu.Antipin, Yu.L.Slovokhotov, O.V.Boltalina, P.A.Troshin, A.Yu.Lukonin, L.N.Sidorov, R.Taylor, C₆₀F₁₈, a flattened fullerene: alias a hexa-substituted benzene, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2000, **39** 3273-3276.
10. N. V. Avramenko, A. L. Mirakyan, I. S. Neretin, Yu. L. Slovkhotov, M. V. Korobov, Thermodynamics properties of the binary system C₆₀-1,3,5-trimethylbenzene, *Thermochim. Acta*, 2000, **344**, 23-28.
11. N. V. Avramenko, E. B. Stukalin, M. V. Korobov, I. S. Neretin, Yu. L. Slovkhotov. Binary systems of C₆₀ with positional isomers 1,2- and 1,3-C₆H₄Br₂. *Thermochim. Acta*, 2001, **370**, 21-28.
12. A. L. Litvinov, D. V. Konarev, R. N. Lyubovskaya, B. P. Tarasov, I. S. Neretin, Yu. L. Slovkhotov, New molecular complexes of C₆₀ and C₇₀ with BMPP: synthesis and crystal structure, *Synth. Met.*, 2001, **121**, 1119-1120.
13. D.V.Konarev, E.I.Yudanova, I.S.Neretin, Yu.L.Slovokhotov, R.N.Lyubovskaya, Synthesis and characterisation of C₆₀ and C₇₀ molecular complexes with metal tetraphenylporphyrins MTPP, where M=Mn, Co, Cu, Zn, *Synth. Met.*, 2001, **121**, 1125-1126.
14. D. V. Konarev, I. S. Neretin, Y. L. Slovkhotov, E. I. Yudanova, N. V. Drichko, Yu. M. Shul'ga, B. P. Tarasov, L. L. Gumanov, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, R. N. Lyubovskaya, New molecular complexes of fullerenes C₆₀ and C₇₀ with tetraphenylporphyrins MTPP, where M=H₂, Mn, Co, Cu, Zn and FeCl, *Chem. Europ. J.*, 2001, **7**, 2605-2616.
15. И.С.Неретин, К.А.Лысенко, М.Ю.Антипин, Ю.Л.Словохотов, Кристаллическая и молекулярная структура фторпроизводных фуллерена C₆₀, *Изв. АН, сер. хим.*, 2002, 695-703.

16. A.L.Litvinov, D.V.Konarev, A.Y.Kovalevsky, I.S.Neretin, Y.L.Slovokhotov, P.Coppens, R.N.Lyubovskaya, Molecular complexes of fullerene C₆₀ with aromatic hydrocarbons containing flexible phenyl substituents, *Cryst. Eng. Comm.* 2002, **4**, 618–622.
17. D.V. Konarev, I.S. Neretin, Yu.L. Slovokhotov, A.L. Litvinov, A. Otsuka, R.N. Lyubovskaya, G. Saito, Synthesis and crystal structures of new C₆₀ complexes with asymmetric tetrathiafulvalenes, *Synth. Met.*, 2002, **131**, 87–92.
18. D.V.Konarev, A.Y.Kovalevsky, X.Lie, I.S.Neretin, A.L.Litvinov, N.V.Drichko, Y.L.Slovokhotov, P.Coppens, R.N.Lyubovskaya, Synthesis and structure of multicomponent crystals of fullerenes and metal tetraaryl porphyrines, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 3638–3646.
19. M.V. Korobov, E.B. Stukalin, A. L. Mirakyan, I. S. Neretin, Y. L. Slovokhotov, A. V. Dzyabchenko, A. I. Ancharov, B. P. Tolochko, New solid solvates of C₆₀ and C₇₀ fullerenes: The relationship between structures and lattice energies, *Carbon*, 2003, **41**, 2743–2755.
20. D. V. Konarev, I. S. Neretin, G. Saito, Y. L. Slovokhotov, A. Otsuka, R. N. Lyubovskaya, Ionic multi-component complexes containing TDAE^{•+} and C₆₀^{•-} radical ions and neutral D₁ molecules: D₁·TDAE·C₆₀, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 2003, **20**, 3886–3891.
21. A.V.Usatov, E.V.Martynova, I.S.Neretin, Y.L.Slovokhotov, A.S.Peregudov, Y.N.Novikov, The first mononuclear η²-C₆₀ complex of osmium: Synthesis and x-ray crystal structure of [η²-C₆₀)Os(CO)(tBuNC)(PPh₃)₂], *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 2041–2044.
22. D.V.Konarev, A.L.Litvinov, I.S.Neretin, N.V.Drichko, Y.L.Slovokhotov, R.N.Lyubovskaya, J.A.K.Howard, D.S.Yufit, Formation of coordination porphyrin pentamers in new supramolecular complex of fullerene: {(ZnTPP)₄·4-TPyP}·(C₆₀)₂·(C₆H₅CN)_{3,5}}, *Cryst. Growth Des.*, 2004, **4**, 643–646.
23. D.V.Konarev, I.S.Neretin, G.Saito, Y.L.Slovokhotov, A.Otsuka, R.N.Lyubovskaya, Multicomponent ionic complexes of cobalt(II) tetraphenylporphyrin with C₆₀ fullerenes. Transition from the s-bonded [Co^{II}TPP]·(C₆₀⁻) anion to nonbonded Co^{II}TPP and C₆₀⁻ components, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 1794–1799.
24. Э.Ф.Валеев, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков, Ю.Л.Словохотов, Искажения металлофуллеренового каркаса C₆₀M на основе Кембриджского банка структурных данных и расчетов PM-1, Тезисы VI Всеросс. конф. по металлоорг. химии, Н.Новгород, 1995, с. 328.
25. I.V.Moskaleva, Yu.L.Slovokhotov, Yu.N.Novikov, V.I.Shil'nikov, A.I.Yanovsky, Yu.T.Struchkov, Packing of C₆₀ spheres in fullerene derivatives: CSD analysis and modelling, *16th European Crystallographic Meeting (Lund, 1995)*, Abstr. P11-03, p.86.
26. Yu.L.Slovokhotov, V.I.Shilnikov, E.F.Valeev, A.I.Yanovsky, Yu.T.Struchkov, Molecular and crystal structures of fullerene derivatives: Cambridge Crystal Structure Database statistics and theoretical modelling, *2nd International Workshop "Fullerenes and atomic clusters" (St. Petersburg, 1995)*, book of abstracts, p. 53.
27. Y.L.Slovokhotov, E.F.Valeev, Y.V.Zubavichus, F.M.Dolgushin, A.I.Yanovsky, X-Ray crystal structures of new fullerene derivatives, *3rd International Workshop "Fullerenes and atomic clusters" (St. Petersburg, 1997)*, book of abstracts, p. 30.
28. D.V.Konarev, R.N.Lyubovskaya, Yu.M.Shul'ga, E.F.Valeev, Yu.L.Slovokhotov, New molecular complex of C₆₀ with diantracene: synthesis, crystal structure and some properties, *3rd International Workshop "Fullerenes and atomic clusters" (St. Petersburg, 1997)*, book of abstracts, p. 205.
29. D.V.Konarev, R.N.Lyubovskaya, O.S.Roschupkina, Yu.M.Shul'ga, E.F.Valeev, Yu.L.Slovokhotov, C₆₀ Charge transfer complex with tetranitride tetrasulfur, *3rd International Workshop "Fullerenes and atomic clusters" (St. Petersburg, 1997)*, book of abstracts, p. 206.

30. Y.V. Zubavichus and Y.L. Slovokhotov, Single crystal X-ray structure of the molecular complex $C_{60} \cdot BBTTF \cdot C_6H_6$, *3rd International Workshop "Fullerenes and atomic clusters"*, (St. Petersburg, 1997), book of abstracts, p. 217.
31. Y.L.Slovokhotov, I.S.Neretin, Y.V.Zubavichus, A.S.Batsanov, J.A.K. Howard, Why fullerene structures are bad? New results of X-ray diffraction study, *XXVIIth IUCr Congress (Glasgow, 1999)*, Abstr. P08.06.003, p.392.
32. Y.L.Slovokhotov, R.N.Lyubovskaya, J.A.K. Howard, X-ray diffraction studies of novel fullerene derivatives, *4th International Workshop "Fullerenes and atomic clusters"* (St. Petersburg, 1999), book of abstracts, p. 34.
33. I.S.Neretin, Y.V.Zubavichus, Y.L.Slovokhotov, X-ray structural investigation of the C_{60} and C_{70} fullerene solvates, *4th International Workshop "Fullerenes and atomic clusters"* (St. Petersburg, 1999), book of abstracts, P32, p. 103.
34. Y.V.Zubavichus, I.S.Neretin, Y.L.Slovokhotov, A.I.Ancharov, B.P.Tolochko, Synchrotron radiation X-ray powder studies of fullerene derivatives, *4th International Workshop "Fullerenes and atomic clusters"*, (St. Petersburg, 1999), book of abstracts, P33, p. 104.
35. D.V. Konarev, R.N. Lyubovskaya, A.L. Litvinov, B.P. Tarasov, Y.V.Zubavichus, Yu.L.Slovokhotov, Yu.A.Dubitsky, A.Zaopo, New molecular C_{60} complexes with aromatic hydrocarbons, *4th International Workshop "Fullerenes and atomic clusters"* (St. Petersburg, 1999), book of abstracts, P190, p. 264.
36. D.V. Konarev, E.I.Yudanova, R.N. Lyubovskaya, N.V. Drichko, I.S.Neretin, Yu.L.Slovokhotov, New complexes of C_{60} and C_{70} with tetraphenylporphyrins $M(II)TPP$, where $M=H_2, Mn, Co, Cu, Zn$, and some metallocenes, *4th International Workshop "Fullerenes and atomic clusters"* (St. Petersburg, 1999), book of abstracts, P192, p. 266.
37. A.L. Litvinov, D.V. Konarev, R.N. Lyubovskaya, B.P. Tarasov, I.S.Neretin, Yu.L.Slovokhotov, New molecular complex of C_{60} with 4-benzoyl-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one: synthesis and crystal structure, *4th International Workshop "Fullerenes and atomic clusters"* (St. Petersburg, 1999), book of abstracts, P193, p. 267.
38. P.A.Troshin, I.S.Neretin, O.V.Boltalina, A.Yu.Lukashin, N.V.Chelovskaya, Yu.A.Makeyev, L.N.Sidorov, Yu.L.Slovokhotov, Molecular complexes of fluorofullerenes with aliphatic and aromatic hydrocarbons, *Abstr. Internat. Conf. "Current State of Synchrotron Radiation in the World"*, (Moscow, 2000), p.101.
39. И.С.Неретин, Ю.Л.Словохотов, Я.В.Зубавичус, М.В.Коробов, Рентгеноструктурные исследования кристаллосольватов фуллеренов с ароматическими растворителями, *II Национальная кристаллохимическая конференция (Черноголовка, 2000)*, тез. 1-22, с. 58.
40. I.S.Neretin, K.A.Lyssenko, Yu.L.Slovokhotov, Crystal structures and intermolecular interactions in new fullerene derivatives, *19th European Crystallographic Meeting (Nancy, 2000)*, Abstr. s9m3o4, p.123.
41. I.S.Neretin, M.V.Korobov, Yu.L.Slovokhotov, X-ray diffraction study of new host-guest solvates of C_{60} with aromatic solvents. *11th International Symposium on Intercalation Compounds, (Moscow, 2001)* abstracts, p.208.
42. D.V.Konarev, A.L.Litvinov, R.N.Lyubovskaya, I.S.Neretin, Yu.L.Slovokhotov, New molecular complex of C_{60} with dis(4,5-dihydronaphto[1,2-d])tetrathiafulvalene: synthesis and crystal structure, *5th International Workshop 'Fullerenes and Atomic Clusters' (Petersburg, 2001)*, abstr. P94, p.161.
43. I.S.Neretin, Yu.L.Slovokhotov, D.V.Konarev, R.N.Lyubovskaya, Crystal structures of new fullerene/porphyrin molecular complexes, *5th International Workshop 'Fullerenes and Atomic Clusters' (Petersburg, 2001)*, abstr. P99, p.166.

44. A.V.Usatov, E.V.Martynova, Yu.N.Novikov, I.S.Neretin, Yu.L.Slovokhotov, Novel unusual dimeric platinum-fullerene complex with bridging *dppm* ligands: synthesis and structure, *5th International Workshop 'Fullerenes and Atomic Clusters' (Petersburg, 2001)*, abstr. P103, p.170.
45. A.V.Usatov, E.V.Martynova, I.S.Neretin, Yu.N.Novikov, Yu.L.Slovokhotov, Synthesis and crystal structure of the first mononuclear osmium complex with η^2 -coordinated C₆₀ and C₇₀ fullerenes. *5th International Workshop 'Fullerenes and Atomic Clusters' (Petersburg, 2001)*, abstr. P106, p.173.
46. A.A. Popov, V.M. Senyavin, V.A. Davydov, I.S. Neretin, Yu.L. Slovokhotov, M.V. Korobov, Aromatic solvates of fullerene as precursors for polymerized C₆₀, *5th International Workshop 'Fullerenes and Atomic Clusters' (Petersburg, 2001)*, abstr. P165, p.234.
47. I.S. Neretin, Yu.L. Slovokhotov, A.V. Usatov, D.V. Konarev, R.N. Lyubovskaya, New derivatives of C₆₀ fullerene, *20th European Crystallographic Meeting (Krakow, 2001)*, Abstr. S7.M1.P3, p.266.
48. I.S. Neretin, Y.L. Slovokhotov, Y. Kubozono, S. Kashino, Rotational disorder of fullerenes: analysis of structural data, *XIXth IUCr Congress (Geneva, 2002)*, *Acta Crystallogr.*, 2002, **A58** (Supplement), C322
49. I.S. Neretin, Yu.L. Slovokhotov, Order and disorder in fullerene molecular crystals, *Fullerenes and Atomic Clusters, 6th Biennial International Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters" (S. Petersburg, 2003)*, p.37.