#### ÓBUDAI EGYETEM ANYAGTUDOMÁNYI SZEMINÁRIUMOK, 2014. JÚNIUS 2.

PEKKER SÁNDOR MTA WIGNER SZFI

# KONJUGÁLT KÖTÉSŰ POLIMEREK ÉS SZÉN-NANOSZERKEZETEK *I. FULLERÉNEK*

2. rész: A fullerének szerkezete és tulajdonságai

# **Áttekintés**

#### A fullerének szerkezete és tulajdonságai

- Molekulaszerkezet
- Ionos, kovalens és szupramolekuláris származékok
- Alkálifém-fulleridek
- Polimerek
- Kokristályok
- Topokémiai reakciók

## A C<sub>60</sub> molekula szerkezete

60 sp<sup>2</sup> C, 12 ötszög, 20 hatszög, csonka ikozaéder, I<sub>h</sub>



R=3.5 Å r(5,6)=1.46 Å r(6,6)=1.40 Å

gyengén konjugált  $\pi$ -elektron rendszer: kinoidális szerkezet és tulajdonságok  $\rightarrow$  nagy reakcióképesség

#### A C<sub>60</sub> elektronszerkezete, MO modell



#### A C<sub>60</sub> elektronszerkezete, MO modell



### A C<sub>60</sub> szupramolekuláris sajátosságai

a C<sub>60</sub> van der Waals kontúrja: Lennard-Jones centrumok: 60 C atom



a C<sub>60</sub> π-elektron kontúrja: Lennard-Jones centrumok: 30 C=C kötés



### A C<sub>60</sub> molekula térbeli kiterjedése

Szuperponált van der Waals és  $\pi$ -elektron kontúrok Lennard-Jones centrumok: 60 C atom + 30 C=C kötés



sima molekulafelszín erős szupramolekuláris kölcsönhatások a C=C kötéscentrumoknál → összhangban a kristályszerkezettel

# A C<sub>60</sub> KRISTÁLYSZERKEZETE



Fm3m, a=14.15Å

#### Molekulakristály

- Röntgendiffrakció
- •Szilárd fázisú <sup>13</sup>C-NMR spektroszkópia
- Neutrondiffrakció
- •Kalorimetria
- Optikai spektroszkópia
- •Elméleti számolások

# A C<sub>60</sub> KRISTÁLYSZERKEZETE



Fm3m, a=14.15Å lapcentrált köbös David et al. (1992) neutrondiffrakció



T>260K: plasztikus kristály fázis: → szabadon forgó molekulák → jellegzetes szilárdtestkémia T=260K: fcc → sc (Fm3m → Pa3) fázisátalakulás

# A C<sub>60</sub> KRISTÁLYSZERKEZETE



David et al. (1992) neutrondiffrakció



Pa3, a=14.09Å egyszerű köbös

90K<T<260K: orientációsan rendezett fázis → a molekulák gátolt forgása → csökkent szilárdtestkémiai aktivitás T<90K: befagyott forgás, orientációs üveg

#### A C<sub>60</sub> reakciói és származékai



## M<sub>x</sub>C<sub>60</sub> FULLERIDEK ÉRINTKEZŐ GÖMB MODELLJE

x = 1, 2, 1+2,



x = 4, 2?, (4+2)?,



bct (c<a)

fcc



x = (4+2), -(8+2),



bcc

## (2+2) CIKLOADDÍCIÓS FULLERÉN POLIMEREK

Polimerizáció: Rao et al. 1993, Iwasa et al. 1994, Nunez-Regueiro et al. 1995

lineáris





Dimerizáció: Wang et al. 1997 Iwasa et al. 1998



tetragonális



romboéderes

#### FULLERID POLIANIONOK A<sub>x</sub>C<sub>60</sub> SÓKBAN

 $AC_{60}$  (A= K, Rb, Cs)

Pekker et al. 1994 Stephens et al. 1994





Oszlányi et al. 1996

 $Na_4C_{60}$ Oszlányi et al. 1997



Bendele et al. 1998

Na<sub>2</sub>RbC<sub>60</sub>

## A C<sub>60</sub> FOTOPOLIMERIZÁCIÓJA

Rao et al. 1993



#### oldhatatlan film



Javasolt reakció: (2+2) cilkoaddíció Röntgen: fcc, ∆a~-0.1Å →ellentmondás a modellel

#### Az AC<sub>60</sub> sók polimer jellegének felismerése



#### Pekker et al. 1994

bco

b

Stephens et al. 1994 Rietveld analízis: szerkezetigazolás

Chauvet et al. 1994

#### A C<sub>60</sub> dimerizációjának mechanizmusa

(2+2) cikloaddíció



## A C<sub>60</sub> DIMERIZÁCIÓ AKTIVÁLÁSI ENERGIÁJA



### K<sub>1</sub>C<sub>60</sub> polimorf fázisok termodinamikai stabilitása



#### K<sub>1</sub>C<sub>60</sub> polimorf fázisok Monomer-dimer-polimer fázisdiagram

Első modell, Pekker S. 1994. február POLYMORPHISM OF (C60)n ANIONS IN A1C60 COMPOUNDS (A = K, Rb, Cs)





## GYÖKANIONOK REKOMBINÁCIÓJA A1C60- FULLERIDEKBEN

<sup>3</sup>(C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub>) kovalens kötésű dimer molekula paramágneses, biradikális, nem stabil

<sup>1</sup>(C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub>)<sup>2-</sup> kovalens kötésű dimer anion diamágneses



# K<sub>1</sub>C<sub>60</sub> POLIMER SZÁLAK

#### Pekker S. et al. Science, 1994







M. Carrard et al. Synth. Met. 1996









# A C<sub>60</sub> FOTOPOLIMER KRISTÁLYSZERKEZETE



fcc, a = 13.90-14.05 Å



### A C<sub>60</sub> FOTOPOLIMER FELDOLGOZÁSA



#### HPLC készülék



#### Frakciószedő



## (C<sub>60</sub>)<sub>n</sub> OLIGOMEREK SZÉTVÁLASZTÁSA HPLC-VEL



## **C**<sub>60</sub> FOTO-TRIMEREK ÉS -TETRAMEREK



## C<sub>60</sub> FOTO-TRIMEREK KÉPZŐDÉSÉNEK TOPOKÉMIAI FELTÉTELEI

	Középponti szög / fok							
Szerkezeti adottságok	36	60	72	90	108	120	144	180
Sztérikus feltételek		60	72	90	108	120	144	180
Topokémiai feltételek		60		90		120		180

### NAGYOBB FOTO-OLIGOMEREK KÉPZŐDÉSÉNEK TOPOKÉMIAI FELTÉTELEI

Csak lineáris, vagy síkaklatú oligomerek képződhetnek, Csak azonos standard orientációjú oligomerek kapcsolódnak össze → az átlagos polimerizációfok mindig kicsi marad



### NAGYOBB FOTO-OLIGOMEREK KÉPZŐDÉSÉNEK TOPOKÉMIAI FELTÉTELEI

Csak lineáris, vagy síkaklatú oligomerek képződhetnek, Csak azonos standard orientációjú oligomerek kapcsolódnak össze → az átlagos polimerizációfok mindig kicsi marad



### NAGYOBB FOTO-OLIGOMEREK KÉPZŐDÉSÉNEK TOPOKÉMIAI FELTÉTELEI

Csak lineáris, vagy síkaklatú oligomerek képződhetnek, Csak azonos standard orientációjú oligomerek kapcsolódnak össze → az átlagos polimerizációfok mindig kicsi marad



## TRIMEREK MENNYISÉGI ELOSZLÁSA





# A HÁROMSZÖG TRIMEREK KÉPZŐDÉSE

### FELTÉTELEZETT MECHANIZMUS:

- (4 + 4) cikloaddíció
- fotokémiai út
- 1 lépéses
- 8 centrumos reakció !!!
  - kedvező topokémiai feltételek



## FULLERÉN KOKRISTÁLYOK: MOLEKULÁRIS LEGO

Nagy szimmetriájú fullerén gazdaszerkezetek: eltérő mértékben érintkező gömbök eltérő nagyságú és szimmetriájú üregek



lapcentrált köbös

önmagában is stabil



rombos



primitív hexagonális



primitív köbös

instabil, vendégmolekulák stabilizálják

## FULLERÉN-KUBÁN KOKRISTÁLYOK

#### Motiváció



# A C<sub>60</sub>-KUBÁN KRISTÁLYSZERKEZETE

#### S. Pekker et al. Nature Materials, 2005

A legmagasabb szimmetriájú kokristály

Kitágult rács: nem gazda-vendég rendszer Forgó fullerének: orientációsan nem rendezett Álló kubán:

nem plasztikus kristály

 $\rightarrow$  rotor-sztátor fázis

Kémiailag reaktív komponensek: magas hőmérsékleten polimerizál



Kősó típus, a=14.74Å

## ISMERT FULLERÉN-KUBÁN KOKRISTÁLYOK SZERKEZETE

Anyag	Szerkezet	Rácsállandók		
C <sub>60</sub> C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	kősó	a=14.74 Å		
C <sub>70</sub> C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> at T>375K	kősó	a=15.38 Å		
C <sub>70</sub> C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	tetragonális	a=10.61 Å, c=16.01 Å		
C <sub>76</sub> C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	nikkel-arzenid	a=11.15 Å, c=17.91 Å		
C <sub>84</sub> C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	kősó	a=16.07 Å		
$C_{60}C_8H_6(C_2H)_2$	romboéderes	$a_{\rm H}$ =11.63 Å, $c_{\rm H}$ =22.24 Å		

## **TIPIKUS ROTOR-SZTÁTOR SZERKEZETEK**





#### tetragonális



hcp



#### rombohéderes

## FULLERÉN-KUBÁN KRISTÁLYOK SZUPRAMOLEKULÁRIS ÉPÍTŐEGYSÉGEI

 $D_{full}+D_{cub}>\sqrt{2} D_{full}$ 



oktaéderes koordinációjú kubán illeszkedés-kontroll, molekuláris felismerés



oktaéderes koordinációjú fullerén molekuláris csapágy

## A MOLEKULÁRIS CSAPÁGY HATÁSA: AZ ORIENTÁCIÓS RENDEZŐDÉS HŐMÉRSÉKLETE LECSÖKKENT

#### oktaéderes koordinációjú fullerén



molekuláris csapágy: eltávolodott fullerének inkommenzurábilis atomi elrendeződés → könnyű forgás

#### G. Bortel et al. Phys. Stat. Sol. B, 2006



por-Röntgen-diffrakciós mérés

 $\rightarrow$   $\rightarrow$  az összes fullerén-származék között a legalacsonyabb $T_c$ 

## A C<sub>70</sub>-KUBÁN KRISTÁLYSZERKEZETE SZOBAHŐMÉRSÉKLETEN

#### S. Pekker et al. Nature Materials, 2005 G. Bortel et al. Phys. Stat. Sol. B, 2006



tetragonális, a=10.61Å, c=16.01Å



egytengelyű forgás C<sub>5</sub> körül precesszió c körül

optimálisan illeszkedő felületek

## HASONLÓ SZERKEZETŰ KOKRISTÁLYOK

E. M. Veen et al. Chem. Commun. 1999

C<sub>60</sub>-azatripticén: komplementer felületek 2D illeszkedése orientációs rendezetlenség ismeretlen dinamika



#### B. Kräutler et al. Angew. Chem. 1996

C<sub>60</sub>-(C<sub>60</sub>-bisantracén): felületek 1D illeszkedése topokémiai képződés hajtóerő:

a C<sub>60</sub> forgása



## **TOPOKÉMIAI REAKCIÓK**

#### egykristály –egykristály átalakulás

topotaktikus: reakciózóna, ∆F≈0



egyfázisú: reakcióüreg, ∆V≈0

### TOPOKÉMIAI KOPOLIMERIZÁCIÓ FULLERÉN-KUBÁN KRISTÁLYOKBAN

Kémiai reakció 150-200°C-on: C<sub>60</sub>C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>70</sub>C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>60</sub>C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>:

IR: kubán csúcsok eltűnnek, fullerén csúcsok felhasadnak TG-MS: nincs tömegvesztés HPLC: új fullerén-származékok csúcsai csökkenő oldékonyság: polimerizáció

Topokémiai jellegzetességek:

XRD: a rácsállandó alig változik nincs fázisátalakulás, az amorf háttér nő

egyfázisú reakció

Mikroszkóp: az egykristályok túlélik az átalakulást Részleges bomlás 400-500°C-on:

TG-MS: 2-4% szénhidrogén felszabadulás

maradék: >99% tiszta szén

**XRD:** amorf

Mikroszkóp: sötétedett, de a kristályos küllem megmaradt UV-VIS: fullerén csúcsok felismerhetők

## A RÖNTGEN DIFFRAKTOGRAM VÁLTOZÁSA A C<sub>60</sub>-KUBÁN POLIMERIZÁCIÓJ<u>A SORÁN</u>



### C<sub>60</sub>-KUBÁN KRISTÁLYOK TRANSZMISSZIÓS ÉS REFLEXIÓS OPTIKAI MIKROSZKÓPOS KÉPEI



rotor-sztator kristályok 250 °C-on képződött kopolimer 600 °C-on hőkezelt minta, 'amorf szén'

### C<sub>60</sub>-KUBÁN KRISTÁLYOK **UV-VIS OPTIKAI SPEKTRUMAI**



600 °C-on hőkezelt minta, 'amorf szén'

250 °C-on képződött

rotor-sztátor kristályok

### A KUBÁN TERMIKUS BOMLÁSÁNAK EGYSZERŰSÍTETT ENERGIADIAGRAMJA

H. D. Martin et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985



# LEHETSÉGES C<sub>60</sub>-KUBÁN-C<sub>60</sub> VEGYÜLETEK



## A KUBÁN TOPOKÉMIAI REAKCIÓJA ELSŐ SZOMSZÉD C<sub>60</sub>-AKKAL



## A KUBÁN TOPOKÉMIAI REAKCIÓJA ELSŐ SZOMSZÉD C<sub>60</sub>-AKKAL



## A KUBÁN TOPOKÉMIAI REAKCIÓJA MÁSODSZOMSZÉD C<sub>60</sub>-AKKAL



14.7-15.0Å

## A KUBÁN TOPOKÉMIAI REAKCIÓJA MÁSODSZOMSZÉD C<sub>60</sub>-AKKAL





#### reakciófok:0



reakciófok : 0.1



reakciófok : 0.3



reakciófok: 0.6



reakciófok: 1

#### A JAVASOLT C<sub>60</sub>-KUBÁN KOPOLIMER SEMATIKUS SZERKEZETE



négy egymáson áthatoló perkolációs hálózat orientációs üveg