

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ФУЛЛЕРИДЫ НА ОСНОВЕ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ 2^й, 12^й И 13^й ГРУПП

Булычев Б.М., Кульбачинский В.А., Кречетов А.В., Кытин В.Г., Лунин Р.А.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,

119992, ГСП-2, Москва, Россия

Fax: +7(095)932-8876, E-mail: kulb@mig.phys.msu.ru

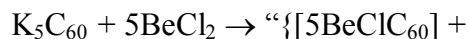
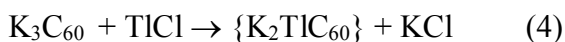
Введение

В ранних работах [1,2] нами показано, что обменные реакции тетра- и пентафуллеридов калия и рубидия M_nC_{60} ($n=4,5$) с рядом галогенидов переходных d и f -элементов (M') в среде органического растворителя донорного типа (обычно ТГФ) приводит к получению гетеро-сверхпроводников состава $M_2M'C_{60}$ с температурами перехода 16.5 К для $M=K$ и 22 К для $M=Rb$. При этом обнаружено, что сверхпроводящими свойствами обладают фуллериды, в которых на молекулу C_{60} формально перенесено не более 5 электронов, атомы f -элементов имеют полностью заполненную f -оболочку, а атомы d -элементов, напротив, нарушенный d -блок.

До настоящего времени оставалось неясным, будут ли обладать сверхпроводящими свойствами гетерофуллериды непериодических металлов (помимо щелочных) и если да, то для каких элементов и каков будет их состав.

Результаты и обсуждение

Результаты изучения продуктов реакций 1-5, четыре из которых (1, 3-5) относятся к обменным и проводятся в ТГФ при температуре $t > 70$ °С, а одна (2) – к реакциям разложения и проводится в толуоле при $t > 110$ °С, представлены в таблице.



Появление на дифрактограммах хлорида щелочного металла и исчезновение отражений от гидрида алюминия указывает на протекание обменных реакций и реакции разложения. В то же время в рентгеновских спектрах и спектрах C_{13} ЯМР за исключением спектров, относящихся к реакции фуллеридов с $ZnCl_2$, отсутствуют полосы фуллерита, т.е. после взаимодействия весь C_{60} находится в связанном состоянии. Как видно из таблицы, сверхпроводящие свойства наблюдаются только у гетерофуллеридов непериодических металлов состава $M_2M'C_{60}$, не содержащих в электронной структуре завершенной оболочки d_{10} . Но имеются и неожиданные исключения – гетеро-фуллерид с участием атома кальция (9), для которого отмечены лишь очень слабые сверхпроводящие свойства, единственный в ряду гетерофуллеридов переходных и непериодических металлов состава KMg_2C_{60} (4) с температурой $T_c=15.5$ К, несверхпроводящие монофуллерид " Ba_4C_{60} " (13) и гетерофуллериды $M_2M'C_{60}$ (16,17) на основе рубидия и цезия. Если для гетерофуллеридов $Cs_2M'C_{60}$ этот факт может быть объяснен теми же причинами, что и для Cs_3C_{60} (изменением структуры), то в случае $Rb_2M'C_{60}$, как и в случае " Ba_4C_{60} ", имеющего по литературным данным $T_c=8$ К, он остается необъясненным. Появление сверхпроводящего перехода у состава исходной смеси $\{K_6C_{60}+3TiCl\}$ вызвано разрушением фуллерида K_6C_{60} и образованием K_3C_{60} , с $T_c=17$ К (по литературным данным 18К).

Таким образом, как и у d -металлов, наличие заполненного d -блока у непериодических или постпериодических гетерометаллов подавляет сверхпроводящие свойства фуллеридов.

Составы и некоторые свойства изученных гетерофуллеридов приведены в таблице

N	Состав исходной смеси	Предполагаемый состав	T _c , K	Цвет вещества	Электронная конфигурация гетеро-атома	ЯМР ¹³ C, ppm
1	K ₄ C ₆₀ +BeCl ₂	K ₂ BeC ₆₀	13	шаровый	1s ² 2s ²	-
2	K ₅ C ₆₀ +2BeCl ₂	KBe ₂ C ₆₀	-	черный	1s ² 2s ²	187
3	K ₄ C ₆₀ +MgCl ₂	K ₂ MgC ₆₀	16	черный	2s ² 2p ⁶ 3s ²	191
4	K ₅ C ₆₀ +2MgCl ₂	KMg ₂ C ₆₀	15.5	черно-кор.	2s ² 2p ⁶ 3s ²	191
5	Rb ₄ C ₆₀ +MgCl ₂	Rb ₂ MgC ₆₀	-	черный	2s ² 2p ⁶ 3s ²	183 ш
6	Cs ₄ C ₆₀ +MgCl ₂	Cs ₂ MgC ₆₀	-	—	2s ² 2p ⁶ 3s ²	183 ш
7	K ₄ C ₆₀ +ZnCl ₂	K ₂ ZnC ₆₀	-	черный	3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ²	190, 145
8	K ₅ C ₆₀ +2ZnCl ₂	KZn ₂ C ₆₀	-	черный	3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ²	190, 145
9	K ₄ C ₆₀ +CaCl ₂	K ₂ CaC ₆₀	О.сл	черный	3s ² 3p ⁶ 3s ²	188
10	K ₅ C ₆₀ +2CaCl ₂	KCa ₂ C ₆₀	-	черный	3s ² 3p ⁶ 4s ²	187
11	K ₄ C ₆₀ +BaCl ₂	K ₂ BaC ₆₀	О.о.сл.	черный	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ 6s ²	188
12	K ₅ C ₆₀ +2BaCl ₂	KBa ₂ C ₆₀	-	черный	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ 6s ²	185
13	{K ₆ C ₆₀ +4BaCl ₂ }+2K	"Ba ₄ C ₆₀ "	-	черный	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ 6s ²	—
14	K ₅ C ₆₀ +AlCl ₃	K ₂ AlC ₆₀	14.5	черно-кор.	2p ⁶ 3s ² 3p ¹	191
15	K ₂ C ₆₀ +AlH ₃	K ₂ AlC ₆₀	13.0	черный	2p ⁶ 3s ² 3p ¹	185,141
16	Rb ₅ C ₆₀ +AlCl ₃	Rb ₂ AlC ₆₀	О.сл	черный	2p ⁶ 3s ² 3p ¹	182
17	Cs ₅ C ₆₀ +AlCl ₃	Cs ₂ AlC ₆₀	-	кор.-черн.	2p ⁶ 3s ² 3p ¹	183 о.ш.
18	K ₇ C ₆₀ +2AlCl ₃	KAl ₂ C ₆₀	О.о.сл.	рыжий	2p ⁶ 3s ² 3p ¹	190, 145
19	K ₅ C ₆₀ +GaCl ₃	K ₂ GaC ₆₀	-	черный	3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	191, 145
20	K ₃ C ₆₀ +TiCl ₃	K ₂ TiC ₆₀	-	черный	5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	187,144
21	K ₆ C ₆₀ +3TiCl ₃	"K ₃ C ₆₀ +3Ti"	17	черный	5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	191

Вполне, однако, очевидно, что существуют и другие факторы, влияющие на это свойство, например, протекание реакций по совершенно иным направлениям, чем это предусмотрено уравнениями 1-5. Эти изменения сопровождаются разрушением фуллеридов и образованием смеси продуктов, в том числе и фуллерита (141-144 ppm).

Работа поддержана грантами РФФИ № 05-02-17368а и № 05-03-32218а.

Литература

1. Булычев Б.М., Лунин Р.А., Кульбачинский В.А., Шпанченко Р.В., Привалов В.И., Известия АН, сер. химич. 2004, №8, 1623.
2. Bulychov B.M., Lunin R.A., Krechetov A.V., Kulbachinskii V.A., Kytin V.G., Pohlak K.V., Lips K., Rappich J., J. Phys. and Chem. Solids, 2004, v. 65, 337.