



Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno-matematički fakultet
Institut za fiziku



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ	6. СЕПТ. 2004.
ОРГАНГОСТ ЈЕДИНА	Б. Р. О. Д.
0603	9/385

Diplomski rad

STRUKTURNA KARAKTERIZACIJA INTERKALATNIH DERIVATA FULERENA C₆₀ RENDGENSKOM DIFRAKCIJOM

Mentor
Prof. Dr **Agneš Kapor**

Kandidat
Maja Hegediš

Novi Sad, septembar 2004.

Ovaj diplomski rad je rađen u okviru Katedre za opštu fiziku i metodiku nastave fizike, Departmana za fiziku, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu.

Najiskrenije se zahvaljujem svojoj mentorki prof.dr Agneš Kapor na izvanrednoj stručnoj pomoći i svesrdnoj podršci prilikom izrade ovog rada. Takođe, zahvaljujem se profesoru dr Aleksandru Đorđeviću na njegovoj predusretljivosti da mi svojim stručnim savetima maksimalno pomogne.

Novi Sad, 30.8.2004.

Maja Hegediš

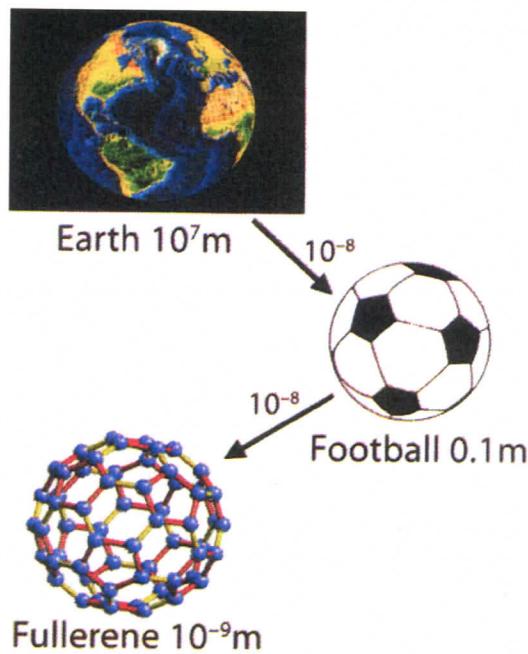
SADRŽAJ

1. UVOD	3
2. OPŠTE KARAKTERISTIKE FULERENA	5
2.1. KRISTALNA STRUKTURA	5
2.2. KRISTALOGRAFSKI PARAMETRI ZA C ₆₀ (LITER.)	8
2.3. DIJAMANT, GRAFIT I MOLEKUL C ₆₀ U ČVRSTOM STANJU	9
2.4. ELEKTRONSKA STRUKTURA	11
2.5. PROVODLJIVOST I SUPERPROVODLJIVOST	13
3. RENDGENSKA STRUKTURNA ANALIZA	17
3.1. POLOŽAJI I ORIJENTACIJA RAVNI U KRISTALIMA	17
3.2. METOD KRISTALNOG PRAHA	17
4. INTERKALATI C₆₀ SA RASTVARAČIMA	20
4.1. POSTUPAK SINTEZE INTERKALATA C ₆₀ SA ORGANSKIM RASTVARAČIMA	20
4.2. RENDGENSKA STRUKTURNA ANALIZA C ₆₀ U RASTVARAČIMA	21
5. C₆₀ U ETIL BENZENU SA ZASIĆENIM ETANOLNIM RASTVORIMA SOLI METALA (CsCl, Pb(NO₃)₂, Cr(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂)	31
5.1. POSTUPAK SINTEZE INTERKALATA	31
5.2. FIZIČKO-HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA DOBIJENIH INTERKALATNIH DERIVATA: C ₆₀ U ETIL BENZENU SA ZASIĆENIM ETANOLNIM RASTVORIMA SOLI METALA (CsCl, Pb(NO ₃) ₂ , Cr(NO ₃) ₂ , Co(NO ₃) ₂ , Ni(NO ₃) ₂ , Cd(NO ₃) ₂)	31
5.2.1. Infracrvena spektroskopija interkalatnih derivata	33
5.2.2. Gasnohromatografska analiza interkalatnih derivata C ₆₀ u etil benzenu sa etanolom i C ₆₀ u etil benzenu sa etanolnim rastvorom CsCl	33
5.3. TERMIČKE ANALIZE INTERKALATNIH DERIVATA C ₆₀ U ETIL BENZENU SA ZASIĆENIM RASTVORIMA Pb(NO ₃) ₂ I CsCl	34
5.4. RENDGENO-STRUKTURNA ANALIZA INTERKALATNIH DERIVATA C ₆₀ U ETIL BENZENU SA ZASIĆENIM ETANOLNIM RASTVORIMA SOLI METALA:	34

(CsCl, Pb(NO ₃) ₂ , Cr(NO ₃) ₂ , Co(NO ₃) ₂ , Ni(NO ₃) ₂ , Cd(NO ₃) ₂)	37
6. C₆₀ U KSILEN ETANOLU SA ZASIĆENIM RASTVOROM AgNO₃	43
6.1. EKSPERIMENTALNO DOBIJENI DIFRAKTOGRAMI I NJIHOVA RENDGENSKA STRUKTURNA ANALIZA	43
6.2. KRISTALOGRAFSKI PARAMETRI ZA C ₆₀ (AgNO ₃) ₅	49
7. ZAKLJUČAK	50
DODATAK BR.1 – KRISTALOGRAFSKI PARAMETRI ZA C₆₀K₂NaNH₃	51
DODATAK BR.2 – KRISTALOGRAFSKI PARAMETRI ZA C₁₄₄Cl₈H₁₆	51
LITERATURA	52
BIOGRAFIJA	54

1. UVOD

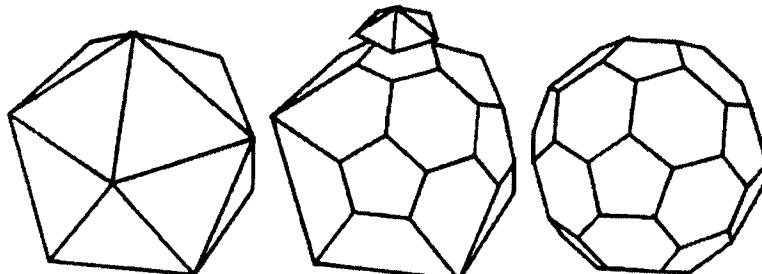
Ovaj rad se bavi fulerenima. Fulereni su bili predmet mnogih fundamentalnih istraživanja u oblastima atomske i molekularne fizike do njihovog otkrića specijalnim tehnološkim postupkom uz pomoć lasera visoke snage 1985. godine, kada je i izvršena sinteza molekula C₆₀ (*H.W.Kroto, R.E.Smalley, R.F.Curl*). Otkriće je nagrađeno Nobelovom Nagradom za hemiju 1996. godine. Fulereni je opšti naziv za familiju ugljeničnih klastera koju čine dva stabilna homologa C₆₀ i C₇₀, kao i viši: C₇₆, C₇₈, C₈₄, C₉₀, C₉₄, C₉₆ (*Petrović D.M., Lukić S.R.*). Najpoznatiji primer iz familije fulerena je bakminsterfuleren tj. molekul C₆₀. Ime je dobio po tome što vizuelno podseća na geodezijske kugle arhitekte Ričarda Bakminstera Fulera (*Richard Buckminster Fuller*). Ovaj molekul ima geometrijsku formu zarubljenog ali ne i potpuno pravilnog ikosaedra sa 60 atoma ugljenika smeštenim u svakom njegovom uglu. Pravilan zarubljeni ikosaedar ima 90 ivica jednake dužine, 60 jednakih temena, 20 heksagonalnih i 12 pentagonalnih stanic. To je geometrijska struktura koja podseća na fudbalsku loptu, i fuleren prema fudbalskoj lopti ima otprilike isti odnos u veličini kao i fudbalska lopta prema veličini Zemlje.



Slika br. 1 – Dimenzije fulerena



Fulereni imaju opštu formulu C_{20+2n} , i obrazuju zatvorene sferične strukture sa 12 petougaonika i različitim brojem šestougaonika. Unutrašnjost fulerena je prazan prostor i on omogućava formiranje endohedralnih jedinjenja. Endohedralni fulereni su jedinjenja fulerena sa ugrađenim atomima, jonima ili malim molekulima u tzv. fulerenski kavez. Osnovno obeležje fulerenskog ikosaedarskog kaveza je posledica neekvivalentnosti hemijskih veza između atoma ugljenika.



Slika br.2 – Formiranje pravilnog zarubljenog ikosaedra

Prvi deo rada govori o opštim karakteristikama fulerena, njihovoj kristalnoj rešetki, parametrima kristalne rešetke, elektronskoj strukturi, provodljivosti itd. Drugi deo ovog rada se bavi interkalacijom rastvarača (etyl benzen metanola, etil benzen etanola i etil benzen izopropanola; ksilen metanola, ksilen etanola i ksilen izopropanola; terc-butil benzen metanola i terc-butil benzen izopropanola; butil benzen metanola i propil benzen metanola) u kristalnoj rešetki fulerena C₆₀. Treći deo je posvećen interkalaciji rastvarača (etyl benzen etanola i etil benzena) ali i sa prisustvom metala (Pb, CsCl, Cr, Co, Cd, Ni). Četvrti deo je izdvojen zbog specifičnog difraktograma koji je dobijen, a radi se o interkalaciji rastvarača ksilen etanola i AgNO₃ (srebro-nitrat) u kristalnoj rešetki fulerena C₆₀.

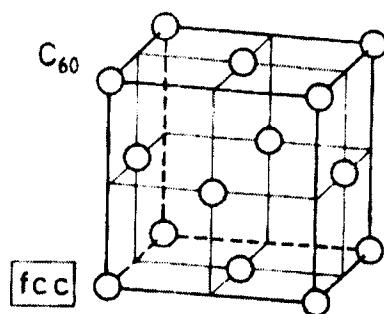
2. OPŠTE KARAKTERISTIKE FULERENA

2.1. KRISTALNA STRUKTURA

Fuleren je nova forma ugljenika i može biti predstavljen kao visoko simetrična struktura ugljenika koja je šuplja iznutra. Površina tj. ravni su formirane od pravilnih mnogougaonika ugljenikovih atoma. Zatvorena fulerenska molekularna struktura se naziva atomski mikroklaster (eng. *cluster* – grupa, načičano, nagomilavanje). Mikroklasteri su nova faza čvrstog stanja sa neobičnim fizičkim i hemijskim osobinama. Jedna od njih je povećana reakcionalna aktivnost. Oni lako prihvataju atome drugih supstanci gradeći tako materijale sa principijelno sasvim drugačijim osobinama. Ove osobine se zasnivaju na novoj ugljenikovoj stehiometrijskoj mogućnosti za formiranje novih korisnih organskih molekula i supstanci određenih formi i osobina.

Molekul C₆₀ u monokristalnoj formi ima kubnu elementarnu ćeliju sa parametrom $a=1,417\text{nm}$ i realizuje se gusto pakovanje u površinski centriranoj rešetki (FCC) sa najkraćim C-C rastojanjem od $3,10\text{\AA}$. Rešetka je sistem pravilno – periodično raspoređenih tačaka (čvorova) u prostoru, i ona predstavlja matematičku apstrakciju. Kristalna struktura se dobija tek kada se strukturni motiv, sastavljen od atoma, pridruži svakom čvoru rešetke na isti način. U kubnom sistemu se nalaze tri rešetke: prosta kubna (PK) rešetka, koja je primitivna, zapreminske centrirane kubna (ZCK) rešetka i površinski centrirane kubne (PCK ili FCC u internacionalnim oznakama) rešetka. Kod površinski centrirane rešetke, strukturni motivi (osnovna grupa atoma koja se periodično ponavlja) su pored u rogljevima smešteni i u centrima svake površi elementarne ćelije. FCC rešetka ima tetraedarske i oktaedarske praznine koje su prilično velike i u njih je moguće ugrađivanje atoma alkala i zemno-alkalnih metala.

alkalnih

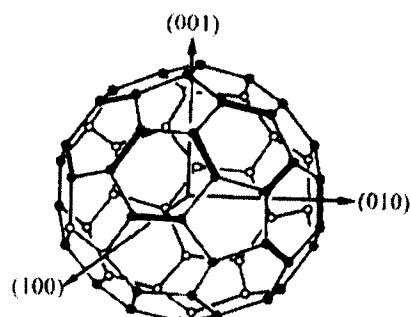


Slika br.3 – Molekul C₆₀ u monokristalnoj formi

U formi kristalnog praha, pakovanje je u heksagonalnoj rešetki sa parametrima $a=1,002\text{nm}\text{\AA}$ i $c=1,636\text{nm}\text{\AA}$. U heksagonalnom sistemu je konvencionalno izabrana elementarna celija – prava prizma sa osnovicom u obliku romba (oštiri uglovi jednaki 60°). Rešetka je primitivna.

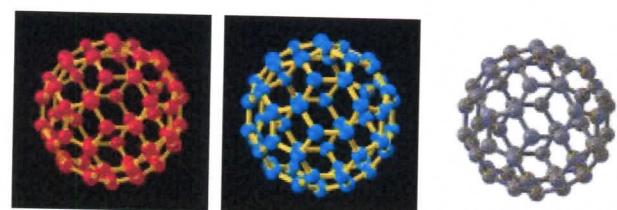
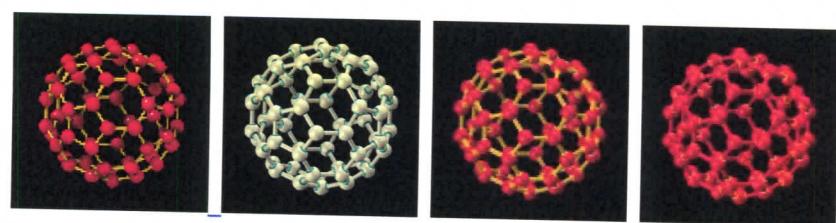
Strukturna analiza molekula C₆₀ u kristalnom stanju je pokazala da je on na sobnoj temperaturi orijentaciono neuređen, dok je na temperaturama ispod 249K orijentaciono uređen.

Elektronska difrakcija na kristalima i difrakcija X-zraka na kristalnom prahu su pokazali visok stepen kristalnog uređenja u heksagonalnom tipu kristalne rešetke. Molekul sa 60 atoma ugljenika ima dijametar tj. prečnik od 7,1Å i najbliži sused u prostoru je na udaljenosti od 10Å. Posmatranje mikroskopom tunelskog efekta je jasno ukazalo da se heksagonalne rešetke sastoje od gusto pakovanih sfera i da su česte nepravilnosti u strukturi rešetke. Pošto je ugljenik gradivni element tako velikih sfera, rastojanje između molekula u rešetki je takođe veliko pa je moguće da dođe do međuprostornog legiranja.

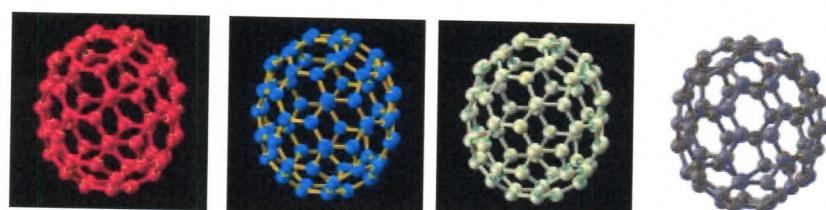


Slika br.4 – Položaj molekula C₆₀ u kristalnoj rešetki

Kada molekul C₆₀ kristališe u FCC rešetku, ugljenikovi atomi zauzimaju samo 66% zapremine, ostavljajući praznine sa oktaedarskom simetrijom dimenzija dovoljno velikih da se smesti skoro bilo koji element iz periodnog sistema elemenata. Ova situacija je iskorisćena da se izvrši umetanje jedinjenja u ove šupljine, tako da su neki dobijeni produkti bili identifikovani kao superprovodnici. Ova nova ^{PRODUKT} jedinjenja su dobijena posle toplotnog tretmana, obično na temperaturama preko 200°C. Nedavno je pokazano da se molekularni kiseonik lako i spontano umeće u C₆₀ u čvrstom stanju. Ovaj proces je ostvarljiv čak i na sobnoj temperaturi, nasuprot prepostavci da se bilo kojim termičkim tretmanom povećava stepen molekularne difuzije u materijalu i takođe indukuje ireverzibilne hemijske reakcije.



Slika br.5 – Bakminsterfuleren C₆₀



Slika br.6 – C₇₀



Slika br.7 – Fuleren C₆₀ na 153K

2.2. KRISTALOGRAFSKI PARAMETRI ZA C₆₀ (LITER.)

U formi kristalnog praha

Empirijska formula:	C ₆₀
Molekulska težina:	Mr = 720,66
Temperatura:	T = 298K
Talasna dužina:	λ = 0,7107Å (MoKα)
Kristalni sistem:	heksagonalni
Prostorna grupa:	P6 ₃ /mmc, P-62c ili P-63mc
Tačkasta grupa:	6/mmm
Parametri elementarne ćelije kristala:	a = 10,089(3)Å α = 90,00(16)° b = 10,088(5)Å β = 90,18(11)° c = 16,399(46)Å γ = 119,99(4)°

Zapremina elementarne ćelije kristala: V = 1446(4)Å³

Zakon ekstinkcije: 00l, l = 2n (specijalan slučaj uslova hh2-hl, l = 2n)

Difraktometar: ENRAF-NONIUS CAD-4

Referenca: Ceolin R., Tamarit J.L., Lopez D.O., Barrio M., Agafonov V., Allouchi H., Moussa F., Szwarc H., *Chemical Physics Letters*, 314 (1999) 21-26.

U formi čvrstog stanja

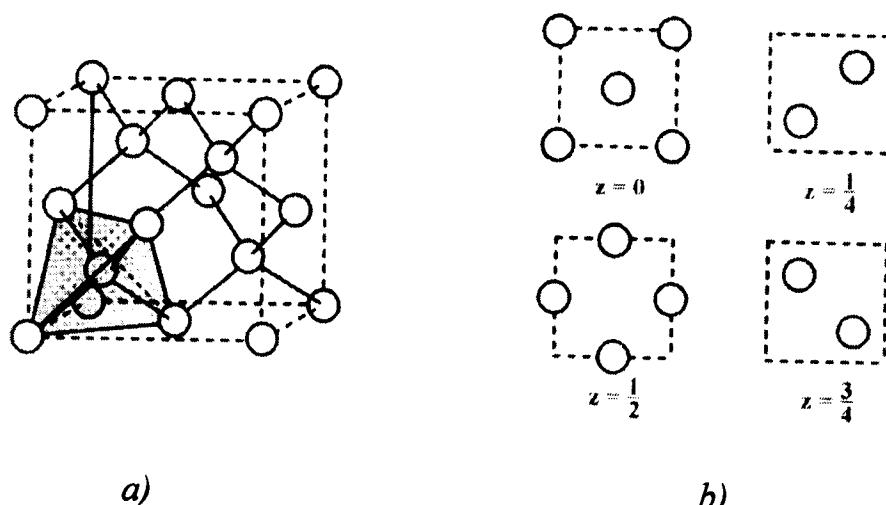
Gustina:	ρ = 1,7g/cm ³
Kristalni sistem:	kubni (fcc)
Rastojanje najbližeg suseda:	10,04Å
Dijametar rešetke:	7,1Å
Konstanta rešetke:	14,198Å
Indeks prelamanja:	2,2 za λ = 630nm
Infracrveni radni modus:	1429, 1183, 577, 528 [1/cm]
Modul elastičnosti:	18GPa
Jonizacioni potencijal:	7,6eV
Kohezivna energija za molekul C ₆₀ :	1,5eV
za atom:	7,4eV
Električna provodljivost:	neprovodnik

Referenca: Huffman D.R., *Physics Today*, (November 1991) 22-29.

2.3. DIJAMANT, GRAFIT I MOLEKUL C₆₀ U ČVRSTOM STANJU

Kao što je već spomenuto, kod molekula C₆₀ u čvrstom stanju grupa od 60 atoma ugljenika je gusto vezana unutar skoro sfernog oblika bakminsterfulerenskih molekula, i ovi molekuli su raspoređeni u kristalnoj rešetki u gusto pakovanom poretku rotirajućih sfera. To je, prema tome, molekularni kristal čistog ugljenika, potpuno drugačiji od drugih kristalnih formi ugljenika – dijamanta i grafa, i možemo ga nazvati trećom formom postojanja ugljenika u kristalnom stanju.

Dijamant je tetraedarska koordinacija atoma ugljenika gde je svaki atom povezan sa svoja četiri najbliže suseda kovalentnim vezama, formirajući tako kubni kristal sa površinski centriranom kubnom rešetkom. Kovalentna veza je veza elektronskih parova ili homeopolarna veza. To je jaka veza: veza između dva atoma ugljenika u dijamantu ima kohezionu energiju od 7,3eV, u odnosu na razdvojene neutralne atome. Obično je obrazuju dva elektrona, po jedan od svakog atoma koji učestvuje u vezi. Elektroni, obrazujući vezu, teže da oni budu delimično lokalizovani u oblasti između dva atoma. Spinovi ova dva elektrona u vezi su antiparalelni. Paulijev princip dovodi do odbojne interakcije između atoma sa popunjениm ljkuskama. U slučaju da ljkuske nisu popunjene, elektronsko prekrivanje može da se javi bez pobuđivanja elektrona u viša energijska stanja.



Slika br.8 – a)Elementarna ćelija dijamanta;
b)Raspored atoma na izdvojenim presecima paralelnim (001) ravni

Ugljeniku nedostaje četiri elektrona da bi mu spoljašnja ljska bila popunjena, pa može postojati i privlačna interakcija povezana sa prekrivanjem nanelektrisanja. Elektronska konfiguracija atoma ugljenika je: $1s^2 2s^2 2p^2$.

Primitivni motiv kod dijamanta, sa dva identična atoma u 000 i $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$, je pridružen svakom čvoru rešetke. Dijamantska struktura poseduje centar inverzije simetrije u središnjoj tački svake od pravih koje povezuju najbliže atome-susede. Dijamantska rešetka je relativno 'prazna'. Maksimalni deo raspoložive zapremine koji zauzimaju čvrste sfere je samo 34%, što odgovara 46% vrednosti faktora ispunjenosti za kompaktno pakovane strukture. Ovakva konfiguracija ga čini jednim od najčvršćih prirodnih materijala po mehaničkim osobinama.

Grafit, za razliku od dijamanta, je visoko anizotropan (kristal kod koga tri valentna elektrona ugljenika obrazuju jake direktnе veze, tako da povezuju svaki atom sa tri suseda u heksagonalno uređenje unutar ravni). Susedne ravni su povezane mnogo slabijim Van der Valsovim (*Van der Waals*) ^{interakcijama} vezama. Kao rezultat toga, grafit se karakteriše vrlo jakom interakcijom unutar ploča koje sa druge strane mogu vrlo lako da se razdvoje jedna od drugih. Ova osobina daje mogućnost korišćenja grafita u vrlo širokom opsegu, od upotrebe grafita u olovkama do suvog maziva.

Molekul C_{60} u čvrstom stanju ima sasvim drugačiju strukturu od obe navedene forme, ali je zanimljivo uporediti ga sa grafitom. Molekul C_{60} ostvaruje svoju zakrivljenost putem ugrađivanja 12 pentagona u svoju rešetku i na taj način izobličuje heksagonalnu ravan grafita u sferu. Unutar molekulske rešetke veze su veoma jake, i molekuli imaju značajnu strukturu stabilnost sličnu stabilnosti u ravnima kod grafita. Međutim, molekuli C_{60} su vezani mnogo slabijim vezama unutar kristalne rešetke. Intermolekularna veza je analogna slabim međuravanskim vezama između slojeva grafita, i takođe je određena Van der Valsovim privlačenjem. Udaljenost između susednih ugljenikovih rešetki u čvrstom stanju C_{60} je oko $2,9\text{\AA}$, a međuprostor između atomskih ravnih kod grafita je $3,35\text{\AA}$ (*Donald R. Huffman, Physics Today*).

Usled primene povećanog hidrostatičkog pritiska, molekul C_{60} u čvrstom stanju je u početku sasvim stišljiv. Ova karakteristika C_{60} je slična grafitnoj stišljivosti normalnoj na njene heksagonalne slojeve. Kod grafita nema dokaza fazne transformacije na vrednostima pritiska preko 20GPa , dok C_{60} pri ovim pritiscima postaje mnogo krući (manje stišljiv) jer njegove rešetke

ugljenika dolaze u kontakt jedna sa drugom. Pri veoma visokim pritiscima C₆₀ može čak postati nestišljiv kao dijamant.

Pri pokušaju dobijanja fulerena u laboratorijskim uslovima može da se javi i druga grafitna struktura, uključujući novu formu ugljenika koja se naziva 'nano cevčice' (eng. *nanotubes*). Interes za ovu formu je naglo porastao zbog njihovih izuzetnih osobina koje imaju, a to je široki opseg od mehaničke i hemijske čvrstoće do novih elektronskih transportnih procesa. 'Nanocevčice' su poluprovodnici ili metali, u zavisnosti od njihove unutrašnje strukture.

Fulereni se mogu dobiti direktnim i intenzivnim laserskim impulsom koji se usmeri na površinu ugljenika, a kome prethodi isparavanje ugljenika. Tada dolazi do zgušnjavanja gasa ugljenika u atmosferi nekog inertnog gaza (npr. helijuma) i formiraju se klasteri ugljenika, od kojih su neki fulereni. Ovaj proces je prvi put izveden 1990.godine (*W.Kratschmer, D.R.Huffman*).

Molekuli C₆₀ mogu biti polimerizovani, obrazujući lance ili mreže od lopti koje su povezane mnogo jačim kovalentnim vezama. Ovo može biti ostvareno na različite načine, npr. fotoekscitacijom, povećanjem pritiska ili dopiranjem alkalnih metala. Kasnije su elektroni, koji potiču od alkalnih metala, prenošeni do fulerena kako bi formirali intermolekularne kovalentne veze.

2.4. ELEKTRONSKA STRUKTURA

U molekulima C₆₀, visoka simetrija je omogućena π/σ i π^*/σ^* interakcijama korišćenjem lokalizovanih molekulskih orbitala (MO) kao i tzv. pravilnim MO bazama ograničenim raskinutim π,π^* i σ,σ^* MO prostorima. Teorijsko određivanje energije prelaza elektrona kod molekula C₆₀ u proračunima konfiguracijskih interakcija je ukazalo na značaj dvoelektronske interakcije u ovim sistemima. Ova karakteristika je potvrđena korišćenjem Grinove (*Green*) funkcije upotrebljene za dobijanje ionizacionog potencijala i elektronskog afiniteta molekula C₆₀.

Aktivnost fulerena omogućava njihovu primenu u mnogim tehnološkim procesima. Primena je povezana sa njihovom kristalnom obradom, provođenjem selektivnih katalitičkih transformacija i dobijanjem potpuno novih materijala koji imaju veštački dobijene elektronske, magnetne i optičke osobine. To su, na primer, polimerni materijali koji imaju određeni stepen provodljivosti ili magnetne osobine, novi katalizatori, visoko selektivni apsorbenti, nova klasa superprovodnika, poluprovodnika... Fulereni, sa veličinom klastera od 10Å, mogu se koristiti kao 'male ciglice'

za izgradnju novih materijala. Tanki filmovi dobijeni na bazi fulerena mogu rešiti problem čišćenja zaprljanih površina.

Optička apsorpciona merenja na prvim tankim filmovima C_{60} i jednostavna elektronska merenja otpornosti, ukazali su da C_{60} u čvrstom stanju nije provodnik. U ranim fotoemisionim merenjima, kada je uzorak bio pobuđivan fotonima visoke energije, emitovani elektronski spektar je bio sasvim sličan za molekule C_{60} u gasnoj fazi kao i za C_{60} pripremljenog u obliku tankog filma. Sličnost gasne i čvrste faze ukazuje da se elektronska struktura molekula zadržala u većem stepenu. Bitan prvi ionizacioni potencijal je izračunat i iznosi 7,6eV (*Donald R.Huffman, Physics Today*). Detaljna fotoemisiona merenja i korišćenje promenljivih frekvencija sinhrotronskog zračenja dali su neophodne detalje o zaposednutim i praznim elektonskim zonama. Čak i prva molekularno orbitalna računanja za slobodan molekul su pokazala dobro slaganje sa elektronskom strukturom određenom fotoemisionim eksperimentima.

Zonalno strukturni račun za C_{60} u čvrstom stanju je pokazao blisku povezanost između energijskih nivoa u slobodnom molekulu i u čvrstoj fazi, mada se neki prošireni nivoi nalaze u čvrstom stanju. Minimalna energija veze je oko 1,5eV, ali je minimalna energija veze prelaza optički zabranjena.

Molekul C_{60} je velik akceptor elektrona.

Kao što je već spomenuto, strukturalno, fulereni su zatvorene rešetke koje se sastoje od petougaonika i šestougaonika. Prema Ojlerovoju (*Euler*) šemi opsega veza, čija stanja, za uslov kada je mreža (šema) konstruisana od mnogougaonika, formiraju zatvorenu strukturu, svi fulereni C_n , moraju da sadrže tačno 12 petougaonika i $n/2-10$ šestougaonika. Osim toga, najstabilnije strukture su one kod kojih su svi petougaonici izolovani jedni od drugih pošto je energetski nepovoljno da dva petougaonika imaju zajedničku ivicu. Molekuli C_{60} imaju dve različite dužine veza: 1,45Å u petougaonicima i 1,40Å kod zajedničke ivice između dva šestougaonika. Visoka simetrija molekula rezultira intenzivnim degenerisanim energijskim spektrom, gde je najviša popunjena molekulska orbitala (HOMO) petostruko degenerisana a najniža slobodna molekulska orbitala (LUMO) trostruko degenerisana.

U fulerenima dopiranim alkalnim elementima, provodnost elektrona je data pod pretpostavkom hemijskog značenja tj. iz intekaliranih atoma alkala. U poslednje vreme je pokazano da C_{60} u kristalnoj formi može biti dopiran na sasvim drugačiji način – primenom jakog električnog polja. Tada C_{60} postaje metal, a pod dovoljno niskim temperaturama superprovodnik. Za

razliku od fulerena dopiranih alkalima, ovi novi superprovodnici nisu novi materijali već više liče na elektroničke uređaje koji su nam poznati pod imenom tranzistori sa efektom polja. Njihov specifičan značaj je u tome što C₆₀ može biti dopiran elektronima (kao fuleren dopiran alkalima), ali isto tako i šupljinama.

2.5. PROVODLJIVOST I SUPERPROVODLJIVOST

Električna otpornost najvećeg broja metala na sobnoj temperaturi (300°K) uglavnom potiče od sudara elektrona sa fononima rešetke, a na temperaturi tečnog helijuma (4°K) od sudara sa atomima primesa i mehaničkim nesavršenostima rešetke. Koeficijent otpornosti se definiše kao odnos njegove otpornosti na sobnoj temperaturi prema otpornosti na temperaturi tečnog helijuma. Električna otpornost mnogih metala i legura naglo pada na nulu kada se uzorak hlađi do dovoljno niske temperature, koja je često u opsegu temperature tečnog helijuma. Ovaj fenomen je prvi uočio Kamerling Ones (*Kamerlingh Onnes*) 1911.godine, tri godine pošto je prvi put dobio tečan helijum. Na kritičnoj temperaturi T_c, u uzorku dolazi do faznog prelaza iz stanja normalne električne otpornosti u superprovodno stanje.

Interes za fulerene je naglo porastao 1991.godine otkrićem superprovodljivosti kod alkalnih jedinjenja K₃C₆₀ i Rb₃C₆₀. Kasnije je primećeno da C₆₀ pod određenim uslovima može da formira linearne polimerne lance isto tako dobro kao i dvodimenzionalne polimerne strukture. Provodljivost takvih sistema je od velikog interesa, posebno od kada je utvrđeno da C₆₀ ima velik afinitet prema elektronima i tako apsorbuje elektrone, osobina koja je vrlo korisna u primeni solarnih ćelija. Dobra provodljivost je neophodna za transport apsorbovanih elektrona dalje od donorskih fotoaktivnih molekula.

Prvi rezultati unošenjem primesa u filmove C₆₀ su dobijeni od eksperimentalne grupe Bell Labs koja je došla do rezultata da električna provodljivost raste nekoliko redova veličine. Međutim, sve većim unošenjem primesa provodljivost se smanjivala. Ova osobina nastaje usled delimičnog popunjavanja provodnih zona, povećavajući provodljivost koja je praćena ispunjavanjem zona i dovodeći čvrsto stanje u novo neprovodno stanje. Ubrzo posle ovog otkrića, Bell Labs grupa je objavila da je film C₆₀, dopiran primesama, superprovodnik sa temperaturom transformacije od 18K. Ovu činjenicu su bazirali na izmerenoj električnoj otpornosti transformacije na nuli i na posmatranju Majsnerovog (*Meissner*) efekta –

kada se postavi uzorak u magnetno polje i ohladi do ispod temperature transformacije u superprovodno stanje, magnetni fluks koji je prvobitno prisutan, biva 'istisnut' iz uzorka. Naime, magnetne osobine se ne mogu objasniti usvajajući da je superprovodno stanje adekvatno okarakterisano nultom električnom otpornošću. Eksperimentalna je činjenica da se masivan superprovodnik u slabom magnetnom polju ponaša kao savršen dijamagnetik, sa magnetnom indukcijom jednakom nuli u svojoj unutrašnjosti. Druga grupa naučnika (*University of California, Los Angeles*) je potvrdila te rezultate i objavila optimalnu koncentraciju K_3C_{60} koja odgovara jednom primesnom atomu koji se nalazi u svakom tetraedarskom i svakom oktaedarskom međuprostornom položaju koji oni formiraju, kada se pseudosfere molekula C_{60} uređuju u FCC rešetku. Nedugo zatim, temperatura transformacije od 28K je slično izvedena za C_{60} dopiran rubidijumom (Rb) i temperatura od 42,5K za C_{60} dopiran rubidijum-talijumom (Rb, Tm). Ovi eksperimenti su utvrdili da je C_{60} u čvrstom stanju prvi trodimenzionalni organski superprovodnik.

Pored potencijalnog praktičnog značaja ovakvih superprovodnika i mogućnosti daljeg povećanja kritične temperature prelaza T_c , mehanizam superprovodljivosti fulerenских superprovodnika je stimulacija mnogim istraživanjima. Izvršeni eksperimenti na zavisnosti temperature prelaza od pritiska su doveli do značajnih otkrića. Naime, kritična temperatura prelaza se vrlo brzo smanjuje sa povećanjem pritiska. Jednostavan model za objašnjenje ove pretpostavke o temperaturi transformacije je prvenstveno određen gustinom elektronskih stanja na Fermijevom nivou. Fermijeva energija je definisana kao energija najvišeg popunjeno nivoa. Na temperaturi absolutne nule, sva stanja do Fermijevog nivoa su popunjena, a iznad njega su sva stanja nepotpunjena. Pošto je provodna zona izvedena iz najniže prazne molekulske orbite uzana, postoji prilično velika gusina stanja. Usled pritiska, molekuli se približavaju jedni drugima povećavajući širinu provodne zone i smanjujući gusinu stanja, dovodeći do sniženja temperature transformacije. Povećana temperatura transformacije za dopirani rubidijum je objašnjena kao rezultat neznatnog širenja rešetke usled velikih količina primesa, sa prisutnim smanjenjem širine provodne zone.

Gustina stanja je bitna veličina, ne samo za određivanje sparivanja elektrona i fonona, već i zbog toga što ona ulazi kao uveličavajući faktor u bezdimenzionalnu konstantu sparivanja λ . Veoma različita predviđanja ove veličine su data u opsegu od 5 pa do 15 stanja/eV-spin.

Jedinjenja C_{60} dopirana alkalnim elementima A_nC_{60} karakterišu se neobičnim opsegom parametara, koja dovode do zanimljivih osobina i složenih provera teorijskim metodama. Osim toga, mnoga od ovih jedinjenja su superprovodnici sa kritičnom temperaturom T_c . Bitni parametri za fulerene su: efektivno Kulonovo (*Coulomb*) odbijanje U između dva elektrona istog molekula, širina zone jednog elektrona W delom zauzete zone, maksimalna frekvencija fonona W_{ph} , Jan-Telerova (*Jahn-Teller*) energija E_{jt} i integral izmene K . Za položaj u rešetki sa kubnom strukturu, osnovno stanje jona sa jednim p elektronom, ili šupljinom u p ljudski, je trostruko degenerisano i energija jona se smanjuje kada se on pomera u odnosu na okolinu. Ovo pomeranje je poznato kao Jan-Telerov efekat. Tipične vrednosti ovih parametara su:

$$\begin{aligned} U &= 1,0-1,5 \text{ eV} \\ W &= 0,6 \text{ eV} \\ W_{ph} &= 0,2 \text{ eV} \\ E_{jt} &= 0,1 \text{ eV} \\ K &= 0,1 \text{ eV} \end{aligned}$$

Dok je $U < W$, možemo teorijski očekivati da su jedinjenja A_nC_{60} izolatori, dok je eksperimentalno potvrđeno da su jedinjenja A_3C_{60} metali a A_4C_{60} izolatori. Razlog za ovo neslaganje može biti objašnjeno različitom strukturom kristalne rešetke: A_3C_{60} ima površinski centriranu rešetku (FCC), dok je rešetka A_4C_{60} bazno centrirana (BCT). U FCC rešetki je moguće da jednostruka refleksija duž zatvorene putanje ima neparan broj refleksija (kao kod npr. trougla), dok to nije moguće kod BCT rešetke, ako se uzmu u obzir samo najbliži susedi za refleksiju.

Superprovodljivost zavisi od interakcije elektron-fonon, što indukuje privlačnu interakciju reda veličine $0,1 \text{ eV}$. U isto vreme imamo Kulonovo odbijanje U reda veličine od 1 do $1,5 \text{ eV}$. U konvencionalnim superprovodnicima, veruje se da ovo odbijanje može biti drastično smanjeno usporavanjem efekata zbog velikih razlika u energijskim skalama elektrona i fonona. Ovde su W_{ph} i W uporedive veličine, što podstiče pitanje kako je superprovodljivost ovde uopšte i moguća. Za visoke temperature, specifična otpornost postaje veoma velika i odgovarajući srednji slobodni put je mnogo kraći nego rastojanje između dva molekula.

Koristeći tehniku dopiranja preko polja, postignuta temperatura prelaza superprovodljivosti iznosi 52 K za čist C_{60} , i 117 K za C_{60} interkaliran sa CHBr_3 . Međutim, do sada fizika fulerena dopiranih poljem nije sasvim



razumljiva. Veruje se da su indukovani nosioci nanelektrisanja u osnovi ograničeni jednim slojem molekula C₆₀, i na osnovu toga se pretpostavlja da je sistem dvodimenzionalan. Eksperimentalno je provereno da je za jedan sloj molekula C₆₀ moguće povećati rastojanje između molekula primenom jednoosnog naprezanja normalnog na taj sloj. Ova činjenica ima velik uticaj na superprovodljivost, što tek predstoji da bude dokazano. Povećanje temperature prelaza za C₆₀ koji je interkaliran sa molekulima CHBr₃, pripisano je povećanju gustine stanja koje dovodi do toga da se povećava rastojanje između molekula C₆₀. Pretpostavlja se da do povećanja kritične temperature T_c dolazi zbog vibracionog načina sparivanja elektrona i fotona dodatih molekula CHBr₃.

3. RENDGENSKA STRUKTURNΑ ANALIZΑ

3.1. POLOŽAJI I ORIJENTACIJA RAVNI U KRISTALIMA

Položaj i orijentacija kristalografske ravni se mogu odrediti sa bilo koja tri čvora rešetke koji leže u jednoj ravni, ali pod uslovom da čvorovi ne leže na jednoj pravoj liniji. Ako svaki čvor leži na nekoj od kristalografskih osa, ravan može biti određena poznavanjem položaja ovih čvorova – njihovih udaljenosti od koordinatnog početka, izraženih preko konstanti rešetke (*C.Kittel*). Međutim, za strukturnu analizu je pogodnije da se orijentacija ravni određuje pomoću Milerovih (*Miller*) indeksa. Prvo je potrebno izraziti dužine odsečaka preko konstanti rešetke, koje ravan odseca na osama. Ose mogu biti primitivne ili neprimitivne. Potom se uzmu recipročne vrednosti ovih brojeva i redukuju se na cele brojeve (obično tri najmanja cela broja) koji ostaju u istoj proporciji. Ti celi brojevi su Milerovi indeksi (hkl). Ako je neki odsečak beskonačan, odgovarajući indeks je nula. Indeksi (hkl) mogu predstavljati jednu ravan ili skup paralelnih ravni. Ako ravan preseca osu na njenom negativnom delu, indeks je negativan. Ravni koje su ekvivalentne po simetriji se označavaju pomoću Milerovih indeksa u vitičastoj zagradi. Sve paralelne i sve ekvivalentne ravni, u smislu istih fizičkih osobina, posmatrane kristalne rešetke imaju identične Milerove indekse. Indeksi nekog pravca u kristalu se predstavljaju skupom najmanjih celih brojeva koji stoje u istom odnosu kao komponente nekog vektora (istog pravca) izražene preko osnovnih vektora translacije (*C Kittel*). Ovi celi brojevi se pišu u uglastim zagrada: [hkl].

Položaji čvorova u elementarnoj ćeliji se određuju koordinatama atoma, gde svaka od koordinata predstavlja deo dužine odgovarajuće koordinatne ose. Koordinatni početak se bira u nekom od rogljeva elementarne ćelije.

3.2. METOD KRISTALNOG PRAHA

Metode difrakcije koje koriste uzorke u formi polikristala ili kristalnog praha imaju prednost, u odnosu na metode koje koriste monokristalne uzorke, jer se u toj formi kristali mnogo lakše i uspešnije prepariraju. Ove metode se najčešće koriste za identifikaciju kristalnog uzorka.

Kod metode kristalnog praha, kolimisano upadno monohromatsko zračenje pada na uzorak od finog kristalnog praha ili sitnozrnasti polikristalni uzorak. Snop je monohromatizovan posebnim apsorpcionim filterima ili monokristalnim monohromatorima. Sistemom pukotina, snop se kolimiše ka

uzorku u obliku pločice koja se nalazi na specijalnom nosaču. Nosač može da se različitim brzinama obrće oko ose normalne na pravac upadnog snopa. Scintilacioni brojač se kreće sinhrono sa obrtanjem uzorka uz uslov da je njegova ugaona brzina dvostruko veća.

Raspodela orijentacija kristalita je skoro kontinualna. Difraktovani zraci izlaze iz pojedinih kristalita, čije su kristalografske ravni tako orijentisane da sa upadnim snopom grade ugao θ . Difraktovani zraci napuštaju uzorak duž generatrisa konusa, koji je koncentričan sa prvobitnim zrakom. Generatrise grade ugao 2θ sa pravcem prvobitnog snopa, gde je θ Bragov ugao. Kao detektor efekata difrakcije se koristi osetljivi scintilacioni brojač. Preko jonizacije koju izazivaju fotoni rasejanih X-zraka, moguće je direktno precizno merenje svih intenziteta. To omogućava da se rezultati direktno prezentuju u digitalnoj formi i odmah obrađuju, ili da se preko pisača automatski prikazuje i prati spektar rasejanja (difraktogram) u odabranom intervalu ugla.

Za primenu ove metode je potrebna relativno velika količina materijala za preparaciju uzorka jer treba omogućiti da meta bude dovoljne veličine kako bi snop upadnog zraka u potpunosti difraktovao na svim uglovima. Uzorak u formi kristalnog praha se sabija u tabletu koja je obično u obliku pravougaonika, reda veličine centimetra i debljine milimetra.

Primenom ove metode dobijamo difraktogram gde su na horizontalnoj osi smeštene vrednosti ugla 2θ . Obrada ovako dobijenih vrednosti uglova difrakcije vrši se na osnovu Bragove (*W.H.Bragg* i *W.L.Bragg*) formule:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

gde je d međuravansko rastojanje, $n\lambda$ celobrojni umnožak talasne dužine upotrebljenog rendgenskog zračenja, a θ ugao pod kojim pada zrak na datu ravan. Znajući vrednost ugla 2θ , lako možemo izračunati međuravanska rastojanja. Treba zapaziti da iako se refleksija od svake ravn smatra pravilnom, samo za određene vrednosti ugla θ će se zraci reflektovani od svih paralelnih ravn sabirati u fazi i dati jedan snažan reflektovan tj. difraktovan snop zraka. Kada bi svaka ravan davana totalnu refleksiju, od celog skupa samo bi prva ravan bila izložena zračenju, i refleksija bi se vršila pri bilo kojoj talasnoj dužini. Bragov zakon je posledica periodičnosti prostorne rešetke i ne zavisi od strukturnog motiva ili rasporeda atoma u motivu koji se pridružuju svakom čvoru rešetke. Bragova refleksija se može javiti samo za talasne dužine $\lambda \leq 2d$.

Za precizno izračunavanje međuravanskih rastojanja je potrebno tačno odrediti ugao difrakcije sa horizontalne ose difraktograma, što se odabiranjem odgovarajuće brzine obrtanja uzorka i brojača, kao i brzine pomeranja papira pisača, može uraditi sa velikom tačnošću.

Zapremina heksagonalne čelije (u pitanju je kristali prah C₆₀) je računata preko formule:

$$V = abc \sin\gamma$$

Geometrija kristalne rešetke jednoznačno određuje relevantna međuravanska rastojanja sa određenim Milerovim indeksima d_{hkl}. Atomi koji predstavljaju konstituente motiva kristala određuju međusobni odnos intenziteta difrakcije sa svake kristalografske ravni. Intenzitet najizraženije linije se normira na 100, a ostali dobijaju proporcionalno manje indekse intenziteta. Podaci o međuravanskim rastojanjima sa raspodelom intenziteta su specifična karakteristika svakog kristala što omogućava njegovu jednoznačnu identifikaciju. U internacionalnom razvijenom sistemu sakupljanja ovih podataka (ASTM – *American Society for Testing Materials*) svaki kristal koji se pojavljuje u ispitivanjima dobija svoju karticu i mesto u bazama podataka. U našim istraživanjima smo koristili elektronske baze podataka PDF (*Powder Diffraction Files*) i ISCD (*Inorganic Crystal Structure Database*). U indeksu podataka je izvršena pogodna sistematizacija tako da se na osnovu tri najintenzivnije linije može lako odrediti o kojem se jedinjenju radi, ili se suziti izbor na nekoliko jedinjenja a potom pregledom njihovih kompletnih ASTM kartica izvršiti konačna identifikacija.

Pod pojmom potpune karakterizacije kristalne strukture neke supstance, podrazumeva se određivanje standardnih kristalografskih parametara i utvrđivanje tačnih položaja atoma u elementarnoj čeliji. Tako su implicitno određena međuatomska rastojanja, uglovi između preferentnih pravaca hemijskih veza, planarnost pojedinih zajedničkih ravni određenih atoma, parametri temperaturnog oscilovanja atoma u kristalnoj rešetki... (*Petrović D.M., Lukić S.R.*). U opštem smislu, rešavanje kristalne strukture se zasniva na postojanju funkcionalne veze između koordinata atoma u elementarnoj čeliji sa intenzitetom difrakcije zračenja koji je eksperimentalno merljiva veličina.

Jedna od važnijih primena metode kristalnog praha je kod proučavanja faznih dijagrama legura. Specijalne kamere dopuštaju da se uzorak ispituje pri povišenim temperaturama.

4. INTERKALATI C₆₀ SA RASTVARAČIMA

4.1. POSTUPAK SINTEZE INTERKALATA C₆₀ SA ORGANSKIM RASTVARAČIMA

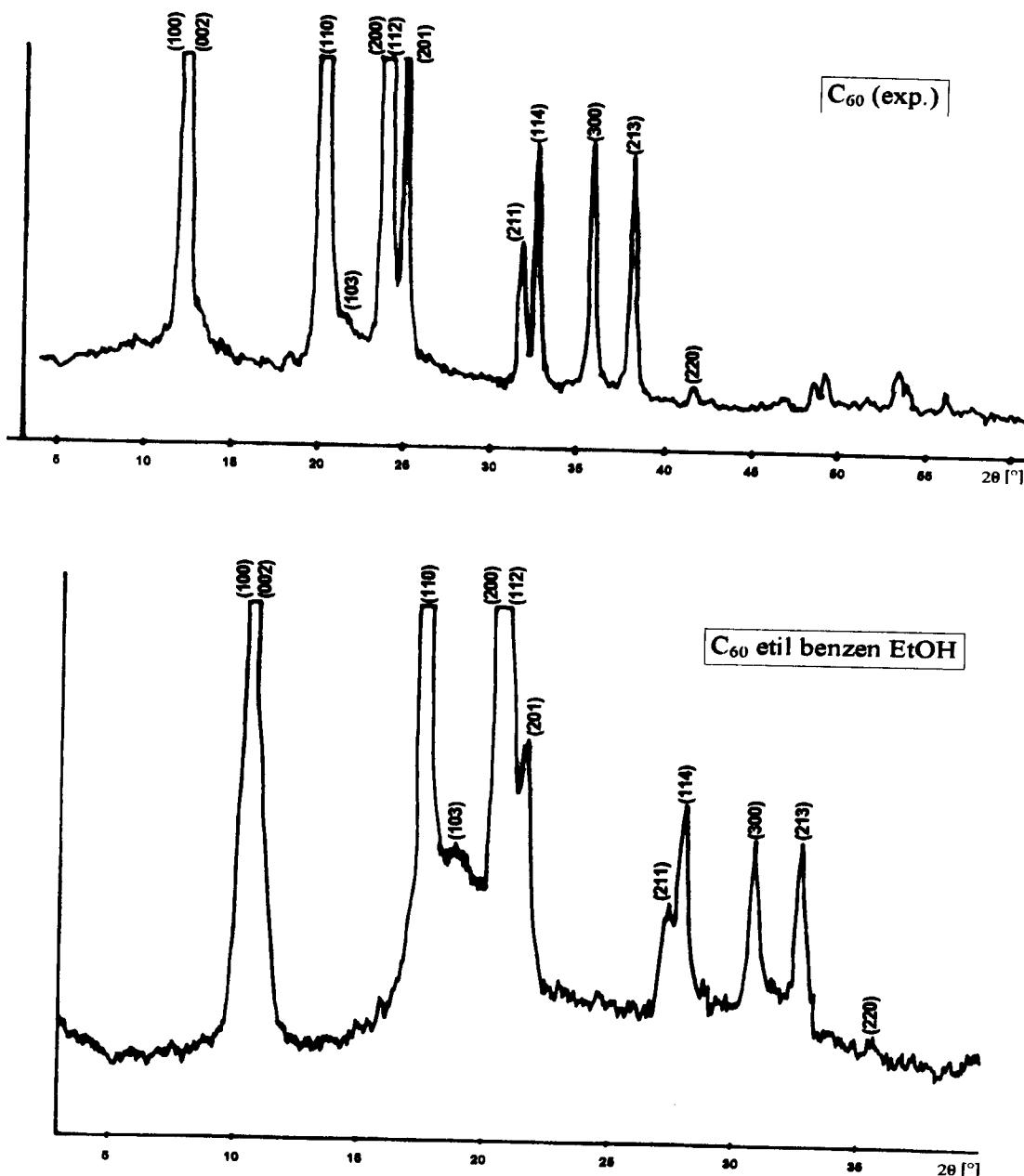
Interkalati C₆₀ se dobijaju u direktnoj sintezi rastvora C₆₀ u ksilenu, etil benzenu, propil benzenu, butil benzenu sa metanolom, metanolom etanolom i izopropanolom. Alkoholni rastvarački sistemi interkaliraju sa C₆₀ i formiraju binarne i ternarne izostrukture i anizostrukturne interkalacione produkte. Infracrveni spektri svih interkalata sa organskim rastvaračima su pokazali da nema promena u odnosu na čist fuleren C₆₀. Binarni i ternarni interkalati su izostrukturalni sa kristalnom strukturom C₆₀, sintetisan iz zasićenog rastvora C₆₀ u alkilsupstituisanim benzenima sa metil alkoholom, etilalkoholom i izopropilalkoholom.

Birkett i saradnici su objavili istraživanja strukture interkalata C₆₀ rastvorenog u toluenu sa molekulom joda I₂, koja ukazuje da polarizovani molekul joda može da se locira između elektron bogatog toluena i elektron deficitarnog molekula C₆₀. Struktura inkluzivnog kompleksa (P₄)₂C₆₀ je okarakterisana kao binarni sistem.

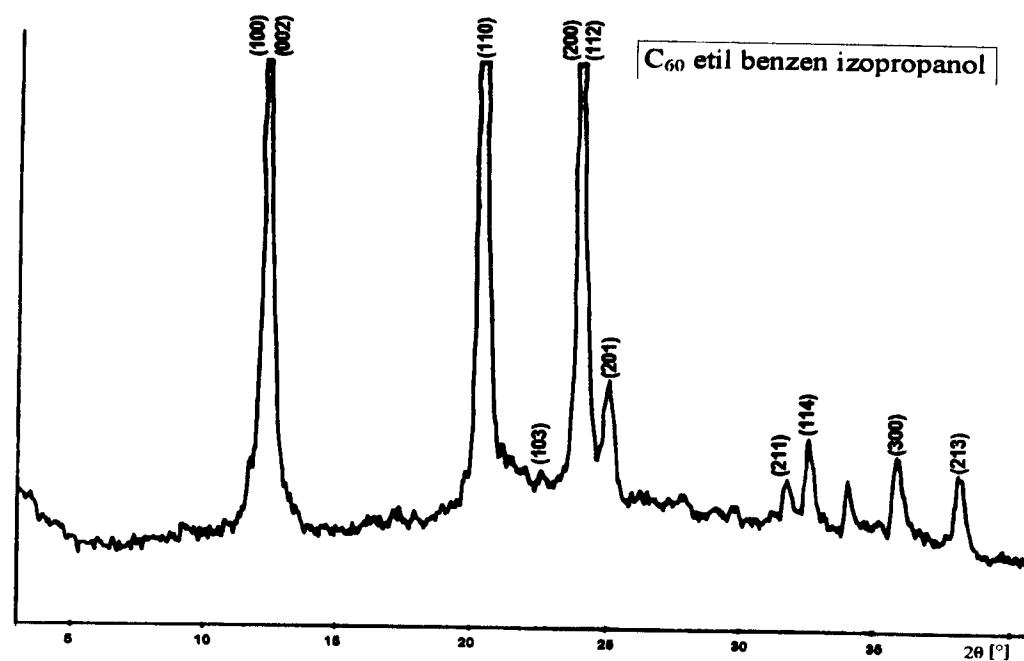
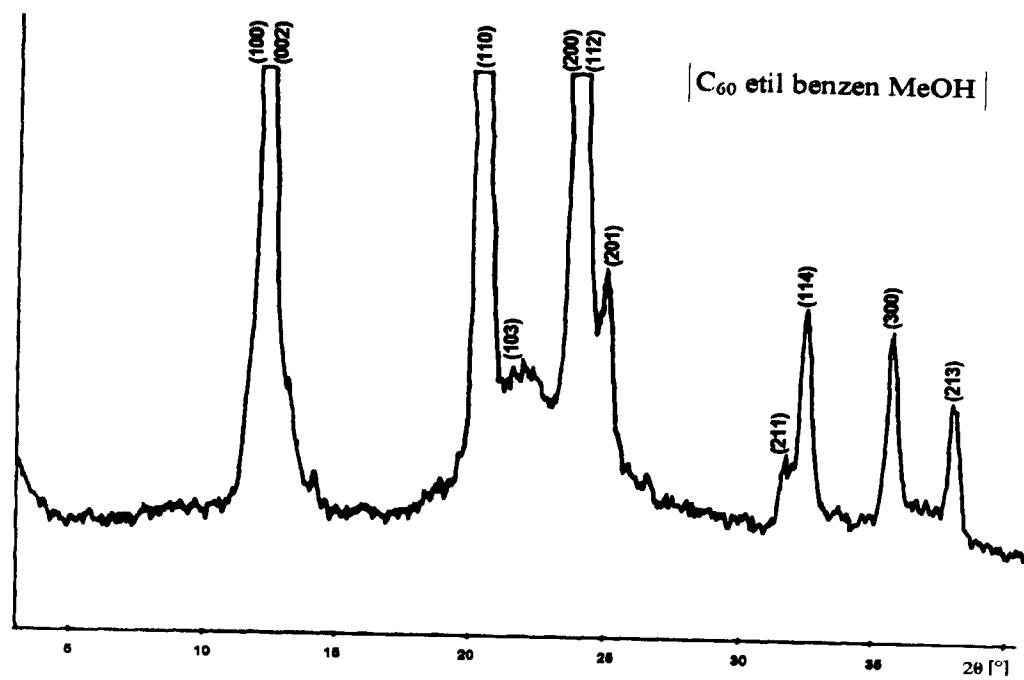
U interkalatima C₆₀ je posebno interesantno istraživanje prirode intermolekularnih kontakata kao i njihovog efekta na fizičke osobine interkalata. U tom smislu je istraživanje kristalne strukture interkalata od posebnog interesa.

4.2. RENDGENSKA STRUKTURNA ANALIZA C₆₀ U RASTVARAČIMA

Korišćenjem difraktometra za prah PHILIPS PW 1020 (U=30 kV, I=30 mA, $\lambda=1,790 \text{ \AA}$) snimljeni su difraktogrami u opsegu $2\theta = 5-60^\circ$. Prvo je snimljen difraktogram prah čistog fulerenca C₆₀ a posle ostalih sintetisanih interkalatnih derivata



Slika br.9 – difrakcioni spektri C₆₀ i C₆₀ etil benzen EtOH



Slika br. 9a – difrakcioni spektri
 C_{60} etil benzen MeOH i C_{60} etil benzen izopropanol

Na osnovu snimljenih difraktograma izvršena je analiza. Prvo je indeksiran difraktogram čistog fulerena na osnovu d vrednosti izračunatih na osnovu izmerenih θ vrednosti i upoređen sa podacima iz ASTM tablica odnosno PDF baze podataka.

Na dobijenim difraktogramima se vidi da su C₆₀ etil benzen EtOH, C₆₀ etil benzen MeOH i C₆₀ etil benzen izopropanol izostruktura čistog C₆₀, s tom razlikom što je kod difraktograma C₆₀ etil benzen MeOH došlo do smanjenja intenziteta, a kod C₆₀ etil benzen izopropanola se smanjila zapremina elementarne celije. (slika 9 i 9a)

Poređenjem C₆₀ difraktograma sa difraktogramom C₆₀ etil benzen EtOH, primećujemo da je došlo do smanjenja intenziteta pika (201) na d = 4,130Å, dok su ostali pikovi proporcionalno isti.

Na difraktogramu C₆₀ etil benzen MeOH je takođe smanjen intenzitet pika (201) na d = 4,134Å ali i pika (213) na d = 2,746Å, dok se pik (220) uopšte ne javlja.

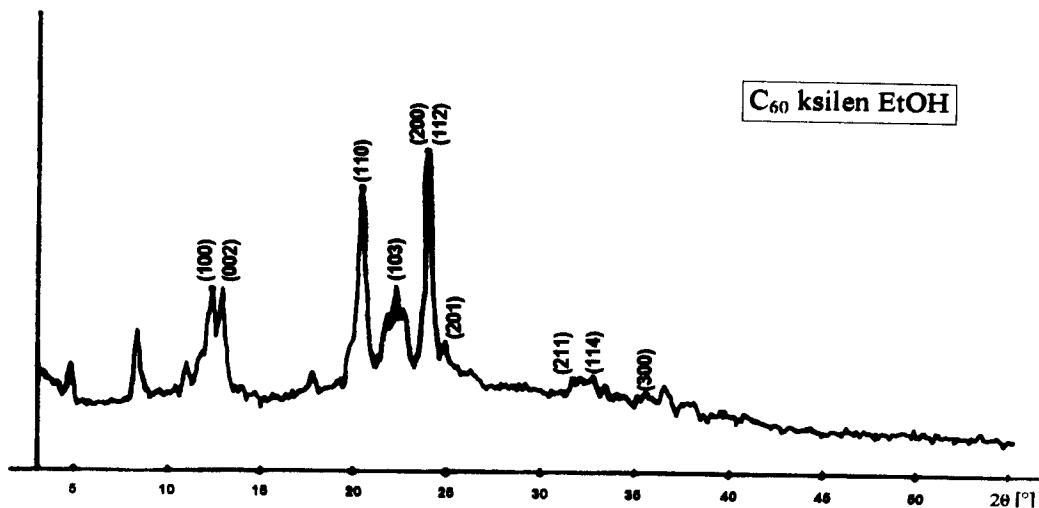
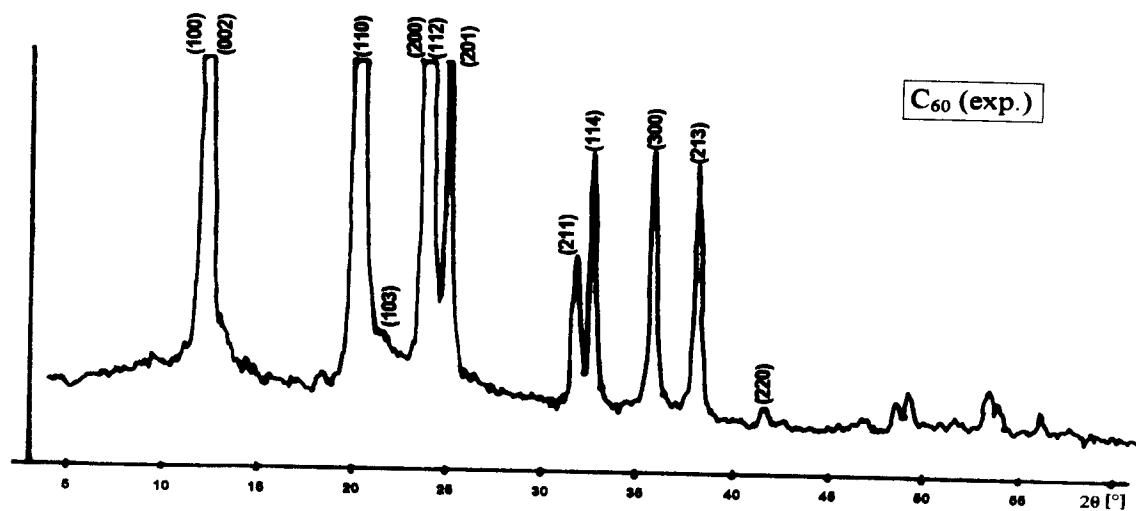
Na difraktogramu C₆₀ etil benzen izopropanol je primećeno smanjenje pikova (201) na d = 4,127Å, (211) na d = 3,267Å, (114) na d = 3,184Å, (300) na d = 2,904Å, i (213) na d = 2,742Å, dok se pik (220) nije uopšte javio.

U narednoj Tabeli date su uporedne d vrednosti za gore date snimljene difraktogramme derivata fulerena. S' obzirom da postoji dobro slaganje pikova sa osnovnim fulerenom, prepostavili smo da se radi o izostrukturnim jedinjenjima odnosno kristalima u heksagonalnom kristalnom sistemu čije su vrednosti navedene u tabeli 1. Na osnovu d vrednosti interkalatnih derivata, koje se neznatno razlikuju od literurnih, izračunati su novi parametri elementarne celije kristala koji su takođe navedeni u tabeli. Kao važan podatak izračunate su zapremine elementarne celije kristala.

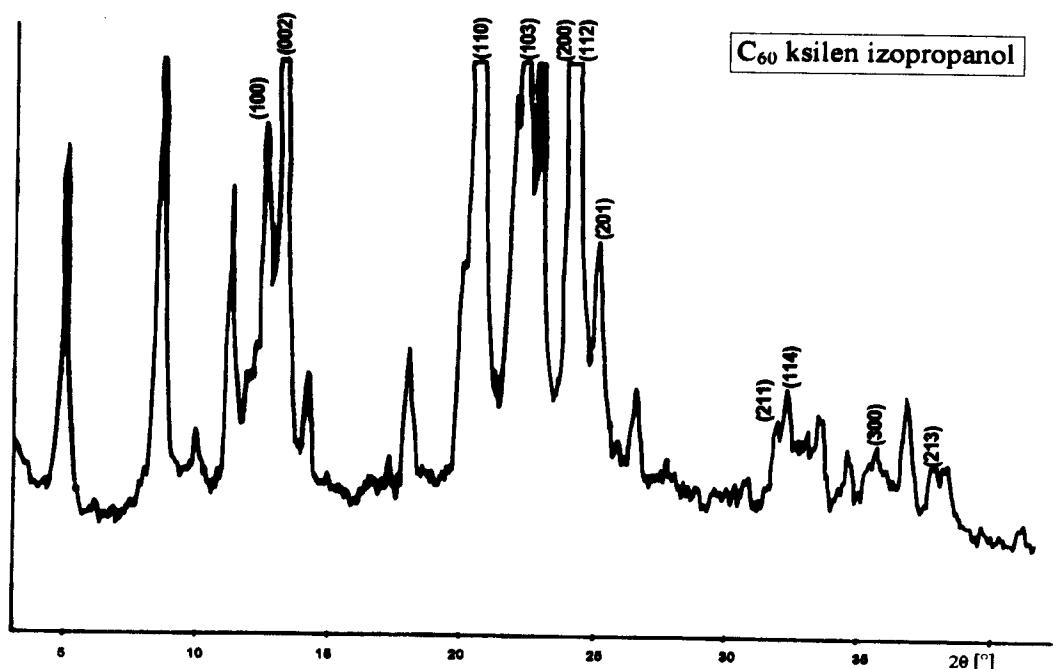
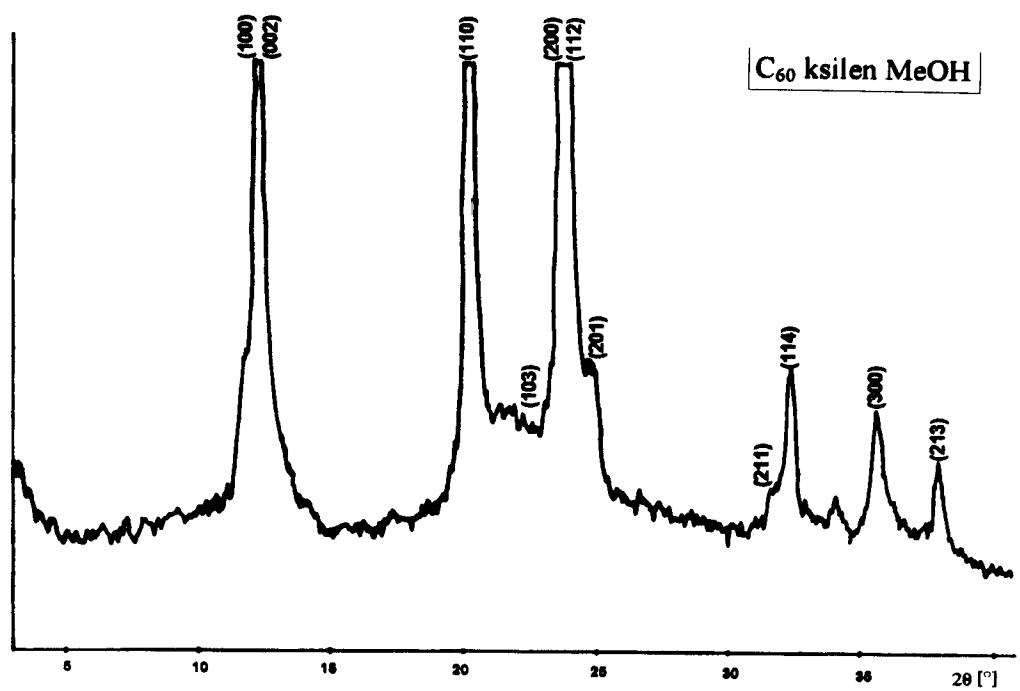
C ₆₀ (liter.)		C ₆₀ (exp.)	C ₆₀ etil benzen EtOH	C ₆₀ etil benzen MeOH	C ₆₀ etil benzen izopropanol
d [Å]	hkl	d [Å]	d [Å]	d [Å]	d [Å]
8.654	100	8.565	8.418	8.423	8.355
8.085	002	8.156	8.261	8.156	8.221
7.676	101	-	-	-	-
5.033	110	5.057	5.092	5.030	5.030
4.606	103	4.588	4.716	4.628	4.568
4.363	200	4.359	4.350	4.359	4.323
4.289	112	4.287	4.287	4.287	4.287
4.219	201	4.152	4.130	4.135 ↓	4.127 ↓
3.237	211	3.267	3.264	3.267 ↓	3.267 ↓
3.171	114	3.194	3.184	3.194	3.184
2.912	300	2.912	2.901	2.904	2.904
2.824	213	2.749	2.736	2.746	2.742
2.523	220	2.520	2.520	-	-
a = 10.089(3) Å		10.054 Å	9.983 Å	9.951 Å	9.897 Å
b = 10.088(5) Å		10.054 Å	9.983 Å	9.951 Å	9.897 Å
c = 16.399(46) Å		16.294 Å	16.714 Å	16.597 Å	16.242 Å
α = 90.00(16) °		90°	90°	90°	90°
β = 90.18(11) °		90°	90°	90°	90°
γ = 119.99(4) °		120°	120°	120°	120°
Vc = 1446(4) Å ³		1426.4 Å ³	1442.6 Å ³	1423.3 Å ³	1377.8 Å ³

Tabela br. 1- Pregled kristalografskih parametara za C₆₀ (lit.), C₆₀ (exp.), C₆₀ etil benzen EtOH, C₆₀ etil benzen MeOH i C₆₀ etil benzen izopropanol.

Ista analiza je izvršena i za preostale interkalate fulerena.



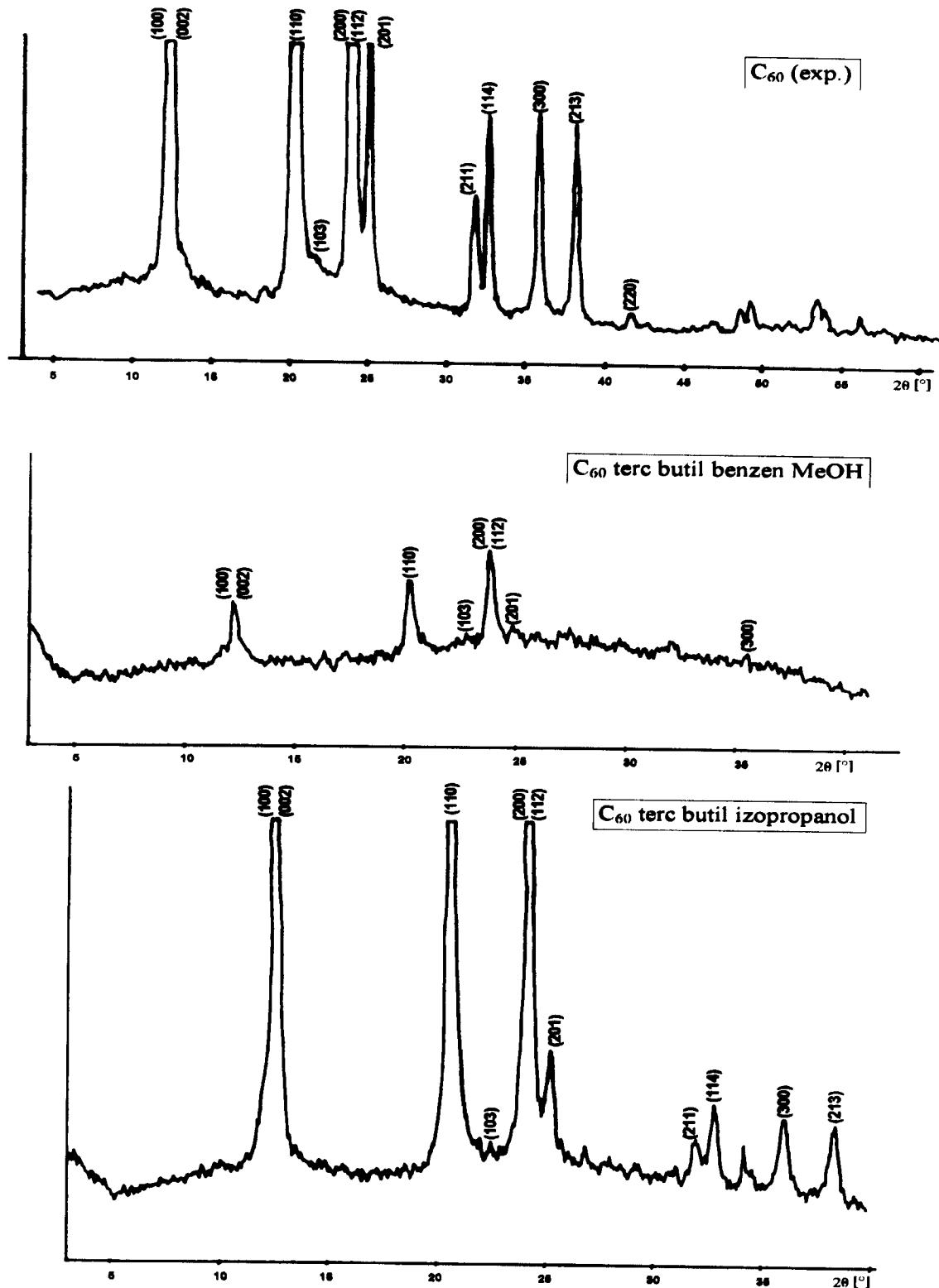
Slika br. 10 – difrakcioni spektri C₆₀ i C₆₀ ksilen EtOH



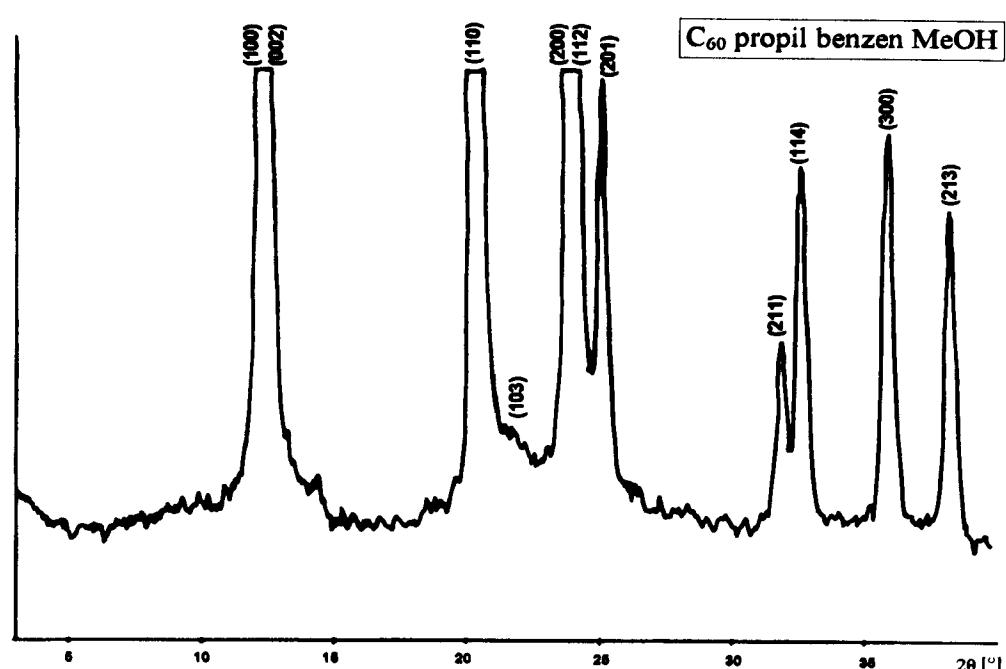
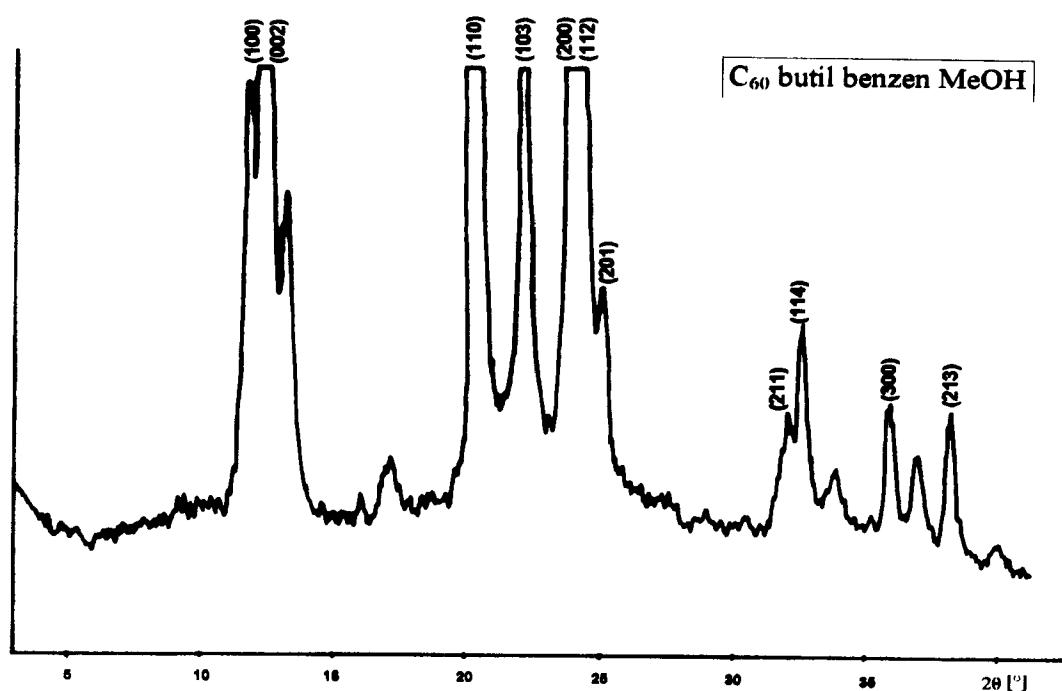
Slika br. 10a – difrakcioni spektri
 C_{60} ksilens MeOH i C_{60} ksilens izopropanol

C ₆₀ (liter.)		C ₆₀ (exp.)	C ₆₀ ksilen EtOH	C ₆₀ ksilen MeOH	C ₆₀ ksilen izopropanol
d [Å]	hkl	d [Å]	d [Å]	d [Å]	d [Å]
8,654	100	8,565	8,287	8,492	8,221
8,085	002	8,156	7,937	8,355	7,846
7,676	101	-	-	-	-
5,033	110	5,057	5,057	5,079	4,982
4,606	103	4,588	4,649	4,628	4,608
4,363	200	4,359	-	4,359	4,323
4,289	112	4,287	4,305	4,305	4,270
4,219	201	4,152	4,143	4,176 ↓	4,119
3,237	211	3,267	3,277	3,272 ↓	3,252
3,171	114	3,194	3,170	3,208	3,218
2,912	300	2,912	2,936	2,912	2,912
2,824	213	2,749	-	2,749	2,753
2,523	220	2,520	-	2,520	-
<hr/>					
a = 10,089(3)Å		10,054Å	9,439Å	9,987Å	9,854Å
b = 10,088(5)Å		10,054Å	9,439Å	9,987Å	9,854Å
c = 16,399(46)Å		16,294Å	16,094Å	16,526Å	16,002Å
α = 90,00(16)°		90°	90°	90°	90°
β = 90,18(11)°		90°	90°	90°	90°
γ = 119,99(4)°		120°	120°	120°	120°
<hr/>					
Vc = 1446(4)Å ³		1426,4Å ³	1241,8Å ³	1427,5Å ³	1345,6Å ³

Tabela br. 2- Pregled kristalografskih parametara za C₆₀ (liter.), C₆₀ (exp.), C₆₀ ksilen EtOH, C₆₀ ksilen MeOH i C₆₀ ksilen izopropanol.



Slika br.11 – difrakcioni spektri C₆₀, C₆₀ terc butil benzen MeOH,
C₆₀ terc butil izopropanol



Slika br. 11a – difrakcioni spektri C_{60} butil benzen MeOH i C_{60} propil benzen MeOH

C ₆₀ (exp.)		C ₆₀ terc butil benzen MeOH	C ₆₀ terc butil izopropanol	C ₆₀ butil benzen MeOH	C ₆₀ propil benzen MeOH
d [Å]	hkl	d [Å]	d [Å]	d [Å]	d [Å]
8,565	100	8,492	8,287	8,423	8,423
8,156	002	8,457	8,156	8,221	8,221
-	101	-	-	-	-
5,057	110	5,104	5,006	5,079	5,030
4,588	103	4,538	4,608	4,359 ↑	-
4,359	200	4,332	4,287	4,270	4,341
4,287	112	4,332	4,270	4,253	4,287
4,152	201	4,160	4,103 ↓	4,127 ↓	4,127
3,267	211	-	3,247 ↓	3,242 ↓	3,257
3,194	114	-	3,170	3,189	3,189
2,912	300	2,936	2,896	2,900	2,904
2,749	213	-	2,728	2,735	2,742
2,520	220	-	-	2,515	2,520
a = 10,054 Å		9,994 Å	9,834 Å	9,878 Å	9,948 Å
b = 10,054 Å		9,994 Å	9,834 Å	9,878 Å	9,948 Å
c = 16,294 Å		16,465 Å	16,392 Å	15,813 Å	17,069 Å
α = 90°		90°	90°	90°	90°
β = 90°		90°	90°	90°	90°
γ = 120°		120°	120°	120°	120°
Vc = 1426,4 Å ³		1424,2 Å ³	1372,8 Å ³	1336,2 Å ³	1462,9 Å ³

Tabela br.3- Pregled kristalografskih parametara za C₆₀ (exp.), C₆₀ terc butil benzen MeOH, C₆₀ terc butil izopropanol, C₆₀ butil benzen MeOH i C₆₀ propil benzen MeOH.

5. C₆₀ U ETIL BENZENU SA ZASIĆENIM ETANOLNIM RASTVORIMA SOLI METALA (CsCl, Pb(NO₃)₂, Cr(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂)

5.1. POSTUPAK SINTEZE INTERKALATA

Na zasićen rastvor C₆₀ (99,5% Alfa Aesar) u etil benzenu (22⁰C) je dodat zasićen etanolni rastvor soli metala (CsCl, Pb(NO₃)₂, Cr(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂), respektivno. Odmah po dodatku etanolnog rastvora dolazi do formiranja smeđeg precipitata, interkalatnog derivata. Interkalatni derivat je separisan od rastvora centrifugiranjem i dekantovanjem. Rezidualne količine rastvarača etil benzena i etanola su eliminisane iz interkalatnog derivata sušenjem na temperaturi od 105⁰C u trajanju od 3 sata. Suvi interkalatni derivat je ispran 5 puta sa 10ml dejonizovane vode kako bi se uklonio višak soli metala. Rezidualne količne metala okludovane na površini interkalata su uklonjene mešovitom jonoizmenjivačkom smolom (DOWEX MB50 QC121815 R1). Na heterogen sistem interkalat voda je dodato 50mg jonoizmenjivačke smole i mešano u ultrazvučnom kupatilu 2 minute. Postupak je ponovljen 3 puta sa novim količinama jonoizmenjivačke smole. Posle uklanjanja rezidualnih količina soli metala, interkalatni derivat je osušen na 105⁰C.

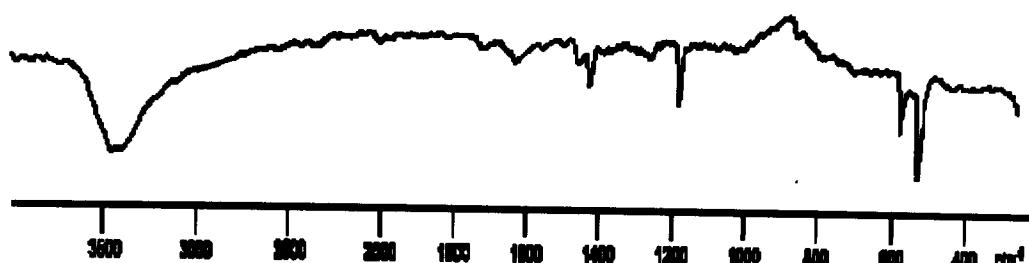
5.2. FIZIČKO-HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA DOBIJENIH INTERKALATNIH DERIVATA: C₆₀ U ETIL BENZENU SA ZASIĆENIM ETANOLNIM RASTVORIMA SOLI METALA (CsCl, Pb(NO₃)₂, Cr(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂)

5.2.1. Infracrvena spektroskopija interkalatnih derivata

Molekuli usled svog oscilovanja poseduju određenu energiju. Stanje sa energijom E₀ zove se osnovno stanje, a prelaz koji odgovara energiji prelaza sa stanja v=1 (v je vibracioni kvantni broj koji može imati vrednosti 0, 1, 2, 3,...), ima odgovarajuću frekvenciju apsorpcione energije koja se naziva osnovna vibracija. Viši harmonici su prelazi koji odgovaraju apsorpciji između osnovnog stanja i stanja za veće vrednosti vibracionog kvantnog broja v, i imaju višestruko veće vrednosti frekvencija. Kombinacione trake nastaju slaganjem harmonika. Intenziteti spektralnih linija koje odgovaraju višim harmonicima i kombinacionim trakama su manjeg intenziteta od intenziteta linija koje su posledica energijskih prelaza sa osnovnih vibracija

Zbog nepovoljnih intenziteta pri emisiji, vibracioni spektri se po pravilu detektuju apsorpcionim metodama, načešće u oblasti talasnih dužina između 2 i 40 μm . Tu dominiraju trake osnovnih vibracija. Degenerisane vibracije se javljaju u slučaju kada su frekvencije osnovnih vibracija međusobno jednake. U bliskoj IC oblasti (od 0,78 do 2 μm) apsorpcija je relativno slaba jer potiče od viših harmonika i kombinacionih traka. U dalekoj IC oblasti (preko 40 μm) nalaze se osnovne vibracije u kojima učestvuju teži atomi.

Infracrvenom spektroskopijom interkalatnih derivata C_{60} u etil benzenu sa zasićenim etanolnim rastvorima soli metala: CsCl , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, dobijeni su identični spektri svih uzoraka sa IR spektrom C_{60} (1435 , 1190 , 580 and 535 cm^{-1}). IR spektar interkalatnog derivata C_{60} u etil benzenu sa zasićenim etanolnim rastvorm CsCl je predstavljen na slici br.9.



Slika br. 12 - IR spektar C_{60} u etil benzenu sa zasićenim etanolnim rastvorom CsCl

Korišćena aparatura je IR SPECTROMETER PERKIN ELMER 467

Na osnovu dobijenih IR spektara se može zaključiti da u analiziranim interkalatima nije došlo do formiranja novih kovalentnih veza, što je u saglasnosti sa literurnim podacima. Široka traka na 3500 cm^{-1} potiče od vlage. [25], [29], [26].

5.2.2. Gasnohromatografska analiza interkalatnih derivata C₆₀ u etil benzenu sa etanolom i C₆₀ u etil benzenu sa etanolnim rastvorom CsCl

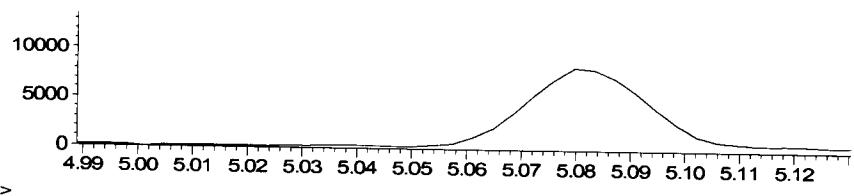
Bilo koja fazna transformacija je praćena izmenom vezivanja konstituenata. U zavisnosti od vrste fazne transformacije i prirode strukturnih elemenata, može doći do apsorpcije (endotermna promena) ili oslobođanja energije (egzotermna promena). Preciznim praćenjem toplotnih efekata pri faznim transformacijama i hemijskim reakcijama može se odrediti vrsta ovih pojava i vrednosti kvantitativnih parametara.

Po 5mg interkalatnih derivata (C₆₀ u etil benzenu sa etanolom i C₆₀ u etil benzenu sa zasićenim etanolnim rastvorom CsCl) osušeni su na 105°C u trajanju od po 4 sata u cilju uklanjanja rezidualnih količina etil benzena i etanola sa površine interkalatnog derivata. Na interkalatni derivat je dodato 0,5ml apsolutnog benzena i 1ml dejonizovane vode. Heterogeni sistem je mešan na vorteksu sve do potpune destrukcije smeđeg percipitata i formiranja dva sloja, benzenski purpurni rastvor (C₆₀, etil benzen) i voden rastvor (etanol). Benzenski i voden slojevi su analizirani gasnom hromatografijom sa masenim detektorom.

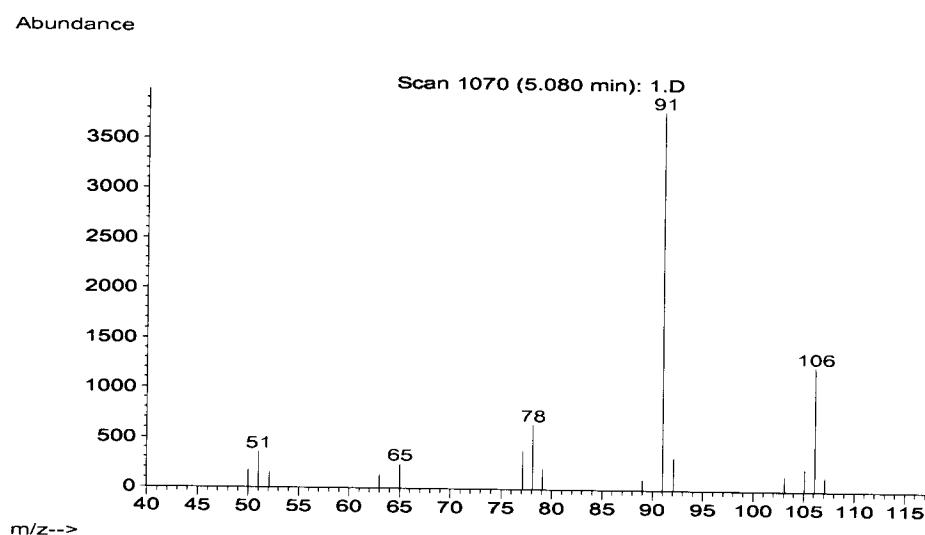
Hromatogrami benzenskih rastvora interkalatnih derivata (C₆₀ u etil benzenu sa etanolom i C₆₀ u etil benzenu sa zasićenim etanolnim rastvorom CsCl) imaju minorane pikove na retencionom vremenu 5,08min (slika br.10), determinisane u masenoj bazi podataka kao etil benzen (slika br.14) sa mečem od 86%. U analiziranim vodenim rastvorima je u oba uzorka potvrđeno prisustvo etanola, što je u saglasnosti i sa literaturnim podacima. [25]

Kvalitativnom gasnohromatografskom analizom benzenskih i vodenih rastvora dobijenih iz interkalatnih derivata (C₆₀ u etil benzenu sa etanolom i C₆₀ u etil benzenu sa zasićenim etanolnim rastvorom CsCl) je dokazano prisustvo etanola, a nije dokazano prisustvo etil benzena u interkalatnim derivatima.

Korišćena aparatura je gasni hromatogram AGILENT 6890N (kolona: HP5 30m MS, 0,25mm, 0,25μm) i maseni detektor AGILENT 5973N.



Slika br. 13 - Gasni hromatogram benzenskog rastvora dobijenog od interkalatnih derivata C₆₀ u etil benzenu sa etanolom i C₆₀ u etil benzenu sa zasićenim etanolnim rastvorom CsCl



Slika br. 14 - Maseni spektar etil benzena

5.3. TERMIČKE ANALIZE INTERKALATNIH DERIVATA C₆₀ U ETIL BENZENU SA ZASIĆENIM RASTVORIMA Pb(NO₃)₂ I CsCl

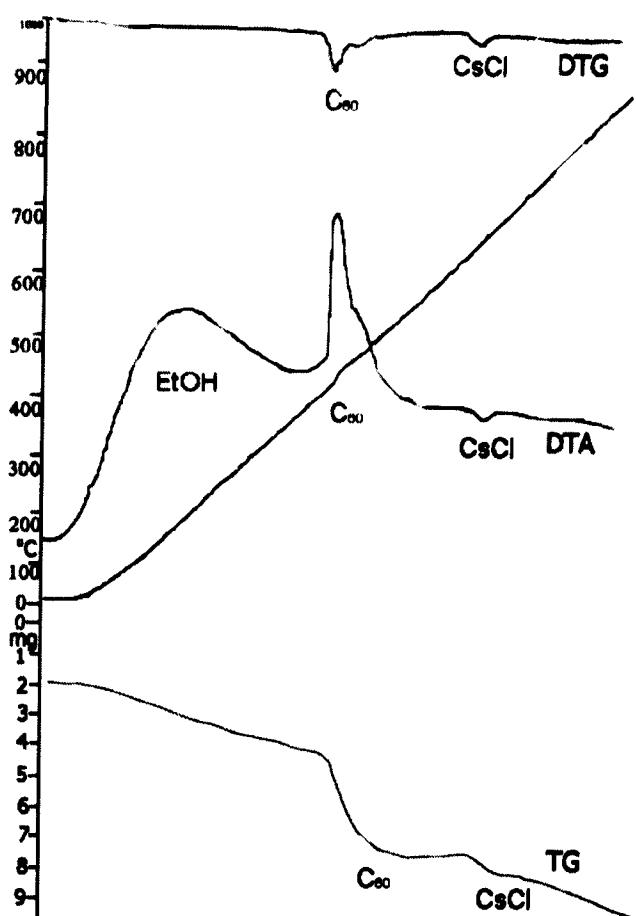
Uređaj za DTA (diferencijalno-termičku analizu) ima tri termopara za detekciju temperature u prostoru, u kome se ravnomerno i paralelno zagrevaju ispitivani uzorak i inertna supstanca koja u ispitivanom temperaturnom intervalu nema endotermnih ili egzotermnih promena. Jedan termopar služi za merenje temperature peći, dok druga dva mere jačinu struje koja odgovara razlici temperature između peći i ispitivanih materijala. Dok u ispitivanom uzorku nema faznih transformacija ili reakcija, temperatura u sve tri komore ravnomerno raste tj. dok milivoltmetar svojom strujom ukazuje na postignutu temperaturu, galvanometer ostaje u ravnotežnom položaju. Ali, čim dođe do endotermne ili egzotermne promene, galvanometar će pokazivati struju koja odgovara razlici temperature ispitivanog i inertnog uzorka. Savremeni uređaji automatski

daju grafički prikaz. Endotermne promene prate procese topljenja i dekompozicije pojedinih fragmenata, dok su za egzotermne promene karakteristični procesi prekristalizacije, oksidacije i samo neki procesi razlaganja. DTA se koristi i za kvantitativna određivanja toplote koja se troši ili oslobađa u toku procesa: površina endoternog tj. egzoternog pika je proporcionalna promeni ukupne energije vezane za dati proces.

Termogravimetrijska metoda (TG) nam omogućava praćenje promene mase uzorka sa povećanjem temperature. Uzorak se zagрева u električnoj peći tako da temperature ravnomerno raste zadatom brzinom. Promena mase se registruje automatski. Gubitak mase u procentima se, uglavnom, nanosi na apscisu. Ovakvom analizom je, uz kombinovanje sa drugim metodama, moguće utvrditi masene odnose konstituenata koji se oslobađaju u procesu termičke dekompozicije.

Ako transformacije slede neposredno jedna za drugom, ili se čak prekrivaju, koristi se derivaciona termogravimetrija (DTG). DTG omogućava bolju rezoluciju i interpretaciju promena, jer svojim ekstremima jasno pokazuje temperature na kojima se procesi dešavaju. Promena težine uzorka u peći dovodi do pomeranja kalema u homogenom magnetnom polju, pri čemu dolazi do indukovana struje koja se meri galvanometrom. Jačina struje je proporcionalna brzini promene težine, pa galvanometar pokazuje vrednosti koje karakterišu izvode TG veličina. Prenos ovog ponašanja preko pisača nam omogućava direktno grafičko praćenje zavisnosti prvog izvoda gubitka mase sa vremenom od temperature.

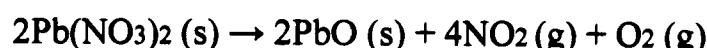
Opisane metode svoju punu efikasnost imaju samo u zajedničkoj i paralelnoj primeni. Derivatograf je uređaj za simultanu termičku analizu pomoću kojeg je moguće sa istim uzorkom ispitati promenu težine, brzinu te promene i entalpijske promene u zavisnosti od temperature. Uredaj radi potpuno automatski tako da se na foto papiru ili pisaču direktno dobijaju odgovarajuće krive.



Slika br. 15 - DTG, DTA I TG interkalatnog derivata C_{60} u etil benzenu sa zasićenim etanolnim rastvorom $CsCl$

Termičkom destrukcijom interkalata C_{60} u etil benzenu sa zasićenim rastvorima $CsCl$ izmeren je ostatak od 1,31%, dok je termičkom destrukcijom interkalata C_{60} u etil benzenu sa zasićenim rastvorima $Pb(NO_3)_2$ izmeren ostatak od 10,3%.

Termička destrukcija $Pb(NO_3)_2$ je predstavljena na sledećoj šemi:



Dobijeni rezultati ukazuju na prisustvo soli metala u interkalatnim derivatima. Potvrda interkaliranog $CsCl$ u kristalnu strukturu C_{60} je urađena termičkim analizama (DTG, DTA, TG) i predstavljeno je na slici br. 15.

Korišćena aparatura je DERIVATOGRAPHIC PAULIK ERDEY MOM – 1000, TG, DTG, DTA.

5.4. RENDGENO-STRUKTURNА ANALIZA INTERKALATNIH DERIVATA C₆₀ U ETIL BENZENU SA ZASIĆENIM ETANOLNIM RASTVORIMA SOLI METALA: (CsCl, Pb(NO₃)₂, Cr(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂)

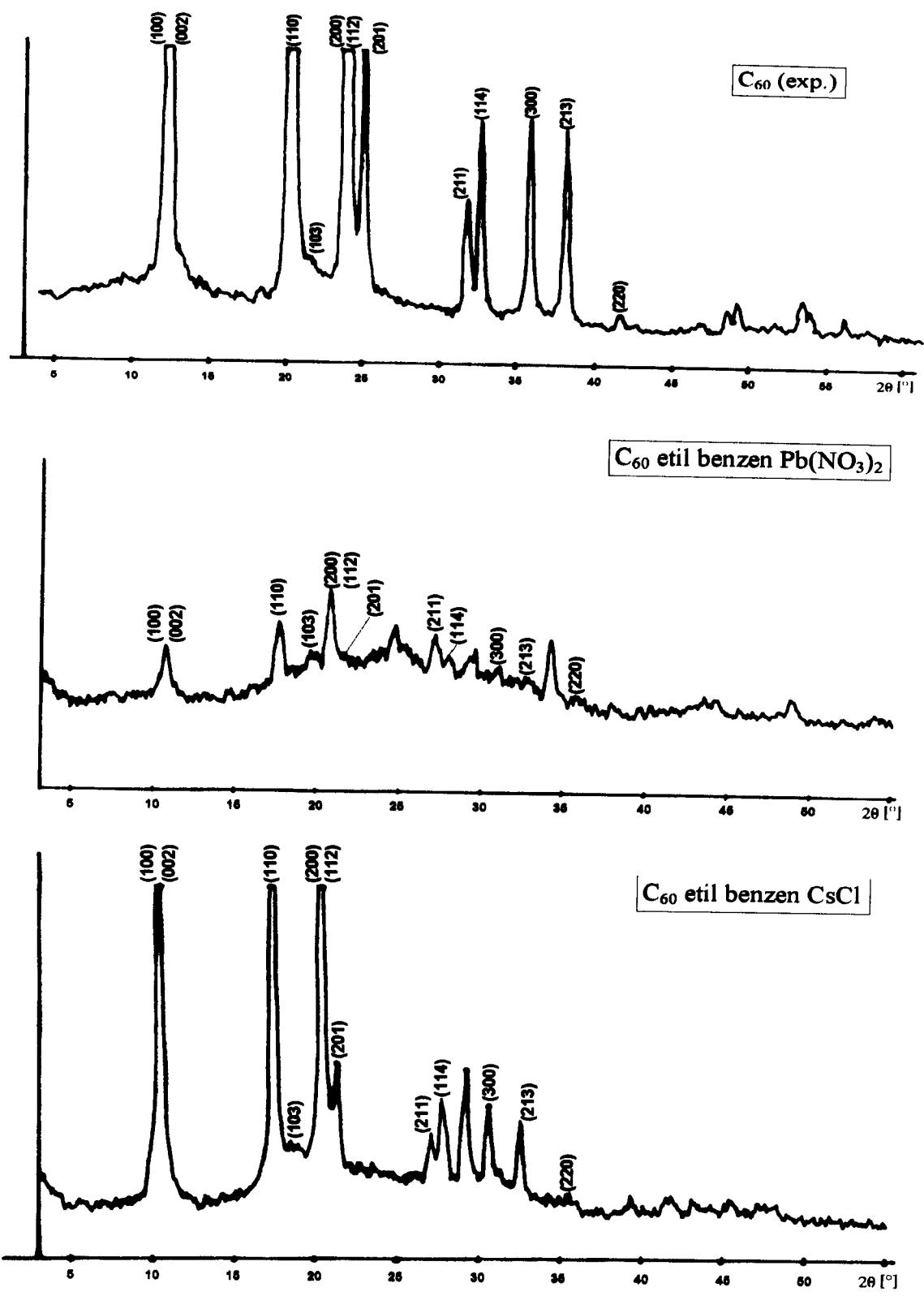
Molekul C₆₀ u formi kristalnog praha pakuje se u formi neuređenog heksagonalnog pakovanja (ABAB, ABC). Parametri heksagonalne kristalne celije su 16,3 Å, 10,2 Å, a maksimalna intermolekularna udaljenost je 2,93 Å. Interkalirani derivati C₆₀ su dobijeni iz zasićenih rastvora C₆₀ u etil benzenu dodavanjem rastvora soli u etanol. Interkalati su separisani iz rastvora centrifugiranjem. IR spektar interkaliranog C₆₀ etil benzena/so-ethanol je identičan kao IR spektar C₆₀ etil benzen/etanol. Strukturalna analiza X-zracima je pokazala razliku veličina d u odnosu na C₆₀ etil benzen/etanol. Interkalacija C₆₀ sa neorganskim solima je pretpostavljena na osnovu proračuna parametara elementarne celije iz veličine d heksagonalnog kristalnog sistema (dimenzije jona i rastojanja u čvrstom stanju neuređenog heksagonalnog pakovanja su poznate). Posmatrane su značajne promene u zapremini elementarne celije, poređenjem sa C₆₀ etil benzen/etanol (1,443 nm³) u intervalu 1,398-1,562 nm³. Do razlike u zapremini dolazi zbog različitih veličina jona metalnih soli. Termička i mikroanaliza su potvrdile prisustvo jona metalnih soli u interkaliranim derivatima. Na osnovu poznatih osobina C₆₀ u čvrstom stanju, ova istraživanja su od velikog značaja za ugrađivanje radioaktivnih soli unutar molekula C₆₀.

Na primer, ako posmatramo interkalirani C₆₀ sa CsCl, radijusi jona su $r(\text{Cs}^+)=1,65\text{\AA}$ i $r(\text{Cl}^-)=1,81\text{\AA}$, a parametri elementarne celije su izračunati na osnovu veličine d heksagonalnog kristalografskog sistema i poznatih rastojanja u neuređenom heksagonalnom pakovanju u čvrstom stanju. Javila se razlika u zapremini elementarne celije: zapremina elementarne celije C₆₀ etil benzen/etanol je 1,442 nm³, a interkalata C₆₀ etil benzen/etanol sa CsCl je 1,493 nm³. Razlika je nastupila usled ugrađivanja jona ~~heksagonalnog gустог паковања~~ soli u kristalnu rešetku fulerena. Termogravimetrijska analiza interkaliranog derivata C₆₀ sa CsCl je pokazala da je dominantan egzotermni proces (DTA) sa postepenim gubitkom mase na 120°C. Na temperaturi od 440°C, DTA i DTG dijagrami pokazuju egzotermni proces sublimacije C₆₀. Promena mase nije zapažena na temperaturi od 460°C. Endotermna promena na 645°C odgovara faznom prelazu CsCl-a (tačka topljenja za CsCl je 646°C). Elementarna analiza interkaliranog derivata otkriva 1.31% ostatka što je u stvari stabilni CsCl. Analize su identifikovale prisustvo etanola i etil benzena u sistemu C₆₀ etil benzen/etanol CsCl. U sledećem delu su dati snimljeni

difraktogrami i tabelarni pregled izračunatih zapremina elementarnih celija za različite sisteme. Važna napomena: difraktogram C₆₀ je snimljen zračenjem sa bakarnom antikatodom (Cu), a ostali spektri sa kobaltnom (Co), zato ne dolazi do potpunog poklapanja uglova 2θ.

C ₆₀ (liter.)		C ₆₀ (exp.)	C ₆₀ etil benzen Pb(NO ₃) ₂	C ₆₀ etil benzen CsCl
hkl	d [Å]	d [Å]	d [Å]	d [Å]
100	8,654	8,565	8,499	8,665
002	8,085	8,156	8,339	8,419
101	7,676	-	-	-
110	5,033	5,057	5,064	5,152
103	4,606	4,588	4,549	4,691
200	4,363	4,359	4,308	4,392
112	4,289	4,287	4,288	4,329
201	4,219	4,152	4,130	4,168
211	3,237	3,267	3,288	3,288
114	3,171	3,194	3,195	3,218
300	2,912	2,912	2,901	2,928
213	2,824	2,749	2,744	2,753
220	2,523	2,520	2,519	2,534
a = 10,089(3) Å	10,054 Å	10,043 Å	10,149 Å	
b = 10,088(5) Å	10,054 Å	10,043 Å	10,149 Å	
c = 16,399(46) Å	16,294 Å	16,121 Å	16,743 Å	
α = 90,00(16)°	90°	90°	90°	
β = 90,18(11)°	90°	90°	90°	
γ = 119,99(4)°	120°	120°	120°	
V _c = 1446(4) Å ³	1426 Å ³	1408 Å ³	1493 Å ³	
		Pb ₂₊ = 1,26 Å	Cs ₁₊ = 1,65 Å	
			Cl ₁₋ = 1,81 Å	

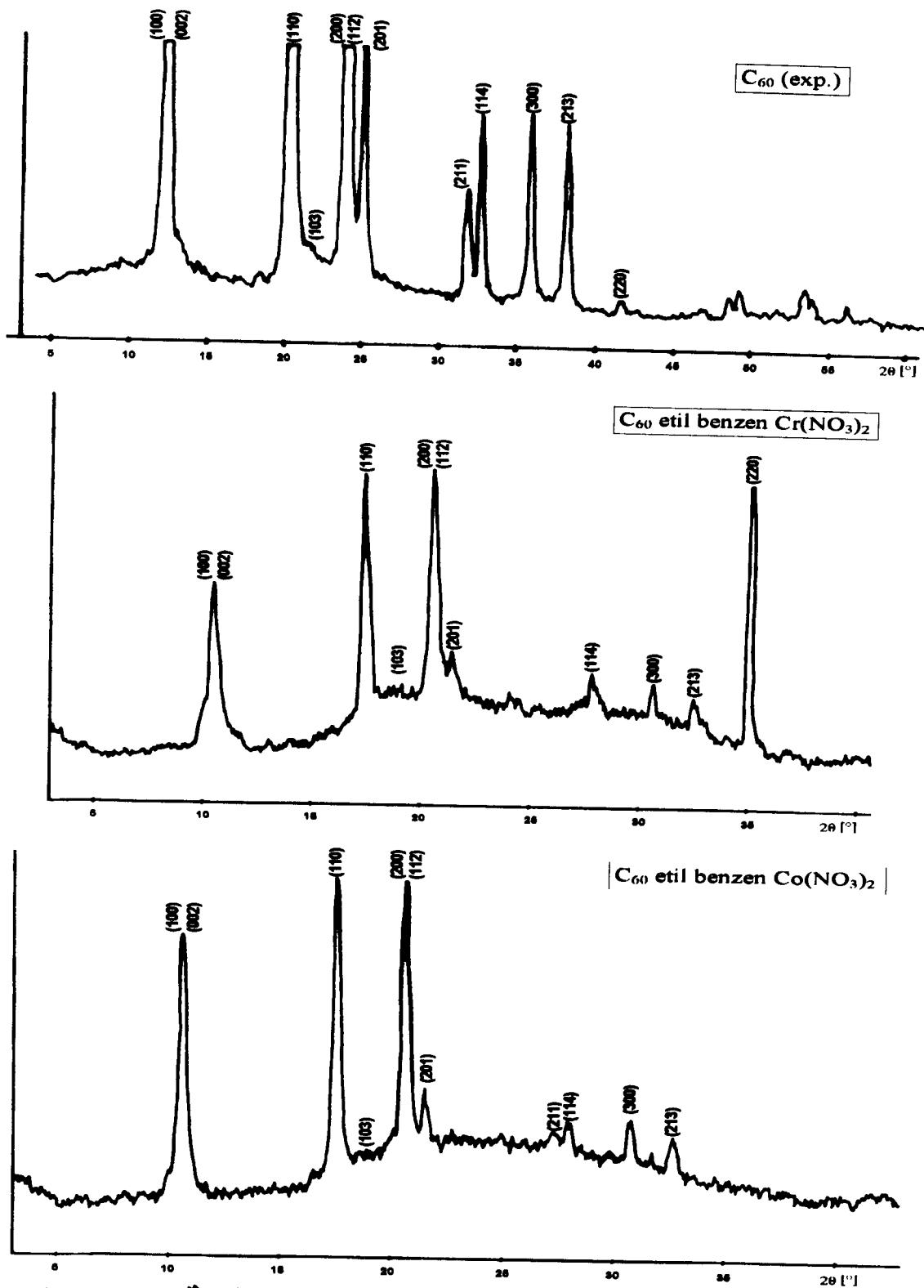
Tabela br. 4 – Pregled kristalografskih parametara za C₆₀ (liter.), C₆₀ (exp.), C₆₀ etil benzen Pb(NO₃)₂ i C₆₀ etil benzen CsCl.



Slika br. 16 – difrakcioni spektri C₆₀, C₆₀ etil benzen Pb(NO₃)₂
i C₆₀ etil benzen CsCl

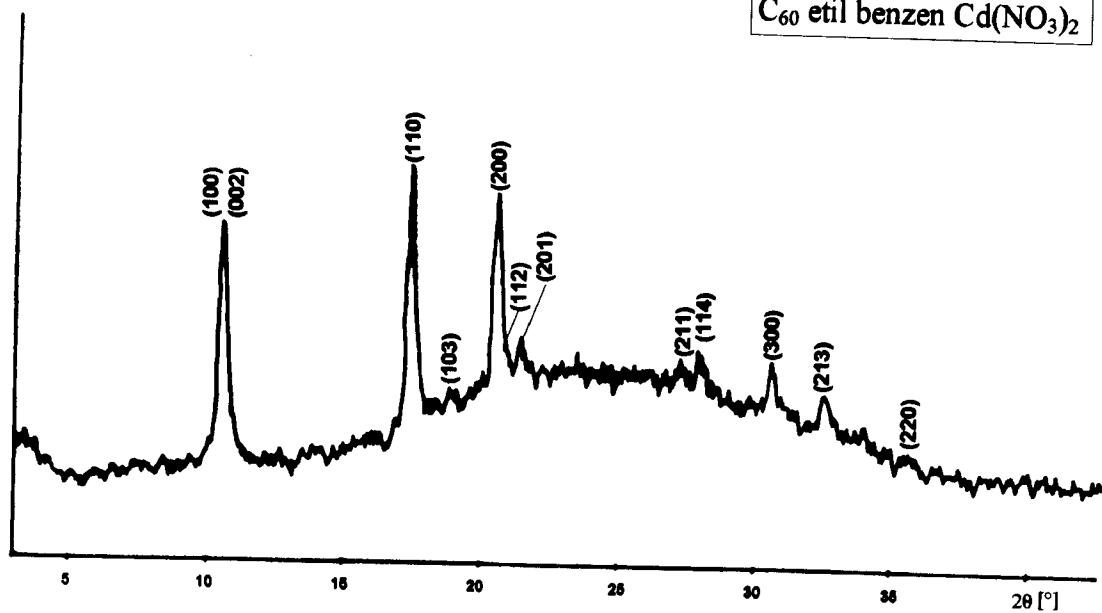
C ₆₀ (exp.)		C ₆₀ etil benzen EtOH	C ₆₀ etil benzen EtOH Cr(NO ₃) ₂	C ₆₀ etil benzen EtOH Co(NO ₃) ₂	C ₆₀ etil benzen EtOH Cd(NO ₃) ₂	C ₆₀ etil benzen EtOH Ni(NO ₃) ₂
hkl	d [Å]	d [Å]	d [Å]	d [Å]	d [Å]	d [Å]
100	8,565	8,418	8,499	9,302	8,339	8,499
002	8,156	8,261	8,499	9,205	8,339	8,499
101	-	-	-	-	-	-
110	5,057	5,092	5,122	5,092	5,092	5,122
103	4,588	4,716	4,619	4,549	4,526	4,572
200	4,359	4,350	4,329	4,308	4,329	4,371
112	4,287	4,287	4,329	4,308	4,247	4,329
201	4,152	4,130	4,168	4,129	4,149	4,149
211	3,267	3,264	-	3,276	3,276	3,288
114	3,194	3,184	3,206	3,195	3,206	3,206
300	2,912	2,901	2,919	2,910	2,919	2,919
213	2,749	2,736	2,753	2,736	2,744	2,778
220	2,520	2,520	2,562	-	2,513	2,520
<hr/>						
a=10,054Å	9,98Å	9,87Å	10,29Å	9,93Å	10,05Å	
b=10,054Å	9,98Å	9,87Å	10,29Å	9,93Å	10,05Å	
c=16,294Å	16,71Å	16,83Å	17,03Å	16,35Å	16,67Å	
α = 90°	90°	90°	90°	90°	90°	
β = 90°	90°	90°	90°	90°	90°	
γ = 120°	120°	120°	120°	120°	120°	
<hr/>						
Vc=1426Å ³	1443Å ³	1423Å ³	1562Å ³	1398Å ³	1459Å ³	
Jonski radijusi:						
Cr ₂₊ =0,83Å Co ₂₊ =0,78Å Cd ₂₊ =0,99Å Ni ₂₊ =0,74Å						
N ₃₋ = 1,48Å O ₂₋ = 1,36Å						

Tabela br.5 – Pregled kristalografskih parametara za C₆₀ (exp.),
 C₆₀ etil benzen EtOH, C₆₀ etil benzen EtOH + Cr(NO₃)₂,
 C₆₀ etil benzen EtOH + Co(NO₃)₂, C₆₀ etil benzen EtOH + Cd(NO₃)₂
 i C₆₀ etil benzen EtOH + Ni(NO₃)₂.

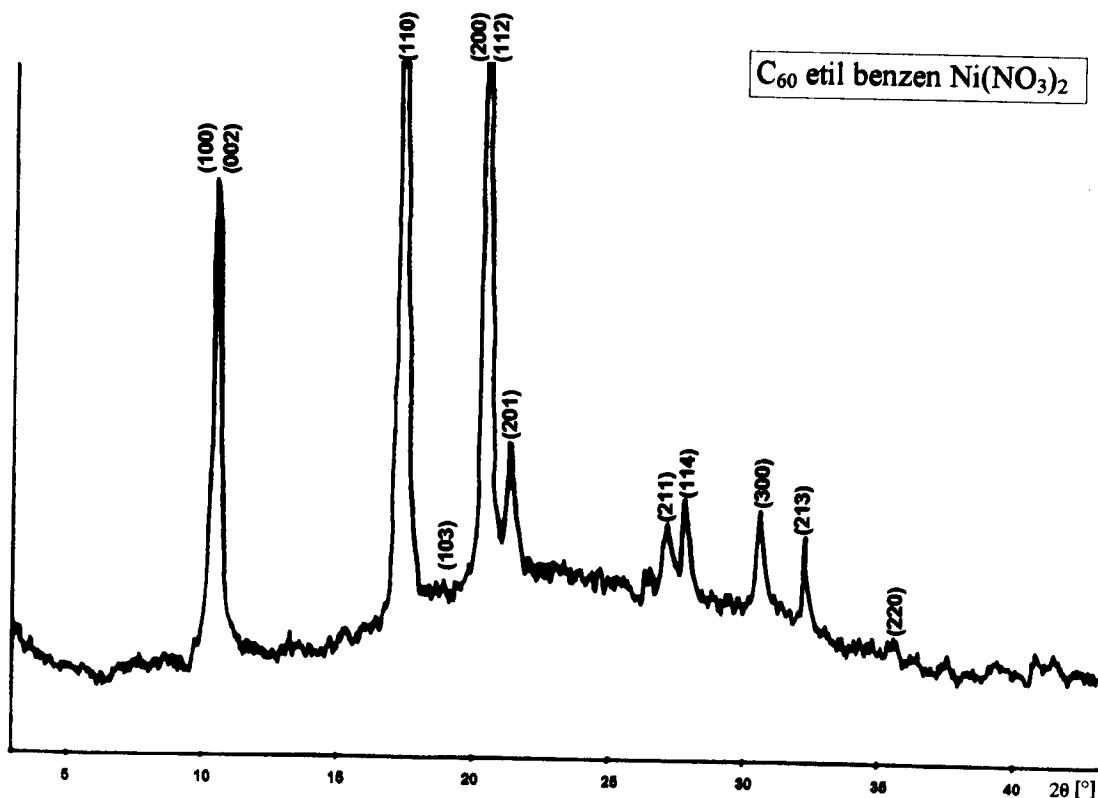


Slika br. 17 – difrakcioni spektri C₆₀, C₆₀ etil benzen Cr(No₃)₂
i C₆₀ etil benzen Co(No₃)₂

C_{60} etil benzen $Cd(NO_3)_2$



C_{60} etil benzen $Ni(NO_3)_2$



Slika br. 17a - difrakcioni spektri C_{60} etil benzen $Cd(NO_3)_2$
i C_{60} etil benzen $Ni(NO_3)_2$

6. C₆₀ U KSILEN ETANOLU SA ZASIĆENIM RASTVOROM AgNO₃

6.1. EKSPERIMENTALNO DOBIJENI DIFRAKTOGRAMI I NJIHOVA RENDGENSKA STRUKTURNA ANALIZA

Jedinjenje AgNO₃ kristališe u ortorombičnom sistemu, što znači da su mu svi uglovi jednaki i iznose $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, dok sve periode imaju različite vrednosti $a \neq b \neq c$. Zapremina elementarne čelije u ovom sistemu je računata preko formule:

$$V = abc$$

Broj stehiometrijskih jedinica po elementarnoj čeliji ovog jedinjenja iznosi $Z = 8$. U ortorombičnom sistemu postoje četiri tipa rešetki: primitivna, bazno centrirana, zapreminski centrirana i površinski centrirana.

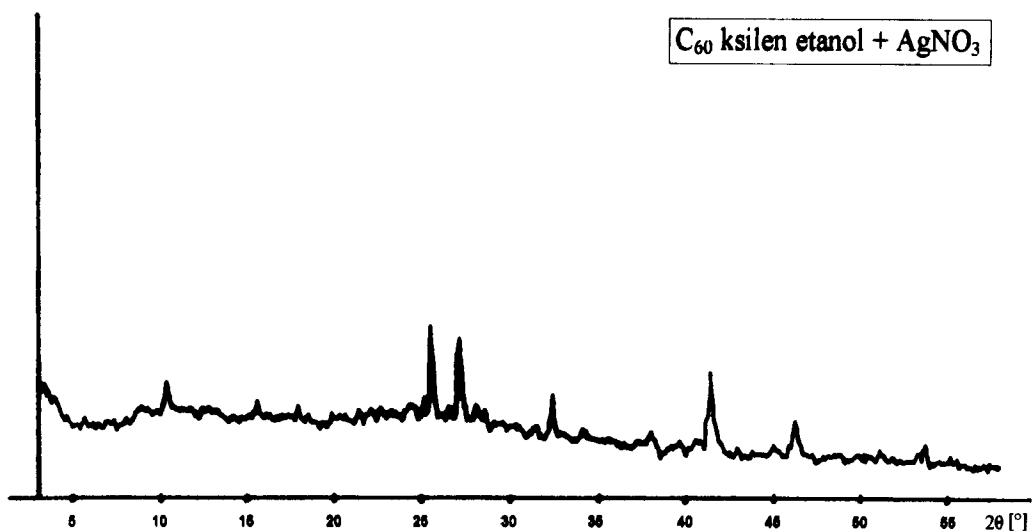
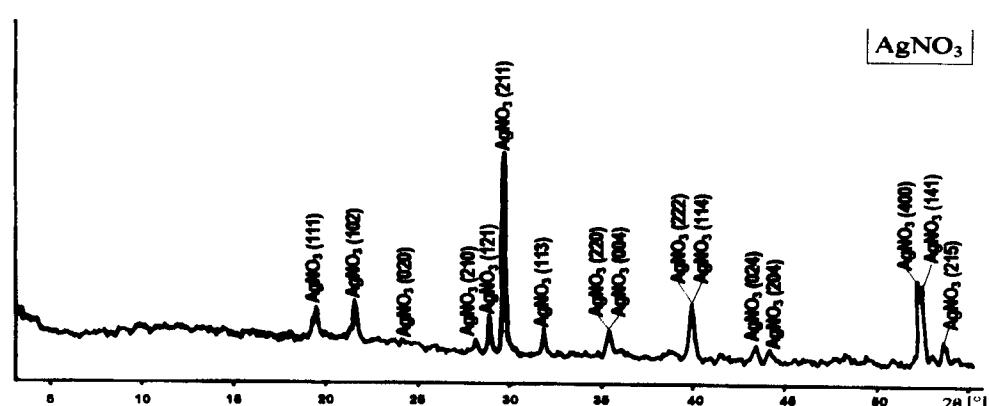
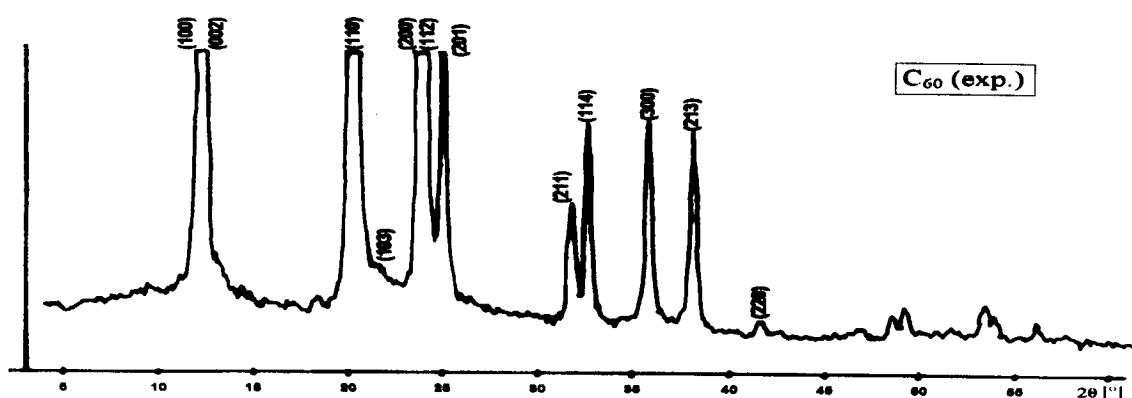
Na zasićen rastvor C₆₀ (99,5% Alfa Aesar) u ksilenu (22⁰C) je dodat zasićen etanolni rastvor AgNO₃. Odmah po dodatku etanolnog rastvora dolazi do formiranja smeđeg precipitata, interkalata. Interkalat je separisan od rastvora centrifugiranjem i dekantovanjem. Rezidualne količine rastvarača ksilena i etanola su eliminisane iz interkalata sušenjem na temperaturi od 105⁰C u trajanju od 3 sata. Suvi interkalat je ispran 5 puta sa 10 ml dejonizovane vode kako bi se uklonio višak soli AgNO₃. Rezidualne količne metala okludovane na površini interkalata su uklonjene mešovitom jonoizmenjivačkom smolom (DOWEX MB50 QC121815 R1). Na heterogen sistem interkalat - voda je dodato 50mg jonoizmenjivačke smole i mešano u ultrazvučnom kupatilu 2 minute. Postupak je ponovljen 3 puta sa novim količinama jonoizmenjivačke smole. Posle uklanjanja rezidualnih količina soli AgNO₃, interkalat je osušen na 105⁰C.

Interkalat C₆₀ + AgNO₃ je dobijen u direktnoj sintezi ksilenskog rastvora C₆₀ kojem je dodat zasićen etanolni rastvor AgNO₃. Kao jednu od najpouzdanijih metoda strukturne identifikacije izvršeno je snimanje uzorka u formi kristalnog praha metodom difrakcije X-zraka na prahu. Korišćen je automatski difraktometar za prah PHILIPS PW 1020 sa CoK α zračenjem i Fe filterom. Snimanje je vršeno na sobnoj temperaturi. Dobijeni difraktogram za ispitivani interkalat upoređen je sa difraktogramom fulerena C₆₀ sa ksilenom i etanolom (EtOH) koji predstavlja matricu u koju smo očekivali da se ugradi molekul srebro-nitrata (AgNO₃). U prethodnoj glavi ovog rada pokazano je da su interkalati fulerena sa organskim rastvaračima izostrukturni sa osnovnim iskristalisanim prahom fulerena C₆₀.

Na osnovu poznavanja kristalne strukture izvršeno je indeksiranje pikova difraktograma čistog fulerena koji je korišćen kao polazno jedinjenje u sintezi interkalata $C_{60}(\text{exp.})$ i interkalata C_{60} ksilen EtOH.

U prethodnoj tabeli br.2 gde su prikazani interkalati fulerena sa organskim rastvaračima, prikazani su rezultati analize s tim da su u prvoj koloni dati literaturni podaci. Poređenje d-vrednosti pokazuju dobro slaganje u sva tri slučaja. Na osnovu izmerenih d-vrednosti određeni su parametri elementarne celije kristala ispitivanog interkalata C_{60} ksilen EtOH i uočeno je manje smanjenje zapremine elementarne celije u odnosu na zapreminu elementarne celije kristala fulerena korišćenog u našem istraživanju.

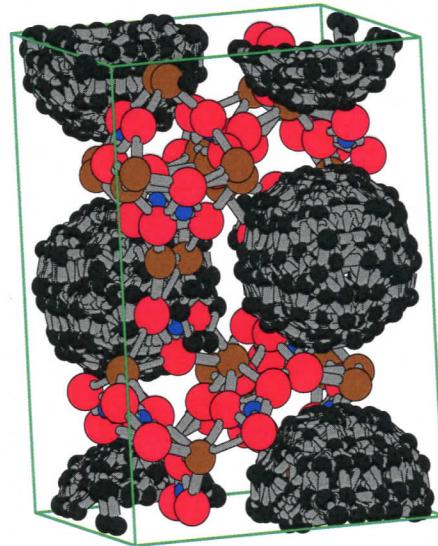
Kao što se može zapaziti na slici 19, snimljeni difraktogram novog derivata $C_{60}+\text{AgNO}_3$ se razlikuje od difraktograma polaznog fulerena C_{60} , a i difraktograma AgNO_3 , što ukazuje na formiranje nove strukture.



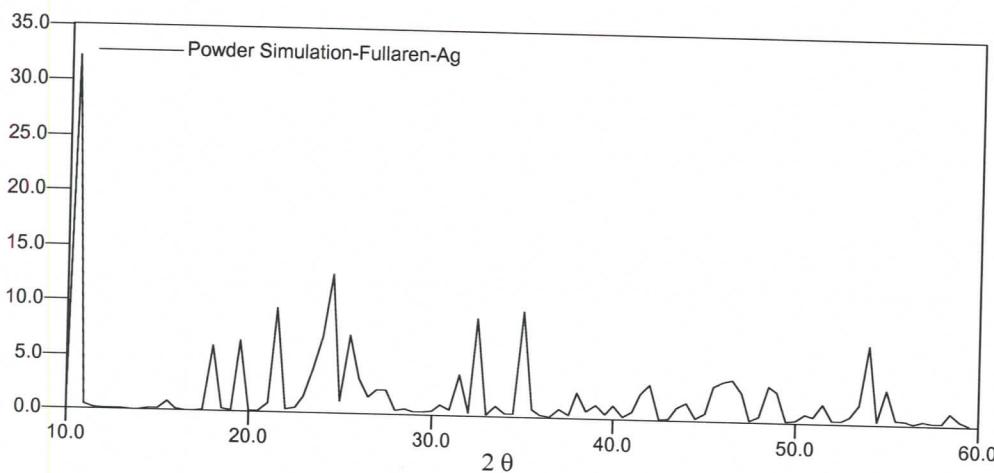
Slika br. 19 – difrakcioni spektri za C_{60} , C_{60} ksilen etanol + $AgNO_3$, $AgNO_3$

S obzirom da je za nepoznatu strukturu bio poznat samo difraktogram praha, konačnu strukturu smo mogli samo pretpostavljati na osnovu podataka za slične strukture iz baza podataka. Iz ICSD baze podataka pronađeno je slično jedinjenje $C_{60}(AgNO_3)_5$ koje je rešeno kao monokristal. Pakovanja ovog jedinjenja u kristalnoj rešetki prikazano je na slici 20.

Pregledom baza podataka za prah (PDF) i monokristal (FINDIT) pronađeno je da je kristalna struktura $C_{60}(AgNO_3)_5$ rešena i utanačnjena na niskoj temperaturi od 140K. Simuliranjem difraktograma praha ovog jedinjenja (isto zračenje CoK α , opseg snimanja $2\theta=10-60^\circ$, korak snimanja 0,5) dobijen je difraktogram prikazan na slici br.21 [33], [34].



Slika br.20 - Pakovanje $C_{60}(AgNO_3)_5$ u kristalnoj rešetki



Slika br.21 – Simulirani difraktogram praha $C_{60}(AgNO_3)_5$

Poređenjem sa simuliranim difraktogramom $C_{60}(\text{AgNO}_3)_5$ uočeno je dobro slaganje d-vrednosti koje ukazuje na to da se radi o istoj kristalnoj strukturi (Tabela br.6). Indeksiranje d-vrednosti izvršeno je programom PCW32. Unošenjem podataka za kristalnu strukturu i položaje atoma u elementarnoj ćeliji kristala dobijen je generisan difraktogram sa indeksiranim pikovima čije su vrednosti date u Tabeli br.6.

	$C_{60}(\text{AgNO}_3)_5$ [ISCD baza]			C_{60} ksilen $\text{EtOH} \square \text{AgNO}_3$
2Θ	d [Å]	hkl	2Θ	d [Å]
10,51	9,772	002	10,2	10,069
15,47	6,650	201	15,5	6,637
17,97	5,727	202	17,9	5,753
19,51	5,279	212	18,4	5,598
21,49	4,798	203	21,3	4,843
24,50	4,216	302	24,3	4,252
25,52	4,050	204	25,4	4,071
27,43	3,773	313	28,5	3,636
30,51	3,400	304	30,4	3,414
31,47	3,298	006	31,4	3,308
32,49	3,198	412	32,2	3,577
33,52	3,102	321	34,0	3,227
34,99	2,975	422	-	-
36,97	2,821	404	36,3	2,873
38,00	2,748	226	-	-
39,02	2,678	502	39,0	2,681
39,98	2,617	207	40,5	2,586
41,96	2,498	522	41,3	2,538
46,51	2,266	426	46,2	2,281
48,56	2,175	308	48,5	2,179
51,50	2,059	543	51,2	2,071
53,99	1,971	710	53,6	1,985
55,02	1,936	1110	55,0	1,938

Tabela 6. d i hkl vrednosti za C_{60} (liter.), C_{60} (exp.), C_{60} ksilen EtOH

Nakon indeksiranja bilo je moguće izračunati merene vrednosti parametara elementarne celije ispitivanog interkalata Tabela br 7. Nepostojanje pojedinih pikova kao i razlika u položaju i intenzitetu pikova može se pripisati eksperimentalnim uslovima snimanja, pripremi uzorka kao i korišćenju difraktometra predviđenog samo za kvalitativnu analizu uzoraka.

$C_{60} (AgNO_3)_5$ [ISCD baza]	$C_{60} + AgNO_3$
Kristalni sistem: tetragonalni	Kristalni sistem: tetragonalni
$a = 13,934(3)\text{\AA}$	$14,115\text{\AA}$
$b = 13,934(3)\text{\AA}$	$14,115\text{\AA}$
$c = 19,753(5)\text{\AA}$	$19,443\text{\AA}$
$\alpha = 90^\circ$	90°
$\beta = 90^\circ$	90°
$\gamma = 90^\circ$	90°
$V_c = 3835,17\text{\AA}^3$	$3873,69\text{\AA}^3$
$Z=4$	4
Prostorna grupa P42/nmcZ	P42/nmcZ

Tabela br. 7 – Pregled kristalografskih parametara za $C_{60}(AgNO_3)_5$ i C_{60} ksilen EtOH + $AgNO_3$

I pored navedenih nedostataka analize, može se sa sigurnošću reći da je opisanim postupkom sinteze fuleren sa srebro-nitratom dobijeno interkalatno jedinjenje, odnosno da je došlo do formiranja iskrivljene rešetke $AgNO_3$ koja se prilagodila obliku C_{60} i ugradila molekule fuleren.

Za razliku od izostruktturnog jedinjenja kod interkalata sa organskim rastvaračima, u ovom slučaju se dobila sasvim druga prostorna grupa kristala (P42/nmcZ), u odnosu na polazni fuleren (P6₃/mmc, P-62c ili P-63mc). Promena simetrije je najverovatnije posledica deformacije kristalne rešetke kako zbog volumenoznosti molekula $AgNO_3$ tako i zbog drugačijeg polja sila međumolekulskih interakcija.

Ovim postupkom je utvrđena prednost rendgenske difrakcione analize pri utvrđivanju kristalne strukture novosintetizovanih materijala koji se dobijaju u obliku kristalnog praha.

6.2. KRISTALOGRAFSKI PARAMETRI ZA $C_{60}(AgNO_3)_5$ (liter.)

Empirijska formula: $C_{60}(AgNO_3)_5 = C_{60} Ag_5 N_5 O_{15}$

Molekulska težina: $Mr = 1570,02$

Temperatura: $T = 140K$

Talasna dužina: $\lambda = 0,71073\text{\AA}$ (MoK α)

Kristalni sistem: tetragonalni

Prostorna grupa: P4₂/nmc

Tačkasta grupa: 4/mmm (*Hermann-Mauguin*) – D4h (*Schoenflies*)

Parametri elementarne čelije kristala: $a = b = 13,934(3)\text{\AA}$

$c = 19,753(5)\text{\AA}$

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Zapremina elementarne čelije kristala: $V = 3835,2(15)\text{\AA}^3$

Broj stehiometrijskih jedinica: $Z = 4$

Gustina: $\rho = 2,719\text{Mg/m}^3$

Koeficijent apsorpcije: $\mu (\text{MoK}\alpha) = 2,615 \text{ l/mm}$

Broj merenih refleksa: 2049

Nezavisni refleksi: 1852 [R(int) = 0,033]

Oblast merenja refleksa: $2\theta(\text{max}) = 50^\circ$

Metod utačnjavanja: *Full-matrix least squares based on F^2* (SHELXL-97)

R faktor (svi refleksi): $R = 0,1486 \quad wR = 0,2301$

Konačni R faktor [$I > 2\sigma(I)$]: $R1 = 0,0843$

ICSD Collection Code: 54142 (*Inorganic Crystal Structure Database*)

Referenca: Olmstead M.M., Maitra K., Balch A.L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, ACIEF 38 (1999) 231-233.

7. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada je bio da se prikaže interkalacija rastvarača u kristalnoj rešetki fulerena C_{60} kao i interkalacija rastvarača sa prisustvom metala i srebro-nitrata. Možemo zaključiti da je interkalacija fulerena sa organskim rastvaračima izostrukturalna sa osnovnim iskristalisanim prahom fulerena C_{60} , a sintezom fulerena sa solima metala takođe ukazuje na izostrukturalnost sa osnovnom kristalnom rešetkom fuleren skog praha sem u slučaju interkalacije sa srebro-nitratom kada dobijamo novo kristalno jedinjenje. Strukturnom analizom dobijenog derivata utvrđeno je da odgovara rešenoj strukturi $C_{60}(AgNO_3)_5$ za koju smo podatke našli u ISCD bazi podataka. Iz svega ispitanih možemo zaključiti da kristalni fuleren ima dovoljno stabilnu i dovoljno šuplju kristalnu rešetku da bi raznim postupcima sinteze primio molekule organskih rastvarača i većinu molekula raznih soli metala bez veće deformacije i narušenja simetrije.

Značaj ovog rada je pre svega u aspektu strukturnog ispitivanja mogućih derivata fulerena. Uopšte, zbog visoke cene fulerena (40\$ za 1g C_{60} ili C_{70} , pa do 65000\$ za 1g C_{84}), njihova industrijska primena u inženjeringu nije pitanje bliske budućnosti. Međutim, najveća iznenadenja u vezi sa fulerenima nas čekaju kroz njihovu primenu u medicini. Najznačajniji rezultat je mogućnost primene derivata fulerena u tretmanu zaraznih virusnih bolesti – izazvanih HIV infekcijom. Zahvaljujući fulerenima, veza između različitih prirodnih nauka je postala bliskija.

DODATAK BR.1 - Kristalografski parametri za C60 K₂NaNH₃

Empirijska formula:	$C_60 K_2 NaNH_3$
Molekulska težina:	$Mr = 838,88$
Talasna dužina:	$\lambda = 1,5406\text{\AA}$
Kristalni sistem:	kubni
Prostorna grupa:	Fm – 3m
Tačkasta grupa:	m – 3m (<i>Hermann-Mauguin</i>) – Oh (<i>Schoenflies</i>)
Parametri elementarne čelije kristala:	$a = b = c = 14,401\text{\AA}$
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Zapremina elementarne čelije kristala:	$V = 2986,6\text{\AA}^3$
Broj stehiometrijskih jedinica:	$Z = 4$
ICSD Collection Code:	84513
Referenca:	Iwasa I., Shimoda H., Miyamoto Y., Mitani T., Maniwa Y., Palstra T.T.M., Zhou O., <i>Journal of Physics and Chemistry of Solids</i> , JPCSA 58 (1997) 1697-1705 Issue 11.

DODATAK BR.2 - Kristalografski parametri za C₁₄₄ C₁₈ H₁₆

Empirijska formula:	$C_{144}Cl_8H_{16}$
Molekulska težina:	$Mr = 2029,33$
Kristalni sistem:	triklinični
Prostorna grupa:	P-1
Tačkasta grupa:	-1 (<i>Hermann- Mauguin</i>) – Ci (<i>Schoenflies</i>)
Parametri elementarne čelije kristala:	$a = 11,141(6)\text{\AA}$ $\alpha = 97,2(0)^\circ$ $b = 17,942(10)\text{\AA}$ $\beta = 103,3(0)^\circ$ $c = 10,100(4)\text{\AA}$ $\gamma = 94,4(1)^\circ$
Zapremina elementarne čelije kristala:	$V = 1937,6\text{\AA}^3$
Broj stehiometrijskih jedinica:	$Z = 1$
ICSD Collection Code:	50056
Referenca:	Wang G.W., Komatsu K., Murata Y., Shiro M., <i>Nature (London)</i> , NATUA 387 (1997) 583-586 Issue 5.

LITERATURA

1. Kittel C., *Uvod u fiziku čvrstog stanja*, Savremena administracija, Beograd (1970).
2. Petrović D.M., Lukić S.R., *Ekperimentalna fizika kondenzovane materije*, Novi Sad (2000).
3. Campbell E.E.B., *Europhysics News*, 33/6 (2002) 202-204.
4. David W.I.F., Ibberson R.M., Matthewman J.C., Prassides K., Dennis T.J.S., Hare J.P., Kroto H.W., Taylor R., Walton D.R.M., *Letters to Nature*, 353 (1991) 147-149.
5. Goldberg N., Hoffmann R., *Journal of the American Chemical Society*, 118 (1996) 3315-3316.
6. Ceolin R., Tamarit J.L., Lopez D.O., Barrio M., Agafonov V., Allouchi H., Moussa F., Szwarc H., *Chemical Physics Letters*, 314 (1999) 21-26.
7. Wei X., Wu M., Qi L., Xu Z., *J. Chem. Soc.*, Perkin Trans. 2 (1997) 1389-1393.
8. Savchenkova A.P., Avdeev V.V., Zubareva N.A., Velikodnyi Y.A., Maiorova A.F., Mudretsova S.N., Mitronova G.Y., Vlasenko L.V., *Russian Journal of Physical Chemistry*, 72/7 (1998) 1199-1201.
9. Henry P.F., Rosseinsky M.J., Watt C.J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 5 (1995) 2131-2132.
10. Meidine M.F., Hitchcock P.B., Kroto H.W., Taylor R., Walton D.R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2 (1992) 1534-1537.
11. Claves D., Touzain P., *Fullerene Science & Technology*, 4/6 (1996) 1155-1168.
12. Saito S., Oshiyama A., *Physical Review Letters*, 66/20 (1991) 2637-2640.
13. Lin Z.L., Nori F., *Physical Review B*, 53/3 (1996) 1641-1655.
14. Belahmer Z., Bernier P., Firley L., Lambert J.M., Ribet M., *Physical Review B*, 47/23 (1993) 15980-15983.
15. Bohm M.C., Schulte J., Schutt J., Schedel-Niedrig T., Werner H., Schlogl R., *International Journal of Quantum Chemistry*, 65 (1997) 333-373.
16. Korobov M.V., Mirakian A.L., Avramenko N.V., Valeev E.F., Neretin I.S., Slovokhotov Y.L., Smith A.L., Olofsson G., Ruoff R.S., *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 3712-3717.
17. Birkett P.R., Christides C., Hitchcock P.B., Kroto H.W., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1993) 1407-1408.
18. Beck M.T., Keki S., *Fullerene Science & Technology*, 1 (1993) 119-122.

19. Himmel K., Jansen M., *Chem. Commun.*, 8 (1998) 1205-1206.
20. Grey I.E., Hardie M.J., Ness T.J., Raston C.L., *Chem. Commun.*, 9 (1999) 1139-1140.
21. Balch A.L., Lee J.W., Noll B.C., Olmstead M.M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2 (1993) 56-58.
22. Croucher P.D., Marshall J.M.E., Nichols P.J., Raston C.L., *Chem. Commun.*, 8 (1999) 193-194.
23. Olmstead M.M., Maitra K., Balch A.L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, No.1/2 38 (1999) 231-233.
24. Huffman D.R., *Physics Today*, (November 1991) 22-29.
25. Vojinović-Miloradov M., Lazar D., Djordjević A., Adamov J., Milić-Djordjević V., Vujić Dj., Odavić-Josić J., Koruga Dj., *Journal of Molecular Structure*, 471 (1998) 219-225.
26. Duclaux L., Salvetat J.P., Lauginie P., Cacciaguera T., Faugere A.M., Goze-Bac C., Bernier P., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64 (2003) 571-581.
27. Iwasa Y., Shimoda H., Miyamoto Y., Mitani T., Maniwa Y., Zhou O., Palstra T.T.M., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58 (1997) 1697-1705.
28. Bohm M.C., Schulte J., *Molecular Physics*, 87 (1996) 735-778.
29. Chi D.H., Iwasa Y., Chen X.H., Takenobu T., Ito T., Mitani T., Nishibori E., Takata M., Sakata M., Kubozono Y., *Chemical Physics Letters*, 359 (2002) 177-183.
30. Schedel-Niedrig T., Bohm M.C., Werner H., Schulte J., Schlogl R., *Physical Review B*, 55/20 (1997) 13542-13556.
31. Ribar B., *Rentgenska strukturna analiza kristala*, Novi Sad (1970).
32. PCPDFWIN, Version 1.20, JCPDS-ICDD (1996).
33. FINDIT, Version 1.0.0, ICSD, Database (2002).
34. PCW32, PowderCell for Windows, Version 2.4 (2000).

BIOGRAFIJA



Maja Hegediš je rođena 6.5.1978. u Novom Sadu. Osnovnu školu i gimnaziju "Isidora Sekulić" društveno-jezičkog smera je završila u Novom Sadu. Godine 1997. je upisala Prirodno-matematički fakultet, smer diplomirani fizičar.

Delovi diplomskog rada su publikovani u okviru dva saopštenja na naučnim skupovima:

Aleksandar Đorđević, Mirjana Vojinović-Miloradov, Agneš Kapor, Dušan Lazar, Dragana Petrović, Vukosava Đorđević-Milić, Maja Hegediš: CRUCIAL ROLE OF ALKYL-SUBSTITUTED BENZENES IN THE FORMATION OF INTERCALATE DERIVATIVES OF C₆₀, Materials Science Forum, Vols 453-454 (2004), pp. 231-236

Agneš Kapor, Maja Hegediš, Aleksandar Đorđević: STRUKTURNΑ KARAKTERIZACIJA INTERKALATA C₆₀+AgNO₃ PRIMENOM METODE RENDGENSKE DIFRAKCIJE, Kongres fizičara Srbije i Crne Gore, Petrovac na moru, 3.-5. jun 2004. pp. 8-(79 – 82)

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada:Diplomski rad

VR

Autor: Maja Hegediš, br.dos. 656/97

AU

Mentor: Prof. dr Agneš Kapor, redovni profesor PMF-a, Novi Sad

MN

Naslov rada: Strukturalna karakterizacija interkalatnih derivata fulerena C₆₀ rendgenskom difrakcijom

NR

Jezik publikacije: srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda: s/e

JI

Zemlja publikacije: Srbija i Crna Gora

ZP

Uze geografsko područje: Vojvodina

UGP

Godina: 2004

GO

Izdavač: Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa: PMF, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

MA

Fizički opis rada: (broj poglavља/broj strana/broj lit.citata/broj tabela/broj slika/broj grafika/broj priloga): (5/50/9/7/20/0/2)

FO

Naučna oblast: Fizika

NO

Naučna disciplina: Fizika kondenzovane materije

ND

Ključne reči: fuleren, rendgenska difrakciona analiza praha, ICSD Database

PO

UDK

Čuva se: Biblioteka instituta za fiziku, PMF, Novi Sad

ČU

Važna napomena: Nema

VN

Izvod: Cilj ovog rada je bio da se prikaže interkalacija rastvarača u kristalnoj rešetki fulerena C₆₀ kao i interkalacija rastvarača sa prisustvom metala i srebro-nitrata. Možemo zaključiti da je interkalacija fulerena sa organskim rastvaračima izostruktturna sa osnovnim iskristalisanim prahom fulerena C₆₀, a sintezom fulerena sa srebro-nitratom dobijamo novo jedinjenje

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN veća: 25. 08. 2004.

DP

Datum odbrane: 15. 09. 2004.

DO

Članovi komisije:

Predsednik: dr Radomir Kobilarov, redovni professor

Mentor: dr Agneš Kapor, redovni profesor

Član: dr Milica Pavkov, docent

Član: dr Aleksandar Đorđević, docent

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCES
KEY WORDS DOCUMENTATION**

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: Monograph type

DT

Type of record: Printed text

TR

Contens Code: Final paper

CC

Author: Maja Hegediš, 656/97

AU

Mentor: Prof.Dr. Agneš Kapor, associated professor

MN

Title: Structural Characterization of C₆₀ Intercalated Derivates by X-ray

Diffraction

TI

Language of text: Serbian

LT

Language of abstract: Serbian

LA

Country of publication: Serbia and Montenegro

CP

Locality of publication: Vojvodina

LP

Publication year: 2004

PY

Publisher: Author reprint

PU

Publ.place: Faculty of Sciences

PP

Physical description:

(chapters/pages/literature/tables/pictures/graphics/additional lists):

(5/50/9/7/20/0/2)

Scientific field: Physics

SF

Scientific discipline: Solid State Physics

SD

Key words: fullerene, X-ray stucture analysis, ICSD Database

UC

Holding data: Institute of Physics library

HO

Note: None

Abstract: Teh aim of this paper was the presentation of intercalations of solutions in the crystal lattice of fullerene C₆₀ as well as the intercalation of solutions with the presence of metals and silver-nitrate. Conclusion: the intercalation is isostructural in the case of C₆₀ powder while in the case of the synthesis with AgNO₃ we gain a new compound.

AB

Accepted by the Scientific Board on: 25. 08. 2004.

Defended: 15. 09. 2004.

Thesis defend board:

President: Radomir Kobilarov, PhD, full professor

Mentor: Agneš Kapor, PhD, full professor

Member: Milica Pavkov, PhD, assistant professor

Member: Aleksandar Đorđević, PhD, assistant professor

