

# Донорно-акцепторные комплексы и ион-радикальные соли на основе фуллеренов

Д.В.Конарев, Р.Н.Любовская

Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черногловка, Московская обл., факс (096) 515–3588

В обзоре впервые обобщены литературные данные по синтезу и свойствам соединений донорно-акцепторного типа на основе фуллеренов, разнообразных сольватов и клатратов, соединений включения, молекулярных комплексов и комплексов с переносом заряда как с неорганическими донорами, так и с элементоорганическими донорами типа тетраафульваленов, аминов, металлоценов, металлопорфиринов. Рассмотрены ион-радикальные соли фуллеренов с объемными катионами и щелочными металлами, полученные прямым синтезом в растворе или интеркалированием. Обсуждены результаты исследований соединений фуллеренов методами ИК-, оптической, ЭПР-, рентгеновской фотоэлектронной и ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии, а также их проводящие, в том числе сверхпроводящие, магнитные и оптические свойства.

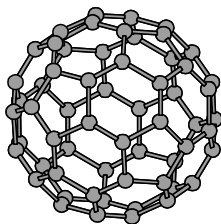
Библиография — 208 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	23
II. Фуллерены	24
III. Донорно-акцепторные комплексы и ион-радикальные соли фуллеренов	26
IV. Структура и спектральные характеристики комплексов и ион-радикальных солей фуллеренов	35
V. Заключение	40

## I. Введение

Открытие фуллеренов — новых аллотропных модификаций углерода — в середине 80-х годов<sup>1</sup> подтвердило предсказание<sup>2,3</sup> о возможности существования полиэдрических углеродных молекул, обладающих икосаэдрической симметрией.



В начале 90-х годов был найден простой метод получения фуллерена  $\text{C}_{60}$  в граммовых количествах, что дало толчок

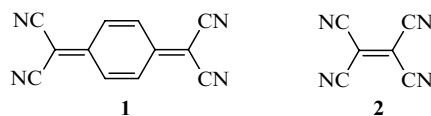
**Д.В.Конарев.** Младший научный сотрудник лаборатории синтеза электропроводящих и каталитически активных соединений ИПХФ РАН. Телефон: (096)517–1852, e-mail: konarev@icp.ac.ru  
Область научных интересов: синтез комплексов с переносом заряда и ион-радикальных солей фуллеренов  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$  с неорганическими, органическими и металлоорганическими донорами и изучение их оптических, проводящих и магнитных свойств.

**Р.Н.Любовская.** Доктор химических наук, профессор, заведующая той же лабораторией. Телефон: (096)517–1852, e-mail: lyurn@icp.ac.ru  
Область научных интересов: синтез и исследование электропроводящих и сверхпроводящих свойств ион-радикальных солей гетероциклических соединений, синтез комплексов с переносом заряда фуллеренов и изучение их оптических, проводящих и магнитных свойств.

Дата поступления 26 мая 1998 г.

развитию исследований физических и химических свойств кластеров  $\text{C}_{60}$  и соединений на их основе.<sup>4</sup> Число работ в этой области постоянно растет и охватывает все больше и больше фундаментальных и прикладных направлений науки и техники. В 1996 г. за открытие фуллеренов и большой вклад в развитие этой области Нобелевскую премию по химии получили Крото, Смолли и Кёрл.

Фуллерены проявляют в основном акцепторные свойства,<sup>5–7</sup> и их можно рассматривать как  $\pi$ -акцепторы. Они могут образовывать различные нековалентные соединения донорно-акцепторного (Д-А) типа, так же как и известные планарные  $\pi$ -акцепторы, например, тетрацианохинодиметан (**1**, TCNQ), тетрацианоэтилен (**2**, TCNE), *n*-бензохинон и др.<sup>5,8</sup>



Такие Д-А соединения образуются как за счет сравнительно слабых (по сравнению с обычными ковалентными химическими связями) ван-дер-ваальсовых взаимодействий, так и за счет переноса заряда с донора на акцептор.<sup>9</sup> Перенос заряда играет очень важную роль и обуславливает появление в этих соединениях качественно новых физико-химических свойств. По степени переноса заряда ( $\delta$ ) Д-А соединения могут быть разделены на несколько групп, хотя четкой границы между этими группами нет. При  $\delta$ , близкой к нулю, соединения можно отнести к молекулярным комплексам. При частичном переносе заряда с донора на акцептор ( $0 < \delta < 1$ ) образуются комплексы с переносом заряда (КПЗ)  $\text{D}^{\delta+}\text{A}^{\delta-}$ . Например, в комплексе TTF–TCNQ, где TTF — тетраафульвален, по различным оценкам,  $\delta = 0.48–0.67$ .<sup>8</sup> Отличительной чертой КПЗ является появление новой полосы в спектре поглощения комплекса в види-

мой и ближней ИК-области, связанной с переносом электрона с донора на акцептор при поглощении кванта света.<sup>9</sup> В предельном случае, при полном переносе заряда с донора на акцептор или при образовании соединения между противоположно заряженными ионами, образуются ион-радикальные соли  $D^{n+}A^{n-}$  (в случае ион-радикальных солей фуллеренов  $n$  принимает целочисленные значения).

Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли на основе плоских полисопряженных гетероциклических  $\pi$ -доноров и акцепторов в последнее время интенсивно изучаются. Многие из них, так называемые органические металлы, обладают уникальными проводящими и магнитными свойствами.<sup>10, 11</sup>

Особенно привлекают внимание катион-радикальные соли производных тетраафульваленов. Основная часть полученных в настоящее время органических металлов и сверхпроводников относится именно к этому классу соединений.<sup>10, 11</sup>

Фуллерен  $C_{60}$  является  $\pi$ -акцептором нового типа и имеет ряд существенных отличий от других акцепторных молекул: большие размеры, сферическую форму, уникальную электронную структуру, высокую симметрию и поляризуемость. Эти особенности вносят определенную специфику в донорно-акцепторные взаимодействия в соединениях фуллерена  $C_{60}$ , что привело к созданию материалов с необычными физическими свойствами. Так, установлено, что интеркалирование  $C_{60}$  щелочными металлами приводит к получению сверхпроводников состава  $M_3C_{60}$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) с довольно высокими температурами сверхпроводящего перехода ( $T_c$ ) ( $18 \leq T_c \leq 40$  К).<sup>12–14</sup> Соль  $C_{60}$  с органическим донором тетраакис(диметиламино)этиленом (ТДАЕ) является ферромагнетиком с  $T_c = 16.1$  К и, вероятно, проявляет сверхпроводящие свойства.<sup>15, 16</sup> Комбинация проводящих полимеров с фуллереном  $C_{60}$  дает возможность осуществить эффективный фотоперенос и разделение зарядов с большим временем жизни, что значительно увеличивает фотопроводимость полимеров и может быть использовано в ксерографии и фотопреобразователях энергии.<sup>17</sup>

К настоящему времени получено значительное число разнообразных Д-А соединений фуллеренов, в том числе молекулярных комплексов, КПЗ и ион-радикальных солей с различными степенями окисления или восстановления. Молекула фуллерена  $C_{60}$  может принимать до 12 электронов<sup>13, 14, 18</sup> и отдавать один электрон,<sup>7</sup> т. е. заряд на молекуле  $C_{60}$  может изменяться от +1 до -12. Это приводит к большому разнообразию свойств соединений  $C_{60}$ .

Большой интерес специалистов разных областей к фуллеренам и соединениям на их основе отражен в ряде книг и обзоров.<sup>19–28</sup> В частности, имеются обзоры по химии,<sup>21</sup> по спектроскопии<sup>22–26</sup> и магнитным<sup>27</sup> свойствам фуллеренов и соединений на их основе, по интеркалированию фуллеренов щелочными и щелочноземельными металлами.<sup>13, 14, 28</sup>

В настоящем обзоре впервые обобщены литературные данные по синтезу на основе фуллеренов Д-А соединений, образованных как за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия, так и за счет переноса заряда. К ним относятся сольватные и клатратные соединения, соединения включения, молекулярные комплексы, КПЗ и ион-радикальные соли фуллеренов с органическими, металлоорганическими донорами и различными металлами. Рассмотрены данные ИК-, электронной, ЭПР-, рентгеновской фотоэлектронной и ЯМР  $^{13}C$ -спектроскопии. Обсуждены, в частности, сверхпроводящие, магнитные и оптические свойства Д-А комплексов и ион-радикальных солей фуллеренов.

## II. Фуллерены

### 1. Особенности строения фуллеренов

Как известно, молекула фуллерена  $C_{60}$  имеет полиэдрическую форму, обладает икосаэдрической симметрией (группа

$I_h$ ) и состоит из 20 шести- и 12 пятичленных углеродных циклов.<sup>1</sup>

Молекула фуллерена  $C_{70}$  образована 25 шести- и 12 пятичленными углеродными циклами. Она имеет вытянутую форму и более низкую симметрию  $D_{5h}$ . Высшие фуллерены также являются полиэдрическими молекулами и содержат большее число гексагональных граней.<sup>25</sup>

Все шестьдесят атомов углерода в молекуле  $C_{60}$  эквивалентны, что подтверждается наличием только одного сигнала в спектре ЯМР  $^{13}C$ .<sup>29</sup> Среднее расстояние  $C-C$  в  $C_{60}$  (1.44 Å) близко к расстоянию  $C-C$  в графите (1.42 Å). Каждый атом углерода в молекуле  $C_{60}$  связан с тремя другими атомами углерода двумя более длинными 6–5-связями в пятичленных циклах и одной укороченной 6–6-связью, общей для двух соседних шестичленных циклов. Таким образом, атомы углерода  $C_{60}$  приближенно имеют  $sp^2$ -гибридизацию.<sup>25, 30</sup>

Обычно при  $sp^2$ -гибридации ось симметрии  $\pi$ -орбитали ортогональна плоскости трех  $\sigma$ -связей ( $\theta_{\sigma\pi} = 90^\circ$ ). Сферическая форма молекулы фуллерена  $C_{60}$  приводит к тому, что атомы углерода не лежат в одной плоскости и угол  $\theta_{\sigma\pi}$  составляет уже не 90, а 101.64° (см.<sup>30</sup>). Аналогичным образом происходит пирамидализация атомов углерода и в других фуллеренах, приводящая к значительным напряжениям в этих полиэдрических молекулах и изменению характера  $\pi$ -орбиталей; при этом некоторая составляющая  $\sigma$ -характера примешивается и к  $\pi$ -орбиталам. Пирамидализация оказывает большое влияние на электронные свойства фуллеренов и обуславливает их высокое сродство к электрону, поскольку при восстановлении фуллеренов напряжение в молекуле частично снимается.<sup>30</sup>

### 2. Донорно-акцепторные свойства и поляризуемость фуллеренов

Потенциалы ионизации (ПИ),<sup>25</sup> сродство к электрону (СЭ)<sup>6</sup> и соответствующие окислительно-восстановительные потенциалы ( $E_{Ox}$ ,  $E_{Red}$ )<sup>31</sup> фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и  $C_{76}$  представлены в табл. 1.

Первые редокс-потенциалы фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в полярных растворителях близки. Для пары  $C_{60}/C_{60}^{\cdot-}$  редокс-потенциал составляет -0.44 В в дихлорметане и ацетонитриле<sup>5, 31</sup> и -0.33 В в тетрагидрофуране<sup>32</sup> относительно насыщенного каломельного электрода (н.к.э.). Эти значения на 0.6–0.7 В меньше, чем соответствующие редокс-потенциалы TCNQ (+0.22 В) и TCNE (+0.28 В).<sup>5</sup> Изменение полярности растворителя незначительно сдвигает редокс-потенциал  $C_{60}$ . Так, в бензоле редокс-потенциал равен -0.36 В относительно н.к.э.<sup>32</sup>

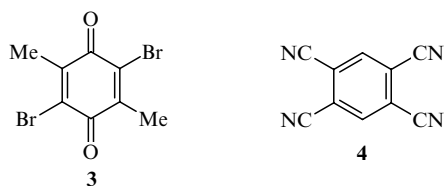
Фуллерен  $C_{60}$  является достаточно слабым акцептором. В газовой фазе СЭ  $C_{60}$  равно 2.67 эВ,<sup>6</sup> адиабатическое СЭ  $C_{60}$  в растворе (оцененное из энергии переноса заряда и окислительно-восстановительных потенциалов) существенно меньше и составляет 2.10–2.20 эВ.<sup>5</sup> Эти значения сравнимы с СЭ таких слабых акцепторов, как 3,6-дибром-2,5-диметил-

**Таблица 1.** Значения вертикального сродства к электрону (СЭ),<sup>6</sup> первого и второго потенциала восстановления фуллеренов ( $E_{Red}$ ),<sup>31</sup> потенциалов ионизации (ПИ)<sup>25</sup> и потенциала окисления фуллеренов ( $E_{Ox}$ ).<sup>7</sup>

Фуллерен	СЭ, эВ	$E_{Red}^1$ , В <sup>a</sup>	$E_{Red}^2$ , В <sup>a</sup>	ПИ, эВ	$E_{Ox}^1$ , В <sup>b</sup>
$C_{60}$	2.67	-0.44	-0.82	7.58	+1.26
$C_{70}$	2.68	-0.41	-0.80		+1.20
$C_{76}$	2.86	–			+0.81

<sup>a</sup>  $CH_2Cl_2$ , н.к.э., 0.05 М  $Bu_4^+NBF_4^-$ ; <sup>b</sup> относительно  $Fc/Fc^+$  ( $Fc$  — ферроцен).

хинон (3) или 1,2,4,5-тетрацианобензол (4) (2.15 эВ), но значительно меньше, чем СЭ TCNQ (2.82 эВ) и TCNE (2.90 эВ).<sup>5</sup>



Одним из возможных путей увеличения СЭ является присоединение к фуллерену сильных акцепторных заместителей. Показано,<sup>33,34</sup> что галогенированные фуллерены обладают более сильными акцепторными свойствами, чем  $C_{60}$ . Так, соединение  $C_{60}Br_8$  имеет теоретически рассчитанное СЭ  $\sim 4.0$  эВ.<sup>33</sup> Фторированные фуллерены  $C_{60}F_{36}$ ,  $C_{60}F_{48}$  и  $C_{70}F_{54}$  имеют значительно более положительные, чем соответствующие фуллерены, первые редокс-потенциалы ( $-0.05$ ,  $+0.51$  и  $+0.76$  В соответственно, относительно электрода сравнения  $Ag/Ag^+$  в дихлорметане).<sup>34</sup> Сродство к электрону для  $C_{60}F_{36}$  и  $C_{60}F_{48}$  также больше, чем для  $C_{60}$  (3.48 и 4.06 эВ соответственно).<sup>34</sup> Функционализация приводит к значительному изменению симметрии и электронной структуры фуллерена  $C_{60}$ .<sup>33</sup>

Фуллерены, особенно  $C_{60}$ , имеют высокие потенциалы окисления. Методом ЭПР установлено образование катион-радикала  $C_{60}^+$  в растворах с сильными окислителями,<sup>35</sup> но индивидуальные соединения, в которых  $C_{60}$  имеет положительный заряд, пока не выделены.

Высшие фуллерены имеют более высокие значения сродства к электрону и, соответственно, являются более сильными акцепторами. Фуллерен  $C_{76}$  и другие высшие фуллерены окисляются уже несколько легче, чем  $C_{60}$ .<sup>7</sup> Например,  $C_{76}$ , окисляясь гексабромкарбоборанитрис(2,4-дибромфенил)аммонием ( $E_{Red} = +1.16$  В), образует катион-радикальную соль с положительным зарядом на фуллерене.<sup>7</sup>

Поляризуемость молекулы фуллерена  $C_{60}$  велика ( $\alpha \sim 85 \text{ \AA}^3$ )<sup>36</sup> и в несколько раз превышает поляризуемость молекул других  $\pi$ -акцепторов. Поэтому при образовании Д-А комплексов и ион-радикальных солей фуллеренов существенную роль играют поляризационные ван-дер-ваальсовы силы.

### 3. Особенности кристаллической структуры фуллерена $C_{60}$

При комнатной температуре  $C_{60}$  имеет гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку.<sup>37</sup> Кратчайшее расстояние между центрами молекул  $C_{60}$  в кристалле составляет 10.02  $\text{Å}$ , что меньше ван-дер-ваальсова диаметра молекулы  $C_{60}$  с учетом размеров его  $\pi$ -электронного облака (10.18  $\text{Å}^{25}$ ), поэтому  $\pi$ -орбитали молекул  $C_{60}$  в кристалле перекрываются слабо. Слабость взаимодействий между молекулами фуллерена в твердом состоянии является причиной быстрого изотропного вращения молекул  $C_{60}$  в кристалле. Ниже 255 К в кристаллах  $C_{60}$  происходит фазовый переход из ГЦК в простую кубическую (ПК) решетку.<sup>37</sup> Вращение молекул фуллерена в этих кристаллах становится анизотропным, затормаживается, синхронизируется и происходит скачкообразно. При таком вращении соседние молекулы  $C_{60}$  могут находиться в двух различных ориентациях, различающихся по энергии. В первой ориентации, более энергетически выгодной, укороченная «двойная» связь одной молекулы  $C_{60}$  располагается над электрон-дефицитной пентагональной, а во второй ориентации — над гексагональной гранью молекулы  $C_{60}$ . С понижением температуры число пар молекул, находящихся в первой ориентации, возрастает; при 90 К оно

составляет 83%. Ниже 90 К соотношение молекул с различной ориентацией сохраняется постоянным. Вращение молекул  $C_{60}$  происходит скачкообразно таким образом, что каждая из двух ориентаций переходит только в эквивалентную.<sup>25</sup> Возникает упорядочение, при котором вращение молекул  $C_{60}$  в кристалле полностью синхронизировано. Такое упорядочение может происходить также в Д-А комплексах и ион-радикальных солях фуллерена при наличии близких расстояний между молекулами  $C_{60}$ .<sup>38–40</sup>

### 4. Проводящие и магнитные свойства фуллеренов

Верхние свободные и низшие занятые уровни энергии молекулы  $C_{60}$  представлены на рис. 1. Высший занятый уровень энергии ( $h_u$ -уровень) пятикратно вырожден и полностью заполнен десятью электронами. Двумя низшими свободными уровнями энергии являются трехкратно вырожденные  $t_{1u}$ - и  $t_{1g}$ -уровни соответственно.<sup>25,36</sup>

Перекрытие  $\pi$ -орбиталей соседних молекул  $C_{60}$  в кристалле приводит к образованию валентной зоны и зоны проводимости. Интервал энергии между валентной зоной и зоной проводимости в  $C_{60}$  оценивается в 1.5–1.8 эВ,<sup>25,36</sup> поэтому кристаллический фуллерен является полупроводником. Наиболее высокий по энергии потолок валентной зоны состоит из  $h_u$ -уровней, а дно зоны проводимости образуют  $t_{1u}$ -уровни (см. рис. 1).

Магнитные измерения, проведенные на образцах чистых фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , показали, что в них наблюдаются магнитные переходы при 60 К.<sup>40</sup> Это связано с тем, что токи  $\pi$ -электронов для шестичленных и пятичленных циклов фуллеренов различны и создают в молекуле фуллерена очень небольшой, но различимый магнитный момент (магнитная восприимчивость  $C_{60}$  составляет  $-0.35 \cdot 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{m}^2$  (см. <sup>27</sup>)). При охлаждении образцов чистого  $C_{60}$  ниже 90 К происходит переход к полностью синхронизированному вращению молекул. При таком переходе положение 83% магнитных моментов молекул  $C_{60}$  замораживается упорядоченно, но 17% магнитных моментов замораживается в беспорядке. Это приводит к стеклообразному магнитному состоянию.<sup>40</sup>

Когда образцы  $C_{60}$  помещают в магнитное поле, магнитные моменты молекул  $C_{60}$  в фуллерене ориентируются по внешнему магнитному полю. Поэтому охлаждение образцов  $C_{60}$  в магнитном поле ниже температуры перехода к синхронизированному вращению молекул фуллеренов приводит к замораживанию упорядоченного положения магнитных моментов молекул  $C_{60}$  и переходу к замороженному стеклообразному магнитному состоянию. Нагревание образцов выше температуры этого перехода приводит к нарушению синхронизированного вращения молекул фуллеренов и упорядочение магнитных моментов молекул  $C_{60}$  исчезает.<sup>40</sup>

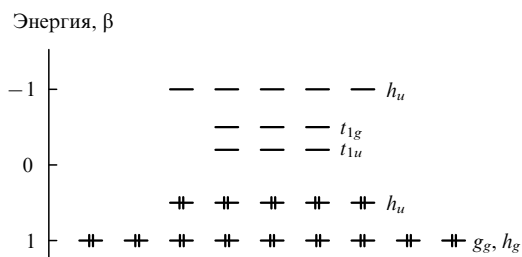


Рис. 1. Высшие занятые и низшие свободные молекулярные  $\pi$ -орбитали фуллерена  $C_{60}$ , вычисленные по методу Хюккеля.<sup>36</sup>  $\beta$  — Резонансный интеграл.

### III. Донорно-акцепторные комплексы и ион-радикальные соли фуллеренов

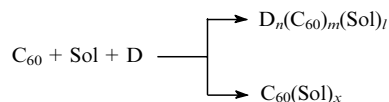
#### 1. Методы получения

Для получения соединений фуллерена используют разнообразные методы: медленное выпаривание растворителя,<sup>41–43</sup> метод диффузии,<sup>44–52</sup> охлаждение насыщенных растворов,<sup>53, 54</sup> осаждение растворителем<sup>48–50, 55</sup> и электрохимический метод.<sup>56–61</sup>

Основным способом синтеза молекулярных комплексов фуллеренов является выпаривание растворов, содержащих фуллерен и донор. Выпаривание проводят в инертной атмосфере, поскольку на поверхность молекулы фуллерена может адсорбироваться молекулярный кислород, который блокирует подход донора к фуллерену.<sup>62</sup>

Для синтезов, как правило, используют растворители, в которых фуллерен хорошо растворяется: сероуглерод (7.9 мг·мл<sup>-1</sup>), бензол (1.5 мг·мл<sup>-1</sup>), толуол (2.9 мг·мл<sup>-1</sup>), хлорбензол (5.7 мг·мл<sup>-1</sup>).<sup>63, 64</sup> Со многими из этих растворителей фуллерен образует сольваты C<sub>60</sub>(Sol)<sub>x</sub>.<sup>65–74</sup>

В реакционной системе донор–C<sub>60</sub>–растворитель при выпаривании протекают две конкурирующие реакции:



Sol — растворитель, D — донор;

$n = 1–6$ ,  $m = 1–3$ ,  $l = 0–4$ ;  $x = 0.4–4$ .

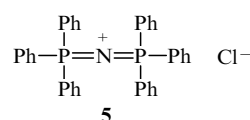
Чтобы сдвинуть равновесие реакции в сторону образования комплекса (поскольку растворитель присутствует в значительном избытке по сравнению с донором), иногда необходим большой мольный избыток донора по отношению к фуллерену (до 100 : 1).<sup>75–77</sup> При повышении температуры увеличивается скорость вытеснения растворителя донором из сольватной оболочки, поэтому время нагревания или кипячения реакционной смеси играет существенную роль. Повышение температуры выпаривания бензольных растворов фуллерена приводит к уменьшению содержания бензола в кристаллическом сольвате [C<sub>60</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>x</sub>], а выше 40°С сольват полностью разрушается и образуется практически чистый фуллерен.<sup>42</sup>

Чтобы избежать потерь на стенках реакционного сосуда при получении микроколичеств комплексов, разработаны специальные методики выпаривания растворителя в замкнутом объеме с использованием градиента температур.<sup>41, 42</sup>

Соединения фуллеренов могут быть выделены из растворов осаждением или охлаждением насыщенных растворов. Например, анион-радикальные соли фуллеренов выделяют из растворов в пиридине и бензонитриле осаждением неполярными растворителями (пентан, гексан), однако такой метод приводит к получению поликристаллических образцов.<sup>48–50, 55</sup> Медленным градиентным охлаждением раствора, полученного в результате обработки фуллерена C<sub>60</sub> калием в тетраметилэтилендиамина с добавлением тетрагидрофурана и диэтилового эфира, могут быть получены монокристаллы соли K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>(THF)<sub>14</sub>.<sup>53</sup>

Метод диффузии (сосуды с растворами фуллерена и соответствующего донора соединяют переходом, заполненным растворителем) наиболее пригоден для получения монокристаллов трудно растворимых соединений C<sub>60</sub>. Таким способом получены монокристаллы комплекса (DAN)C<sub>60</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub> (DAN — диантрацен),<sup>44</sup> соли (TDAE)C<sub>60</sub> (TDAE — тетракис(диметиламино)этилен)<sup>45, 46</sup> и др.<sup>47</sup>

Метод диффузии используют и при получении анион-радикальных солей фуллерена реакцией катионного метатезиса. Реакцию проводят в две стадии. На первой стадии C<sub>60</sub> восстанавливают избытком натрия в ТГФ в присутствии дибензо-18-краун-6<sup>48–50</sup> или других краун-эфиров.<sup>51</sup> Степень восстановления фуллерена до аниона C<sub>60</sub><sup>n-</sup> регулируется точным мольным соотношением фуллерена и краун-эфира (1 : n). Соль [Na<sup>+</sup>(18-краун-6)]C<sub>60</sub><sup>n-</sup>(THF)<sub>3</sub> выделяют из ТГФ, осажда гексаном.<sup>49</sup> Аналогичные соли C<sub>60</sub><sup>2-</sup>, C<sub>60</sub><sup>3-</sup>, C<sub>60</sub><sup>4-</sup> плохо растворимы в ТГФ и выпадают из раствора без осаждения.<sup>49, 51</sup> На второй стадии полученные натриевые соли C<sub>60</sub> растворяют в ацетонитриле и помещают в сосуд. В другой сосуд помещают соединение с объемным катионом, например, хлорид бис(трифенилфосфонилден)аммония (5, PPNCl).<sup>50, 51</sup>



Сосуды соединяют переходом с чистым растворителем. Таким способом получены монокристаллы (PPN)<sub>2</sub>C<sub>60</sub>.<sup>50</sup> Известна также реакция катионного метатезиса Rb<sub>3</sub>C<sub>60</sub> с солями Me<sub>4</sub>NCl, Et<sub>4</sub>NBr и Me<sub>4</sub>PfCl в жидком аммиаке; образцы выделены в виде порошка.<sup>52</sup>

При электрохимическом методе анион-радикалы C<sub>60</sub><sup>-•</sup> и C<sub>70</sub><sup>-•</sup> получают восстановлением нейтральных фуллеренов в H-образной ячейке на платиновом катоде. В качестве фоновых электролитов используют соединения Ph<sub>4</sub>PfCl или PPNCl с объемными катионами.<sup>56–60</sup> Растворителями служат 1,2-дихлорбензол, либо смеси дихлорметана и толуола, хлорбензола и тетрагидрофурана. Соли фуллерена кристаллизуются на катоде.<sup>56–60</sup>

Соли M<sub>x</sub>C<sub>60</sub>(THF)<sub>y</sub> с щелочными металлами (M = Li, Na, K,  $x \sim 0.4$ ,  $y \sim 2.2$ ) получены электрохимическим восстановлением C<sub>60</sub> в присутствии фонового электролита — тетрафенилбората соответствующего щелочного металла. Растворителем служит смесь хлорбензола с ТГФ.<sup>61</sup>

#### 2. Сольватные и клатратные соединения. Соединения включения

При растворении C<sub>60</sub> в различных растворителях образуются соединения донорно-акцепторного типа.<sup>65, 66</sup> Взаимодействие растворителя с C<sub>60</sub> осуществляется в основном за счет поляризационных ван-дер-ваальсовых сил. Действительно, наиболее высока растворимость фуллеренов в растворителях с большой поляризуемостью, особенно в производных бензола ( $\alpha \sim 10 \text{ \AA}^3$ ) и нафталина ( $\alpha \sim 20 \text{ \AA}^3$ ).<sup>63, 64</sup> Большинство комплексов с растворителями неустойчивы, но в некоторых случаях сольваты C<sub>60</sub> могут быть выделены в кристаллическом виде при медленном выпаривании растворов.<sup>67–74</sup>

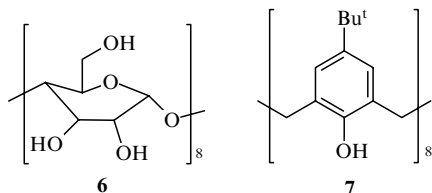
Взаимодействие с молекулами растворителя приводит к упорядочению ориентации молекул по сравнению с кристаллическим C<sub>60</sub>, что в ряде случаев позволяет провести рентгеноструктурное исследование этих соединений. Кристаллические структуры сольватных соединений разнообразны: C<sub>60</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> имеет слоистую упаковку,<sup>67</sup> C<sub>60</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>4</sub> — каркасную с гексагональными каналами,<sup>68, 69</sup> C<sub>60</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub><sup>70</sup> и C<sub>60</sub>(1,2-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>71</sup> — гексагональную слоистую. Кристаллические ячейки сольватов имеют более низкую симметрию, чем чистый C<sub>60</sub>. Но для многих сольватов, например, C<sub>60</sub>(Cl<sub>2</sub>C=CHCl),<sup>72</sup> C<sub>60</sub>(CS<sub>2</sub>),<sup>73</sup> C<sub>60</sub>(CCl<sub>4</sub>)<sub>10</sub>,<sup>74</sup> из-за значительной ориентационной и структурной разупорядоченности установить кристаллическую структуру не удается.

В клатратных соединениях молекулы растворителя находятся в пустотах между объемными молекулами фуллерена. Клатратные соединения  $C_{60}$  получают осаждением фуллерена из толуола большим избытком растворителя: *n*-пентана, 1,3-дибромпропана, бутанона, диэтилового эфира, ацетона,<sup>78</sup> *n*-гептана<sup>79</sup> и др.<sup>80,81</sup> Клатраты имеют состав  $C_{60}(\text{Sol})_x$ . Для растворителей, молекулы которых имеют небольшие размеры,  $x = 1$ . С увеличением размеров молекул растворителя значение  $x$  уменьшается. При осаждении фуллерена изобутаном получают чистый  $C_{60}$ .<sup>78</sup> Клатратные соединения получены в основном с растворителями, в которых растворимость фуллерена очень мала, что указывает на слабое взаимодействие между молекулами растворителя и фуллерена.<sup>78–81</sup>

Для сольватных и клатратных соединений характерны фазовые переходы, связанные с ориентационным упорядочением молекулы фуллерена. Так, фазовый переход для соединения  $C_{60}(\text{Me}_2\text{CO})$  происходит при 240 К,<sup>78</sup>  $C_{60}(\text{CS}_2)_x$  — при 230 К,<sup>78</sup>  $(\text{TSeT})_x C_{60}(\text{CS}_2)_y$  ( $\text{TSeT}$  — тетраселенотетрацен) — при 203–240 К,<sup>82</sup>  $C_{60}(\text{C}_5\text{H}_{12})$  — при 190 К,<sup>78</sup>  $C_{60}(\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br})$  — при 190 К<sup>78</sup> и  $C_{60}(\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl})$  — при 167 К.<sup>72</sup> Все эти переходы аналогичны фазовому переходу при 255 К в чистом  $C_{60}$ .<sup>37</sup>

Соединение  $(\text{TSeT})_x C_{60}(\text{CS}_2)_y$  содержит до 26% сероуглерода и только следы донора.<sup>82</sup> Большое содержание растворителя, вероятно, приводит к ориентационному беспорядку и изолирует молекулы  $C_{60}$  друг от друга настолько, что после полного удаления из него сероуглерода фуллерен полностью возгоняется уже при  $\sim 520^\circ\text{C}$ , тогда как для чистого  $C_{60}$  максимальная скорость возгонки достигается только при  $700^\circ\text{C}$ .<sup>82</sup>

Соединения включения фуллеренов получают кипячением водных растворов  $\gamma$ -циклодекстрина (**6**,  $\gamma$ -CD) с мелкодиспергированным фуллереном.<sup>83–85</sup> Комплексы  $\gamma$ -CD с  $C_{60}$  могут быть двух типов: одна молекула  $C_{60}$  образует ван-дер-ваальсовы контакты с двумя молекулами  $\gamma$ -CD или ван-дер-ваальсов агрегат из нескольких молекул  $C_{60}$  образует короткие контакты с несколькими молекулами  $\gamma$ -CD.<sup>83–85</sup> Уникальным свойством этих соединений является их растворимость в воде, поэтому такие комплексы можно использовать в реакциях, проходящих в присутствии воды. В частности, комплексы фуллерена с  $\gamma$ -CD могут быть использованы в медицинских целях.<sup>85</sup> Аналогичные соединения образуются при растворении в толуоле смеси фуллеренов с *n*-трет-бутилкаликс[8]ареном (**7**).<sup>86</sup> Комплексообразование с каликсаренами предложено для эффективного разделения фуллереновых смесей.<sup>86,87</sup> Путем многократной перекристаллизации из смеси, содержащей 85%  $C_{60}$  и 15%  $C_{70}$ , удается выделять  $C_{60}$  99.5%-ной чистоты.<sup>86</sup> Показано, что в кристаллических структурах соединений  $C_{60}$  с *n*-иодкаликс[4]ареном<sup>88</sup> и *n*-иодкаликс[5]ареном<sup>89</sup> молекулы фуллерена изолированы друг от друга.

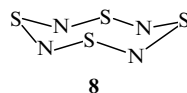


### 3. Комплексы с неорганическими соединениями

Комплексы фуллеренов с  $S_8$ ,<sup>41,90–92</sup>  $P_4$ ,<sup>93</sup>  $I_2$ ,<sup>94</sup>  $S_4N_4$ ,<sup>75,95</sup> и рядом других небольших молекул имеют состав  $C_{60}X_2$  или  $C_{60}X(\text{Sol})$ . Молекула  $S_8$  имеет форму короны. Эта конформация очень подвижна, и молекулярная сера легко образует

комплексы с фуллеренами. Структуры соединений  $C_{60}(S_8)_2$  и  $C_{60}S_8(\text{CS}_2)$  представляют собой каркасные решетки из молекул фуллерена, каналы в которых заполнены молекулами серы.<sup>90,91</sup> В соединениях  $C_{70}(S_8)_6$  и  $C_{76}(S_8)_6$  молекулы фуллеренов образуют гексагональные гофрированные рыхлые слои с расстояниями между фуллеренами 10.2–10.5 Å.<sup>41,92</sup> Во всех соединениях  $S_8$  с фуллеренами наблюдаются укороченные контакты S–C (3.13–3.52 Å) меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов серы и углерода (3.7 Å). Такое взаимодействие приводит к практически полному прекращению вращения молекул фуллерена. Это позволило более точно установить структуру фуллеренов  $C_{70}$  (см.<sup>92</sup>) и  $C_{76}$  (см.<sup>36</sup>). Комплекс  $C_{60}(P_4)_2$  имеет слоистую структуру.<sup>93</sup> В соединении  $C_{60}I_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me})$  иод может выступать как акцептор по отношению к  $C_{60}$ , так как его СЭ (3.06 эВ) больше СЭ фуллерена (2.65 эВ). Структура этого соединения представляет собой донорно-акцепторный сэндвич, в котором молекулы иода располагаются между молекулами фуллерена и толуола.<sup>94</sup>

Тетранитрид тетрасеры  $S_4N_4$  (**8**), как и  $S_8$ , имеет форму короны и образует ряд молекулярных комплексов с фуллереном  $C_{60}$ .



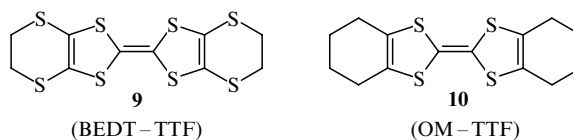
Из толуола выделены соединения состава  $C_{60}(S_4N_4)$  и  $C_{60}(S_4N_4)_2$ .<sup>75</sup> Близкие размеры молекул  $S_4N_4$  и бензола приводят к их взаимному замещению в кристаллической решетке комплекса, поэтому из бензола выделены соединения ряда  $C_{60}(S_4N_4)_{2-x}(\text{C}_6\text{H}_6)_x$ , где  $x < 2$ .<sup>75,95</sup> Это замещение имеет вероятностный характер и использование избытка донора вызывает образование соединений с большим содержанием  $S_4N_4$ . В структуре комплекса  $C_{60}(S_4N_4)_{1.33}(\text{C}_6\text{H}_6)_{0.67}$  плотноупакованные слои из молекул фуллерена чередуются со слоями из молекул тетранитрида тетрасеры и бензола.<sup>95</sup>

Комплекс  $C_{60}(\text{Pd}_6\text{Cl}_{12})_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  каркасного типа, в котором каждая молекула фуллерена окружена восемью молекулами  $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ , образуется с кластером  $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ .<sup>96</sup>

### 4. Комплексы с органическими донорами

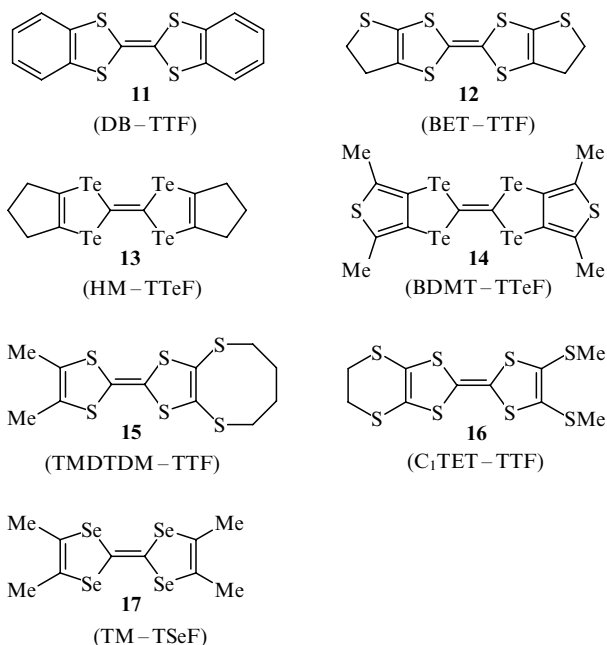
Интерес к комплексам фуллеренов с донорами класса тетраафульвалена **9–17** связан в первую очередь с тем, что как сам тетраафульвален, так и его производные являются основными компонентами при получении органических металлов и сверхпроводников.<sup>10</sup>

Известно,<sup>97</sup> что тетраафульвалены являются сильными донорами с ПИ 6.3–7.4 эВ. Молекулярная поляризуемость этих доноров составляет 15–38 Å (см.<sup>97</sup>). Тетраафульвалены имеют плоское строение, иногда с незначительным отклонением концевых групп от плоскости сопряжения.<sup>10</sup> Такое строение позволяет им укладываться в солях в регулярные стопки, либо в слои. При этом необходимым условием возникновения проводимости является частичный перенос заряда ( $0.25 \leq \delta \leq 1$ ) с донора на акцептор.<sup>8</sup> Тетраа(селена, теллура)фульвалены **9–17** широко используют в качестве доноров для получения комплексов с фуллеренами.



(BEDT-TTF)

(OM-TTF)



Комплекс  $(BEDT-TTF)_2C_{60}$  был получен первым.<sup>98</sup> Впоследствии синтезировано около десятка соединений фуллеренов с производными тетрагалькогенафульваленов (табл. 2). Оказалось, что перенос заряда в этих соединениях незначителен.<sup>5, 98, 100, 104, 105, 108</sup> Это связано как со слабыми акцепторными свойствами фуллерена, так и с неблагоприятными стерическими факторами для переноса заряда с  $\pi$ -орбиталей изначально плоских доноров на сферическую  $t_{1u}$ -орбиталь  $C_{60}$ .<sup>108</sup> Образование комплексов с полиэдрическими молекулами фуллеренов приводит к сильному искажению плоских молекул тетрагалькогенафульваленов, и они приобретают конформацию ванны; двугранные углы между плоским центральным фрагментом  $\text{Э}_4\text{C}_2$  и концевыми группами производных тетрагалькогенафульваленов составляют  $20-30^\circ$  (см.<sup>98, 100, 103, 104, 107</sup>). Это приводит к некоторому нарушению  $\pi$ -сопряжения в этих молекулах.<sup>108</sup>

Упаковка молекул фуллеренов в кристаллах комплексов разнообразна. Могут образовываться плотные<sup>5, 89, 101</sup> или достаточно рыхлые<sup>107, 109</sup> слои из молекул  $C_{60}$ ,<sup>98, 110</sup> сдвоенные цепочки из молекул  $C_{60}$ ,<sup>98, 106, 110</sup> а также островные

мотивы с изолированными молекулами фуллеренов  $C_{60}$  или  $C_{70}$ .<sup>100, 103, 111</sup> Донорно-акцепторное взаимодействие молекул тетрагалькогенафульваленов с  $C_{60}$  осуществляется как по  $n$ - $\pi$ -типу ( $n$ -орбитали атома серы центрального  $\text{Э}_4\text{C}_2$ -фрагмента донора направлены к центру шестичленного кольца одной молекулы  $C_{60}$ ), так и по  $\pi$ - $\pi$ -типу (центральный  $\text{Э}_4\text{C}_2$ -фрагмент донора располагается почти параллельно шестичленному кольцу другой молекулы  $C_{60}$ ).<sup>98, 100</sup> При этом расстояние между гетероатомами донора и атомами молекулы  $C_{60}$  обычно несколько меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих гетероатомов и атомов углерода.<sup>98-101, 103-108</sup>

Описано получение комплексов тетрагалькогенафульвалена с галогенированными фуллеренами. Поскольку галогенированные фуллерены более сильные акцепторы, чем фуллерен  $C_{60}$ , возможно окисление тетрагалькогенафульваленов с образованием катион-радикальных солей.<sup>33, 112</sup>

Помимо соединений фуллеренов с производными тетрагалькогенафульваленов, получены соединения с донорными молекулами других классов (табл. 3).

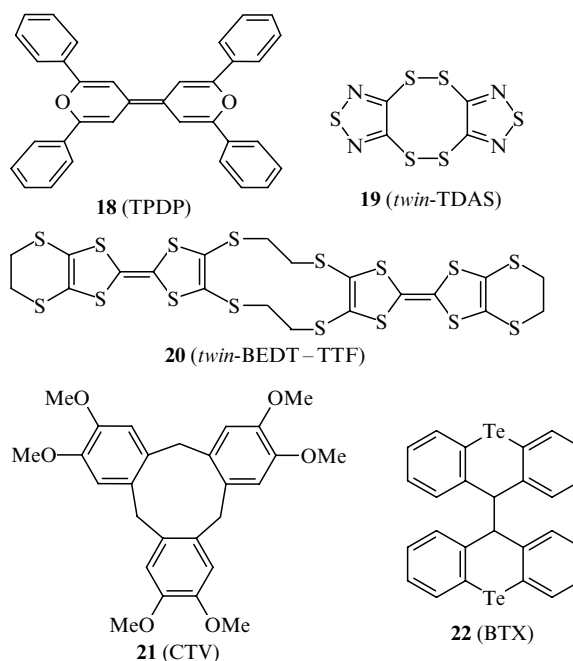


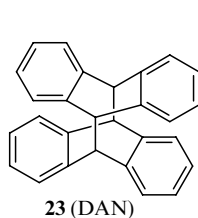
Таблица 2. Комплексы фуллеренов с тетрагалькогенафульваленами.

Донор	Аббревиатура	Растворитель	Соотношение донор : фуллерен : растворитель	Структурный тип	Ссылки
Бис(этилендитио)тетрагалькогенафульвален	BEDT-TTF (9)	Без растворителя	2 : 1	Цепочечная	98, 99
Бис(октаметилен)тетрагалькогенафульвален	OM-TTF (10)	$C_6H_6$	1 : 1 : 1	Слоистая	5
Дибензотетрагалькогенафульвален	DB-TTF (11)	$C_6H_6$	1 : 1 : 1	Островная	100
		$C_3H_5N$	1 : 1 : 1	—	100
		$C_6H_6$	1 : 1 : 1 <sup>a</sup>	—	100
Бис(этилендио)тетрагалькогенафульвален	BET-TTF (12)	$C_6H_5Me$	1 : 1 : 1	Слоистая	101
		$C_6H_5Cl$	1 : 1 : 1	»	101
Гексаметилентетрателлурафульвален	HM-TTeF (13)	Без растворителя	1 : 1	»	102
Бис(диметилендиено)тетрателлурафульвален	BDM-TTeF (14)	$CS_2$	1 : 1 : 1	Островная	103
Тетраметилендитиодиметилтетрагалькогенафульвален	TMDTDM-TTF (15)	$CS_2$	2 : 1 : 3	Слоистая	104, 105
Бис(метилтио)этилендитиотетрагалькогенафульвален	C <sub>1</sub> TET-TTF (16)	Без растворителя	2 : 1	Сдвоенные цепочки	106
Тетраметилтетраселенафульвален	TM-TSeF (17)	$CS_2$	1 : 1 : 2	Слоистая	107
		$C_6H_6$	1 : 1 : 0.5	»	102

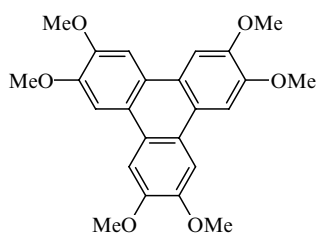
<sup>a</sup> Для фуллерена  $C_{70}$ .

Таблица 3. Комплексы C<sub>60</sub> с органическими донорами.

Донор	Аббревиатура	Растворитель	Соотношение донор : фуллерен : растворитель	Структурный тип	Ссылки
2,2',6,6'-Тетрафенилдипиранилиден	TPDP (18)	CS <sub>2</sub>	1 : 2 : 4	Слоистая	43, 109
3,3',4,4'-Тетратиабис(1,2,5-тиадиазол)	<i>twin</i> -TDAS (19)	Без раство- рителя	4 : 3	Каркасная	113
Бис(этилендитио)тетратиафульвален	<i>twin</i> -BEDT-TTF (20)	CS <sub>2</sub>	1 : 1 : 1	Цепочечная	110
Гексаметоксициклотривератрилен	CTV (21)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Me	1 : 3 : 1	Островная	114
9,9'- <i>транс</i> -Бис(теллураксантенил)	BTX (22)	CS <sub>2</sub>	1 : 1 : 1	»	54, 111
5,6,11,12-Тетрагидро-5,12[1',2']: <sub>6,11</sub> [1'',2'']ди- бензодибензо[ <i>a,e</i> ]циклооктен (диантрацен)	DAN (23)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1 : 1 : 3	Слоистая	44
2,3,6,7,10,11-Гексаметокситрифенилен	HMT (24)	Без раство- рителя	2 : 1	Островная	115
SbPh <sub>3</sub>		То же	6 : 1	»	116
Au(PPh <sub>3</sub> )Cl		»	2 : 1	»	117
Гидрохинон		»	3 : 1	»	118



23 (DAN)



24 (HMT)

Молекулы соединений **21** (CTV),<sup>114</sup> **22** (BTX)<sup>54, 111</sup> и **23** (DAN)<sup>44</sup> имеют объемную форму (BTX и DAN — типа «сдвоенной бабочки», а CTV — типа полусферы). Структура таких молекул хорошо соответствует сферической поверхности C<sub>60</sub>, который образует с ними молекулярные комплексы с многочисленными ван-дер-ваальсовыми контактами. DAN проявляет уникальную способность практически количественно сокристаллизоваться с C<sub>60</sub> даже из разбавленных растворов в бензоле, что может быть использовано для выделения C<sub>60</sub> из различных смесей.<sup>44</sup> Структура фуллерена C<sub>70</sub> плохо соответствует форме таких молекул, как CTV и DAN, и C<sub>70</sub> не образует комплексов с этими донорами,<sup>44, 114</sup> но образует с BTX и CS<sub>2</sub> комплекс состава 1 : 1 : 0.5.<sup>119</sup> Для комплексов C<sub>60</sub> с такими донорами, как HMT,<sup>115</sup> SbPh<sub>3</sub>,<sup>116</sup> Au(PPh<sub>3</sub>)Cl<sup>117</sup> и гидрохинон,<sup>118</sup> характерна изолированная упаковка молекул C<sub>60</sub> (см. табл. 3). Все описанные выше комплексы являются диэлектриками с проводимостью ~ 10<sup>-6</sup> См·см<sup>-1</sup> и ниже.<sup>5, 100, 103, 104</sup>

### 5. Композиты проводящих полимеров с фуллереном C<sub>60</sub>

Открытие фотоиндуцированного переноса заряда в композитах поливинилкарбазол–C<sub>60</sub><sup>17</sup> стимулировало интенсивное развитие работ в этой области. В настоящее время изучены композиты с десятком различных полимеров.<sup>120</sup> Пленки композитов полимер–C<sub>60</sub> готовят выпариванием на подложке растворов полимера и небольшого количества фуллерена (от 1 до 3% от веса полимера) в ароматических углеводородах.<sup>17, 120–122</sup>

В основном состоянии таких композитов наблюдается только слабый перенос заряда с полимера на фуллерен.<sup>121, 122</sup> Так, в композите поливинилпироллидон–C<sub>60</sub> зафиксирован сигнал ЭПР, соответствующий незначительной концентрации C<sub>60</sub><sup>•-</sup> (2.3 · 10<sup>18</sup> спинов · г<sup>-1</sup>).<sup>122</sup>

Фотовозбуждение полимера происходит при энергиях, больших, чем разница энергий верхней занятой (ВЗМО) и нижней свободной МО (НСМО) полимера. При этом наблюдается быстрый перенос электрона (< 10<sup>-12</sup> с) с фотовоз-

бужденной молекулы полимера на молекулу C<sub>60</sub> с образованием комплекса (полимер<sup>+</sup>)–C<sub>60</sub><sup>•-</sup> в возбужденном состоянии. Из этого состояния уже возможен переход в состояние со свободными разделенными носителями заряда.<sup>121</sup> Разделение зарядов в возбужденном состоянии КПЗ приводит к генерированию носителей заряда и к сильному увеличению фотопроводимости полимера.<sup>121</sup>

В этих композитах участие фуллерена в эффективном разделении зарядов сводится к двум факторам. С одной стороны, являясь акцептором, фуллерен принимает электроны, заселяющие при фотовозбуждении НСМО полимера, с образованием на полимере вакансий («дырок»). С другой стороны, рекомбинация фотовозбужденных электронов и «дырок» значительно замедляется за счет их пространственного разделения при делокализации зарядов на объемной молекуле фуллерена.<sup>121</sup> Поскольку скорость переноса электрона высока, а скорость рекомбинации носителей относительно низка, квантовый выход образования носителей заряда в присутствии фуллерена сильно увеличивается.<sup>121, 122</sup>

Изучается возможность использовать такие композиты для ксерографии, в фотопреобразователях солнечной энергии и в других устройствах.<sup>120, 121</sup>

### 6. Комплексы и ион-радикальные соли фуллеренов с аминами. Магнитные свойства соли (TDAE)C<sub>60</sub>

Обнаружение в соли (TDAE)C<sub>60</sub>, образованной фуллереном C<sub>60</sub> и тетраakis(диметиламино)этиленом (**25**), ферромагнитного перехода с самыми высокими температурами, известными для органических материалов (табл. 4),<sup>15</sup> вызвало большой интерес к соединениям C<sub>60</sub> с аминами. Поликристаллические образцы соединений фуллеренов с аминами получают осаждением раствора фуллерена в толуоле избытком амина.<sup>15, 123–128</sup> В виде монокристаллов (TDAE)C<sub>60</sub> получен методом взаимной диффузии растворов тетраakis(диметиламино)этилена (**25**) и C<sub>60</sub> в толуоле.<sup>45, 46</sup> Другие ненасыщенные амины, например **26** и **27**, также могут образовывать с фуллеренами анион-радикальные соли, обладающие магнитными свойствами (см. табл. 4).<sup>123–128</sup>

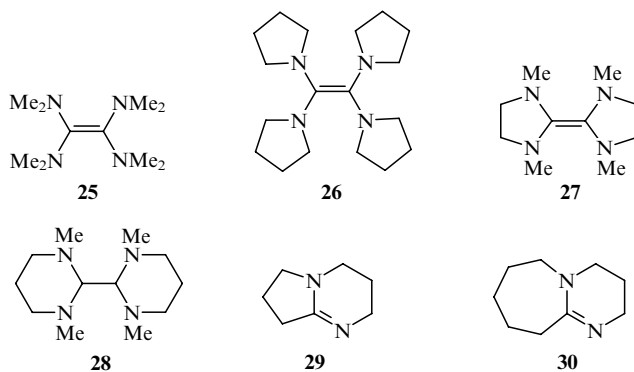
Насыщенные амины, такие как *N,N,N',N'*-тетраметил-*n*-фенилендиамин (TMPD) или трифениламин (ТРА) (см. табл. 4) обладают более слабыми донорными свойствами, чем амин **25**, и образуют комплексы с переносом заряда.<sup>76, 77, 129</sup> Эти соединения получают, выпаривая растворы фуллерена в хлорбензоле с большим избытком донора (100 : 1). Перенос заряда в соединениях C<sub>60</sub> с TMPD подтверждается наличием в оптическом спектре полосы поглощения C<sub>60</sub><sup>•-</sup> при 1070 нм и сдвигом в ИК-спектрах

**Таблица 4.** Донорно-акцепторные комплексы и ион-радикальные соли C<sub>60</sub> с аминами.

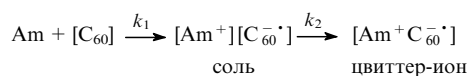
Донор	Аббревиатура	Соотношение Д : C <sub>60</sub>	Тип соединения	S <sup>a</sup>	Магнитные свойства	Ссылки
Тетракис(диметиламино)этилен	TDAE ( <b>25</b> )	1 : 1	Соль	1	Ферромагнетик ( $T_c = 16.6 \text{ K}$ )	15
Тетракис(пирролидино)этилен	TPYE ( <b>26</b> )	—	—	—	Суперпозиция парамагнитной и ферромагнитной фазы	125
2,2-Би(1,3-диметилимидазолидин-2-илиден)	TMBI ( <b>27</b> )	1 : 1	КПЗ	0.02	Слабый парамагнетик	123
2,2'-Би(1,3-диметилгексагидропиримидин-2-ил)	TMBH ( <b>28</b> )	—	—	—	Ферромагнетик ( $T_c < 140 \text{ K}$ )	124
1,5-Диазабицикло[4.3.0]нон-5-ен	DBN ( <b>29</b> )	2 : 1	КПЗ <sup>b</sup>	0.14	Слабый антиферромагнетик	127
1,8-Диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен	DBU ( <b>30</b> )	2 : 1	КПЗ <sup>b</sup>	0.04	Обнаружен только ближний магнитный порядок	128
N,N,N',N'-Тетраметил-n-фенилендиамин	TMPD	1 : 1	КПЗ	—	—	76, 129
Трифениламин	TPA	1 : 1	Молекулярный комплекс	—	—	77
1,5-Диаминопентан	DAP	3 : 1	—	—	—	130, 131

<sup>a</sup> Число спинов на формульную единицу, определенное методом ЭПР; <sup>b</sup> возможна реакция присоединения амина к фуллерену.

полосы поглощения  $T_{1u}(4)$ -колебания C<sub>60</sub>, чувствительного к переносу заряда на молекулу фуллерена.<sup>76</sup>



Амины со стерически незатрудненными атомами азота присоединяются к фуллеренам.<sup>132</sup> Иногда амины с сильными донорными свойствами, такие как **27**, **29** или **30**, восстанавливают фуллерен и при этом могут присоединяться к нему. Реакция C<sub>60</sub> с этими аминами в растворе<sup>123, 127, 128</sup> может протекать в две стадии:



Am — амин.

Если первая стадия реакции протекает достаточно быстро ( $k_1$  — велика) и образующаяся соль плохо растворима (как в случае TDAE), то реакция останавливается на первой стадии и могут быть выделены соли  $[\text{Am}^+][\text{C}_{60}^{\cdot-}]$ . Если  $k_1$  мала и образование солей (как в случае аминов **29**, и, особенно, **27** и **30**) протекает медленно, а образующиеся при этом соли достаточно хорошо растворимы в используемом растворителе, то на этой стадии амин присоединяется к C<sub>60</sub> с образованием диамагнитных цвиттер-ионов.<sup>123, 127, 128</sup> Эта реакция сопровождается рекомбинацией радикалов, что приводит к постепенному уменьшению интенсивности сигнала анион-радикала  $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ . Продукты присоединения, выпадающие из раствора, содержат незначительное количество анион-радикала  $\text{C}_{60}^{\cdot-}$  (4 и 2% для (DBU)C<sub>60</sub> и (TMBI)C<sub>60</sub> соответственно<sup>123, 128</sup>). Возможно, в процессе реакции образуются смешанные продукты присоединения и восстановления фуллерена. При быстром осаждении соли из бензола присоединение не успевает пройти полностью. В этом случае продукт реакции — (DBN)C<sub>60</sub> — содержит большее количество восстановленного  $\text{C}_{60}^{\cdot-}$  (14 %) и проявляет сильные

магнитные флуктуации вплоть до 80 К.<sup>127</sup> Присоединение аминов к C<sub>60</sub> осложняет изучение этих соединений и приводит к значительным различиям в оценке их магнитных свойств.

Соединение (TDAE)C<sub>60</sub> исследовано методами ИК-<sup>133</sup> КР-<sup>134</sup> ЭПР-<sup>135–137</sup> ЯМР-<sup>138</sup> и рентгеновской фотоэлектронной<sup>139</sup> спектроскопии. Температура ферромагнитного перехода в (TDAE)C<sub>60</sub> составляет 16.1 К. Показано,<sup>39, 43, 135</sup> что для возникновения ферромагнитного состояния в (TDAE)C<sub>60</sub> образец необходимо выдержать в течение нескольких дней при температуре 20–100°C (термостатирование). Без этой процедуры образцы (TDAE)C<sub>60</sub> проявляют только антиферромагнитные свойства.<sup>39, 43, 135</sup>

Обсуждается несколько механизмов возникновения ферромагнитного состояния в (TDAE)C<sub>60</sub>.<sup>38, 140, 141</sup> В работах<sup>137, 142</sup> методами ЭПР показано, что в (TDAE)C<sub>60</sub> происходит полный перенос заряда с донора на фуллерен и предполагается, что ферромагнетизм связан с анион-радикалом  $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ . Однако ферромагнетизм в других солях с анион-радикалом  $\text{C}_{60}^{\cdot-}$  отсутствует.<sup>38, 141</sup>

Предположено,<sup>38, 39</sup> что ферромагнетизм в (TDAE)C<sub>60</sub> определяется также и катион-радикалом TDAE<sup>+</sup>. В (TDAE)C<sub>60</sub> наблюдается только одна линия ЭПР с g-фактором 2.0008, являющимся средним значением для TDAE<sup>+</sup> ( $g = 2.0035$ ) и  $\text{C}_{60}^{\cdot-}$  ( $g = 1.9960$ ).<sup>38, 142</sup> Это связано, вероятно, с сильным обменным взаимодействием между TDAE<sup>+</sup> и  $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ . В кристалле (TDAE)C<sub>60</sub> молекулы C<sub>60</sub> упакованы в одномерные цепочки вдоль кристаллографической оси  $\bar{c}$  с укороченными расстояниями между центрами (9.98 Å)<sup>15, 45</sup> (рис. 2). Наличие укороченных контактов между молекулами C<sub>60</sub> делает возможным при понижении температуры затормаживание вращения этих молекул с переходом к синхронизированному скачкообразному вращению, аналогично кристаллам чистого C<sub>60</sub> при их охлаждении ниже 90 К. Действительно, в (TDAE)C<sub>60</sub> вращение молекул фуллерена C<sub>60</sub> затормаживается при температуре ниже 150 К, что подтверждается уширением сигнала ЯМР<sup>13</sup>C.<sup>38, 138</sup> Согласно теоретическим расчетам, отрицательный заряд анион-радикала  $\text{C}_{60}^{\cdot-}$  концентрируется в основном в экваториальной области фуллереновой сферы, вследствие чего при переходе к синхронизированному вращению молекул C<sub>60</sub> в этой соли может образовываться дальний магнитный порядок.<sup>38, 39</sup> При этом спины  $\text{C}_{60}^{\cdot-}$  в фуллереновой цепочке вдоль кристаллографической оси  $\bar{c}$  упорядочиваются антиферромагнитно. Между фуллереновыми цепочками антиферромагнитное взаимодействие может передаваться через катион-радикал TDAE<sup>+</sup> (см.<sup>38, 39</sup>).

При искажении катион-радикала TDAE<sup>+</sup>, согласно теории,<sup>39</sup> возможно неравномерное распределение спиновой



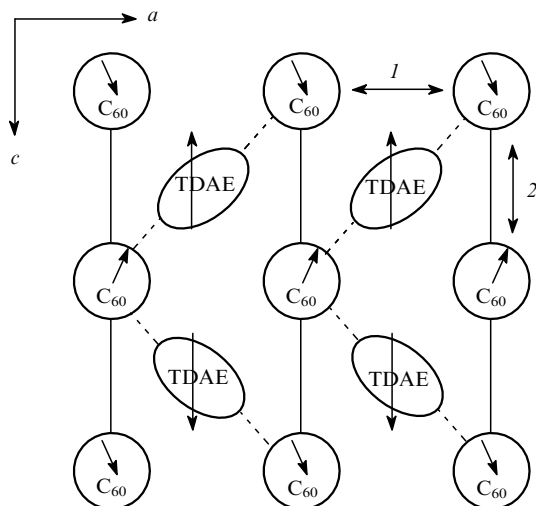


Рис. 2. Схема возникновения ферромагнитного порядка в соли (TDAE)C<sub>60</sub> по механизму спиновой поляризации;<sup>38, 39</sup> 1 — ферромагнитное взаимодействие; 2 — антиферромагнитное взаимодействие.

плотности на TDAE<sup>•+</sup> (см. рис. 2). Действительно, после термостатирования соли (TDAE)C<sub>60</sub><sup>39</sup> в спектре ЯМР <sup>1</sup>H наблюдается два набора линий (A и B) от метильных групп TDAE<sup>•+</sup> (см.<sup>138</sup>). Это свидетельствует об асимметричном распределении спиновой плотности в катион-радикале TDAE<sup>•+</sup>. Асимметричное распределение спиновой плотности приводит к нарушению антиферромагнитного порядка спинов C<sub>60</sub><sup>-•</sup> и возникновению ниже 16.1 К ферромагнитного перехода. Ферромагнитное упорядочение спинов C<sub>60</sub><sup>-•</sup> наблюдается в плоскости *ab*, перпендикулярной к кристаллографической оси *c* (см. рис. 2).

Без предварительного термостатирования соединение (TDAE)C<sub>60</sub> проявляет только антиферромагнитные свойства. При этом спиновая плотность распределена на TDAE<sup>•+</sup> равномерно, а соотношение интенсивностей линий A и B в спектре ЯМР <sup>1</sup>H (TDAE)C<sub>60</sub> отличается от термостатированных образцов.<sup>39, 138</sup>

В соединениях TDAE с высшими фуллеренами (C<sub>70</sub>–C<sub>96</sub>) ферромагнитные свойства не обнаружены. Очевидно, это связано с различиями в электронной структуре C<sub>60</sub><sup>-•</sup> и анион-радикалов высших фуллеренов, так как установлено, что отрицательный заряд в моноанионах высших фуллеренов

делокализуется по всей поверхности аниона, а не в экваториальной области сферы, как в C<sub>60</sub><sup>-•</sup> (см.<sup>143</sup>).

Изучены проводящие свойства некоторых соединений фуллеренов с аминами.<sup>45, 46, 123</sup> Антиферромагнитная фаза соли (TDAE)C<sub>60</sub> проявляет полупроводниковые свойства с проводимостью порядка 10<sup>-5</sup> См·см<sup>-1</sup> и энергией активации (*E<sub>a</sub>*) 0.4–0.8 эВ.<sup>46</sup> Проводимость ферромагнитной фазы (TDAE)C<sub>60</sub> при комнатной температуре такого же порядка (5·10<sup>-5</sup> См·см<sup>-1</sup>), также имеет активационный характер и связана с туннелированием электронов между молекулами фуллерена. На процесс переноса электрона большое влияние оказывает вращение молекул фуллерена, поэтому понижение энергии активации при 150 К от 0.3 до 0.14 эВ объясняют торможением вращения молекул C<sub>60</sub> в этой соли.<sup>45</sup> В работе<sup>123</sup> показано, что соединение (TMBI)C<sub>60</sub> имеет проводимость 5·10<sup>-4</sup> См·см<sup>-1</sup>.

Измерения на SQUID-магнетометре показали возможность присутствия в (TDAE)C<sub>60</sub> сверхпроводящей фазы с *T<sub>c</sub>* = 17.4 К.<sup>16</sup> Объем сверхпроводящей фазы увеличивается, если образец охлаждать очень медленно вблизи температуры ~ 150 К, соответствующей переходу к заторможенному и синхронизированному вращению молекул C<sub>60</sub>.

## 7. Комплексы и ион-радикальные соли C<sub>60</sub> с металлоценами

В табл. 5 представлены соединения C<sub>60</sub> с металлоценами. Донорные свойства металлоценов изменяются в широких пределах, и с фуллеренами они способны образовывать соединения с различной степенью переноса заряда (от молекулярных комплексов до ион-радикальных солей, содержащих C<sub>60</sub><sup>3-•</sup>).<sup>50, 151</sup> При координации с фуллеренами циклопентадиенильные кольца металлоценов располагаются приблизительно параллельно пятичленным циклам фуллерена. Так, в структуре [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni]C<sub>60</sub>(CS<sub>2</sub>) угол между такими плоскостями составляет всего 0.3° (см.<sup>149</sup>). Такая координация обеспечивает максимальное перекрытие *π*-орбиталей металлоценов и фуллерена и эффективный перенос заряда.

Для соединений металлоценов с фуллеренами характерны структуры двух типов. В соединениях C<sub>60</sub> с ферроценом и кобальтоценом плотные слои из молекул фуллерена чередуются со слоями из молекул металлоценов.<sup>47, 145</sup> В соединениях с замещенными металлоценами слои молекул фуллеренов более рыхлые и также чередуются со слоями донора.<sup>149</sup> Физические свойства этих соединений изучены мало. Известно, что в соединениях C<sub>60</sub> с никелеценом и декаметилферроценом зафиксирован ЭПР-сигнал, соответ-

Таблица 5. Соединения фуллерена C<sub>60</sub> с металлоценами.

Донор	Растворитель	Соотношение Д : C <sub>60</sub> : Sol	Тип соединения	Магнитные свойства	Ссылки
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Fe <sub>4</sub> (CO) <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1 : 1 : 0.3	Молекулярный комплекс	—	144
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Fe	Без растворителя	2 : 1	То же	—	145
(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Fe	То же	2 : 1	КПЗ <sup>a, b</sup>	—	146
1,1'-Бисферроценил	MeCN	0.8 : 1 : 0.7	КПЗ	Суперпозиция парамагнитной и ферромагнитной фаз	147
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ni	Без растворителя	1 : 1	КПЗ <sup>a, b</sup>	Проявляет магнитные свойства <sup>b</sup>	146
(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Mn	То же	1 : 2	КПЗ	—	148
(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ni	CS <sub>2</sub>	1 : 1 : 1	КПЗ <sup>a</sup>	<i>σ</i> = 10 <sup>-2</sup> См·см <sup>-1</sup>	149
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Co	PhCN	1 : 1 : 1	КПЗ <sup>a, b</sup>	Проявляет магнитные свойства <sup>b</sup>	48
	CS <sub>2</sub>	1 : 1 : 1	КПЗ <sup>a, b</sup>	То же	47
(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> Cr	Без растворителя	1 : 1	КПЗ	—	150
(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Co	PhCN	1 : 1 : 1	Соль C <sub>60</sub> <sup>n-</sup> ( <i>n</i> = 1, 2, 3)	—	50
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub> )Fe			Соль C <sub>60</sub> <sup>n-</sup> ( <i>n</i> = 1, 2, 3)	—	151

<sup>a</sup> Соединение дает сигнал в спектре ЭПР, соответствующий C<sub>60</sub><sup>-•</sup>; <sup>b</sup> соединение дает S-образную кривую намагниченности с гистерезисом.<sup>147</sup>

ствующий  $C_{60}^{\cdot-}$  (см.<sup>146</sup>). Комплексы  $[(C_5H_5)_2Ni]C_{60}$  и  $[(C_5H_5)_2Co]C_{60}$  проявляют магнитные свойства с S-образной кривой намагниченности, имеющей гистерезис. Однако эти свойства исчезают при выдерживании образцов на открытом воздухе,<sup>140</sup> что говорит о чувствительности анион-радикалов  $C_{60}^{\cdot-}$  в этих комплексах к действию кислорода. Показано,<sup>149</sup> что проводимость  $[(C_5Me_5)_2Ni]C_{60}(CS_2)$  достаточно велика и составляет  $10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ .

## 8. Соли фуллеренов с объемными катионами

Анион-радикальные соли  $C_{60}^{\cdot-}$  и  $C_{70}^{\cdot-}$  с объемными катионами, такими как  $Ph_4P^+$ ,  $PPN^+$  и др.<sup>56–58,152–154</sup> стабильны на воздухе (табл. 6). В этих ионных соединениях каждый анион-радикал  $C_{60}$  находится в высокосимметричном катионном окружении. Фенильные заместители катионов сближены с шестичленными циклами фуллерена таким образом, что фенильные группы полностью окружают анион-радикал  $C_{60}^{\cdot-}$ . В соли  $C_{60}(PPN)_2$ <sup>155</sup> одну молекулу фуллерена окружают 22 фенильные группы катионов, эффективно экранирующие заряд аниона  $C_{60}^{\cdot-}$ . В кристаллах, согласно рентгеноструктурным данным, укороченных расстояний между анионами фуллерена нет; кратчайшее расстояние между центрами фуллереновых молекул  $\sim 12.5 \text{ \AA}$ .<sup>152,153,155</sup>

Изучение магнитной восприимчивости этих солей<sup>49</sup> показало, что они являются парамагнетиками.<sup>49,50</sup> По-видимому, окружение анион-радикалов фуллерена  $C_{60}$  большими катионами препятствует их магнитному взаимодействию между собой. Величина магнитной восприимчивости определяется основным спиновым состоянием анион-радикалов фуллерена. Магнитный момент солей с анионами  $C_{60}^{\cdot-}$  и  $C_{60}^{3\cdot-}$  при комнатной температуре составляет 1.8 М.Б., что соответствует синглетному основному состоянию с  $S = 1/2$ . При низких температурах магнитная восприимчивость в солях  $C_{60}^{\cdot-}$  уменьшается из-за слабого антиферромагнитного взаимодействия между соседними молекулами фуллерена. Найдено, что магнитный момент солей  $C_{60}^{\cdot-}$  при комнатной температуре составляет 2.5 М.Б.<sup>49,50</sup>

Изучение проводимости этих солей показало, что все они являются полупроводниками. Соль  $[Ru(biPy)_3](C_{60})_2$  (см. табл. 6) имеет проводимость  $10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  и является полупроводником с энергией активации 0.15 эВ.<sup>59</sup> В работах<sup>56,153</sup> показано, что проводимость солей  $C_{60}^{\cdot-}$  с катионом  $Ph_4P^+$  составляет  $10^{-4} - 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ . Низкие значения проводимости, очевидно, связаны с большими расстояниями между анионами фуллерена в этих соединениях.

## 9. Соли фуллерена $C_{60}$ с металлопорфиринами

Окислительно-восстановительные свойства металлопорфиринов также позволяют использовать их для восстановления фуллеренов. Так, соединение  $Cr^{II}(TPP)$ , где TPP —

тетрафенилпорфирин, обладает сильными донорными свойствами ( $E_{Ox} = -0.86 \text{ В}$ )<sup>156</sup> и восстанавливает фуллерен в тетрагидрофуране до  $C_{60}^{\cdot-}$  с образованием соли  $[Cr(TPP)]C_{60}(THF)_3$ .<sup>156</sup> Реакция обратима: при добавлении толуола равновесие сдвигается в сторону образования нейтрального  $C_{60}$ . В чистом толуоле восстановления  $C_{60}$  не происходит. Соль  $[Cr(TPP)]C_{60}(THF)_3$  является парамагнетиком с  $S = 1/2$ .<sup>156</sup>

Комплекс  $Sn^I(TrTP)$ , (TrTP — тетра-*n*-толилпорфирин ( $E_{Ox} = -1.17 \text{ В}$ )) в присутствии *N*-метилимидазола (*N*-MeIm) образует соль с  $C_{60}$  состава  $[Sn(TrTP)](N-MeIm)_2(C_{60})_2$ . *N*-Метилимидазол стабилизирует катион  $Sn(TrTP)^{2+}$  и, соответственно, облегчает образование комплекса.<sup>48</sup>

## 10. Соли фуллеренов с металлами

### а. Проводящие свойства солей фуллеренов. Сверхпроводимость

Восстановление фуллерена приводит к заполнению  $t_{1u}$ -уровня энергии, на котором может разместиться до шести электронов.<sup>25,36</sup> Поэтому при степенях восстановления  $x$  фуллерена  $C_{60}$  в интервале 0–6 полученные соединения могут проявлять проводящие и сверхпроводящие свойства.<sup>13,14,25</sup>

Характер проводимости в солях  $M_xC_{60}$  сильно меняется в зависимости от степени восстановления фуллерена. При степени восстановления  $x = 1$  соли  $M_xC_{60}$  могут проявлять металлический характер проводимости.<sup>61,157–159</sup>

Соединения  $M_3C_{60}$  имеют более высокую проводимость, чем соединения  $M_xC_{60}$  другой стехиометрии. Так, показано,<sup>25</sup> что проводимость  $K_3C_{60}$  при комнатной температуре составляет  $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ . При понижении температуры соли  $M_3C_{60}$  проявляют металлический характер проводимости и могут переходить в сверхпроводящее состояние.

Одним из важных параметров, определяющих температуру сверхпроводящего перехода ( $T_c$ ), является плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  (число состояний  $\cdot \text{эВ}^{-1}$ ). В соединениях  $M_3C_{60}$  зона проводимости наполовину заполнена и благодаря небольшому перекрытию  $\pi$ -молекулярных орбиталей соседних молекул  $C_{60}$  имеет ширину 0.2–0.3 эВ. При малой ширине зоны плотность состояний на уровне Ферми оказывается достаточно большой для  $K_3C_{60}$  (25 состояний  $\cdot \text{эВ}^{-1}$ ) и для  $Rb_3C_{60}$  (35 состояний  $\cdot \text{эВ}^{-1}$ ).<sup>25</sup> Именно этим фактом объясняются более высокие значения  $T_c$  в солях фуллеренов с щелочными металлами по сравнению с другими известными органическими сверхпроводниками.<sup>10</sup>

В соединениях  $M_3C_{60}$  с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой увеличение размера атома щелочного металла приводит к увеличению расстояния ( $d$ ) между молекулами фуллерена в кристаллической ячейке, при этом  $T_c$

Таблица 6. Соли фуллеренов с объемными катионами.

Катион	Состав	Заряд на фуллерене	Метод получения	Ссылки
$Ph_4P^+$	$(Ph_4P)C_{60}(Ph_4PCl)$	–1	Электrokристаллизация	57
	$(Ph_4P)C_{60}(Ph_4PCl)_2$	–1	»	56
	$(Ph_4P)_2C_{60}(Ph_4PBr)$	–1	»	152
	$(Ph_4P)_2C_{60}I_x$ ( $0 < x < 1$ )	–1	»	153
	$(Ph_4P)C_{70}(Ph_4PI)$	–1	»	154
$Ph_4As^+$	$(Ph_4As)C_{60}(Ph_4AsCl)$	–1	»	152
$PPN^+$ (5)	$(PPN)C_{60}(C_6H_5Cl)$	–1	»	48
	$(PPN)_2C_{60}$	–2	Диффузия	50, 155
	$(PPN)_2C_{60}(PPNCl)MeCN$	–2	Катионный метатезис	49
	$(PPN)_3C_{60}(MeCN)_2$	–3	То же	49
$Ru(biPy)_3^{2+}$	$[Ru(biPy)_3](C_{60})_2$	–1	Электrokристаллизация	59

растет линейно. Это объясняется тем, что с увеличением  $d(C_{60}-C_{60})$  в  $M_3C_{60}$  уменьшается перекрытие  $\pi$ -молекулярных орбиталей соседних молекул фуллерена и, соответственно, ширина зоны проводимости. Уменьшение ширины зоны проводимости приводит к увеличению плотности состояний на уровне Ферми (так как число состояний на уровне Ферми не зависит от ширины зоны и является постоянным) и повышению температуры сверхпроводящего перехода ( $T_c$ ).<sup>13, 14, 28</sup> Однако при увеличении расстояния между центрами молекул фуллерена в кристаллической ячейке свыше 10.3 Å соединение переходит в диэлектрик Мотта.<sup>160</sup>

Установлено, что соли  $M_2C_{60}$  и  $M_4C_{60}$ , в которых молекула  $C_{60}$  принимает два или четыре электрона, проявляют только полупроводниковые свойства с энергией активации порядка 0.5 эВ.<sup>161</sup> Значительное отличие этих фаз от фазы  $M_3C_{60}$  может быть связано со снижением симметрии молекулы фуллерена в этих соединениях. При этом в  $M_2C_{60}$  и  $M_4C_{60}$  происходит частичное снятие вырождения орбиталей  $t_{1u}$  и расщепление зоны проводимости на две (полностью заполненную и вакантную) с интервалом энергий между ними  $\sim 0.5$  эВ.<sup>161</sup>

При  $x = 6$  зона проводимости полностью заполнена и соединения  $M_6C_{60}$  являются диэлектриками.<sup>13</sup>

При введении в молекулу  $C_{60}$  более шести электронов начинает заполняться  $t_{1g}$ -уровень энергии, который может принять еще шесть электронов. Поэтому при степени восстановления фуллеренов  $x$  в интервале 6–12 в соединениях  $C_{60}$  снова проявляется металлический характер проводимости и возможны переходы в сверхпроводящее состояние.<sup>13, 18</sup>

Проводимость солей фуллерена  $C_{70}$  изучена мало. Расчеты показывают, что фазы  $M_xC_{70}$ , ( $M$  — щелочной металл) при  $x = 4$  могут иметь металлический характер проводимости, а при  $x = 1.8$  могут являться полупроводниками. Действительно, фаза  $K_4C_{70}$  имеет металлический характер проводимости, но сверхпроводящий переход в ней не обнаружен вплоть до 1.35 К.<sup>13</sup>

## б. Интеркалирование фуллеренов

Кристаллы фуллерена  $C_{60}$  в твердой фазе имеют плотноупакованную ГЦК решетку<sup>37</sup> с относительно слабыми межмолекулярными связями между отдельными молекулами. В этой решетке имеется две тетраэдрические (с радиусом 1.10 Å) и одна октаэдрическая (с радиусом 2.06 Å) пустоты на одну молекулу, что делает фуллерен удобным объектом для интеркалирования. Если пустоты полностью заняты атомами металла, состав полученных соединений отвечает формуле  $M_3C_{60}$ . При увеличении размеров допанта или числа его атомов (до  $n = 6$ ) плотноупакованная ГЦК решетка трансформируется в менее плотную объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку с шестью эквивалентными тетраэдрическими пустотами на одну молекулу  $C_{60}$ .<sup>13, 14, 28</sup>

Разработаны разнообразные методы интеркалирования фуллеренов. Наиболее распространен способ получения соединений  $M_xC_{60}$ , при котором фуллерен и  $x$  эквивалентов щелочного металла помещают в кварцевую трубку, вакуумированную до  $10^{-2}-10^{-5}$  Торр, запаивают и нагревают при 200–500°C.<sup>162</sup> Описано также интеркалирование фуллерена  $C_{60}$  гидридами, боргидридами, азидами щелочных металлов и другими реагентами.<sup>13, 14</sup>

Газофазное интеркалирование фуллерена  $C_{60}$  имеет некоторые недостатки. В этом случае трудно регулировать степень восстановления фуллерена, так как возможно образование смеси фаз  $M_xC_{60}$  с различным содержанием металла (например в  $M_3C_{60}$  присутствует фаза  $M_6C_{60}$ , которая является диэлектриком). Возникает неизбежная неоднородность образцов, затрудняющая исследование кристаллической и электронной структуры этих материалов.

Для получения монокристаллов этих соединений проводят синтез с анион-радикалами  $C_{60}^{\cdot-}$ ;  $C_{60}^{3-\cdot}$  в растворах.<sup>162, 163</sup>

Кипячение раствора фуллерена с 90-кратным избытком К или Rb в толуоле приводит к выпадению осадка, содержащего 1% сверхпроводящей фазы  $K_3C_{60}$  и 7% сверхпроводящей фазы  $Rb_3C_{60}$ .<sup>163</sup> Добавление к толуолу 5–30% бензонитрила облегчает перенос электронов от щелочного металла на фуллерен и препятствует выпадению промежуточных соединений с анионами  $C_{60}^{\cdot-}$  и  $C_{60}^{2-\cdot}$ , что позволяет получить образцы с большим содержанием (до  $\sim 50\%$ ) сверхпроводящей фазы  $M_3C_{60}$ . Восстановление фуллерена щелочным металлом в чистом бензонитриле приводит к соединениям  $M_xC_{60}$ , где  $x = 4-6$ .<sup>162</sup> Недостатком метода является присутствие в продуктах реакции непрореагировавшего щелочного металла.

При нагревании и перемешивании суспензии фуллерена в *N*-метилимидазоле с большим избытком металла (Li, Ca, Ba, Fe, Cu, Zn) получены соответствующие соли  $C_{60}^{\cdot-}$  и  $C_{60}^{2-\cdot}$ . Состав соединений отвечает формулам:  $[M(N-MeIm)_x]_yC_{60}$ ,  $[M(N-MeIm)_x]_2C_{60}$ , где  $x = 4-6$ .<sup>148</sup>

Ряд соединений  $M_xC_{60}(THF)_y$ , где  $x = 0.4-3$  и  $y = 1-14$ , получены реакцией  $C_{60}$  с щелочными металлами в ТГФ с добавлением 1-метилнафталина,<sup>55</sup> либо охлаждением раствора  $C_{60}$ , восстановленного калием в тетраметилэтилендиамина,<sup>53</sup> либо реакцией  $C_{60}$  с  $K[Mn(C_5Me_5)_2]$  в ТГФ.<sup>164</sup> Соли с небольшими значениями  $x$  ( $\sim 0.4$ ) и  $y$  ( $\sim 2.2$ ) были получены электрохимическим восстановлением фуллерена в присутствии тетрафенилбората щелочного металла.<sup>61</sup>

В структуре  $K_3C_{60}(THF)_{14}$  анионы  $C_{60}^{3-\cdot}$  упакованы в линейные цепочки,<sup>53</sup> один из ионов  $K^+$  координирован с пятичленным циклом  $C_{60}$  и является мостиком между двумя анион-радикалами фуллерена. Два других катиона  $K^+$  располагаются над и под анионом  $C_{60}^{3-\cdot}$ , образуя контакты с шестичленными циклами  $C_{60}$ . Катионы  $K^+$  координированы также с молекулами ТГФ. По мотиву расположения анионов  $C_{60}^{3-\cdot}$  структура  $K_3C_{60}(THF)_{14}$  похожа на структуру сверхпроводников  $M_3C_{60}$  с ГЦК решеткой. Однако расстояние между ионами  $C_{60}^{3-\cdot}$  велико, и это соединение не проявляет металлических свойств.<sup>53</sup> Соединение с другой стехиометрией —  $M_xC_{60}(THF)_y$ , где  $x \sim 0.4$  и  $y \sim 2.2$ , — имеет проводимость  $50 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при комнатной температуре, которая растет с понижением температуры и при 100 К составляет  $\sim 1000 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ . Это связано, вероятно, с неполным переносом заряда на фуллерен ( $\delta = 0.4$ ) и наличием в кристалле малых расстояний между центрами молекул  $C_{60}$  вдоль кристаллографической оси  $c$  (9.93 Å).<sup>61</sup>

Если вакуумированием удалить тетрагидрофуран из соли  $K_3C_{60}(THF)_7$  и термостатировать ее при 300°C в течение 12 ч, то при последующем охлаждении при 103°C в образце наблюдается экзотермический эффект, который связывают с переходом в более устойчивую фазу с ГЦК решеткой. При этом образец становится сверхпроводником с содержанием 31% сверхпроводящей фазы  $K_3C_{60}$ .<sup>164</sup>

## в. Полимеризация фуллерена в солях $MC_{60}$ и $M_3C_{60}$

При интеркалировании фуллерена  $C_{60}$  щелочными металлами в стехиометрическом соотношении 1:1 получены анион-радикальные соли  $KC_{60}$ ,  $RbC_{60}$  и  $CsC_{60}$ .<sup>157-159</sup> При медленном охлаждении продуктов интеркалирования, в результате [2+2]-циклоприсоединения соседних молекул фуллеренов происходит полимеризация  $C_{60}^{\cdot-}$  с образованием линейных цепочек. Расстояние между центрами молекул фуллерена уменьшается до 9.11–9.13 Å.<sup>157</sup> Полимерные соединения стабильны на воздухе,<sup>157</sup> нерастворимы в тетрагидрофуране и деполимеризуются только при нагревании выше 320°C. Изучение проводимости полученных полимерных образцов показало, что  $[KC_{60}]_n$  является трехмерным металлом и при понижении температуры его проводимость

медленно увеличивается вплоть до 4 К.<sup>158</sup> Магнитные изменения также показывают,<sup>159</sup> что  $[\text{KC}_{60}]_n$  ведет себя как трехмерный металл вплоть до гелиевых температур. В отличие от  $[\text{KC}_{60}]_n$  полимеры  $[\text{RbC}_{60}]_n$  и  $[\text{CsC}_{60}]_n$  являются одномерными металлами и переходят в диэлектрическое состояние при 50 и 40 К соответственно. Для полимеров  $[\text{RbC}_{60}]_n$  и  $[\text{CsC}_{60}]_n$  при 25 К наблюдается магнитный переход с антиферромагнитным упорядочением спинов в полимерной цепочке. Взаимодействие между антиферромагнитными полимерными цепочками осуществляется через атомы щелочных металлов, приводя к трехмерному магнитному упорядочению спинов.<sup>159</sup>

Природа проводимости в этих соединениях пока не ясна. Возможно, что при полимеризации фуллеренов между молекулами образуются  $\pi$ -сопряженные связи и электроны проводимости могут перемещаться по ним вдоль фуллереновой цепочки. Другой возможный механизм — это сближение непосредственно не связанных атомов углерода соседних остовов фуллерена с перекрыванием НСМО этих остовов, по которым и происходит движение электронов проводимости.<sup>13</sup> Второй вариант более вероятен, поскольку показано,<sup>158</sup> что уменьшение радиуса иона металла при переходе от рубидия к калию приводит к перекрыванию НСМО фуллеренов, принадлежащих разным полимерным цепочкам, и к изменению характера проводимости от одномерного к трехмерному.

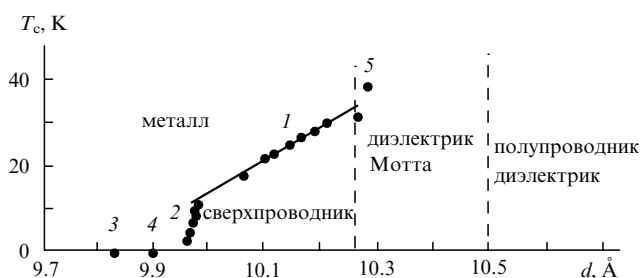
Если  $\text{C}_{60}$ , допированный щелочными металлами, быстро охладить жидким азотом, полимеризация не успевает произойти и получают мономерные анион-радикальные соли  $\text{KC}_{60}$ ,  $\text{RbC}_{60}$  и  $\text{CsC}_{60}$ .<sup>157</sup> При нагревании мономерных  $\text{KC}_{60}$  выше 77 К, а  $\text{RbC}_{60}$  и  $\text{CsC}_{60}$  выше 160 К, происходит димеризация; димерная фаза  $\text{K}_2(\text{C}_{60})_2$  является диэлектриком.<sup>157</sup>

Показано, что анион-радикал  $\text{C}_{60}^{3-}$  в соединениях  $\text{M}_3\text{C}_{60}$  также может полимеризоваться.<sup>165</sup>  $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$  полимеризуется с переходом в ромбическую фазу уже при давлении 3 кбар; полученный полимер сохраняет сверхпроводящие свойства.<sup>165</sup>

### г. Сверхпроводящие соединения $\text{C}_{60}$

К настоящему времени получено около тридцати сверхпроводников на основе  $\text{C}_{60}$ , температуры сверхпроводящего перехода в которых лежат в интервале 2–40 К (рис. 3).

Наиболее изучены соединения состава  $\text{M}_3\text{C}_{60}$ , где  $\text{M} = \text{K}$ ,  $\text{Rb}$  или комбинации металлов  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$  и  $\text{Cs}$  с ГЦК решеткой (рис. 3, прямая 1).<sup>12–14, 28</sup> Для этого ряда соединений установлено, что  $T_c$  линейно растет при увеличении размера атома щелочного металла и расстояния между центрами молекул фуллерена  $d(\text{C}_{60}-\text{C}_{60})$  в кристаллической ячейке.<sup>13, 14, 28, 166</sup>



**Рис. 3.** Фазовая диаграмма для солей  $\text{M}_3\text{C}_{60}$ . Зависимость  $T_c$  от наименьшего расстояния ( $d$ ) между центрами молекул  $\text{C}_{60}$ :<sup>14</sup> 1 — экспериментальные данные для  $\text{M}_3\text{C}_{60}$  ( $\text{K}_3\text{C}_{60}$ ,  $\text{K}_2\text{RbC}_{60}$ ,  $\text{K}_2\text{CsC}_{60}$ ,  $\text{KRb}_2\text{C}_{60}$ ,  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ ,  $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$  и  $\text{RbCs}_2\text{C}_{60}$ ), имеющих ГЦК решетку; 2 — экспериментальные данные для соединений ряда  $\text{Na}_2(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{C}_{60}$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) с простой кубической решеткой; 3 —  $\text{Li}_2\text{RbC}_{60}$ ; 4 —  $\text{Li}_2\text{CsC}_{60}$ ; 5 —  $\text{Cs}_3\text{C}_{60}$  со структурой типа A15, проявляющий сверхпроводящие свойства под давлением 15 кбар.

Увеличение  $T_c$  наблюдается и при интеркаливании солей  $\text{M}_3\text{C}_{60}$  аммиаком. Так, в случае соединения  $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$  образуется  $(\text{NH}_3)_4\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$  с близкой кристаллической решеткой, при этом расстояние между анион-радикалами  $\text{C}_{60}^{3-}$  увеличивается с 9.99 до 10.23 Å. Это сопровождается ростом  $T_c$  с 10.5 К в  $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$  до 29.6 К в  $(\text{NH}_3)_4\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ .<sup>166</sup> Однако установлено,<sup>160</sup> что соединение  $\text{Cs}_3\text{C}_{60}$  со структурой типа A15 и расстояниями между молекулами фуллеренов  $\sim 10.35$  Å является уже моттовским диэлектриком и становится сверхпроводником с  $T_c = 40$  К только под давлением 15 кбар.<sup>160</sup>

Соли  $\text{M}_x\text{C}_{60}$  при  $x = 3$  имеют максимальную температуру сверхпроводящего перехода.<sup>28</sup> При отклонении от этой стехиометрии в ту или другую сторону  $T_c$  начинает уменьшаться, а при  $x \geq 2$  и  $x \leq 4$  соединения уже не переходят в сверхпроводящее состояние.

При переходе от одного типа кристаллической решетки к другому изменяется характер взаимодействия между соседними молекулами фуллерена. Поэтому соединения  $\text{Na}_2\text{MC}_{60}$  ( $\text{M} = \text{K}$ ,  $\text{Rb}$  и  $\text{Cs}$ ) с простой кубической решеткой имеют иную зависимость  $T_c$  от расстояния между молекулами фуллерена, чем соединения  $\text{M}_3\text{C}_{60}$  с ГЦК решеткой. Незначительное увеличение этого расстояния в соединениях с простой кубической решеткой сильно повышает  $T_c$  (рис. 3, 2).<sup>14</sup>

Слабое ковалентное взаимодействие  $\text{Li}-\text{C}$  в соединениях  $\text{Li}_2\text{MC}_{60}$  (рис. 3, 3, 4) изменяет их электронную структуру, и эти соединения не проявляют сверхпроводящих свойств.<sup>14</sup>

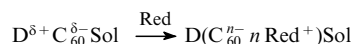
Интересна группа сверхпроводников  $\text{A}_x\text{C}_{60}$ , полученная интеркаливацией  $\text{C}_{60}$  щелочноземельными металлами —  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  и  $\text{Ba}$ .<sup>13, 18</sup> Возникновение сверхпроводимости в этих соединениях связано с заполнением  $t_{1g}$ -орбиталей, в отличие от  $\text{M}_3\text{C}_{60}$  ( $\text{M} = \text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ), в которых происходит заполнение  $t_{1u}$ -орбиталей. Для соединений  $\text{A}_x\text{C}_{60}$  значение  $T_c$  лежит в интервале 4–8.5 К и слабо зависит от расстояния между ионами фуллерена.<sup>13</sup> Сверхпроводящее состояние наблюдается при различных степенях заполнения зоны проводимости, однако точное значение величины переноса заряда ( $\delta$ ) на фуллерен определить достаточно трудно. В ряду соединений  $\text{Ca}_x\text{C}_{60}$  при  $x = 3-6$  максимальной проводимостью обладает  $\text{Ca}_5\text{C}_{60}$  (со степенью переноса заряда на  $\text{C}_{60}$   $\delta = 10$ ); переход в сверхпроводящее состояние происходит при 8.4 К.<sup>13, 18</sup> Соединения  $\text{Ca}_3\text{C}_{60}$  ( $\delta = 6$ ) и  $\text{Ca}_6\text{C}_{60}$  ( $\delta = 12$ ) (зона проводимости заполнена полностью) не проявляют металлических свойств.<sup>13, 18</sup> В соединениях  $\text{Ba}_3\text{C}_{60}$ ,  $\text{Ba}_6\text{C}_{60}$ ,  $\text{Sr}_3\text{C}_{60}$  и  $\text{Sr}_6\text{C}_{60}$  из-за больших ионных радиусов  $\text{Ba}$  и  $\text{Sr}$  по сравнению с  $\text{Ca}$  возможно слабое ковалентное взаимодействие этих металлов с фуллереном. Это приводит к уменьшению реальной степени переноса заряда на фуллерен и только к частичному заполнению зоны проводимости при  $x = 3$  и  $x = 6$ .<sup>18</sup> Поэтому  $\text{Ba}_3\text{C}_{60}$  и  $\text{Sr}_3\text{C}_{60}$  проявляют металлические свойства, а  $\text{Ba}_4\text{C}_{60}$ ,  $\text{Sr}_6\text{C}_{60}$  и  $\text{Ba}_6\text{C}_{60}$  — сверхпроводящие свойства при  $T_c = 4, 7$  и  $4$  К соответственно.<sup>13, 18</sup>

Показано,<sup>167</sup> что фуллерен  $\text{C}_{60}$ , интеркалированный лантанидами, также может быть сверхпроводником (например,  $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$  имеет  $T_c = 6$  К).

### д. Интеркалирование молекулярных комплексов $\text{C}_{60}$ щелочными металлами

Структурное разнообразие органических молекул позволяет создавать соединения  $\text{C}_{60}$ , имеющие различную упаковку молекул  $\text{C}_{60}$  в кристалле: одномерные цепочки, двумерные слои или трехмерное расположение молекул  $\text{C}_{60}$ . Соединения фуллеренов с одномерными и двумерными упаковками молекул  $\text{C}_{60}$  представляют особый интерес для изучения проводящих и сверхпроводящих свойств. Кроме того, используя различные донорные молекулы, можно регулировать расстояние между молекулами фуллерена в кристаллической решетке с целью получения материалов с высокими значениями  $T_c$ . Это стимулировало исследования интеркали-

рования комплексов  $C_{60}$  щелочными металлами. При интеркалировании молекулярных комплексов  $C_{60}$  происходит восстановление фуллерена по схеме:



Red — восстановитель.

Интеркалирование комплексов  $C_{60}$  с бис(октаметиле)-тетраафлуорваленом (10) ((OM-TTF) $C_{60}(C_6H_6)$ ) или с бис(этилендиоксо)тетраафлуорваленом ((BEDO-TTF)~ $C_{60}$ ) калием или рубидием, как и в случае чистого  $C_{60}$ , проводят при давлении  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  Торр и температурах 55 и 67°C соответственно.<sup>168, 169</sup> В результате интеркалирования (OM-TTF) $C_{60}(C_6H_6)$  получили соединения состава  $K_x(OM-TTF)C_{60}(C_6H_6)$ , где  $x \leq 1.8$ . Растворитель в соединении, по-видимому, сохраняется.<sup>168</sup> Из-за малого радиуса атомы щелочного металла занимают пустоты в структуре исходного молекулярного комплекса; при этом параметры его кристаллической ячейки несколько увеличиваются.<sup>169</sup> В результате интеркалирования (OM-TTF) $C_{60}(C_6H_6)$  калием возникает фаза с температурой сверхпроводящего перехода 17–18.8 K, при допировании рубидием —  $T_c = 23$ –26 K. Интеркалирование (BEDO-TTF)~ $C_{60}$  калием приводит к образованию сверхпроводящей фазы с  $T_c = 15$  K.<sup>168, 169</sup>

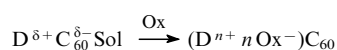
#### е. Интеркалирование фуллеренов и их комплексов галогенами

В результате интеркалирования фуллеренов молекулярным иодом ( $I_2$ ) и интергалогенидами IBr и ICl образуются комплексы  $(Hal)_x C_{60}$ . Реакцию проводят при 100–250°C в вакуумированных ампулах.<sup>40, 170, 171</sup> Содержание ( $x$ ) галогена в образце может изменяться от 0.2 до 2<sup>170–172</sup> в зависимости от условий и времени интеркалирования. Исследована структура комплекса состава  $(I_2)_2 C_{60}$  и показано, что он имеет слоистый характер; расстояния C–I (3.6–4.0 Å) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов углерода и иода.<sup>170</sup> Перенос заряда с фуллерена на молекулу иода в этих соединениях отсутствует. Молекула иода слабо связана с фуллереном и удаляется из соединения при 200°C.<sup>170</sup>  $(I_2)_2 C_{60}$  является диэлектриком с проводимостью менее  $10^{-9}$  См·см<sup>-1</sup> (см.<sup>170</sup>).

При изучении магнитных свойств комплексов  $C_{60}$ , полученных интеркалированием фуллерена  $I_2$ , ICl и IBr, были обнаружены магнитные переходы<sup>40, 171</sup> при 60, 30 и 30 K соответственно; для чистых фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  они также проявляются при 60 K.<sup>38</sup> Возможно, что эти магнитные переходы, так же как в случае чистых фуллеренов, связаны с переходом образцов в замороженное стеклообразное магнитное состояние,<sup>38</sup> поскольку при наличии укороченных контактов между молекулами  $C_{60}$  в кристаллах этих молекулярных комплексов при низких температурах также возможна синхронизация вращения молекул  $C_{60}$ . Охлаждение образцов в магнитном поле ниже температуры 60 K приводит к замораживанию полностью упорядоченной ориентации магнитных моментов молекул фуллеренов.

При интеркалировании комплексов (DB-TTF) $C_{60}(C_6H_6)$ , (TMDTDM-TTF) $_2 C_{60}(CS_2)_3$  и TPDP( $C_{60}$ ) $_2(CS_2)_4$  иодом образуются соединения с большим содержанием иода: (DB-TTF) $C_{60}I_9$ , (TMDTDM-TTF) $_2 C_{60}I_{7.5}$  и TPDP( $C_{60}$ ) $_2 I_{10}$ .<sup>173, 174</sup>

Основной процесс интеркалирования комплексов  $C_{60}$  иодом является твердофазное окисление донорной компоненты этих комплексов с образованием катион-радикала донора. Растворитель, например  $CS_2$ , при этом вытесняется иодом.<sup>174</sup>



Ox — окислитель.

В результате интеркалирования наблюдаются заметные изменения спектров ЭПР, связанные с окислением донора.<sup>173</sup>

В спектрах оптического поглощения наблюдается сдвиг (до 10 нм) полос поглощения основных электронных переходов  $C_{60}$  при  $\lambda = 260$  и 350 нм и увеличение поглощения в области 450–620 нм.<sup>173</sup> Эти изменения могут быть вызваны образованием катион-радикала донора.<sup>173</sup> Положение полосы поглощения  $T_{1u}(4)$ -колебания  $C_{60}$  (1429 см<sup>-1</sup>) в ИК-спектрах интеркалированных образцов не изменяется, что свидетельствует об отсутствии переноса заряда на молекулу фуллерена  $C_{60}$ . Исходные комплексы являются диэлектриками. Проводимость комплексов при интеркалировании увеличивается незначительно (до 100 раз), что, очевидно, связано с большими расстояниями между молекулами доноров в этих комплексах.<sup>174</sup>

## IV. Структура и спектральные характеристики комплексов и ион-радикальных солей фуллеренов

### 1. Особенности кристаллической структуры

Положение молекул  $C_{60}$  в кристалле и число прямых ван-дер-ваальсовых контактов между этими молекулами позволяет выделить несколько структурных типов для соединений фуллерена  $C_{60}$ .<sup>175</sup>

1. Трехмерная упаковка молекул  $C_{60}$  с расстояниями между центрами молекул 9.8–10.3 Å наблюдается в солях  $M_x C_{60}$  ( $x = 1$ –6) с щелочными и щелочноземельными металлами. К этому типу упаковки относятся простая кубическая, кубическая гранецентрированная, кубическая объемноцентрированная и ромбическая решетки с числом ближайших соседних молекул  $C_{60}$  от 8 до 12.<sup>13, 14</sup>

2. Слоистая упаковка, при которой образуются двумерные плотные или неплотные гексагональные слои из молекул  $C_{60}$ . Число ближайших соседних молекул фуллерена — от 4 до 6. Слои из молекул донора в этих структурах также чередуются со слоями из молекул  $C_{60}$ . В слое донора, например в комплексе (TMDTDM-TTF) $_2 C_{60}(CS_2)_3$ ,<sup>104</sup> между молекулами TMDTDM-TTF также есть укороченные контакты. В соединениях с донорами меньших размеров может наблюдаться сдвиг гексагональных слоев друг относительно друга с переходом к простой гексагональной упаковке слоев. Это относится к соединениям  $C_{60}$  с молекулами  $I_2$ ,<sup>170</sup>  $S_4N_4$ ,<sup>95</sup>  $P_4$ ,<sup>93</sup> TMPD,<sup>129</sup> OM-TTF,<sup>5</sup> TPDP<sup>109</sup> или DAN.<sup>44</sup>

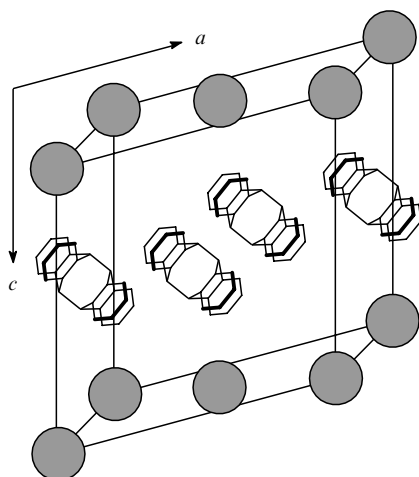
Структура одного из комплексов со слоистой упаковкой молекул  $C_{60}$  — (DAN) $C_{60}(C_6H_6)_3$  — представлена на рис. 4. Каждая молекула  $C_{60}$  в этом комплексе окружена четырьмя аналогичными молекулами с расстояниями между центрами 10.07 Å.

3. Каркасная упаковка: молекулы фуллерена формируют различные полости или каналы, в частности, гексагональные, которые заполняют донорные молекулы. Число ближайших соседних молекул фуллерена может варьироваться от 4 до 8. Такую структуру имеют соединения  $C_{60}$  с *twi*n-TDAS,<sup>113</sup>  $C_6H_6$ <sup>68, 69</sup> и  $S_8$ .<sup>90, 91</sup>

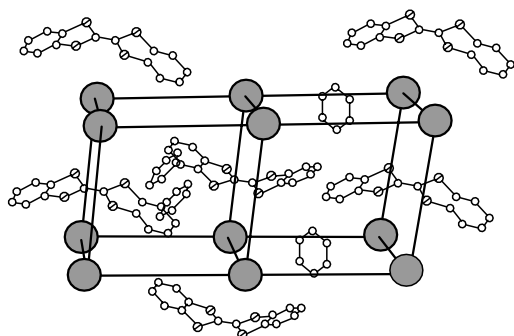
4. Цепочечная упаковка: молекулы фуллерена  $C_{60}$  образуют плотноупакованные цепочки (с двумя) или сдвоенные цепочки (с тремя ближайшими соседними молекулами фуллерена). Такая структура характерна для комплексов фуллерена с BEDT-TTF,<sup>98, 99</sup> *twi*n-BEDT-TTF<sup>106</sup> и  $C_1$ TET-TTF.<sup>110</sup>

5. Островной мотив упаковки: в этом случае прямых ван-дер-ваальсовых контактов между молекулами фуллерена нет, все расстояния между центрами молекул  $C_{60}$  ~ 12 Å. Такой тип упаковки наблюдается в соединениях с большими донорными молекулами (HMT,<sup>115</sup>  $Ph_3Sb$ <sup>116</sup>) или катионами ( $Ph_4P^+$  (см.<sup>57, 136, 153</sup>) и  $PPN^+$  (см.<sup>58, 155</sup>)).

Структуры некоторых комплексов фуллеренов, например с такими донорами, как DB-TTF<sup>100</sup> и VTХ, имеют промежу-



**Рис. 4.** Проекция кристаллической структуры комплекса  $(\text{DAN})\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  (позиции фуллереновых молекул отмечены серыми сферами) вдоль кристаллографической оси  $b$ <sup>44</sup> (схематическое изображение). Сольватные молекулы бензола (не показаны) расположены в слое диантрацена.<sup>44</sup>



**Рис. 5.** Кристаллическая упаковка комплекса  $(\text{DB-TTF})\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_6)$  (позиции фуллереновых молекул отмечены серыми сферами, кристаллографические оси — прямыми линиями).<sup>100</sup>

точный характер между каркасными и островными.<sup>111</sup> На рис. 5 представлена структура комплекса  $(\text{DB-TTF})\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_6)$ . Для нее характерна изолированная упаковка молекул  $\text{C}_{60}$ , в которой каждая из них окружена шестью ближайшими соседними молекулами фуллерена с расстояниями между центрами 10.4–10.5 Å. Это расстояние больше ван-дер-валясова диаметра фуллерена (10.18 Å), но меньше расстояния, характерного для островных структур (~12 Å).

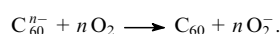
**Таблица 7.** Значения длин 6–5- и 6–6-связей для Д-А комплексов и ион-радикальных солей  $\text{C}_{60}$ .

Соединение	Заряд на $\text{C}_{60}$	Длина связи 6–5, Å	Длина связи 6–6, Å	Ссылки
$\text{C}_{60}$	0	1.467(2)	1.355(9)	176
$\text{C}_{60}(\text{SbPh}_3)_6$	0	1.452(5)	1.383(4)	116
$\text{C}_{60}(\text{BEDT-TTF})_2$	0	1.452(1)	1.389(7)	98
$\text{C}_{60}[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]_2$	0	1.450(5)	1.387(6)	145
$(\text{C}_{60})_2\text{TPDP}(\text{CS}_2)_4$	0	1.451(6)	1.381(6)	109
$\text{C}_{60}(\text{S}_8)_2$	0	1.448(8)	1.340(8)	90
$\text{C}_{60}[\text{Ni}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]\text{CS}_2$	–1	1.449(3)	1.389(3)	149
$\text{C}_{60}[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{CS}_2$	–1	1.453(4)	1.384(8)	47
$\text{C}_{60}(\text{PPN})_2$	–2	1.446(2)	1.399(2)	155
$\text{K}_3\text{C}_{60}$	–3	1.452(1)	1.400(4)	13
$\text{K}_6\text{C}_{60}$	–6	1.432(1)	1.445(3)	13

В табл. 7 приведены средние длины связей молекулы фуллерена  $\text{C}_{60}$  в его соединениях. Из табл. 7 видно, что длины связей в  $\text{C}_{60}$  изменяются при увеличении степени переноса заряда на молекулу фуллерена, при этом связи 6–5 укорачиваются, а связи 6–6 удлиняются. Направление изменения длин связей при восстановлении фуллерена связано с природой  $t_{1u}$ -орбитали, антисвязывающей по отношению к 6–6-связям и связывающей по отношению к 6–5-связям.<sup>13</sup> Это приводит к вытягиванию молекулы фуллерена, и сфера  $\text{C}_{60}$  деформируется в эллипсоид.

## 2. Стабильность

Стабильность фуллеренов и их соединений к действию кислорода воздуха различна. Фуллерены в твердом состоянии могут адсорбировать кислород на поверхности.<sup>62</sup> В растворе под действием света возможно присоединение кислорода к  $\text{C}_{60}$  с образованием эпоксидов  $\text{C}_{60}\text{O}_n$ , где  $n = 1, 2$  и  $3$  (поэтому реакции с фуллеренами лучше проводить в темноте).<sup>19</sup> Особенно чувствительны к кислороду анионные соединения фуллерена из-за возможной реакции



Реакция может протекать также с образованием продуктов присоединения  $\text{C}_{60}\text{O}_2^-$  по 6–6- или 6–5-связям фуллерена.<sup>177</sup>

В апротонных средах редокс-потенциал пары  $\text{O}_2/\text{O}_2^-$  составляет  $-0.8$  В,<sup>48</sup> а первый редокс-потенциал фуллеренов  $\text{C}_{60}/\text{C}_{60}^-$  и  $\text{C}_{70}/\text{C}_{70}^-$  — приблизительно  $-0.4$  В.<sup>31</sup> При таких значениях редокс-потенциалов окисление анион-радикалов фуллеренов  $\text{C}_{60}^-$  и  $\text{C}_{70}^-$  термодинамически неблагоприятно, и моноанион-радикальные соединения фуллеренов должны быть устойчивы на воздухе. Это действительно наблюдается для солей, содержащих анион-радикал  $\text{C}_{60}^-$  ( $\text{KC}_{60}$ ,  $\text{RbC}_{60}$ ,  $\text{CsC}_{60}$ ) и солей с объемными катионами.<sup>56–58, 152–154, 157</sup> Неустойчивость солей  $\text{C}_{60}^-$  с металлопорфиринами,<sup>48</sup> металлоценами<sup>48, 146</sup> и аминами<sup>15, 134</sup> на воздухе может быть связана с тем, что протоны или катионы металлов могут стабилизировать заряд на  $\text{O}_2^-$ . Редокс-потенциал пары  $\text{O}_2/\text{O}_2^-$  благодаря стабилизации анион-радикала  $\text{O}_2^-$  становится более положительным, что делает возможным окисление  $\text{C}_{60}^-$ .

Второй редокс-потенциал фуллеренов  $\text{C}_{60}^-/\text{C}_{60}^{2-}$  и  $\text{C}_{70}^-/\text{C}_{70}^{2-}$  составляет  $\sim -0.8$  В,<sup>31</sup> так что окисление кислородом дианионов фуллеренов термодинамически благоприятно. Поэтому анион-радикальные соли, содержащие дианионы фуллеренов или анионы  $\text{C}_{60}^{n-}$  в более высоких степенях восстановления, очень чувствительны к кислороду.<sup>82</sup>

## 3. Термогравиметрия

Для изучения термической стабильности как чистого фуллерена, так и его соединений используют, как правило, метод дериватографии.<sup>43, 44, 54, 75, 101, 104, 178</sup> При нагревании на воздухе сгорание фуллерена с полной потерей массы происходит уже при  $650^\circ\text{C}$ . В атмосфере азота фуллерен начинает возгораться при  $600^\circ\text{C}$ , а максимальная скорость возгонки достигается при  $700–800^\circ\text{C}$ .<sup>178</sup>

Из дериватограмм молекулярных комплексов фуллеренов можно установить содержание растворителя в комплексе и прочность его связывания.<sup>43, 44, 54, 75, 101, 104</sup> Термогравиметрическое исследование комплексов фуллеренов показывает частичное разложение доноров в этих соединениях. Температура разложения доноров в комплексах близка к температуре разложения чистого донора. В некоторых случаях температура разложения донора повышается вследствие его стабилизации за счет донорно-акцепторного взаимодействия с

фуллереном.<sup>44, 54, 75</sup> Наличие большого количества растворителя в составе молекулярного комплекса изолирует молекулы фуллерена друг от друга. Поэтому после полного удаления растворителя температура возгонки фуллерена в таких комплексах понижается<sup>43, 50, 104</sup> (по сравнению с чистым  $C_{60}$ <sup>178</sup>).

#### 4. Спектроскопия соединений на основе фуллеренов

Исследованию фуллеренов и их соединений спектроскопическими методами посвящено значительное число работ (см., например,<sup>5, 22–26, 36, 179–195</sup>).

##### а. Электронная спектроскопия

Оптическая спектроскопия является удобным методом для изучения изменений в электронной структуре фуллеренов при образовании донорно-акцепторных соединений.<sup>5, 9, 181–185</sup>

Подробно изучен спектр оптического поглощения фуллерена  $C_{60}$  в твердом состоянии (рис. 6).<sup>25, 66</sup> В ультрафиолетовой области (250–400 нм) наблюдаются две интенсивные полосы, соответствующие разрешенным по симметрии электронным переходам. Имеется относительно сильная полоса в видимой области ( $\lambda = 420–540$  нм) с максимумом при  $\lambda = 450$  нм (2.7 эВ), происхождение которой до конца не понятно. Эта полоса отсутствует в спектрах поглощения растворов  $C_{60}$ ,<sup>25</sup> но появляется, например, при агрегировании в водном растворе нескольких молекул  $C_{60}$  в комплексе с  $\gamma$ -циклодекстринами.<sup>84</sup> Поэтому иногда<sup>179</sup> эту полосу связывают с межмолекулярным переносом электрона с ВЗМО  $C_{60}$  на НСМО соседней молекулы  $C_{60}$ . Поглощение при  $\lambda = 540–620$  нм (2.2–2.0 эВ) имеет незначительную интенсивность и относится к запрещенному по симметрии переходу  $h_u \rightarrow t_{1u}$  с ВЗМО на НСМО одной молекулы  $C_{60}$  (см. рис. 1).<sup>25</sup> Проявление этого запрещенного перехода как в жидкой, так и в твердой фазе связывают с отклонением молекул  $C_{60}$  от  $I_h$ -симметрии.<sup>25</sup> Край поглощения фуллерена в оптических спектрах находится в области 1.95–1.75 эВ, что соответствует 640–700 нм и связан в основном с экситонными переходами.<sup>180</sup>

При образовании молекулярных комплексов заметных изменений в электронной системе фуллеренов не происходит.<sup>181</sup> В сольватах фуллеренов, независимо от растворителя, наблюдается сдвиг края поглощения фуллерена на 0.1 эВ в сторону больших энергий по сравнению с индивидуальным фуллереном,<sup>180</sup> что связывают<sup>185</sup> с изоляцией фуллереновых молекул растворителем.

В спектрах комплексов как в растворах, так и в твердом состоянии проявляются полосы переноса заряда (ППЗ) с донора на фуллерен. Для комплексов с нейтральным основ-

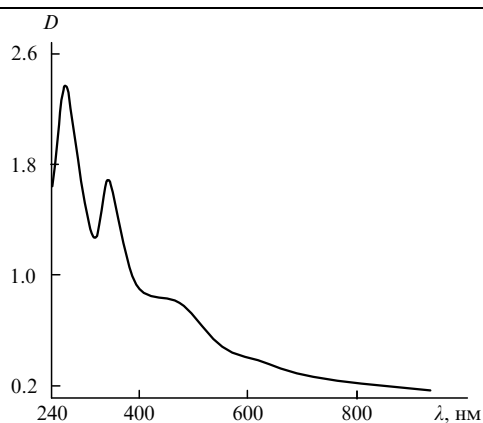


Рис. 6. Спектр поглощения  $C_{60}$  в матрице KBr.<sup>181</sup>

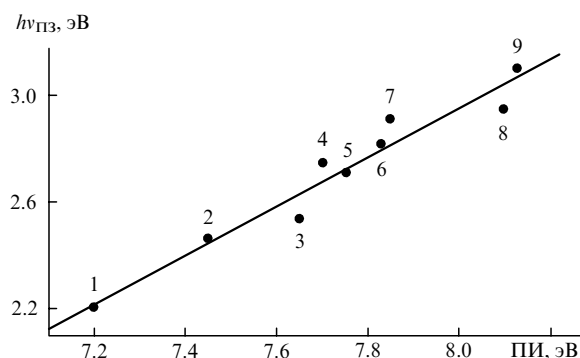
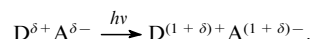


Рис. 7. Зависимость энергии переноса заряда  $h\nu_{ПЗ}$  от потенциалов ионизации доноров в КПЗ фуллерена  $C_{60}$  в толуоле: 1 —  $N,N$ -диэтиланилин;<sup>182</sup> 2 —  $N,N$ -диметиланилин;<sup>182</sup> 3 —  $N$ -метиланилин;<sup>182</sup> 4 — 1-метоксинафталин;<sup>183</sup> 5 — 2,6-диметиланилин;<sup>182</sup> 6 —  $o$ -толуидин;<sup>182</sup> 7 — 1-метилнафталин;<sup>183</sup> 8 — анилин;<sup>182</sup> 9 — 1-хлорнафталин.<sup>183</sup>

ным состоянием процесс переноса заряда при поглощении кванта света соответствует схеме



Для комплексов одного и того же акцептора с серией доноров зависимость энергии переноса заряда ( $h\nu_{ПЗ}$ ) от ПИ доноров имеет линейный характер. Эта зависимость описывается уравнением<sup>5, 9</sup>

$$h\nu_{ПЗ} = \alpha(\text{ПИ} - \text{СЭ}) - E_C,$$

где  $\alpha$  — константа, ПИ — потенциал ионизации донора, СЭ — сродство к электрону акцептора,  $E_C$  — энергия электростатического взаимодействия ион-радикалов донора и акцептора в возбужденном состоянии комплекса.

Такая зависимость для комплексов фуллерена  $C_{60}$  с замещенными анилинами<sup>182</sup> и нафталинами<sup>183</sup> (ПИ 7.20–8.13 эВ) в толуоле представлена на рис. 7 и может быть описана выражением  $h\nu_{ПЗ} = 0.91 \text{ ПИ} - 4.34$  (эВ).

В табл. 8 даны значения энергий, соответствующих максимуму полосы переноса заряда для ряда комплексов  $C_{60}$  в твердом состоянии. Видно, что при уменьшении редокс-потенциалов ( $E_{\text{Red/Ox}}$ ) доноров  $h\nu_{ПЗ}$  снижается.<sup>5</sup>

В комплексе (TMPD) $C_{60}$  при облучении его кристаллов видимым светом (He–Ne-лазер) установлено сильное увеличение поглощения при 1070 нм.<sup>76</sup> Это связывают с образованием долгоживущего анион-радикала  $C_{60}^{\cdot-}$  при переносе электрона с TMPD на  $C_{60}$ . Время жизни анион-радикала  $C_{60}^{\cdot-}$  в кристалле примерно 1 ч, что на несколько порядков

Таблица 8. Положение максимума полосы переноса заряда в электронных спектрах поглощения для комплексов  $C_{60}$  в твердом состоянии.

КПЗ	$h\nu_{ПЗ}$ , эВ	$E_{\text{Red/Ox}}$ донора, В	Ссылки
$[(C_5Me_5)_2Fe]_2C_{60}$	1.13	–0.086	147
$(OM - TTF)C_{60}(C_6H_6)$	1.35	+0.29	5
$(TMDTDM - TTF)_2C_{60}(CS_2)_3$	1.38	+0.39	104
$(BEDO - TTF) \sim C_{60}^a$	1.51	+0.42	5
$(BET - TTF)C_{60}(C_6H_5Me)$	1.55	–	101
$(BEDT - TTF)_2C_{60}$	1.65	+0.52	98
$(\text{twin-BEDT} - TTF)C_{60}(CS_2)$	1.65	–	110

<sup>a</sup> Точный состав комплекса не установлен.

больше времени жизни при аналогичном переносе электрона в растворе.<sup>76</sup>

Перенос заряда с донора на фуллерен в основном состоянии связан с заполнением  $t_{1u}$ -орбитали фуллерена  $C_{60}$ . При этом становятся возможными электронные переходы с  $t_{1u}$ -орбитали на вакантные молекулярные орбитали с более высокими энергиями (см. рис. 1), что приводит к появлению новых полос поглощения в ближней ИК-области, положение которых соответствует определенному заряду молекулы фуллерена:

Фуллерен $C_{60}^{2-}$	$C_{60}^{2-}$	$C_{60}^{3-}$	$C_{60}^{4-}$	$C_{70}^{2-}$	$C_{70}^{2-}$
$\nu$ (нм)	1070	950	780	730	1370
Ссылки	35, 48, 184	50	1380	1195	35
			88	35	

## 6. ИК-спектроскопия

Изменение симметрии и перераспределение электронной плотности при образовании Д-А комплексов и ион-радикальных солей фуллеренов отражается на их ИК-спектрах.<sup>9, 25, 26, 184–195</sup>

Благодаря высокой симметрии ( $I_h$ ) для молекулы  $C_{60}$  характерно 46 нормальных колебаний, из которых четыре являются активными в ИК-спектрах (колебания  $T_{1u}(1-4)$  с полосами поглощения при 527, 577, 1183 и 1429  $cm^{-1}$  соответственно) и десять — в спектрах КР; 32 нормальных колебания в молекуле  $C_{60}$  запрещены по симметрии в дипольном приближении.<sup>25, 26, 186</sup>

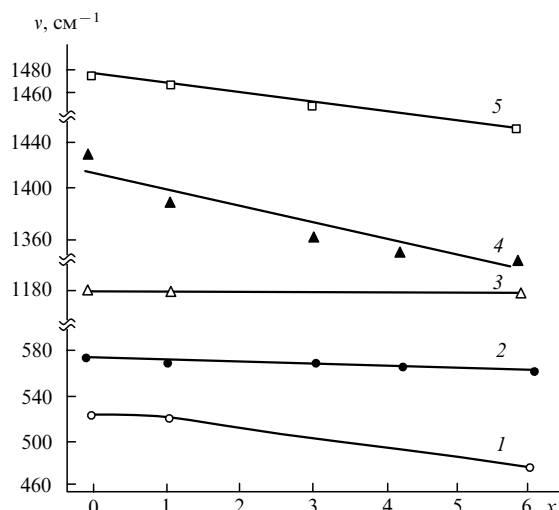
В кристаллическом фуллерене  $C_{60}$ <sup>186</sup> и некоторых его кристаллосольватах<sup>187, 188</sup> наблюдается нарушение симметрии окружения молекул фуллерена  $C_{60}$ , приводящее к частичному разрешению запрещенных по симметрии колебаний и их проявлению в ИК-спектре. Это связано с наличием дефектов, дислокаций, примесей или молекул растворителя в кристаллической структуре  $C_{60}$  и кристаллосольватах.

При комнатной температуре молекулы фуллерена  $C_{60}$  в кристаллах быстро и изотропно вращаются, занимая положения с  $T_h$ -симметрией.<sup>189</sup> Активные в ИК-спектрах  $T_{1u}$ -колебания фуллерена  $C_{60}$  трехкратно вырождены и про-

**Таблица 9.** Положение полосы колебания  $T_{1u}(4)$  фуллерена ( $\nu$ ) и степень переноса заряда ( $\delta$ ), оцененная из соотношения  $\delta \cong 0.03 \Delta\nu$ , в донорно-акцепторных комплексах и ион-радикальных солях  $C_{60}$ .

Соединение	$\nu$ , $cm^{-1}$	Тип соединения	$\delta$	Ссылки
$C_{60}$	1424, 1428, 1431 <sup>a, b</sup> 1429 <sup>c</sup>			189
$S_4N_4C_{60}$	1429	Молекулярный комплекс	0	75
$(S_8)_2C_{60}(C_6H_5Cl)_{0.5}$	1429	То же	0	194
$(TPA)C_{60}$	1425, 1428, 1433 <sup>b</sup>	»	—	190
$(TMPD)C_{60}$	1422, 1425, 1427 <sup>b</sup>	КПЗ	—	190
$(C_5H_5)_2CoC_{60}(CS_2)$	1411	КПЗ	$\sim 0.5$	47
$(C_5H_5)_2CoC_{60}(C_6H_5CN)$	1413	КПЗ	$\sim 0.5$	48
$(C_6H_6)_2CrC_{60}$	1407	КПЗ	$\sim 0.7$	150
$[Na(18-C-6)]C_{60}(THF)_3$	1395	Соль	$\sim 1$	48
$(Ph_4P)C_{60}(Ph_4PCl)$	1394	»	$\sim 1$	184
$(Ph_4P)C_{60}(Ph_4PI)$	1394	»	$\sim 1$	195
$RbC_{60}^d$	1392	»	$\sim 1$	26, 191
$(Ph_4As)C_{60}(Ph_4AsCl)$	1390	»	$\sim 1$	184

<sup>a</sup> Измерено при 8 К; <sup>b</sup> расщепление полосы  $T_{1u}(4)$  фуллерена при замораживании вращения в кристалле; <sup>c</sup> измерено при 293 К; <sup>d</sup> пленка.



**Рис. 8.** Волновые числа ( $\nu$ ) для различных степеней восстановления ( $x$ ) молекулы фуллерена  $C_{60}$ .<sup>191</sup> 1 — колебания  $T_{1u}(1)$ ; 2 — колебания  $T_{1u}(2)$ ; 3 — колебания  $T_{1u}(3)$ ; 4 — колебания  $T_{1u}(4)$ ; 5 — колебания  $A_{1g}(2)$ .

являются как одиночные полосы. При охлаждении кристаллов  $C_{60}$  ниже 255 К происходит ориентационный фазовый переход с замораживанием вращения молекул фуллерена и снижением его позиционной симметрии до  $S_6$ .<sup>189</sup> При этом вырождение колебания  $T_{1u}(4)$   $C_{60}$  при 1429  $cm^{-1}$  снимается и при 8 К происходит его расщепление на три полосы с волновыми числами 1424.5, 1427.9 и 1431.2  $cm^{-1}$ . Колебание  $T_{1u}(3)$  при 1183  $cm^{-1}$  остается нерасщепленным.<sup>189</sup> Подобное расщепление колебания  $T_{1u}(4)$   $C_{60}$  на три полосы (табл. 9) отмечено в соединениях  $C_{60}$  с аминами —  $(TMPD)C_{60}$  и  $(TPA)C_{60}$ .<sup>190</sup> Это расщепление связано с замораживанием вращения молекул  $C_{60}$  в кристаллах комплекса за счет межмолекулярного взаимодействия с молекулами донора и снижения позиционной симметрии молекул  $C_{60}$  (по сравнению с чистым фуллереном выше 255 К).<sup>190</sup>

Перенос электронной плотности с донора на фуллерен  $C_{60}$  в основном состоянии приводит к сдвигу некоторых его полос в ИК- и КР-спектрах.<sup>26, 191, 192</sup> Это вызвано заполнением  $t_{1u}$ -орбитали фуллерена и взаимодействием  $T_{1u}$ -колебаний с виртуальными электронными переходами с  $t_{1u}$ -орбитали на вышележащую  $t_{1g}$ -орбиталь.<sup>191</sup> На рис. 8 представлена зависимость положения полос поглощения ( $\nu$ ) активных в ИК-спектре колебаний  $C_{60}$  от заряда.<sup>26, 191</sup> Наиболее чувствительны к переносу заряда колебания  $T_{1u}(4)$  и  $T_{1u}(2)$ : для них наблюдается линейное увеличение  $\nu_p$  и почти линейный сдвиг  $\nu$ . Частота  $\nu$  активного в КР-спектре колебания  $A_{1g}(2)$  (при 1469  $cm^{-1}$ ) также линейно зависит от степени восстановления молекулы фуллерена.<sup>26, 192</sup> Это соотношение может быть использовано для определения степени восстановления  $C_{60}$  в солях,<sup>26</sup> в том числе в процессе интеркалирования. Плазменная частота ( $\omega_p$ ) (корень квадратный из силы осциллятора) также изменяется линейно с изменением заряда молекулы фуллерена (рис. 9).

По изменению частоты полос поглощения в ИК-спектре  $C_{60}$  в Д-А комплексах можно оценить даже небольшую степень переноса заряда ( $0 < \delta < 1$ ). Этот метод ранее уже использовали для оценки переноса заряда в органических КПЗ.<sup>9, 193</sup>

Для определения степени переноса заряда ( $\delta$ ) наиболее подходящим является  $T_{1u}(4)$ -колебание, поскольку переход от  $C_{60}$  к солям анион-радикала  $C_{60}^{2-}$  сопровождается сильным сдвигом полосы поглощения этого колебания с 1429  $cm^{-1}$  до 1390–1395  $cm^{-1}$  (см.<sup>26, 48, 184, 191, 195</sup>) (см. табл. 9). Изменение положения полос поглощения трех других активных в ИК-



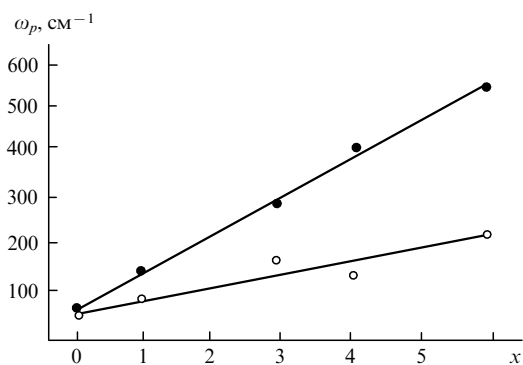


Рис. 9. Плазменная частота ( $\omega_p$ ) для различных степеней восстановления ( $x$ ) молекулы фуллерена  $C_{60}$ .<sup>191</sup> 1 — колебания  $T_{1u}(2)$ ; 2 — колебания  $T_{1u}(4)$ .

области  $T_{1u}$ -колебаний при переходе от  $C_{60}$  к  $C_{60}^{\cdot-}$  менее значительно.<sup>26, 192</sup>

С учетом линейной зависимости положения полосы поглощения колебания  $T_{1u}(4)$  от степени восстановления молекулы фуллерена для оценки степени переноса заряда в комплексах можно использовать уравнение (1):<sup>9, 193</sup>

$$\delta = \frac{2\Delta\nu}{\nu_0(1 - \nu_1^2/\nu_0^2)}, \quad (1)$$

где  $\nu_0$  — положение полосы поглощения колебания  $T_{1u}(4)$  в нейтральном  $C_{60}$  ( $1429 \text{ см}^{-1}$ );  $\nu_1$  — ее среднее положение в солях  $C_{60}^{\cdot-}$  ( $1392.5 \pm 2.5 \text{ см}^{-1}$  в зависимости от кристаллической структуры (см. табл. 9)), а  $\Delta\nu$  — разность положения полосы поглощения колебаний  $T_{1u}(4)$  в нейтральном  $C_{60}$  и в соответствующем комплексе.

Подстановка этих значений в уравнение (1) приводит к уравнению (2):

$$\delta \cong 0.03 \Delta\nu. \quad (2)$$

Точность оценки величины переноса заряда  $\delta$  ( $\pm 0.03$ ) определяется точностью измерения положения полос поглощения в ИК-спектрах ( $\pm 1 \text{ см}^{-1}$ ).

Из табл. 9, в которой представлены положения полос колебания  $T_{1u}(4)$  и степени переноса заряда в соединениях  $C_{60}$ , оцененные из уравнения (2), видно, что для большинства соединений  $C_{60}$  с органическими донорами величина переноса заряда близка к нулю (молекулярные комплексы). В ион-радикальных солях степень переноса заряда близка к единице. Только в комплексах  $C_{60}$  с TMPD,<sup>190</sup> кобальто-ценом<sup>47, 48</sup> и дибензолхромом<sup>150</sup> степень переноса заряда меньше единицы.

### в. ЭПР-спектры

Значения  $g$ -факторов и  $\Delta H$  ЭПР-сигналов фуллеренов и их соединений даны в табл. 10. При рассмотрении ЭПР-спектров соединений  $C_{60}$  следует особо отметить наличие при комнатной температуре двух сигналов в образцах исходного «чистого» фуллерена с  $g$ -фактором 2.0021–2.0025 и  $\Delta H = 2 \text{ Гс}$ <sup>196, 197</sup> и с  $g$ -фактором 2.0006–2.0012 и  $\Delta H = 0.5$ – $2 \text{ Гс}$ ,<sup>197</sup> ширина которых практически не изменяется до гелиевых температур. Появление этих сигналов вызвано дефектами, т.е. парамагнитными примесями, возникающими при окислении фуллерена кислородом.<sup>177, 196</sup> Интенсивность первого сигнала при нагревании образца на воздухе при 623 К в течение 2 ч увеличивается на порядок, за 24 ч — на два порядка.<sup>196</sup> В зависимости от способа получения фуллерена или способа его хранения интенсивность этого сигнала существенно изменяется.

В отличие от сигналов, связанных с окислением фуллеренов, ЭПР-сигналы анионов  $C_{60}^{n-}$  имеют существенно большую ширину линии ( $\Delta H = 20$ – $60 \text{ Гс}$ ), которая сильно зависит от температуры. Основное состояние анион-радикала  $C_{60}^{\cdot-}$  — синглетное ( $S = 1/2$ ) с  $g$ -фактором 1.997–1.999. Это значение меньше  $g$ -фактора свободного электрона.<sup>55, 56, 61, 153</sup> Более высокие значения  $g$ -фактора (2.0008) наблюдаются только в солях  $C_{60}$  с аминами.<sup>38, 142</sup> Анион  $C_{60}^{2-}$  при комнатной температуре имеет сигнал с  $g$ -фактором 2.0010 и  $\Delta H = 10$ – $30 \text{ Гс}$ . Это соответствует триплетному состоянию ( $S = 1$ ) с неразрешенным расщеплением  $D \cong 0$ : два электрона с параллельными спинами удалены друг от друга настолько, что ведут себя подобно электронам с независимыми спинами, поэтому их взаимодействие не проявляется в ЭПР-спектрах.<sup>50</sup> Анион-радикал  $C_{60}^{3-}$  при комнат-

Таблица 10. Значение  $g$ -фактора и ширины линии ( $\Delta H$ ) ЭПР-сигнала в Д-А комплексах и ион-радикальных солях фуллеренов.

Соединение	Заряд на фуллерене	$g$ -Фактор	$T$ , К	$\Delta H$ , Гс	Ссылки
$C_{60}$	0	2.0021	< 300 <sup>a</sup>	0.3–1.0	196
$C_{60}$	0	2.0023	< 300 <sup>a</sup>	0.5–2.0	197
		2.0006–2.0012	< 300 <sup>a</sup>	0.5–2.0	
$(Ph_4P)C_{60}(Ph_4PCl)_2$	–1	1.9991	300	45	56
$(PPN)C_{60}(C_6H_5Cl)$	–1	1.9992	300(77) <sup>b</sup>	35(5)	58
		2.0007	> 50 <sup>c</sup>	1–2	
$(Ph_4P)_2C_{60}I_{0.35}$		1.9979	300(113) <sup>b</sup>	50(14)	153
$KC_{60}(THF)_5$	–1	1.9987	300	34	55
$Na_{0.4}C_{60}(THF)_{2.2}$	–0.4	1.999	300	30	61
$(TDAE)C_{60}$	–1	2.0008	300	22	38, 142
		2.0017–2.0030	< 16 <sup>a, d</sup>	30	
$(TDAE)C_{70}$	–1	2.0022	< 300 <sup>a</sup>	10	136, 137
$(TDAE)C_{84}, C_{90}, C_{96}$	–1	2.0020–2.0022	< 300 <sup>a</sup>	1.85–2.40	143
$(DBU, DBN)C_{60}$	–1	–	300(5) <sup>b</sup>	40(5)	127, 128
$[(C_5H_5)_2Co]C_{60}(C_6H_5CN)$	–1	1.9969	130(4.5) <sup>b</sup>	24(6)	48
		2.000	> 24 <sup>c</sup>	3	
$(Ph_4P)C_{70}(Ph_4PI)$	–1	2.047	300(4.2) <sup>b</sup>	600(1.5)	154
$SbCl_3 + C_{60}$	+1	2.0029	300	1.5	35
$(CB_{11}H_6Br_6)C_{76}$	+1	2.0030	300	0.5	7

<sup>a</sup> Сигнал обнаруживается ниже температуры  $T$ ; <sup>b</sup> ЭПР-сигнал измерен при двух различных температурах  $T(T_1)$ ; <sup>c</sup> сигнал обнаруживается выше температуры  $T$ ; <sup>d</sup> ЭПР-сигнал после перехода соединения в ферромагнитное состояние.

ной температуре находится в синглетном основном состоянии ( $S = 1/2$ ),  $g$ -фактор его равен 2.0012–2.0017 и  $\Delta H$  10–30 Гс.<sup>49</sup> В соединениях  $M_3C_{60}$  ЭПР-параметры ( $g$ -фактор и  $\Delta H$ ) анион-радикала  $C_{60}^{\cdot-}$  зависят от природы металла.<sup>13, 14</sup> При понижении температуры ЭПР-сигналы всех анионов  $C_{60}^{n-}$  сильно сужаются.<sup>58, 153, 154</sup>

Наличие анион-радикалов фуллерена в солях  $C_{60}$  с объемными противоионами, вследствие эффекта Яна–Теллера, приводит к нарушению  $I_h$ -симметрии  $C_{60}$ .<sup>48–50, 149</sup> Эффект может быть как динамическим, так и статическим в шкале времени ЭПР.<sup>198</sup> При комнатной температуре наблюдается динамический эффект, при котором происходит быстрый переход из одной статической конфигурации Яна–Теллера в другую. Из данных ЭПР частота такого псевдповращения оценивается  $\sim 10^{12}$  Гц.<sup>198</sup> При понижении температуры псевдповращение затормаживается, сигнал ЭПР сужается и наблюдается переход к статическому эффекту Яна–Теллера. В соли  $(Ph_4P)C_{60}(Ph_4PCl)_2$  такой переход происходит при понижении температуры до 70 К,<sup>199</sup> сопровождаясь резким сужением сигнала. При дальнейшем понижении температуры его ширина практически не изменяется. Статический эффект Яна–Теллера при низких температурах (4–70 К) приводит к превращению изотропного сигнала ЭПР в анизотропный. Так, в соли  $Na(18\text{-краун-6})C_{60}(THF)_3$  наблюдается анизотропия  $g$ -фактора:  $g_{\perp} = 1.9968$ ,  $g_{\parallel} = 2.0023$ .<sup>48</sup>

При понижении симметрии в анион-радикале  $C_{60}^{\cdot-}$  от  $I_h$  до  $D_{5d}$  состояние  $T_{1u}$  расщепляется на два:  $E_{1u}$  и  $A_{2u}$  (рис. 10). Разница в энергии между состояниями  $E_{1u}$  и  $A_{2u}$  мала и составляет 1 ккал, поэтому может происходить термическое заселение вышележащего  $A_{2u}$ -состояния, и в ЭПР-спектре  $C_{60}^{\cdot-}$  появляется дополнительный «высокотемпературный» сигнал с  $g = 2.000$ .<sup>48</sup>

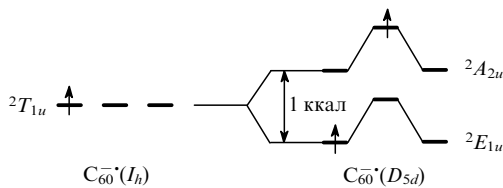


Рис. 10. Схема частичного снятия вырождения  $t_{1u}$ -орбитали в анион-радикале  $C_{60}^{\cdot-}$  при снижении симметрии с  $I_h$  до  $D_{5d}$ .<sup>48</sup>

Анион-радикал  $C_{70}^{\cdot-}$  в соли  $(Ph_4P)_2C_{70}I$  дает широкий ЭПР-сигнал с  $g$ -фактором 2.047,<sup>154</sup> а в соли  $(TDAE)C_{70}$  — с  $g$ -фактором 2.0022.<sup>136, 137</sup> Вышние фуллерены дают узкий сигнал с  $g = 2.0023$ ,<sup>143</sup> что близко к значению  $g$ -фактора для свободного электрона.

По ЭПР-сигналу анион-радикала  $C_{60}^{\cdot-}$  в некоторых комплексах фуллерена можно определить степень переноса заряда с донора на  $C_{60}$  (в соответствии с числом спинов  $C_{60}^{\cdot-}$  на формульную единицу).<sup>123, 127, 128</sup>

### г. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная (РФЭ) спектроскопия является чувствительным методом для определения валентного состояния элементов в тонком (0.5–4.0 нм) приповерхностном слое. По положению линий внутренних электронных оболочек гетероатомов доноров, входящих в состав комплекса, и их смещению относительно линий индивидуального донора можно судить о перераспределении электронной плотности при образовании Д-А соединения и об атомном составе соединения.<sup>200–205</sup>

Спектр РФЭ  $C(1s)$  фуллерена  $C_{60}$  состоит из основного синглетного пика с энергией 285 эВ. В области более высоких энергий имеется спутник, отстоящий от основного пика  $C(1s)$  на 5.9 эВ. Он обусловлен возбуждением  $\pi$ -плазмона,

т.е. согласованных колебаний  $\pi$ -электронов молекул  $C_{60}$  в кристалле.<sup>206</sup> Плотность валентных электронов определяют из спектров потерь энергии электронов (СПЭЭ). Функция потерь в случае фуллерена  $C_{60}$  имеет два пика,<sup>203, 206</sup> которые соответствуют  $\pi$ -плазмону с максимумом при 5.8 эВ, связанному с возбуждением плазменных колебаний  $\pi$ -электронов, и  $(\pi + \sigma)$ -плазмону с максимумом при 26.1 эВ, связанному с возбуждением колебаний всех валентных электронов  $C_{60}$ .<sup>203, 206</sup>

В РФЭ-спектрах молекулярных комплексов и солей фуллеренов положение пика  $C(1s)$  остается неизменным, но происходят некоторые изменения в его спутничной структуре.<sup>44, 205</sup> Например, в спутничной структуре  $(DAN)C_{60}(C_6H_6)_3$ <sup>44</sup> и в солях с объемными катионами<sup>205</sup> отмечено исчезновение  $\pi$ - $\pi^*$ -переходов фенильных заместителей доноров. Это связано либо с сильным взаимодействием фенильных заместителей донора с фуллереном, либо с тем, что при образовании соединения с фуллереном  $\pi$ - $\pi^*$ -переходы в донорной молекуле становятся менее выгодными по сравнению с возбуждением плазменных осцилляций  $\pi$ -электронов самого фуллерена.<sup>44, 205</sup> Во многих соединениях наблюдается уменьшение энергии  $(\pi + \sigma)$ -плазмона: в  $(S_8)_2C_{60}$  — 24.0 эВ,<sup>203</sup> в  $(BTX)C_{60}(CS_2)$  — 25.2 эВ,<sup>54, 119</sup> в  $TPDP(C_{60})_2(CS_2)_4$  — 25.5 эВ.<sup>43</sup>

Смещение положения линий  $S(2p)$ ,  $N(1s)$ ,  $Te(3d_{5/2})$  гетероатомов донора в различных комплексах фуллеренов на 0.1–1.0 эВ в сторону более высоких энергий может быть обусловлено<sup>200, 201, 204</sup> смещением электронной плотности с донора на фуллерен. Однако в некоторых случаях подобное смещение в комплексах фуллеренов относительно индивидуальных доноров может быть связано также и с калибровкой спектров комплекса и донора по линии  $C(1s)$ , так как точное положение этой линии в спектре донора и  $C_{60}$  может различаться.<sup>200</sup> В соединении  $(S_8)_2C_{60}$  отмечен сдвиг положения пика  $S(2p)$  в сторону более низких энергий на 0.4 эВ.<sup>203</sup>

### д. Спектроскопия ЯМР $^{13}C$

В спектре ЯМР  $^{13}C$  кристаллического фуллерена  $C_{60}$  при комнатной температуре наблюдается узкий синглет при 143 м.д.<sup>29</sup> Это обусловлено быстрым вращением молекулы  $C_{60}$  и изотропным усреднением сигнала. При снижении температуры вращение молекул фуллерена замедляется и наблюдается уширение сигнала.<sup>22</sup> Наблюдаемые фазовые переходы в фуллерене при 255 и 90 К приводят к скачкообразному изменению ширины линии. Образование молекулярных комплексов не изменяет положение сигнала ЯМР  $^{13}C$  фуллерена.<sup>93, 98, 114</sup> При образовании анионов фуллерена  $C_{60}^{n-}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) наблюдается сдвиг сигнала ЯМР  $^{13}C$  в сторону более слабых магнитных полей, что может быть связано с парамагнитными состояниями этих ионов.<sup>50, 207, 208</sup> Однако соли, содержащие анионы  $C_{60}^{\cdot-}$  и  $C_{60}^{2-}$ , имеют близкие значения химических сдвигов сигналов в спектре ЯМР  $^{13}C$  (187 и 183 м.д. соответственно), хотя сильно отличаются по величине магнитной восприимчивости.<sup>207, 208</sup> В диамагнитном состоянии аниона  $C_{60}^{6-}$  также наблюдается сдвиг сигнала ЯМР  $^{13}C$  до 156 м.д.<sup>208</sup>

## V. Заключение

На основании обзора наиболее важных результатов, полученных за последние годы по синтезу и свойствам Д-А комплексов и ион-радикальных солей на основе фуллеренов, можно выделить наиболее важные направления развития этой области и оценить некоторые возможности использования фуллереновых соединений как для создания новых материалов, так и для решения фундаментальных задач.

Способность к синхронизации вращения молекул в кристаллах фуллерена  $C_{60}$ , его молекулярных комплексов и солей приводит к появлению у этих соединений магнитных свойств.

Установлено существование замороженного стеклообразного магнитного состояния в фуллеренах и молекулярных комплексах фуллеренов с галогенами; анион-радикальные соли  $C_{60}^-$  с ненасыщенными аминами обладают ферромагнитными свойствами с самыми высокими  $T_c$  для органических материалов; различные магнитные свойства проявляют комплексы  $C_{60}$  с металлоценами. Очевидно, что получение Д-А комплексов фуллеренов с сильными органическими и металлоорганическими донорами — ненасыщенными аминами, металлоценами и металлопорфиринами, — изучение их строения и свойств приведет к новым интересным результатам.

Другое важное направление — получение на основе соединений фуллеренов проводящих и сверхпроводящих материалов. В настоящее время на основе  $C_{60}$  уже имеется несколько десятков сверхпроводников с  $T_c \leq 40$  К, объяснены некоторые особенности сверхпроводимости в них. Сверхпроводящие фазы могут существовать в соединениях фуллеренов со щелочными или щелочноземельными металлами, лантанидами, а также в солях  $C_{60}$  с сильными органическими донорами; они могут быть получены как прямым химическим синтезом, так и интеркалированием в газовой фазе.

Фуллерены являются слабыми акцепторами, и число доноров, способных восстановить их до анион-радикального состояния, ограничено. Кроме того, существенным недостатком как сверхпроводящих, так и ферромагнитных соединений фуллеренов является их неустойчивость на воздухе. Это значительно сужает возможности получения на основе фуллеренов и применения материалов, обладающих особыми проводящими и магнитными свойствами.

Одним из возможных путей решения этих проблем является синтез трехкомпонентных систем. Системы органический донор — анион-радикал фуллерена — катион щелочного металла содержат более широкий спектр ионных соединений фуллеренов. В некоторых из них анион-радикал фуллерена может быть стабилизирован за счет того, что объемный органический донор стерически затрудняет подход молекул кислорода к анион-радикалу фуллерена.

В большинстве полученных комплексов фуллеренов, в частности в комплексах с тетраафульваленами, перенос заряда незначителен из-за слабых акцепторных свойств  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Однако в трехкомпонентной системе катион-радикал донора — нейтральный фуллерен — галогенид-анион могут быть получены соединения фуллерена с катион-радикалами доноров. Подобные соединения также могут обладать проводящими и магнитными свойствами.

Трехкомпонентные системы можно получить интеркалированием комплексов фуллеренов (либо щелочными металлами, либо галогенами) или прямым синтезом из раствора. В последнем случае, вероятно, можно получить монокристаллы этих веществ.

Перспективным представляется получение комплексов химически модифицированных фуллеренов, в частности бромированных, хлорированных и фторированных фуллеренов. В отличие от молекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$  эти производные обладают сильными акцепторными свойствами и, очевидно, могут давать молекулярные комплексы и ион-радикальные соли с сильными органическими донорами (например тетраафульваленами).

Значительная делокализация электронов в  $C_{60}$  при фотоиндуцированном переносе электрона приводит к возникновению свободных носителей заряда и высокой фотопроводимости. В ближайшем будущем это может найти применение для создания фотопреобразователей энергии и других устройств, использующих фотопроводимость. Поэтому изучение фотопереноса электрона в соединениях фуллеренов является важным направлением. Наиболее перспективными для создания материалов с высокой фотопроводимостью могут быть как композиты  $C_{60}$  — проводящий

полимер, так и Д-А комплексы фуллеренов с органическими донорами, в которых возможно разделение зарядов со значительным временем жизни. Также представляется перспективным использование комбинации органический донор —  $C_{60}$  — проводящий полимер.

Авторы благодарят Ю.М.Шульгу за полезные обсуждения. Обзор написан при финансовой поддержке Российской программы «Фуллерены и атомные кластеры».

## Литература

1. H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl, R.E.Smalley. *Nature (London)*, **318**, 162 (1985)
2. E.Osawa. *Kagaku (Kyoto)*, **25**, 854 (1970); *Chem. Abstr.*, **74**, 75698 (1991)
3. Д.А.Бочвар, Е.Г.Гальперн. *Докл. АН СССР*, **209**, 610 (1973)
4. W.Kratchmer, L.D.Lamb, K.Fostiropoulos, D.R.Huffman. *Nature (London)*, **347**, 354 (1990)
5. G.Saito, T.Teramoto, A.Otsuka, Y.Sugita, T.Ban, M.Kusunoki, K.-i.Sakaguchi. *Synth. Met.*, **64**, 359 (1994)
6. C.Brink, L.H.Andersen, P.Hvelplund, D.Mathur, J.D.Voldstad. *Chem. Phys. Lett.*, **233**, 52 (1995)
7. R.D.Bolskar, R.Mathur, C.A.Reed. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 13093 (1996)
8. G.Saito, F.P.Ferraris. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2141 (1980)
9. R.S.Mulliken, W.B.Person. *Molecular Complexes*. Academic Press, New York, 1969
10. J.M.Williams, J.R.Ferraro, R.J.Thorn, K.D.Carlson, U.Geiser, H.H.Wang, A.M.Kini, M.-H.Whangbo. *Organic Superconductors (Including Fullerenes)*. *Synthesis. Structure, Properties and Theory*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1992
11. R.B.Lyubovskii, R.N.Lyubovskaya, O.A.Dyachenko. *J. Phys. I (France)*, **6**, 1609 (1996)
12. R.C.Haddon, A.F.Hebard, M.J.Rosseinsky, D.W.Murphy, S.J.Duclos, K.B.Lyons, B.Miller, J.M.Rosamilia, R.M.Fleming, A.R.Kortan, S.H.Glarum, A.V.Makhija, A.J.Müller, R.H.Eick, S.M.Zahurak, R.Tycko, G.Dabbagh, F.A.Thiel. *Nature (London)*, **350**, 320 (1991)
13. M.J.Rosseinsky. *J. Mater. Chem.*, **5**, 1497 (1995)
14. K.Tanigaki, K.Prassides. *J. Mater. Chem.*, **5**, 1515 (1995)
15. P.W.Stephens, D.Cox, J.W.Lauher, L.Mihaly, J.B.Wiley, P.-M.Allemand, A.Hirsch, K.Holzer, Q.Li, J.D.Thompson, F.Wudl. *Nature (London)*, **355**, 331 (1992)
16. M.Ricco, M.Bisbiglia, R.Derenzi, F.Bolzoni. *Solid State Commun.*, **101**, 413, (1997)
17. Y.Wang. *Nature (London)*, **356**, 585 (1992)
18. M.Baenitz, M.Heinze, K.Luders, H.Werner, R.Schlogl, M.Weiden, G.Spain, F.Steglich. *Solid State Commun.*, **96**, 539 (1995)
19. H.Kroto, J.E.Fischer, D.E.Cox. *The Fullerenes*. Pergamon Press, Oxford, 1993
20. C.N.R.Rao, R.Seshadri, A.Govindaraj, R.Sen. *Mol. Sci. Eng.*, **R15**, 209 (1995)
21. В.И.Соколов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 10 (1993)
22. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, P.C.Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, San Diego, 1996
23. В.И.Соколов, И.В.Станкевич. *Успехи химии*, **62**, 455 (1993)
24. А.В.Елецкий, Б.М.Смирнов. *Успехи физ. наук*, **163**, 33 (1993)
25. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, P.C.Eklund. *J. Mater. Res.*, **8**, 2054 (1993)
26. H.Kuzmany, R.Winkler, T.Pichler. *J. Phys., Condens. Matter*, **7**, 6601 (1995)
27. V.Buntar, F.M.Sauerzopf, H.W.Weber. *Aust. J. Phys.*, **50**, 359 (1997)
28. O.Gunnarson. *Rev. Mod. Phys.*, **69**, 575 (1997)
29. R.D.Johnson, D.S.Bethune, C.S.Yannoni. *Acc. Chem. Res.*, **25**, 169 (1992)
30. R.C.Haddon. *Acc. Chem. Res.*, **21**, 243 (1988)
31. D.Dubois, K.M.Kadish, S.Flanagan, R.F.Haufler, L.P.F.Chibante, L.J.Wilson. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4364 (1991)
32. W.H.Green Jr., S.M.Gorun, G.Fitzgerald, P.W.Fowler, A.Ceulemans, B.Titeca. *J. Phys. Chem.*, **100**, 14892 (1996)
33. C.N.R.Rao, A.Govindary, R.Sumathy, A.K.Sood. *Mol. Phys.*, **89**, 267 (1996)

34. N.Liu, Y.Morio, F.Okino, H.Touhara, O.V.Boltalina, V.K.Pavlovich. *Synth. Met.*, **86**, 2289 (1997)
35. L.Gherghel, M.Baumgarten. *Synth. Met.*, **70**, 1389 (1995)
36. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, A.M.Rao, P.C.Eklund. *Synth. Met.*, **78**, 313 (1996)
37. P.A.Heiney, J.E.Fischer, A.R.McGhie, W.J.Romanov, A.M.Denenstein, J.P.McCauley Jr., A.B.Smith III, D.E.Cox. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 1468 (1991)
38. B.Gotschy, R.Gompper, H.Klos, A.Schilder, W.Schutz, G.Volkel. *Synth. Met.*, **77**, 287 (1996)
39. R.Blinc, D.Arcon, K.Pokhodnya. *Synth. Met.*, **85**, 1713 (1997)
40. V.Buntar, H.W.Weber, M.Ricco. *Solid State Commun.*, **98**, 175 (1995)
41. R.H.Michel, M.M.Kappers, P.Adelmann, G.Roth. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 1651 (1994)
42. А.В.Тальзин, В.В.Ратников, П.П.Сырников. *Физика тв. тела*, **38**, 2263 (1996)
43. D.V.Konarev, O.S.Roschupkina, M.G.Kaplunov, Y.M.Shulga, E.I.Yudanov, R.N.Lyubovskaya. *Mol. Mater.*, **8**, 83 (1996)
44. D.V.Konarev, E.F.Valeev, Yu.L.Slovokhotov, Y.M.Shulga, R.N.Lyubovskaya. *J. Chem. Res. (S)*, 442 (1997)
45. A.Omerzu, D.Mihailovic, S.Tomic, O.Milat, N.Biscup. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 2045 (1996)
46. A.Suzuki, T.Suzuki, Y.Maruyama. *Solid State Commun.*, **96**, 253 (1995)
47. A.L.Balch, J.W.Lee, B.C.Noll, M.M.Olmstead. *Proc.-Electrochem. Soc.*, **94-24**, 1231 (1994); *Chem. Abstr.*, **122**, 133376 (1995)
48. J.Stinchcombe, A.Penicaud, P.Bhyrappa, P.D.W.Boyd, C.A.Reed. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5212 (1993)
49. P.Bhyrappa, P.Paul, J.Stinchcombe, P.D.W.Boyd, C.A.Reed. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11004 (1993)
50. P.D.W.Boyd, P.Bhyrappa, P.Paul, J.Stinchcombe, R.D.Bolskar, Y.Sun, C.A.Reed. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2907 (1995)
51. Y.Sun, C.A.Reed. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 747 (1997)
52. R.Ziebarth, S.-M.Lee, V.A.Stenger, C.Pennington. *Proc.-Electrochem. Soc.*, **95-10**, 316 (1995); *Chem. Abstr.*, **124**, 104700 (1996)
53. C.Janiak, S.Muhle, H.Hemling, K.Kohler. *Polyhedron*, **15**, 1559 (1996)
54. D.V.Konarev, R.N.Lyubovskaya, O.S.Roschupkina, Y.M.Shulga, M.G.Kaplunov, I.N.Kremenskaya, L.P.Rozenberg, S.S.Hasanov, R.P.Shibava. *Mol. Mater.*, **8**, 79 (1996)
55. J.Chen, Z.Huang, R.Cai, Q.Shao, S.Chen, H.Ye. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2177 (1994)
56. P.-M.Allemand, G.Srdanov, A.Koch, K.Khemani, F.Wudl, Y.Rubin, F.Diederich, M.M.Alvarez, S.J.Anz, R.L.Whetten. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2780 (1991)
57. U.Bilow, M.Jansen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 403 (1994)
58. H.Moriyama, H.Kobayashi. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1185 (1993)
59. C.A.Foss, D.L.Feldman, D.R.Lawson, P.K.Dorhout, C.M.Elliott, C.R.Martin, B.A.Parkinson. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 184 (1993)
60. H.Kobayashi, H.Moriyama, A.Kobayashi, T.Watanabe. *Synth. Met.*, **70**, 1451 (1995)
61. H.Moriyama, H.Kobayashi, A.Kobayashi, T.Watanabe. *Chem. Phys. Lett.*, **238**, 116 (1995)
62. W.Bensch, H.Werner, H.Bartl, R.Schlogl. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 2791 (1994)
63. R.S.Ruoff, D.S.Tse, R.Malhortra, D.C.Lorents. *J. Phys. Chem.*, **97**, 3379 (1993)
64. N.Sivaraman, R.Dhamodaran, I.Kaliappan, T.G.Srinivasan, P.R.V.Rao, C.K.Mathews. *Fullerene Sci. Technol.*, **2** (3), 233 (1994)
65. M.T.Beck, G.Mandi, S.Keki. *Proc.-Electrochem. Soc.*, **95-10**, 1510 (1995); *Chem. Abstr.*, **124**, 128144 (1996)
66. S.U.Gallagher, R.S.Armstrong, P.A.Lay, C.A.Reed. *J. Phys. Chem.*, **99**, 5817 (1995)
67. U.Geiser, S.K.Kumar, B.M.Savall, S.S.Harried, K.D.Carlson, P.R.Mobley, H.Hau Wang, J.M.Williams, R.E.Botto, W.Liang, M.-H.Whangbo. *Chem. Mater.*, **4**, 1077 (1992)
68. A.L.Balch, J.W.Lee, B.C.Noll, M.M.Olmstead. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 345 (1993)
69. M.F.Meidine, P.B.Hitchcock, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1534 (1992)
70. S.M.Gorun, K.M.Creagan, R.D.Sherwood, D.M.Cox, V.W.Day, C.S.Day, R.M.Upton, C.E.Briant. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1556 (1991)
71. M.Ramm, P.Luger, D.Zjbel, W.Duczek, J.C.A.Boeyens. *Cryst. Res. Technol.*, **31**, 43 (1996)
72. И.И.Гриценко, О.А.Дьяченко, Н.Д.Куц, Н.Г.Спицина, Э.Б.Ягубский, Н.В.Авраменко, М.Н.Фролова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1248 (1994)
73. T.Arai, Y.Murakami, H.Suematsu, K.Kikuchi, Y.Achiba, I.Ikemoto. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61**, 1821 (1992)
74. A.K.Gangopadhyay, J.S.Schilling, M.De Leo, W.E.Buhro, K.Robinson, T.Kowalewski. *Solid State Commun.*, **96**, 597 (1995)
75. Д.В.Конарев, Р.Н.Любовская, О.С.Рошупкина, Б.П.Тарасов, Ю.М.Шульга. *Изв. АН. Сер. хим.*, 37 (1997)
76. V.A.Nadtochenko, A.A.Moravsky, V.V.Gritsenko, G.V.Shilov, O.A.Dyachenko. In *Fullerenes and Atomic Clusters (IWFAC-95)*. (Abstracts of Reports). St.-Petersburg, 1995. P.53
77. V.A.Nadtochenko, A.A.Moravsky, V.V.Gritsenko, G.V.Shilov, O.A.Dyachenko. In *Fullerenes and Atomic Clusters (IWFAC-95)*. (Abstracts of Reports). St.-Petersburg, 1995. P.120
78. S.Perkker, G.Faigel, G.Oszlayi, M.Tegze, T.Kemeny, E.Jakab. *Synth. Met.*, **55-57**, 3014 (1993)
79. R.Ceolin, V.Agafonov, B.Bachet, A.Gonthier, H.Szwarc, S.Toscani, G.Keller, C.Fabre, A.Rassat. *Chem. Phys. Lett.*, **244**, 100 (1995)
80. G.Oszlanyi, G.Bortel, G.Faigel, S.Pekker, M.Tegze. *J. Phys., Condens. Matter*, **5**, L165 (1993)
81. M.Tegze, G.Bortel, G.Faigel, G.Oszlanyi, S.Pekker, P.W.Stefens. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **97**, 585 (1995)
82. Е.Э.Лаухина, Ю.М.Шульга, В.И.Зубцов, В.Н.Василец, В.П.Бубнов, Э.Б.Ягубский, Н.В.Авраменко, М.Н.Фролова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 845 (1995)
83. Z.Yoshida, H.Takehuma, S.Takehuma, Y.Matsubara. *Agew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 1597 (1994)
84. M.Sundahl, T.Anderson, O.Wennerstroem. *Proc.-Electrochem. Soc.*, **94-24**, 880 (1994); *Chem. Abstr.*, **122**, 251785 (1995)
85. T.Anderson, K.Nelsson, M.Sundahl, G.Westman, O.Wennerstrom. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 604 (1992)
86. J.L.Atwood, G.A.Koutsantonis, C.L.Raston. *Nature (London)*, **368**, 229 (1994)
87. T.Suzuki, K.Nakashima, S.Shinkai. *Chem. Lett.*, 699 (1994)
88. L.J.Barbour, G.W.Orr, J.L.Atwood. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1439 (1997)
89. T.Haino, M.Yanase, Y.Fukazawa. *Agew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 259 (1997)
90. G.Roth, P.Adelmann. *Appl. Phys. A, Solids Surf.*, **56**, 169 (1993)
91. Л.И.Буравов, О.А.Дьяченко, С.В.Коновалихин, Н.Д.Куц, И.П.Лаврентьев, Н.Г.Спицина, Г.В.Шилов, Е.В.Ягубский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 262 (1994)
92. H.B.Burgi, P.Venugopalan, D.Schwarzenbach, F.Diederich, C.Thilgen. *Helv. Chim. Acta*, **76**, 2155 (1993)
93. R.E.Douthwaite, M.L.Green, S.J.Heyes, M.J.Rosseinsky, J.F.C.Turner. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1367 (1994)
94. P.R.Birkett, C.Christides, P.B.Hitchcock, H.W.Kroto, K.Prassides, R.Taylor, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1407 (1993)
95. D.V.Konarev, E.F.Valeev, Yu.L.Slovokhotov, R.N.Lyubovskaya. *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 1865 (1997)
96. M.M.Olmstead, A.S.Ginwalla, B.C.Noll, D.S.Tinti, A.L.Balch. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7737 (1996)
97. N.Sato, G.Saito, H.Inokuchi. *Chem. Phys.*, **76**, 79 (1983)
98. A.Izuoka, T.Tachikawa, T.Sugawara, Y.Suzuki, M.Konno, Y.Saito, H.Shinohara. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1472 (1992)
99. С.В.Коновалихин, О.А.Дьяченко, Г.В.Шилов. *Журн. физ. химии*, **71**, 2192 (1997)
100. D.V.Konarev, Y.V.Zubavichus, Yu.L.Slovokhotov, Yu.M.Shul'ga, V.N.Semkin, N.V.Drichko, R.N.Lyubovskaya. *Synth. Met.*, **92**, 1 (1998)
101. J.Llacaay, J.Tarres, J.Veciana, C.Rovira. *Synth. Met.*, **70**, 1453 (1995)
102. T.Pradeep, K.K.Singh, A.P.B.Sinha, D.E.Morris. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1747 (1992)
103. P.Wang, W.-J.Lee, I.Scherbakova, M.P.Cava, R.M.Metzger. *Synth. Met.*, **64**, 319 (1994)

104. D.V.Konarev, E.F.Valeev, Yu.L.Slovokhotov, Yu.M.Shul'ga, O.S.Roschupkina, R.N.Lyubovskaya. *Synth. Met.*, **88**, 85 (1997)
105. D.V.Konarev, Yu.M.Shul'ga, O.S.Roschupkina, R.N.Lyubovskaya. *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 1869 (1997)
106. Y.Li, Y.Gao, F.Bai, Y.Mo, B.Zhang, H.Han, D.Zhu. *Synth. Met.*, **70**, 1459 (1995)
107. С.В.Коновалихин, О.А.Дьяченко, Г.В.Шилов, Н.Г.Спицина, К.В.Ван, Э.Б.Ягубский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1480 (1997)
108. T.Suzuki, K.Nakashima, S.Shinkai. *Chem. Lett.*, 699 (1994)
109. Б.Ж.Нарымбетов, С.С.Хасанов, Л.В.Зорина, Л.П.Розенберг, Р.П.Шибеева, Д.В.Конарев, Р.Н.Любовская. *Кристаллография*, **58**, 851 (1997)
110. A.Izuoka, T.Tachikawa, T.Sugawara, Y.Saito, H.Shinohara. *Chem. Lett.*, 1049 (1992)
111. V.V.Kveder, E.A.Steinman, B.Zh.Narimbetov, S.S.Khasanov, L.P.Rozenberg, R.P.Shibaeva, A.V.Bazhenov, A.V.Gorbunov, M.Yu.Maksimuk, D.V.Konarev, R.N.Lyubovskaya, Yu.A.Ossipyan. *Chem. Phys.*, **216**, 407 (1997)
112. Y.Li, D.Zhang, F.Bai, D.Zhu. *Solid State Commun.*, **86**, 475 (1993)
113. A.I.Kotov, S.I.Konovalikhin, R.I.Pisarev, G.V.Shilov, O.A.Dyachenko, E.B.Yagubsky. *Mendeleev Commun.*, 180 (1994)
114. J.W.Steed, P.C.Junk, J.L.Atwood, M.J.Barnes, C.L.Raston, R.S.Burkhalter. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10346 (1994)
115. L.Y.Chiang, J.W.Swirczewski, K.Liang, J.Miller. *Chem. Lett.*, 981 (1994)
116. M.Fedurco, M.M.Olmstead, W.R.Fawcett. *Inorg. Chem.*, **34**, 390 (1995)
117. A.Graja, A.Lapinski, S.Krol. *J. Mol. Struct.*, **404**, 147 (1997)
118. O.Ermer. *Helv. Chim. Acta*, **74**, 1339 (1991)
119. D.V.Konarev, R.N.Lyubovskaya, O.S.Roschupkina, Yu.M.Shul'ga, M.G.Kaplunov, I.N.Kremenskaya, L.P.Rozenberg, S.S.Hasanov, R.P.Shibaeva. *Mendeleev Commun.*, 3 (1996)
120. N.S.Sariciftci, L.Smilowitz, A.J.Heeger, F.Wudl. *Science*, **258**, 1474 (1992)
121. C.H.Li, G.Yu, D.Moses, K.Pakbaz, C.Zhang, N.S.Sariciftci, A.J.Heeger, F.Wudl. *Phys. Rev. B, Solid State*, **48**, 15425 (1993)
122. I.I.Khairullin, Y.-H.Chen, L.-P.Hwang. *Chem. Phys. Lett.*, **275**, 1 (1997)
123. A.Schilder, B.Gotschy, A.Seidl, R.Gompper. *Chem. Phys.*, **193**, 321 (1995)
124. H.Wang, D.Zhu. *J. Phys. Chem. Solids*, **55**, 437 (1994)
125. H.Wang, D.Zhu, J.Zhao, W.Zhan. *Synth. Met.*, **70**, 1471 (1995)
126. H.Wang, D.Zhu. *Solid State Commun.*, **93**, 295 (1995)
127. H.Klos, I.Rystau, W.Schutz, B.Gotschy, A.Skiebe, A.Hirsch. *Chem. Phys. Lett.*, **224**, 333 (1994)
128. A.Skiebe, A.Hirsch, H.Klos, B.Gotschy. *Chem. Phys. Lett.*, **220**, 138 (1994)
129. В.А.Надточенко, В.В.Гриценко, О.А.Дьяченко, Г.В.Шилов, А.П.Моравский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1285 (1996)
130. Н.Ф.Гольдшлегер, А.С.Лобач, А.С.Астахова, М.Г.Каплунов, А.В.Куликов, А.П.Моравский, О.С.Рощупкина, Ю.М.Шульга. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1143 (1994)
131. A.S.Lobach, N.F.Goldshleger, M.G.Kaplunov, A.V.Kulikov. *Chem. Phys. Lett.*, **243**, 22 (1995)
132. F.Wudl. *Acc. Chem. Res.*, **25**, 157 (1992)
133. D.Mihailovic, K.Pokhodnya, A.Omerzu, P.Venturini, R.Blink, P.Cevc, F.Pratt, K.H.Chow. *Synth. Met.*, **77**, 281 (1996)
134. K.Pokhodnia, J.Bemsar, A.Omerzu, D.Mihailovic, H.Kuzmany. *Phys. Rev. B, Solid State*, **55**, 3757 (1997)
135. A.Mrzal, P.Cevc, A.Omerzu, D.Mihailovic. *Phys. Rev. B, Solid State*, **53**, R2922 (1996)
136. K.Yoshizawa, T.Sato, K.Tanaka, T.Yamabe, K.Okahara. *Chem. Phys. Lett.*, **213**, 498 (1993)
137. R.Tanaka, A.A.Zakhidov, K.Yoshizawa, K.Okahara, T.Yamabe, K.Yakushi, K.Kikuchi, S.Suzuki, I.Ikemoto, Y.Achiba. *Phys. Rev. B, Solid State*, **47**, 7554 (1993)
138. D.Arcon, J.Dolinsek, R.Blink, K.Pokhodnya, A.Omerzu, D.Mihailovic, P.Venturini. *Phys. Rev. B, Solid State*, **53**, 14028 (1996)
139. S.Hino, K.Umishita, H.Iwasaki, K.Tanaka, T.Sato, T.Yamabe, K.Yoshizawa, K.Okahara. *J. Phys. Chem., A*, **101**, 4346 (1997)
140. F.Wudl, J.D.Thompson. *J. Phys. Chem. Solids*, **53**, 1449 (1992)
141. B.Gotschy, R.Gompper, H.Klos, A.Seidl, A.Schilder, W.Schutz, G.Volkel. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **272**, 51 (1995)
142. K.Tanaka, T.Sato, T.Kuga, T.Yamabe, K.Yoshizawa, K.Okahara, A.A.Zakhidov. *Phys. Rev. B, Solid State*, **51**, 990 (1995)
143. R.Tanaka, A.A.Zakhidov, K.Yoshizawa, K.Okahara, T.Yamabe, K.Kikuchi, S.Suzuki, I.Ikemoto, Y.Achiba. *Solid State Commun.*, **85**, 69 (1993)
144. J.D.Crane, P.B.Hitchcock. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2537 (1993)
145. J.D.Crane, P.B.Hitchcock, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1764 (1992)
146. A.Otsuka, T.Teramoto, Y.Sugita, T.Ban, G.Saito. *Synth. Met.*, **70**, 1423 (1995)
147. W.Wang, Y.L.Lay, C.Chang, H.Chiu, K.Chuang, B.Wang. *Synth. Met.*, **86**, 2293 (1997)
148. J.P.Selegue, S.Dev, T.F.Guarr, J.W.Brill, E.Figueroa. *Proc.-Electrochem. Soc.*, **94-24**, 1245 (1994); *Chem. Abstr.*, **122**, 133336 (1995)
149. W.C.Wan, X.Liu, G.M.Sweeney, W.E.Broderick. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9580 (1995)
150. M.G.Kaplunov, E.V.Golubeva, N.G.Spitsyna, E.B.Yagubskii. In *Fullerenes and Atomic Clusters (IWFAC-97). (Abstracts of Reports)*. St.-Petersburg, 1997. P.37
151. C.Bossard, S.Rigaut, D.Astruc, M.-H.Delville, G.Felix, A.Fevrier-Bouvier, J.Amiel, S.Flandroids, P.Delhaes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 333 (1993)
152. В.В.Гриценко, О.А.Дьяченко, Г.В.Шилов, Н.Г.Спицина, Э.Б.Ягубский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1982 (1997)
153. A.Penicaud, A.Perez-Benitez, R.Gleason V., E.Munoz P., R.Escudero. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10392 (1993)
154. A.Penicaud, A.Perez-Benitez, R.Escudero, C.Coulon. *Solid State Commun.*, **96**, 147 (1995)
155. P.Paul, Zuowei Xie, R.Bau, P.D.W.Boyd, C.A.Reed. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4145 (1994)
156. A.Penicaud, J.Hsu, C.A.Reed, A.Koch, K.Khemani, P.-M.Allemand, F.Wudl. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6698 (1991)
157. S.Pekker, L.Granasy, G.Oszlanyi, G.Bortel, G.Faigel, M.Tegze, O.Chauvet, L.Forro, P.W.Stephens, A.Janossy. *Proc.-Electrochem. Soc.*, **95-10**, 244 (1995); *Chem. Abstr.*, **124**, 118403 (1996)
158. F.Bommeli, L.Degiory, P.Wacher, O.Legeza, A.Janossy, G.Oszlanyi, O.Chauvet, L.Forro. *Phys. Rev. B, Solid State*, **51**, 14794 (1995)
159. V.Btoutet, H.Alloul, Y.Yoshinary, L.Forro. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3638, 1996.
160. T.T.M.Palstra, O.Zhou, Y.Imasa, P.E.Sulewski, R.M.Fleming, B.R.Zagarski. *Solid State Commun.*, **92**, 71 (1994)
161. S.Suzuki, V.Nakao. *Synth. Met.*, **70**, 1527 (1995)
162. H.H.Wang, J.A.Schluttter, A.C.Cooper, J.L.Smart, M.E.Whitten, U.Geiser, K.D.Carlson, J.M.Williams, U.Welp, J.D.Dudec, M.A.Caleca. *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 1655 (1993)
163. H.H.Wang, A.M.Kini, B.M.Savall, K.D.Carlson, J.M.Williams, M.W.Lathrop, K.R.Lykke, D.H.Parker, P.Wurz, M.J.Pellin, D.M.Gruen, U.Welp, W.-K.Kwok, S.Fleshler, G.W.Crabtree. *Inorg. Chem.*, **30**, 2962 (1991)
164. X.Lio, W.C.Wan, S.M.Owens, W.E.Broderick. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5489 (1994)
165. J.Mizuki, M.Takai, H.Takahashi, N.Mori, K.Tanigaki, I.Hirisawa, K.Prasides. *Phys. Rev. B, Solid State*, **50**, 3466 (1994)
166. O.Zhou, R.M.Fleming, D.W.Murphy, M.J.Rosseinsky, A.P.Ramirez, R.B.van Dover, R.C.Haddon. *Nature (London)*, **362**, 433 (1993)
167. E.Özdas, A.R.Kortran, N.Kopylov, A.P.Ramirez, T.Siegrist, K.M.Rabe, H.E.Bair, S.Schuppler, P.H.Citrin. *Nature (London)*, **375**, 126 (1995)
168. A.Otsuka, G.Saito, T.Teramoto, Y.Sunari, T.Ban, A.A.Zakhidov, K.Yakushi. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **284**, 345 (1996)
169. A.Otsuka, G.Saito, A.A.Zakhidov, K.Yakushi. *Synth. Met.*, **85**, 1459 (1997)
170. Q.Zhu, D.E.Cox, J.E.Fisher, K.Kniaz, A.R.McGhie, O.Zhou. *Nature (London)*, **355**, 712 (1992)
171. L.S.Grigoryan, M.Tokumoto. *Solid State Commun.*, **96**, 523 (1995)
172. S.Nakashima, M.Noromoto, H.Harima, Y.Hamanaka, L.S.Grigoryan, M.Tokumoto. *Chem. Phys. Lett.*, **268**, 359 (1997)
173. R.N.Lyubovskaya, D.V.Konarev, E.I.Yudanova, O.S.Roschupkina, Yu.M.Shul'ga, V.N.Semkin, A.Graja. *Synth. Met.*, **84**, 741 (1997)

174. D.V.Konarev, R.N.Lyubovskaya, V.N.Semkin, A.Graja. *Pol. J. Chem.*, **71**, 96 (1997)
175. Yu.L.Slovokhotov, I.V.Moskaleva, V.I.Shil'nikov, E.F.Valeev, Yu.N.Novikov, A.I.Yanovsky, Yu.T.Struchkov. *Mol. Mater.*, **8**, 117 (1996)
176. S.Liu, Y.J.Lu, M.M.Kappes, J.A.Ibers. *Science*, **254**, 408 (1991)
177. Y.L.Hwang, C.C.Yang, K.C.Hwang. *J. Phys. Chem.*, **101**, 7971 (1997)
178. J.Milliken, T.M.Keller, A.P.Baranovsky, S.N.McElvany, J.H.Callanhan, H.H.Nelson. *Chem. Mater.*, **3**, 386 (1991)
179. H.J.Byrne. In *Progress in Fullerene Research*. (Eds H.Kuzmany, J.Fink, M.Mehring, S.Roth). World Scientific, Singapore, 1995. P.183
180. S.Leach, M.Vervloet, A.Despers, E.Breheret, J.P.Hare, N.J.Dennes, H.W.Kroto, R.Taylor, R.M.Walton. *Chem. Phys.*, **160**, 451 (1992)
181. D.V.Konarev, V.N.Semkin, R.N.Lyubovskaya, A.Graja. *Synth. Met.*, **88**, 225 (1997)
182. S.P.Sibley, R.L.Campbell, H.B.Silber. *J. Phys. Chem.*, **99**, 5274 (1995)
183. R.D.Scurlock, P.R.Ogilby. *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, **91**, 21 (1995)
184. V.N.Semkin, N.G.Spitsina, S.Krol, A.Graja. *Chem. Phys. Lett.*, **256**, 616 (1996)
185. K.Kamaras, A.Breistchwerdt, S.Pekker, K.Fodor-Csorba, G.Faigel, M.Tegze. *Appl. Phys. A, Solid Surf.*, 231 (1993)
186. M.C.Martin, X.Du, J.Kwon, L.Mihaly. *Phys. Rev. B, Solid State*, **50**, 174 (1994)
187. V.N.Semkin, N.G.Spitsina, A.Graja. *Chem. Phys. Lett.*, **233**, 291 (1995)
188. K.Kamaras, V.G.Hadjiev, C.Thomsen, S.Pekker, K.Fodor-Csorba, G.Faigel, M.Tegze. *Chem. Phys. Lett.*, **202**, 325 (1993)
189. L.R.Narasimhan, D.N.Stoneback, A.F.Hrbard, R.C.Haddon, C.K.N.Patel. *Phys. Rev. B, Solid State*, **46**, 2591 (1992)
190. А.В.Баженов, М.Ю.Максимук, Т.Н.Фурсова, А.П.Моравский, В.А.Надточенко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1459 (1996)
191. T.Picher, R.Winkler, H.Kuzmany. *Phys. Rev. B, Solid State*, **49**, 15879 (1994)
192. R.Winkler, H.Kuzmany. *Solid State Commun.*, **84**, 935 (1992)
193. В.Э.Кампар, И.Я.Гуделе, Р.Б.Кампаре, С.П.Валгаре, О.Я.Нейланд. *Журн. общ. химии*, **51**, 2553 (1980)
194. N.D.Kushch, I.Majchrzak, W.Ciesielski, A.Graja. *Chem. Phys. Lett.*, **215**, 137 (1993)
195. K.Kamaras, K.Matsumoto, M.Wojnowski, E.Schonherr, H.Klos, B.Gotschy. In *Progress in Fullerene Research*. (Eds H.Kuzmany, J.Fink, M.Mehring, S.Roth). World Scientific, Singapore, 1994. P.357
196. M.D.Pace, T.C.Christidis, J.J.Yin, J.Millikin. *Phys. Chem.*, **96**, 6858 (1992)
197. J.Stankowski, P.Byszewski, W.Kempinski, Z.Trybuka, N.Zuk. *Phys. Stat. Solids, B*, **178**, 221 (1993)
198. M.C.Martin, D.Koller, L.Mihaly, S.Pekker. *Proc.-Electrochem. Soc.*, **94-24**, 608 (1994); *Chem. Abstr.*, **122**, 115471 (1995)
199. G.Volkel, A.Poppl, J.Simon, J.Hoentsch, S.Orlinskii, H.Klos, B.Gotschy. *Phys. Rev. B, Solid State*, **52**, 14028 (1995)
200. Yu.M.Shul'ga, R.N.Lyubovskaya, D.V.Konarev. *Phys. Low-Dim. Struct.*, **1/2**, 103 (1997)
201. Yu.M.Shul'ga, V.I.Rubtsov, N.G.Spitsyna, Ya.L.Kogan. *Synth. Met.*, **86**, 2359 (1997)
202. H.A.Romberg, M.Knupfer, J.F.Armbruster, G.Roth. *Synth. Met.*, **70**, 1379 (1995)
203. Yu.M.Shul'ga, V.I.Rubtsov, V.N.Vasilets, A.S.Lobach, N.G.Spitsyna, E.B.Yagubskii. *Synth. Met.*, **70**, 1381 (1995)
204. Ю.М.Шульга, Р.Н.Любовская, Д.В.Конарев. *Журн. физ. химии*, **71**, 2188 (1997)
205. Ю.М.Шульга, Н.Г.Спицина, Э.Б.Ягубский. *Докл. АН*, **348**, 502 (1996)
206. Yu.M.Shul'ga, V.I.Rubtsov, A.S.Lobach. *Z. Phys., B*, **93**, 327 (1994)
207. R.E.Douthwaite, A.R.Brough, M.L.H.Green. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 267, (1994)
208. J.Chen, Z.Huang, R.Cai, Q.Shao, H.Ye. *Solid State Commun.*, **95**, 233 (1995)

## DONOR-ACCEPTOR COMPLEXES AND RADICAL-ION SALTS BASED ON FULLERENES

**D.V.Konarev, R.N.Lyubovskaya**

*Institute for Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences*

*142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)515-3588*

The review generalises for the first time the published data on the synthesis and properties of donor-acceptor compounds based on fullerenes, various solvates and clathrates, inclusion compounds, molecular complexes and complexes with charge transfer both with inorganic donors and with donors belonging to tetrathiafulvalene, amine, metallocene and metalloporphyrin classes. Radical-ion salts of fullerenes with bulky cations and alkali metals obtained by intercalation or by direct synthesis in solution are discussed. Results of studies of fullerene compounds by IR, optical, ESR, X-ray photoelectron and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy, as well as their conductive (including superconductive), magnetic and optical properties are discussed.

Bibliography — 208 references.

*Received 26th May 1998*