

Селективное восстановление фуллерена C_{60} металлами в нейтральной и щелочной среде. Взаимодействие C_{60} с КОН

А. Л. Литвинов,* Д. В. Конарев, Е. И. Юданова, М. Г. Каплунов, Р. Н. Любовская

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
Российская Федерация, 142432 Черноголовка Московской обл.
Факс: (096) 515 3588. E-mail: litvin@cat.icp.ac.ru

Изучено восстановление фуллерена C_{60} цинком и магнием в ДМФА как в присутствии, так и в отсутствие КОН. Фуллерен C_{60} восстанавливается в этих системах до анионов C_{60}^{n-} ($n = 1, 2$ и 3), которые регистрировали методами оптической и ЭПР-спектроскопии. Магний восстанавливает C_{60} до моноаниона, Mg/KOH и Zn — до дианиона, а Zn/KOH — до трианионов. Гидроксид калия, аналогично KCN , при взаимодействии с C_{60} в ДМФА присоединяется к фуллерену. В бензонитриле реакция с КОН сопровождается генерированием моноаниона фуллерена. Обсуждается возможный механизм образования моноанионов фуллеренов в присутствии КОН. Изучена деградация анионов C_{60}^{n-} на воздухе.

Ключевые слова: фуллерен C_{60} , анионы $[C_{60}(OH)_x]^-$; спектроскопия ЭПР, оптическая спектроскопия.

Исследование анион-радикальных солей фуллеренов как в растворе, так и в твердом состоянии^{1–5} представляет большой интерес в связи с тем, что соединения, содержащие C_{60}^{n-} , обладают необычными проводящими и магнитными свойствами^{6–8}. Анионы C_{60}^{n-} (C_{70}^{n-}) ($n = 1–6$) можно генерировать электрохимическими или химическими методами^{9–17}. Изучено^{13–15} восстановление фуллеренов в водных растворах ТГФ или ДМСО под действием Zn , Sn или сплава $Al–Ni$ в присутствии щелочи, а также в результате реакции C_{60} с $NaNH_2$, $NaBH_4$ и $Na_2S_2O_4$. Анионы фуллеренов (особенно анионы в высших степенях восстановления) в присутствии воды неустойчивы, и для синтетических целей желательно использовать безводные растворители. Известно, что C_{60} селективно восстанавливается в безводном ДМФА тиолами в присутствии карбонатов щелочных металлов¹⁶ и ртути в безводном ТГФ в присутствии галогенидов тетраалкиламмония¹⁷.

В настоящей работе изучено восстановление C_{60} до анионов C_{60}^{n-} ($n = 1–3$) в безводном ДМФА металлами (Zn и Mg) в нейтральной и щелочной средах. Образование анионов C_{60}^{n-} регистрировали методами оптической и ЭПР-спектроскопии. Впервые получены данные о присоединении КОН к C_{60} . В бензонитриле эта реакция сопровождается генерированием моноанион-радикалов фуллеренов. Обсуждается возможный механизм образования моноанионов фуллеренов в присутствии КОН. Установлено, что окисление анион-радикалов $C_{60}^{•-}$ и C_{60}^{2-} , в отличие от дианионов, приводит к продуктам, характеризующимся узкими сигналами в спектрах ЭПР.

Экспериментальная часть

Использовали фуллерен C_{60} 99.5%-ной чистоты. Диметилформамид сушили КОН и молекулярными ситами, после чего перегоняли над CaH_2 при пониженном давлении в атмосфере аргона (непосредственно перед опытами). Бензонитрил (БН) перегоняли над натрием в атмосфере аргона.

Спектры ЭПР регистрировали при температуре 77 К на радиоспектрометре SE/X 2544 («Radiopan», Познань) с частотой магнитной модуляции 100 кГц, применяли ядерный магнитометр MCM101.

Оптические спектры регистрировали через 1 ч и через 1 сут после начала реакции на спектрофотометре СФ-8 при $-20^\circ C$ в диапазоне длин волн 400–1600 нм. Измерения выполняли в атмосфере аргона.

Реакции проводили в герметичной кварцевой колбе объемом 4 мл с кюветой толщиной 0.5 см и объемом 1 мл. Реакционную смесь трехкратно дегазировали. Фуллерен восстанавливали при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона при $-20^\circ C$ смесей 5 мг (0.007 ммоль) C_{60} с порошком металла ($M = Zn, Mg$), КОН и M/KOH (M/KCN) в 5 мл ДМФА в течение соответственно 20–60, 20–60 и 60 мин в мольном соотношении 1 : 50, 1 : 50 : 50 и 1 : 50. Качественными признаками окончания реакции являлось полное растворение фуллерена и изменение исходной окраски раствора.

По окончании реакции раствор замораживали и регистрировали спектр ЭПР. Для изучения деградации анионов фуллеренов раствор нагревали до $-20^\circ C$ и перемешивали на воздухе 2 мин, после чего его снова замораживали и измеряли спектр ЭПР.

Для измерения оптических спектров растворы готовили аналогично, в расчете на концентрацию C_{60} в растворе 0.2 мг·мл⁻¹.

Таблица 1. Литературные (I) и полученные в настоящей работе (II) данные оптической и ЭПР-спектроскопии для анионов фуллерена C_{60}

Анион	Длина волны/нм		Значение g-фактора ($T = 77\text{ K}$)	
	I ^a	II	I	II
$C_{60}^{\cdot-}$	1080, 1001, 936	1081, 1001, 939	1.9950, 2.0000 ^b	1.9967, 2.0000
C_{60}^{2-}	1332, 957, 844	1314, 951, 831	2.000, центр триплетного спектра ^b	2.0001, центр триплетного спектра
$C_{60}^{\cdot 3-}$	1378, 1002, 868, 796	1364, 987, 869, 777	2.002 ^c	2.0025
$C_{60}(OH)_x^-$	—	1080, 958, 838, 485	—	—
$C_{60}(CN)_x^-$	—	1074, 936, 843, 628	—	—
$C_{60}(OMe)_x^-$	1080, 920, 598, 536 ^d	—	—	—

^a В растворе БН ¹². ^b См. лит. ¹⁰ ^c См. лит. ¹¹ ^d См. лит. ¹⁹

Обсуждение полученных результатов

Для селективного восстановления фуллеренов в безводной среде за основу был взят метод¹³ восстановления C_{60} металлами в щелочной среде в смеси полярного растворителя с водой. В качестве растворителя использовали ДМФА, способный растворять как КОН, так и анионы фуллерена. В контрольном опыте с раствором C_{60} в чистом ДМФА в инертной атмосфере оптические спектры и спектры ЭПР растворов не менялись в течение 1 сут.

Анионы фуллерена $C_{60}^{\cdot-}$ проявляют характерные спектры ЭПР и полосы поглощения (ПП) в видимой и ближней ИК-области, положение которых слабо зависит от природы растворителя или противоиона^{2,12,18}. Исследование оптических и ЭПР-спектров растворов C_{60} в процессе реакции позволяет однозначно определить образование различных анионов фуллерена.

Восстановление фуллерена C_{60} магнием. При добавлении Mg к раствору C_{60} в ДМФА фуллерен восстанавливается с образованием моноанион-радикала $C_{60}^{\cdot-}$, оптический спектр которого содержит интенсивные ПП при 1081, 1001 и 939 нм (табл. 1). В спектрах ЭПР этих растворов (рис. 1, а) имеются два налегающих сигнала, характерные для замороженных растворов моноанионов $C_{60}^{\cdot-}$ ($g_1 = 1.9967$, $\Delta H_{pp1} \approx 5\text{ Гс}$) и продуктов его окисления ($g_2 = 2.0000$, $\Delta H_{pp2} \approx 1.5\text{ Гс}$).^{10,11} Линии, соответствующие различным значениям g-факторов (g_1 и g_2), имеют различные ширины и насыщаются по-разному, т.е. эти сигналы относятся к независимым спинам. Под действием кислорода воздуха интенсивность узкого сигнала с g_2 вначале (15–20 мин) увеличивается (рис. 1, б), а затем (в течение 40–60 мин) падает до полного исчезновения сигнала, тогда как интенсивность широкой линии с g_1 сразу начинает уменьшаться и через 40–60 мин линия полностью исчезает.

Восстановление фуллерена C_{60} цинком. Цинк, в отличие от Mg, восстанавливает фуллерен до дианиона C_{60}^{2-} , в оптическом спектре которого присутствуют ПП при 1314, 951 и 831 нм (см. табл. 1). Спектр ЭПР (рис. 2, а) совпадает с наблюдаемыми ранее^{9–11} спектрами анионов C_{60}^{2-} . Боковые компоненты расположены на расстоянии 12 Гс, что, по-видимому, соот-

ветствует температурно-заселенному триплетному состоянию C_{60}^{2-} . Центральная часть спектра представляет асимметричную линию, что также отвечает триплету с практически нулевым расщеплением⁹. Под действием воздуха интенсивность сигнала уменьшается, но форма спектра при этом не изменяется (рис. 2, б), и через 30–40 мин сигнал ЭПР полностью исчезает.

Восстановление фуллерена C_{60} магнием в присутствии КОН. При добавлении КОН в систему C_{60} —Mg в ДМФА фуллерен восстанавливается до дианиона C_{60}^{2-} . Вначале образуется анион-радикал $C_{60}^{\cdot-}$, а затем дианион C_{60}^{2-} . В течение 20 мин раствор приобретает красную окраску и в оптических и ЭПР-спектрах появляются сигналы, характерные для анион-радикала $C_{60}^{\cdot-}$. Через 1 ч окраска раствора меняется на красно-коричневую, а в оптическом спектре наблюдаются только ПП, характерные для дианиона C_{60}^{2-} . Сигнал ЭПР также отвечает дианиону C_{60}^{2-} . Далее в

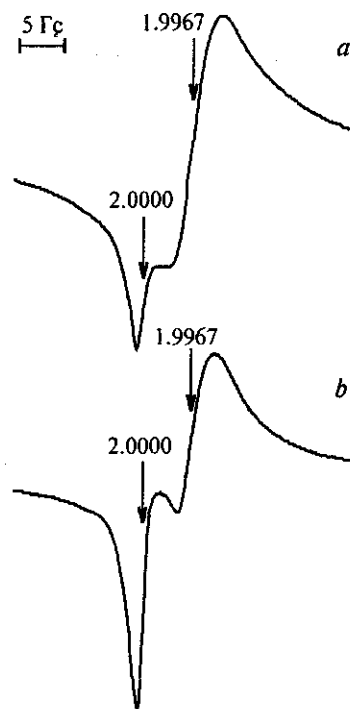


Рис. 1. Спектры ЭПР замороженного раствора моноанион-радикала $C_{60}^{\cdot-}$ (C_{60} с КОН в БН) до (а) и после его экспозиции на воздухе в течение 20 мин (б).

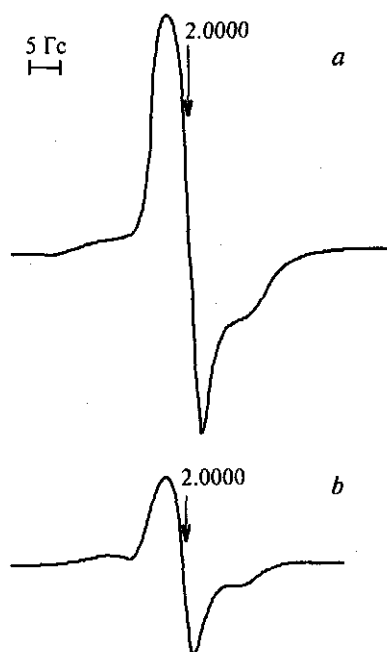


Рис. 2. Спектры ЭПР замороженного раствора дианиона C_{60}^{2-} (C_{60} с Mg/KOH в ДМФА) до (а) и после его экспозиции на воздухе в течение 20 мин (б).

течение 1 сут оптический и ЭПР-спектры раствора не меняются. Таким образом, в течение 1 ч в растворе селективно образуется C_{60}^{2-} и восстановление дальше не идет.

Восстановление фуллерена C_{60} цинком в присутствии КОН. В присутствии Zn и КОН в ДМФА фуллерен восстанавливается до трианион-радикала C_{60}^{3-} , в оптическом спектре которого проявляются ПП при 1364, 987, 869 и 777 нм, характерные для C_{60}^{3-} (см. табл. 1). Спектр ЭПР представляет собой синглет с g -фактором, равным 2.0025, и $\Delta H = 4.5$ Гс (рис. 3, а). При окислении трианион-радикала C_{60}^{3-} появляется узкий сигнал ЭПР с $g = 2.0008$ и $\Delta H = 1.8$ Гс

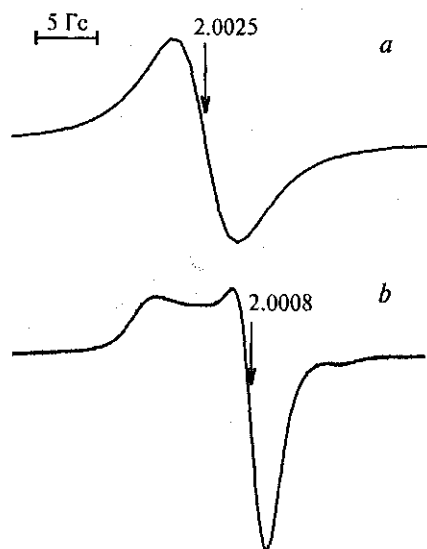


Рис. 3. Спектры ЭПР замороженного раствора трианион-радикала C_{60}^{3-} (C_{60} с Zn/KOH в ДМФА) до (а) и после его экспозиции на воздухе в течение 20 мин (б).

(рис. 3, б), как и в случае окисления моноаниона $C_{60}^{\cdot-}$.

Изучение спектров ЭПР при деградации анион-радикалов $C_{60}^{\cdot-}$ и C_{60}^{3-} на воздухе показало, что интенсивность широкого сигнала ($g_1 = 1.9967$ для $C_{60}^{\cdot-}$ и $g = 2.0025$ для C_{60}^{3-}) уменьшается при окислении; одновременно возникает узкий сигнал ($g_2 = 2.0000$) и увеличивается его интенсивность. Узкий сигнал ЭПР, по-видимому, связан с образованием продуктов окисления, например анион-радикальных частиц $C_{60}O_2^{\cdot-}$, которые неустойчивы на воздухе. Ранее²⁰ отмечалось, что окисление анион-радикалов $C_{60}^{\cdot-}$ на воздухе²⁰ приводит к чистому фуллерену. Вероятно, с этим связано исчезновение сигнала ЭПР при продолжительной экспозиции растворов на воздухе. При окислении дианионов C_{60}^{2-} новые сигналы ЭПР не возникают.

Восстановление C_{60} цинком в ДМФА до дианионов согласуется с окислительно-восстановительными потенциалами Zn и C_{60} ($E(Zn/Zn^{2+}) = -0.76$ В,²¹ $E(C_{60}^{\cdot-}/C_{60}^{2-}) = -0.72$ В в ДМФА).²² В присутствии КОН цинк восстанавливает C_{60} до трианиона, поскольку окислительно-восстановительный потенциал реакции $Zn + 4 OH^- \rightarrow ZnO_2^{2-} + 2 H_2O + 2 e^-$ в ДМФА составляет -1.215 В, что может быть достаточно для восстановления C_{60} до трианиона ($E(C_{60}^{2-}/C_{60}^{3-}) = -1.31$ В).²¹ Металлы Zn и Mg в менее полярном растворителе, например бензонитриле, не восстанавливают фуллерен C_{60} . Интересно, что Mg, обладая более отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом по сравнению с Zn,²² восстанавливает C_{60} в ДМФА в нейтральной среде только до моноанионов, а в щелочной среде — до дианионов.

Таким образом, фуллерен C_{60} в ДМФА восстанавливается металлами как в нейтральной, так и в щелочной среде (табл. 2), причем Mg восстанавливает C_{60} только до моноанион-радикала $C_{60}^{\cdot-}$. Использование в качестве восстановителей Mg/KOH или Zn и Zn/KOH в ДМФА позволяет селективно генерировать соответственно дианионы и трианионы фуллеренов.

Взаимодействие фуллерена C_{60} и КОН (KCN). Добавление КОН к раствору фуллерена C_{60} в ДМФА

Таблица 2. Образование анионов фуллерена при взаимодействии C_{60} с различными системами в ДМФА

Система	$C_{60}^{\cdot-}$	C_{60}^{2-}	C_{60}^{3-}	$C_{60}(OH)_x^-$ ($C_{60}(CN)_x^-$)
Mg	+	—	—	—
Mg/KOH	—	+	—	—
Zn	—	+	—	—
Zn/KOH	—	—	+	—
KOH (KCN)	o	—	—	+
KOH в БН	+	—	—	—

Примечание. Использованы следующие обозначения: + — образование аниона, o — образование аниона в качестве примеси.

приводит к появлению в оптическом спектре ПП при 1080, 958 и 838 нм (см. табл. 1). Слабую ПП при 1080 нм можно связать с образованием моноаниона $C_{60}^{\cdot-}$, однако наиболее интенсивная ПП при 958 нм не соответствует моноаниону $C_{60}^{\cdot-}$.

Ранее²³ было показано, что в оптических спектрах растворов фуллерена C_{60} в присутствии KCN в ближней ИК-области присутствует ПП с максимумом при 936 нм, которая связана с образованием анионов цианофуллерена $C_{60}(CN)_x^{\cdot-}$. Для аниона метоксифуллерена $C_{60}OMe^{\cdot-}$ в бензонитриле также характерна¹⁹ ПП при 920 нм. Чтобы провести отнесение ПП, мы исследовали оптические спектры растворов смесей фуллерена C_{60} с КОН и с KCN как в ДМФА, так и в БН.

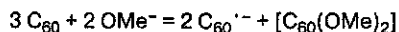
Добавление KCN к раствору фуллерена C_{60} в ДМФА приводит к образованию раствора зеленого цвета, в оптическом спектре которого присутствуют ПП при 1074, 936 и 843 нм (см. табл. 1). Наибольшую интенсивность имеет ПП при 936 нм.

Интересно отметить, что в менее полярном БН в присутствии КОН фуллерен образует растворы, в спектрах поглощения которых присутствуют ПП с максимумами при 1080, 1001 и 939 нм, характерные для моноаниона $C_{60}^{\cdot-}$. В то же время добавление KCN в раствор C_{60} в БН не приводит к заметным изменениям в оптических спектрах.

Таким образом, ПП с максимумом при 920–940 нм характерны для анионов замещенных фуллеренов. Аналогично KCN, КОН, по-видимому, может присоединяться к C_{60} в растворе ДМФА с образованием анионов гидроксифуллерена $C_{60}(OH)_x^{\cdot-}$, в оптическом спектре которого появляется интенсивная ПП при 958 нм. Присутствие слабой ПП, соответствующей моноаниону $C_{60}^{\cdot-}$, указывает на его образование в небольших количествах. Напротив, в спектре продукта реакции в БН в аналогичных условиях в ближней ИК-области присутствуют только ПП моноаниона $C_{60}^{\cdot-}$, а ПП гидроксифуллерена не проявляются (см. табл. 2).

Образование анионов гидроксифуллерена можно объяснить высокой электрофильностью двойных [6-6]-связей фуллерена, по которым легко присоединяются нуклеофильные и радикальные частицы^{24–26}. Взаимодействие фуллерена C_{60} с нуклеофилами (CN^- , OMe^-) приводит^{19,23} к соответствующим анионам ($C_{60}CN^{\cdot-}$, $C_{60}OMe^{\cdot-}$).

Особенностью реакций присоединения является образование моноанионов фуллеренов, хотя сами нуклеофилы не обладают донорными свойствами, достаточными для восстановления C_{60} . Например, в БН с анионом OMe^- фуллерен образует²³ аддукт $[C_{60}(OMe)_2]$ и анион-радикалы $C_{60}^{\cdot-}$.



В нашем случае, вероятно, происходит аналогичная реакция. На первой стадии анион OH^- присоединяется к фуллерену с образованием аниона $[C_{60}OH]^{\cdot-}$. Анион $[C_{60}OH]^{\cdot-}$, по-видимому вследствие наруше-

ния делокализации π -электронов, является более сильным донором, чем анион-радикал $C_{60}^{\cdot-}$ и способен восстанавливать фуллерен до анион-радикала.

Различие в соотношении $C_{60}^{\cdot-}/[C_{60}OH]^{\cdot-}$ в ДМФА ($C_{60}^{\cdot-}$ — побочный продукт) и БН ($C_{60}^{\cdot-}$ — основной продукт) связано, по-видимому, с различием в окислительно-восстановительных потенциалах $[C_{60}OH]^{\cdot-}$ и $C_{60}^{\cdot-}$ в данных растворителях. При увеличении разницы между этими потенциалами практически все образующиеся анионы гидроксифуллерена сразу восстанавливают фуллерен до моноаниона $C_{60}^{\cdot-}$. В этом случае в оптическом спектре раствора в ближней ИК-области будут присутствовать только ПП моноаниона $C_{60}^{\cdot-}$, что и происходит в растворах БН.

В щелочной среде в растворах C_{60} в ДМФА в присутствии металлов анионы гидроксифуллерена не образуются. Вероятно, это связано с тем, что восстановление фуллерена металлами протекает значительно быстрее, чем присоединение КОН.

Таким образом, фуллерен C_{60} восстанавливается в ДМФА металлами Zn и Mg в нейтральной и щелочной средах с образованием анионов C_{60}^{n-} ($n = 1, 2$ и 3). Селективное восстановление фуллеренов может быть использовано для препаративного получения солей, содержащих анионы фуллеренов. Гидроксид КОН аналогично KCN может присоединяться к фуллерену C_{60} . Генерирование моноанионов фуллеренов в присутствии КОН, по-видимому, связано с образованием анион-радикала гидроксифуллерена, который и восстанавливает фуллерен до анион-радикального состояния. При окислении анион-радикалов $C_{60}^{\cdot-}$ и C_{60}^{3-} возникают новые узкие сигналы ЭПР, связанные с образованием неустойчивых промежуточных парамагнитных продуктов ($C_{60}O_2^{\cdot-}$), разложение которых приводит к исчезновению сигналов ЭПР.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-03-32577а) и Российской программы «Фуллерены и атомные кластеры».

Список литературы

1. C. Bossara, S. Rigaut, D. Astruc, M. H. Delville, G. Felix, A. Fevrier-Bouveir, J. Amiel, S. Flandrois, and P. Delxaes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 333.
2. P. Bhyrappa, P. Paul, J. Stinchcombe, P. D. W. Boyd, and C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 11004.
3. C. Boulas, R. Subramanian, W. Kutner, M. T. Jones, and K. M. Kadish, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140**, L130.
4. A. S. Lobach, N. F. Goldshleger, M. G. Kaplunov, and A. V. Kulikov, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **24**, 322.
5. С. П. Солодовников, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1996, 2256 [*Russ. Chem. Bull.*, 1996, **45**, 2141 (Engl. Transl.)].
6. M. J. Rosseinsky, *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, 1497.
7. 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, and F. Wudl, *Nature (London)*, 1992, **355**, 331.

8. Д. В. Конарев, Р. Н. Любовская, *Успехи химии*, 1999, **68**, 23 [*Russ. Chem. Rev.*, 1999, **68** (Engl. Transl.)].
9. D. Dubois and K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 4364.
10. M. Khaled, R. T. Carlin, P. C. Trulove, G. R. Eaton, and S. S. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 3465.
11. D. Dubois, M. T. Jones, and K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 6446.
12. D. V. Konarev, N. V. Drichko, and A. Graja, *J. Chim. Phys.*, 1998, **95**, 2143.
13. M. F. Wu, X. W. Wei, L. Qi, and Z. Xu, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 7409.
14. X. Wei, Z. Suo, K. Zhou, Z. Xu, W. Zhang, R. Wang, H. Shen, and X. Li, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1999, 121.
15. X. Wei, Z. Suo, K. Yin, and Z. Xu, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **599**, 69; S. Takekuma, H. Takekuma, T. Matsumoto, and Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 2929.
16. R. Subramanian, P. Boudas, M. N. Vijayashree, F. D'Souza, M. T. Jones, and K. M. Kadish, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1847.
17. M. T. Jones, K. M. Kadish, R. Subramanian, P. Boudas, and M. N. Vijayashree, *Synth. Met.*, 1995, **70**, 1341.
18. C. A. Reed and R. D. Bolkskar, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1075.
19. S. Fukuzumi, I. Nakanishi, J. Maruta, T. Yorisue, T. Suenobu, S. Itoh, R. Arakawa, and K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 6673.
20. X. Wei, Z. Suo, G. Yin, and Z. Xu, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **599**, 69.
21. Ч. Манн, К. Барнес, *Электрохимические реакции в неводных системах*, Химия, Москва, 1974, 480 с. [C. K. Mann and K. K. Barnes, *Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems*, Marcel Dekker Inc., New York, 1970].
22. D. Dubois, G. Moninot, W. Kurner, M. T. Jones, and K. M. Kadish, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 7137.
23. M. Keshavarz, B. Knight, G. Srdanov, and F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 11371.
24. М. Е. Вольпин, З. Н. Парнес, В. С. Романова, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1998, 1050 [*Russ. Chem. Bull.*, 1998, **47**, 1021 (Engl. Transl.)].
25. Е. М. Белавцева, Е. В. Киченко, В. С. Романова, З. Н. Парнес, М. Е. Вольпин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1996, 876 [*Russ. Chem. Bull.*, 1996, **45**, 831 (Engl. Transl.)].
26. S. R. Wilson and Y. J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 10334.

Поступила в редакцию 8 октября 2001