

Обзоры

УДК 593.194;547.435

Ионные соединения фуллеренов, содержащие отрицательно заряженные димеры и координационно связанные анионы

Д. В. Конарев,^{a*} С. С. Хасанов,^b Р. Н. Любовская^a

^aИнститут проблем химической физики Российской академии наук,
Российская Федерация, 142432 Черноголовка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1.

Факс: (496) 522 1852. E-mail: konarev@icp.ac.ru

^bИнститут физики твердого тела Российской академии наук,
Российская Федерация, 142432 Черноголовка Московской обл.

Обобщены результаты исследований ионных соединений фуллеренов, которые содержат отрицательно заряженные димеры и анионы фуллеренов, координационно связанные с металлопорфиринами. Установлено образование анион-радикалами фуллеренов диамагнитных σ -димеров (C_{60}^-)₂ и (C_{70}^-)₂, связанных одной связью C—C. Димеризация обратима и приводит к магнитным переходам парамагнетик—диамагнетик или к уменьшению магнитного момента комплексов. Температура начала диссоциации σ -димеров (C_{60}^-)₂ варьирует от 140 до 320 К, а σ -димеров (C_{70}^-)₂ — от 260 до 360 К и выше. Авторами обзора впервые получен димер (C_{60}^-)₂, в котором анионы фуллеренов связаны двумя связями C—C. Такой димер при 300 К имеет бирадикальное состояние. Анион-радикалы фуллеренов образуют координационные связи Co—C с порфиринами кобальта(II); возникающие при этом координационно связанные анионы диамагнитны. В ряде случаев наблюдается обратимая диссоциация координационных связей Co—C, приводящая к магнитным переходам из диамагнитного состояния в парамагнитное.

Ключевые слова: фуллерены C_{60} и C_{70} , донорно-акцепторные комплексы, металлоцены, порфирины, димеризация, координация, кристаллическая структура, магнитные свойства, спектроскопия ЭПР, спектры в ИК- и ближней ИК-областях.

Открытие новой аллотропной модификации углерода¹ — фуллерена — обусловило появление уникального трехмерного π -акцептора. К настоящему времени получено уже большое число донорно-акцепторных соединений на основе фуллеренов как в нейтральном, так и в ионном основном состоянии^{2–5}. Нейтральные соединения интересны своими фотофизическими свойствами^{6,7}, в то время как ионные

соединения, содержащие анион-радикалы фуллеренов C_{60}^{*n-} ($n = 1$ и 3), проявляют металлическую проводимость, сверхпроводимость и ферромагнетизм^{2,5,8,9}. Анион-радикалы фуллеренов могут находиться в мономерном состоянии, а могут образовывать димеры, полимеры или координационные связи с металлоорганическими донорами^{4,10}. Эти процессы приводят к большому разнообразию структур и

свойств ионных соединений фуллеренов. Понимание и предсказание таких процессов имеет большое значение для направленного синтеза определенных типов фуллереновых структур с заданными физическими свойствами, что важно для создания новых функциональных материалов на их основе.

Впервые линейные полимеры $(C_{60}^-)_n$, в которых каждый анион C_{60}^- связан с соседними четырьмя связями С—С (рис. 1, *a*), были обнаружены в соединениях $M \cdot C_{60}$ ($M = K, Rb, \text{ и } Cs$). Соединение $K \cdot C_{60}$ является трехмерным металлом вплоть до 4 К, тогда как соединения с $M = Rb$ и Cs являются квазиодномерными металлами, претерпевающими переход металл—изолятор при $T < 50$ и 40 К соответственно^{11–13}. В соединениях $Na_2Rb \cdot C_{60}$ и $Li_3Cs \cdot C_{60}$ под давлением образуются линейные полимеры $(C_{60}^{3-})_n$, в которых каждый трианион связан с соседними двумя связями С—С. Исходные соединения с мономерными трианионами являются сверхпроводниками, полимеризация приводит к исчезновению сверхпроводимости при сохранении металлических свойств^{16,17}. В солях C_{70} с катионами металлов $\{(Ba^{2+}) \cdot (NH_3)_7\} \cdot (C_{70}^{2-}) \cdot (NH_3)_9$, $\{(Sr^{2+}) \cdot (NH_3)_8\} \cdot (C_{70}^{2-}) \cdot (NH_3)_3$ и $\{(Sr^{2+}) \cdot (NH_3)_8\}_3 \cdot (C_{70}^{3-})_2 \cdot (NH_3)_{19}$, полученных диффузией в жидком аммиаке, образуются полимеры из дианионов C_{70}^{2-} (см. рис. 1, *b*) и трианионов C_{70}^{3-} .^{14,18,19}

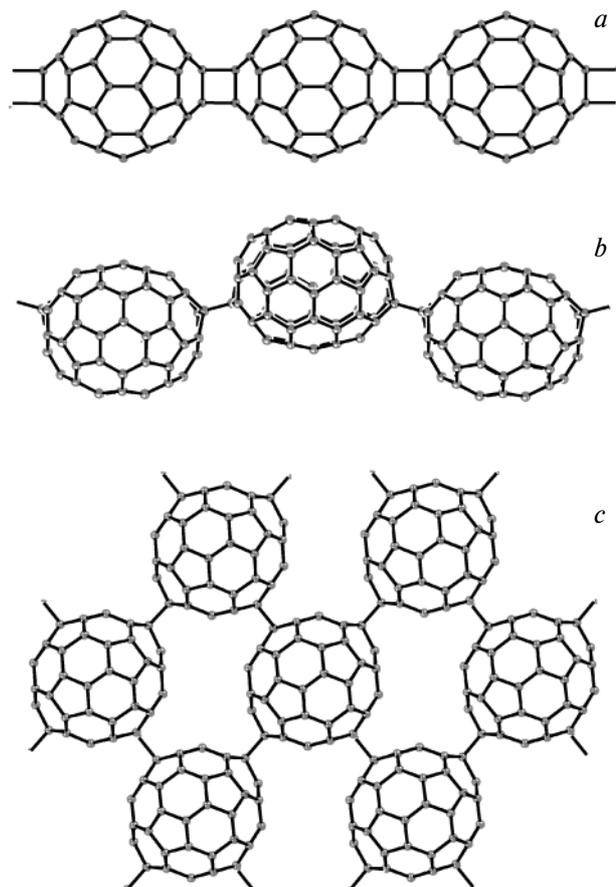


Рис. 1. Линейный полимер $(C_{60}^-)_x$ в соединениях $M \cdot C_{60}$ ($M = K, Rb, \text{ и } Cs$) (*a*)^{11–13}; полимер $(C_{70}^{2-})_x$ в соли $\{(Sr^{2+}) \cdot (NH_3)_8\} \cdot (C_{70}^{2-}) \cdot (NH_3)_3$ (*b*)¹⁴; двумерный полимер $(C_{60}^{4-})_x$ в соединении Na_4C_{60} (*c*)¹⁵.

В соединении $Na_4 \cdot C_{60}$ тетраанионы C_{60}^{4-} составляют двумерные полимеры, каждый тетраанион в которых образует четыре новых связи С—С с четырьмя другими анионами (см. рис. 1, *c*)¹⁵.

Предположение о существовании димеров $(C_{60}^-)_2$, в которых анионы связаны одной связью С—С, впервые было выдвинуто при анализе данных порошкового РСА метастабильных фаз $M \cdot C_{60}$ ($M = K, Rb, \text{ и } Cs$). Такие димеры диамагнитны (рис. 2, *a*).^{20–23} Известны димеры нейтральных фуллеренов. Фуллерен C_{60} образует димер $(C_{60})_2$, в котором две молекулы C_{60} связаны двумя связями С—С.^{24,25} Нейтральный димер азафуллерена $(C_{59}N)_2$ содержит только одну связь С—С между мономерными фрагментами и изоэлектронен $(C_{60}^-)_2$.²⁶

Многие ионные соединения фуллеренов с органическими и металлоорганическими донорами и катионами (рис. 3) содержат мономерные анион-радикалы: $TDAE \cdot C_{60}$,⁹ $Cr_2Co \cdot C_{60} \cdot CS_2$,²⁷ $Cr^*Ni \cdot C_{60} \cdot CS_2$,²⁸ $Cr^{III}TPP \cdot C_{60} \cdot (THF)_3$,²⁹ $(Cr^*_2Co)_2 \cdot C_{60} \cdot (PhCN, C_6H_4Cl_2-o)_2$,³⁰ соли C_{60}^{n-} ($n = 1, 2 \text{ и } 3$) и C_{70}^{n-} с катионами PPN^+ (PPN — бис(трифенилфосфонил)иден)аммоний), Ph_4P^+ и Ph_4As^+ ,^{31–35} соли C_{60}^{n-} ($n = 2 \text{ и } 3$) с катионами щелочных металлов^{36–38} и рядом других катионов³⁹. Свойства этих соединений обсуждаются в обзоре³⁹. Относительно недавно в таких соединениях обнаружены полимерные и димерные структуры из анионов фуллеренов. В соединении $Cr(C_6H_5Me)_2 \cdot C_{60} \cdot CS_2$ анионы C_{60}^- , возможно, связаны двумя связями С—С в линейный полимер. Однако беспорядок анионов C_{60}^- не позволяет удовлетворительно охарактеризовать структуру данного полимера⁴⁰. В ферромагнитной соли $TDAE \cdot C_{60}$ анион-радикалы $C_{60}^{\cdot-}$ полимеризуются под давлением 7 кбар, образуемая полимерная фаза стабильна при атмосферном давлении, ее деполимеризация происходит только при нагревании выше 520 К.^{41,42}

Обратимый фазовый переход, связанный с димеризацией $C_{60}^{\cdot-}$, впервые зафиксирован в соединении $Cr(C_6H_5Me)_2 \cdot C_{60}$ при 250 К по данным порошкового РСА. Была предложена модель молекулярной структуры димера $(C_{60}^-)_2$ и оценена длина связи С—С между анионами C_{60}^- в димере (1.55 Å)^{43,44}. Получение монокристаллов $Cr^*_2Cr \cdot C_{60} \cdot (C_6H_4Cl_2)_2$ (Cr^*_2Cr , см. рис. 3) впервые позволило провести полный РСА молекулярной структуры димера $(C_{60}^-)_2$ с одной связью С—С между анионами (σ -димер, см. рис. 2, *a*).⁴⁵ Образование аналогичных димеров обнаружено в ряде других ионных комплексов C_{60} с Cr_2Co ,⁴⁶ $Cr(C_6H_6)_2$,^{46,47} $Cr(Ph-Ph)_2$,⁴⁸ а также в комплексах $(Cs)_2 \cdot (C_{60})_2 \cdot CTV \cdot (DMF)_6$ ⁴⁹ и $Cr(C_6H_6)_2 \cdot C_{60} \cdot [Pd(dbdtc)_2]_{0.5}$.⁵⁰ Согласно данным ЭПР и ЯМР ¹³C анион-радикал $C_{60}^{\cdot-}$ в структуре $Cr(C_6H_3Me_3)_2 \cdot C_{60}$, возможно, также димеризуется, однако обратимого скачкообразного уменьшения магнитного момента, сопровождающего димеризацию, не наблюдается. Предполагается, что димеризация в этом комплексе происходит не как фазовый переход первого рода (аналогично другим исследованным соединениям), а как фазовый переход более высокого

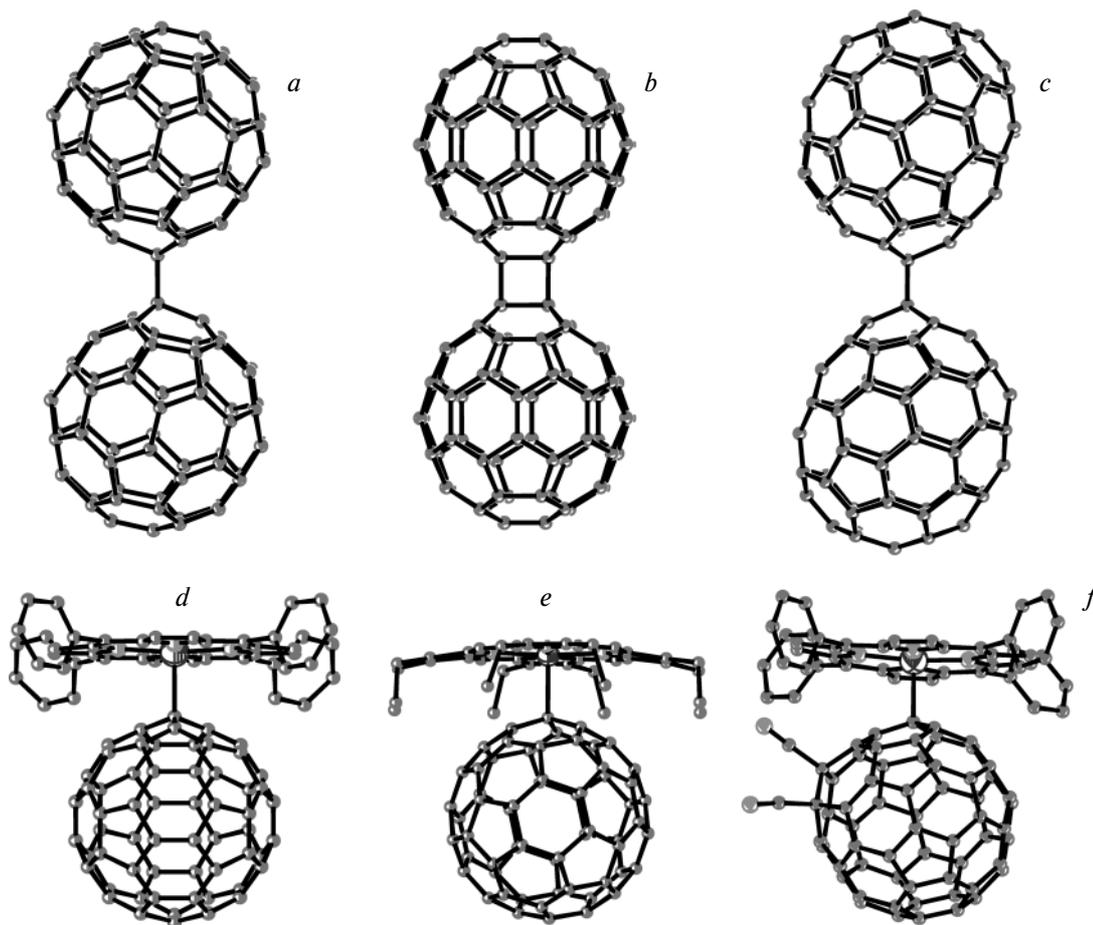
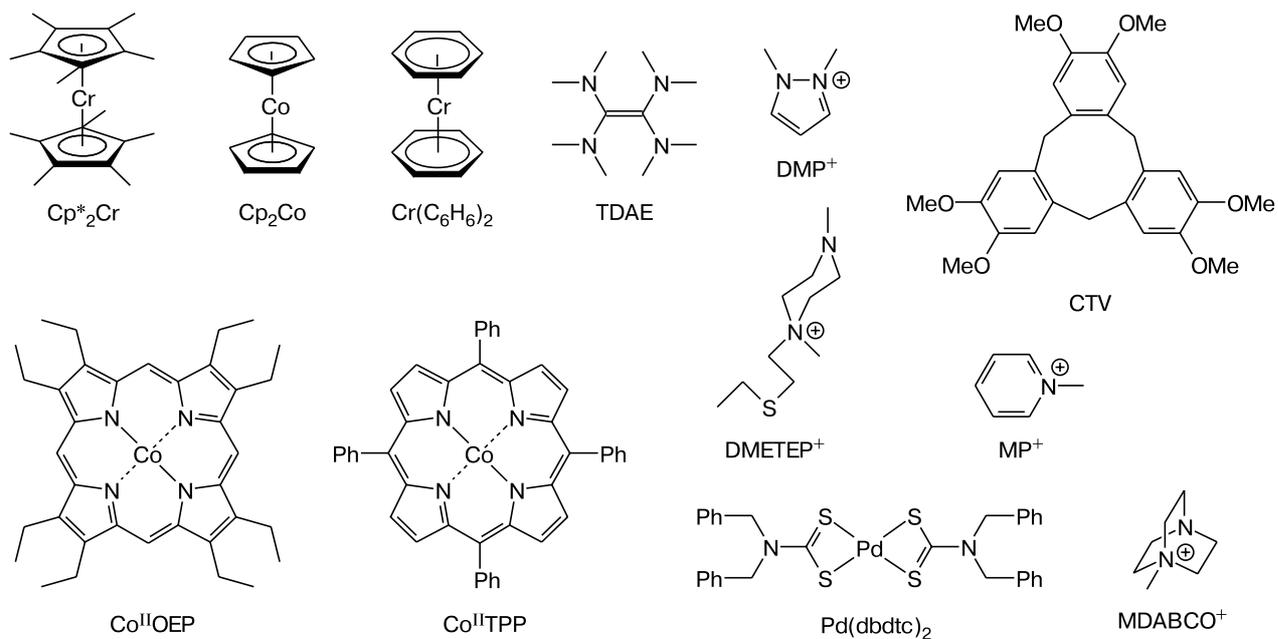


Рис. 2. Молекулярные структуры димеров и координационно связанных анионов: σ -димер $(C_{60}^-)_2$ (a); димер $(C_{60}^-)_2$ с двумя связями С—С между анионами (b); σ -димер $(C_{70}^-)_2$ (c); координационно связанные анионы $\{Co^{II}TPP \cdot (C_{60}^-)\}$ (d), $\{(Co^{II}OEP \cdot (C_{60}^-))\}$ (e), $\{Co^{II}TPP \cdot (C_{60}(CN)_2^-)\}$ (f) (OEP — октаэтилпорфиринат, TPP — тетрафенилпорфиринат).



TDAE — тетракис(диметиламино)этилен, DMP^+ — катион N,N' -диметилпиразола, CTV — циклотривератрилен, $DMETEP^+$ — катион N,N' -диметил- N' -(этилтиоэтил)пиперазиния, MP^+ — катион N -метилпиридиния, $Pd(dbdtc)_2$ — дибензилдитиокарбамат палладия(II), MDABCO⁺ — катион N -метилдизабициклооктана (4-аза-1-метилазониабцикло[2.2.2]октана).

Рис. 3. Молекулярные структуры доноров и катионов, использованных для получения ионных соединений фуллеренов.

порядка⁵¹. Анион-радикалы $C_{60}^{\cdot-}$ образуют также необычные отрицательно заряженные димеры $(C_{60}^-)_2$ с двумя связями С—С между мономерными фрагментами (π -димер, см. рис. 2, *b*). Электронная структура этих димеров существенно отличается от таковой для σ -димеров.⁵² В некоторых соединениях димеры с двумя связями С—С сосуществуют с σ -димерами⁵³.

Анион-радикалы $C_{70}^{\cdot-}$ также склонны к образованию диамагнитных димеров $(C_{70}^-)_2$ с одной связью С—С. Молекулярная структура таких димеров (см. рис. 2, *c*) впервые установлена при рентгеноструктурном исследовании кристаллов $(Cs)_2 \cdot (C_{70})_2 \cdot CTV \cdot (DMF)_7 \cdot (C_6H_6)_{0.75}$ (CTV, см. рис. 3)⁵⁴. Аналогичные димеры образуются (согласно данным магнитных измерений) в комплексах C_{70} с $Cr(C_6H_6)_2$,^{46,55} Cr_2Co ,⁴⁶ Cr^*Cr ,⁵⁵ Cr^*Ni ⁵⁵ (см. рис. 3) и Cs ⁴⁶. В структуре TDAE $\cdot C_{70} \cdot C_6H_5Me$ образование $(C_{70}^-)_2$ подтверждено РСА монокристаллов⁵⁶. Описано несколько ионных комплексов дицианофуллерена $C_{60}(CN)_2$,^{57,58} и, по крайней мере в комплексе с ди(бензол)хромом $Cr(C_6H_6)_2$, доказана димеризация $C_{60}(CN)_2^{\cdot-}$.⁵⁸

Октаэтил- и тетрафенилпорфиринаты металлов (см. рис. 3) образуют нейтральные комплексы с фуллеренами, их производными и эндометаллофуллеренами^{59–71}. В таких комплексах (особенно с металлопорфиринами, содержащими $M = Co^{II}$, Fe^{II} и Fe^{III})^{64,66–68}, наблюдаются достаточно сильные взаимодействия $M \dots C_{Full}$. Расстояния $M \dots C$ составляют 2.55–2.70 Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов M и C (~ 3.1 Å), но существенно больше длины координационных связей $Co-C$ в алкил-кобаламинах (1.99–2.03 Å)⁷². Взаимодействие металлопорфиринов с нейтральными фуллеренами в таких случаях может быть описано как вторичное связывание⁶³. Анион-радикалы фуллеренов сильнее связываются с порфиринами кобальта(II), чем нейтральные фуллерены, и образуют координационно связанные анионы (см. рис. 2, *d–f*)^{73–76}. Такие анионы могут быть стабильны вплоть до комнатной температуры^{75,76} либо диссоциировать при нагревании. Возможно также получение комплексов, содержащих не связанные порфиринами кобальта(II) и анионы фуллеренов⁷⁷.*

В данном обзоре представлены результаты исследований ионных комплексов и солей фуллеренов, содержащих отрицательно заряженные димеры $(C_{60}^-)_2$ и $(C_{70}^-)_2$ и координационно связанные анионы фуллеренов с порфиринами кобальта(II), полученные в нашей группе за последние четыре года. Детально обсуждаются структурные аспекты димеризации и координации, влияние различных факторов на стабильность образующихся анионных частиц. Рассмотрены магнитные и оптические свойства ионных комплексов фуллеренов и обратимое изменение этих свойств как результат образования димеров и координационно связанных анионов.

1. Получение комплексов

В зависимости от потенциалов окисления донорного компонента (DC) фуллерены могут образовывать как ионные $(DC^{\delta+})(C_{60}^{\delta-})$ (перенос заряда близок к единице, $\delta \sim 1$), так и нейтральные $(DC^{\delta+})(C_{60}^{\delta-})$ (перенос заряда близок к нулю, $\delta \sim 0$) комплексы. Частичный перенос заряда ($0 < \delta < 1$) редко встречается в соединениях фуллеренов⁷⁸. Фуллерены являются достаточно слабыми акцепторами ($E^{0/-} = -0.44$ (C_{60}) и -0.41 В (C_{70}))⁷⁹, поэтому образования ионных соединений следует ожидать только при использовании сильных доноров (DC), которые окисляются при потенциале более отрицательном, чем -0.5 В. Это Cr^*Cr ($E^{+/0} = -1.04$ В)⁸⁰, $Cr(C_6H_6)_2$ ($E^{+/0} = -0.72$ В)⁸¹, TDAE ($E^{+/0} = -0.75$ В)⁸² и Cr_2Co ($E^{+/0} = -0.91$ В)⁸⁰ (все потенциалы определены относительно насыщенного каломельного электрода). Ионные соединения получают в растворе прямым восстановлением фуллеренов сильным донором (DC) либо реакцией катионного метатезиса с органическими катионами (DC^+) (рис. 4). Для проведения катионного метатезиса нами разработана универсальная методика, позволяющая использовать различные катионы DC^+ . Фуллерен восстанавливают этантиолатом натрия (EtSNa) в присутствии органической соли $DC^+ \cdot Hal^-$ ($Hal = I, Br$ или Cl). Степень восстановления фуллерена при использовании тиолатов зависит от полярности растворителя^{83,84}. Использование смеси растворителей $C_6H_4Cl_2-o-PhCN$ (15 : 1) приводит к селективному восстановлению фуллерена до анион-радикального состояния $(1-)$ ^{52,53,76}. Натриевые соли галогенидов, соли с органическими катионами и этантиолат натрия плохо растворимы в этой смеси растворителей и после окончания восстановления (0.5–1 ч) могут быть отфильтрованы. Восстановленный фуллерен в виде соли $(DC^+) \cdot (C_{60}^{\cdot-})$ остается в растворе. Достоинством этого метода является отсутствие перевосстановления фуллерена даже при большом (50-кратном) мольном избытке реагента.

Молекулярные комплексы фуллеренов могут быть получены с различными относительно слабыми донорами (DC^{\cdot}), такими как металлопорфирины^{59–70}, дитиокарбаматы металлов⁸⁵, амины⁸⁶, ароматические углеводороды^{87,88}, тетрагидрофульвалены^{2,3,78} и ряд других^{2–4} (см. рис. 4). Такие комплексы обладают большим структурным разнообразием, однако нейтральное основное состояние комплексов приводит к отсутствию в них проводимости и магнитного упорядочения.

Для того чтобы, с одной стороны, использовать большие возможности доноров DC^{\cdot} формировать различные структуры фуллереновых соединений, а с другой стороны, получать фуллерены в заряженном анион-радикальном состоянии, нами был разработан «многокомпонентный подход», в котором используются два донора (DC и DC^{\cdot}). Сильный донор DC способен восстановить фуллерен или является катионом небольшого размера (DC^+). Второй донор (DC^{\cdot}) большого размера, оставаясь нейтральным, опреде-

* D. V. Konarev, S. S. Khasanov, G. Saito, and R. N. Lyubovskaya, неопубликованные результаты.

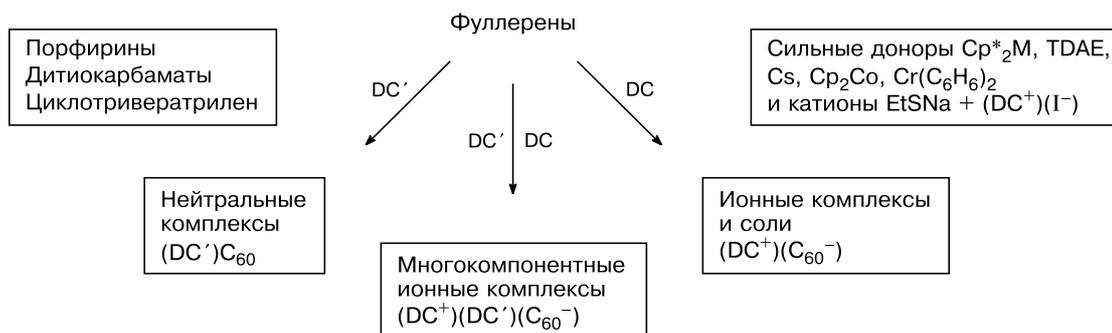


Рис. 4. Методы получения нейтральных и ионных комплексов фуллеренов.

ляет структуру образующегося комплекса (см. рис. 4). Примером такого комплекса может быть соединение $\{(Cr^I(C_6H_6)_2)^+ \cdot (Co^{II}TPP \cdot Ful^-) \cdot C_6H_4Cl_2\}$ (Ful — фуллерен), в котором $Cr(C_6H_6)_2$ — сильный донор, восстанавливающий фуллерен (DC), а $Co^{II}TPP$ — нейтральный донор DC' . В качестве DC могут быть использованы доноры и катионы — TDAE, $Cr(C_6H_6)_2$, $MDABCO^+$, DMP^+ , MP^+ и $DMETER^+$, а в качестве DC' способны выступать CTV , $Pd(dbdtc)_2$, $Co^{II}TPP$, $Co^{II}OEP$ и $Co^{II}TMPP$ (см. рис. 3).

Анион-радикалы фуллеренов в растворе чрезвычайно чувствительны к действию кислорода, поэтому синтез кристаллов ионных соединений проводили в анаэробных условиях в боксе с инертной атмосферой, содержание кислорода и воды при этом менее 1 промилле. Растворители тщательно очищали от кислорода и воды (трехкратное замораживание—откачка—заполнение аргоном—размораживание). В кристаллическом состоянии ионные комплексы $(DC^+) \cdot (C_{60}^{\cdot-})$ более устойчивы к окислению (за исключением комплексов с металлсодержащими катионами). Наиболее устойчивы (несколько суток и более) многокомпонентные ионные комплексы, содержащие нейтральную донорную компоненту DC' .

Общим методом получения ионных комплексов является диффузия гексана в раствор, содержащий ионное соединение $(DC^+) \cdot (Ful^-)$. Для синтеза многокомпонентных комплексов $(DC^+) \cdot (Ful^-) \cdot DC'$ в раствор добавляли избыток второй донорной компоненты (DC') (рис. 5). В качестве растворителей использовали $C_6H_4Cl_2$ или смеси растворителей $C_6H_4Cl_2$ —PhCN (15 : 1), C_6H_6 —DMF (14 : 2), C_6H_6 —PhCN (12 : 4). Медленная диффузия (1—2 мес) позволяет получать монокристаллы, пригодные для проведения рентгеноструктурных исследований. Образовавшиеся кристаллы первоначально идентифицировали с помощью спектроскопии в ИК-, видимой и ближней ИК-областях. Далее все комплексы были охарактеризованы данными элементного анализа, магнитных измерений (ЭПР в интервале 4—293 К и СКВИД (с использованием сверхпроводящего интерференционного датчика) в интервале 1.9—300 К); для большинства соединений изучена кристаллическая структура.

Составы полученных соединений 1—20 и температурные интервалы существования димеров и координационно связанных анионов в них пред-

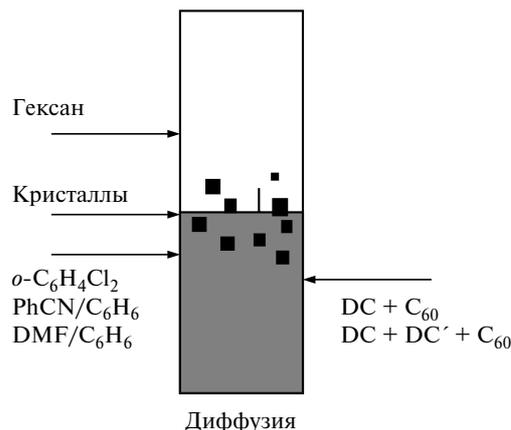
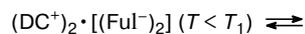


Рис. 5. Ячейка для получения кристаллов ионных комплексов.

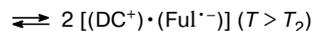
ставлены в таблице 1. Димеры и координационно связанные анионы существуют при температурах ниже T_1 , в интервале $T_1 < T < T_2$ происходит диссоциация связей C—C и Co—C, а при $T > T_2$ образуется мономерная фаза либо несвязанные порфирилат кобальта(II) и анион-радикалы фуллеренов (схема 1).

Схема 1

Димеризация:



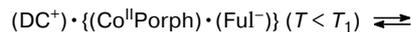
Димерная фаза



Мономерная фаза

(1—11)

Координация:



Координационно связанные анионы



Несвязанные компоненты

(12—20)

Porph — порфирин

2. Образование димеров отрицательно заряженных фуллеренов

2.1. Димеризация $C_{60}^{\cdot-}$ в $(Cr^*{}_2Cr^+) \cdot (C_{60}^{\cdot-}) \cdot (C_6H_4Cl_2)_2$ (1).^{45,46} 2.1.1. Структурные аспекты димеризации в соединении 1. По данным оптических

Таблица 1. Состав комплексов, температуры диссоциации димеров и координационно связанных анионов*

Комплекс	Тип образующейся структуры	Температура диссоциации/К		Ссылка
		T_1	T_2	
$(\text{Cr}^*_2\text{Cr}^+) \cdot (\text{C}_{60}^{\cdot-}) \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)_2$ (1)	σ -Димер $(\text{C}_{60}^-)_2$	200	230	45, 46
$\{\text{Cr}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{\cdot+}\} \cdot (\text{C}_{60}^{\cdot-}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (2)	σ -Димер $(\text{C}_{60}^-)_2$	160	240	46, 47
$\{\text{Cr}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{\cdot+}\} \cdot (\text{C}_{60}^{\cdot-}) \cdot \text{PhCN}$ (3)	σ -Димер $(\text{C}_{60}^-)_2$	240	>300	46
$\{\text{Cr}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{\cdot+}\}_2 \cdot (\text{C}_{70}^-)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)_2$ (4)	Димер $(\text{C}_{70}^-)_2$	260	>300	46
$(\text{Cr}_2\text{Co}^+) \cdot (\text{C}_{60}^{\cdot-}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (5)	σ -Димер $(\text{C}_{60}^-)_2$	250	350	46
$(\text{Cr}_2\text{Co}^+)_2 \cdot (\text{C}_{70}^-)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (6)	Димер $(\text{C}_{70}^-)_2$	>300	—	46
$(\text{Cs}^+)_2 \cdot (\text{C}_{70}^-)_2 \cdot \text{CTV} \cdot (\text{DMF})_7 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_{0.75}$ (7)	Димер $(\text{C}_{70}^-)_2$	360	390	54, 46
$(\text{Cs}^+)_2 \cdot (\text{C}_{60}^{\cdot-}) \cdot \text{CTV} \cdot (\text{DMF})_6$ (8)	σ -Димер $(\text{C}_{60}^-)_2$	140	220	49
$(\text{Cs}^+)_2 \cdot (\text{C}_{70}^-)_2 \cdot (\text{DMF})_{10}$ (9)	Димер $(\text{C}_{70}^-)_2$	>300	—	46
$\{\text{Cr}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{\cdot+}\} \cdot (\text{C}_{60}^{\cdot-}) \cdot \{\text{Pd}(\text{dbdtc})_2\}_{0.5}$ (10)	σ -Димер $(\text{C}_{60}^-)_2$	150	170	50
$\{(\text{MDABCO}^+) \cdot \text{Co}^{\text{II}}\text{TMPP}\}_2 \cdot (\text{C}_{60}^-)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)_{2.5} \cdot (\text{PhCN})_{1.5}$ (11)	π -Димер $(\text{C}_{60}^-)_2$	>300	—	52
$(\text{DMETEP}^+)_2 \cdot (\text{C}_{60}^-)_2 \cdot \{(\text{Mn}^{\text{II}}\text{TRPP})_2 \cdot \text{DMP}\} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)_5$ (12)	σ -Димер $(\text{C}_{60}^-)_2$ (86%), π -димер $(\text{C}_{60}^-)_2$ (14%)	320	360	53
$(\text{Cr}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{\cdot+})_{1.7} \cdot \{(\text{Co}^{\text{II}}\text{TRPP} \cdot \text{C}_{60}^{1.7-}) \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)_{3.3}\}$ (13)	σ - $\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{TRPP} \cdot (\text{C}_{60}^-))\}$	>300	—	74
$(\text{MP}^+) \cdot \{(\text{Co}^{\text{II}}\text{TRPP} \cdot (\text{C}_{60}^-)) \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)_{1.2}\}$ (14)	σ - $\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{TRPP} \cdot (\text{C}_{60}^-))\}$	>300	—	77
$(\text{Cr}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{\cdot+})_2 \cdot \{(\text{Co}^{\text{II}}\text{TRPP} \cdot (\text{C}_{60}(\text{CN})_2^-)) \cdot (\text{C}_{60}(\text{CN})_2^{\cdot-}) \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)_3\}$ (15)	σ - $\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{TRPP} \cdot (\text{C}_{60}(\text{CN})_2^-))\}$	>300	—	73, 74
$(\text{TDAE}^+) \cdot \{(\text{Co}^{\text{II}}\text{TRPP} \cdot (\text{C}_{60}^-))\}$ (16)	σ - $\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{TRPP} \cdot (\text{C}_{60}^-))\}$	190	>300	75
$(\text{TMP}^+) \cdot \{(\text{Co}^{\text{II}}\text{OEP} \cdot (\text{C}_{60}^-)) \cdot (\text{PhCN})_{0.75} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)_{0.25}\}$ (17)	σ - $\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{OEP} \cdot (\text{C}_{60}^-))\}$	>300	—	76
$\{(\text{MDABCO}^+) \cdot \text{Co}^{\text{II}}\text{OEP} \cdot (\text{C}_{60}^-) \cdot (\text{PhCN})_{0.67} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)_{0.33}\}$ (18)	$(\text{MDABCO}^+) \cdot \text{Co}^{\text{II}}\text{OEP} \cdot (\text{C}_{60}^-)$	50	250	76
$(\text{Cs}^+) \cdot \text{Co}^{\text{II}}\text{TRPP} \cdot (\text{C}_{60}^{\cdot-}) \cdot (\text{PhCN})_{1.64} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)_{0.36} \cdot \text{MeCN}$ (19)	Несвязанные $\text{Co}^{\text{II}}\text{TRPP}$ и $\text{C}_{60}^{\cdot-}$	Не образуется		77
$(\text{DMP}^+)_2 \cdot (\text{C}_{70}^-)_2 \cdot (\text{Co}^{\text{II}}\text{TRPP})_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)_2$ (20)	Димер $(\text{C}_{70}^-)_2$	>300	—	**

* ТМРР — тетракис(4-метоксифенил)порфирилат, DMP^+ — катион *N,N'*-диметилпиразолия, TMP^+ — катион тетраметилфосфония. ** D. V. Konarev, S. S. Khasanov, G. Saito, and R. N. Lyubovskaya, неопубликованные результаты.

спектров комплекс **1** имеет ионное состояние с полным переносом заряда с донора Cr^*_2Cr на молекулу C_{60} ^{45,46}, поскольку первый потенциал окисления Cr^*_2Cr ($E^{+/0} = -1.04$ В)⁸⁰ существенно более отрицателен, чем первый потенциал восстановления C_{60} ($E^{0/-} = -0.44$ В)⁷⁹. ИК-спектры свидетельствуют также о том, что анион-радикалы $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ при комнатной температуре находятся в мономерном состоянии (при димеризации в ИК-спектре появляются новые полосы поглощения⁸⁹).

Фрагмент кристаллической структуры **1** при 300 К показан на рисунке 6, а. Мономерные анион-радикалы $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ ориентационно разупорядочены (практически свободно вращаются), молекулы $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ разупорядочены между двумя ориентациями, тогда как катионы Cr^*_2Cr^+ упорядочены (на рис. 6, а не показаны). Анион-радикалы $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ образуют зигзагообразные цепочки, расположенные параллельно диагонали к плоскости *ac*. Расстояние между центрами $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ в цепочках составляет 10.10 Å (в чистом фуллерене C_{60} это расстояние равно 10.02 Å при 293 К)⁹⁰.

При охлаждении соединения **1** до температур ниже 220—200 К происходит обратимое изменение структуры. Моноклинная ячейка сохраняется, но наблюдается ее удвоение вдоль кристаллической оси *c* (табл. 2). Сравнение половины объема ячейки при $T < 200$ К с объемом ячейки до перехода показывает, что объем ячейки при димеризации уменьшается более чем на 300 Å³. При 200 К образуются димеры $(\text{C}_{60}^-)_2$, связанные одной связью С—С (σ -димеры),

Таблица 2. Изменение параметров кристаллической ячейки **1** при димеризации⁴⁶

Параметр	300 К	100 К
Брутто-формула	$\text{C}_{184}\text{H}_{76}\text{Cl}_8\text{Cr}_2$	$\text{C}_{368}\text{H}_{152}\text{Cl}_{16}\text{Cr}_4$
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$C2/c$	$P2_1$
<i>a</i> /Å	23.167(5)	22.973(1)
<i>b</i> /Å	20.983(5)	20.785(1)
<i>c</i> /Å	14.609(2)	24.747(1)
β /град	123.415(8)	106.387(3)
$V/\text{Å}^3$	5928(2)	11247.7(9)
<i>Z</i>	2	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	1.498	1.579

однако они статистически разупорядочены между двумя ориентациями (эти ориентации связаны осью вращения относительно длинной оси димера). Понижение температуры приводит к увеличению заселенности одной ориентации и уменьшению заселенности другой. При 100 К соотношение двух ориентаций составляет 75 : 25 (все геометрические параметры димера $(\text{C}_{60}^-)_2$ определены для наиболее заселенной ориентации). σ -Димер имеет симметрию C_{2h} , при которой анионы C_{60}^- занимают *транс*-положение относительно друг друга (см. рис. 2, а), что было предсказано теоретически^{91,92}. Средние длины связей 6—6 и 6—5 в фуллерене (исключая связи с sp^3 -гибридизованными атомами С) составляют 1.391(21) и 1.445(21) Å. Длина связи С—С между анионами C_{60}^-

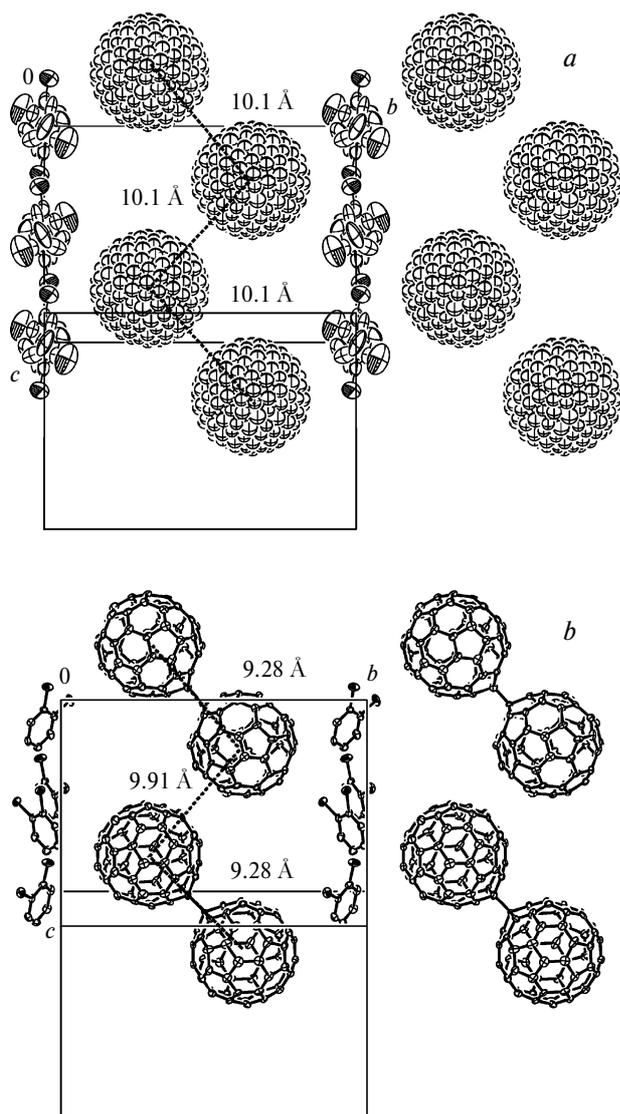


Рис. 6. Кристаллические структуры мономерной и димерной фаз комплекса **1** при 300 (a) и 100 К (b)⁴⁶. Зигзагообразные цепочки из C_{60}^- показаны пунктирными линиями.

равна 1.597(7) Å, что заметно больше длины нормальной связи С—С (1.541(3) Å)⁹³ и достаточно близко к значению, предсказанному теоретически (1.618 Å)⁹². В димерной фазе зигзагообразные цепочки C_{60}^- сохраняются, однако расстояния между центрами C_{60}^- изменяются (см. рис. 6, b): в димере они уменьшаются до 9.28 Å, а расстояние между центрами C_{60}^- соседних димеров составляет 9.91 Å.

Поскольку димер $(C_{60}^-)_2$ в комплексе **1** имеет только одну связь С—С между анионными фрагментами, он менее стабилен, чем нейтральный димер $(C_{60})_2$ с двумя более короткими связями С—С (1.575(7) Å)²⁴. Действительно, температура диссоциации $(C_{60}^-)_2$ (200–230 К) существенно ниже, чем нейтрального димера $(C_{60})_2$ (423–448 К)²⁴. Энергия диссоциации $(C_{60}^-)_2$ в комплексе **1** составляет⁴⁶ всего 63 ± 4 кДж·моль⁻¹.

2.1.2. Изменение магнитных свойств комплекса **1** при димеризации. Магнитный момент (μ_{eff}) комплек-

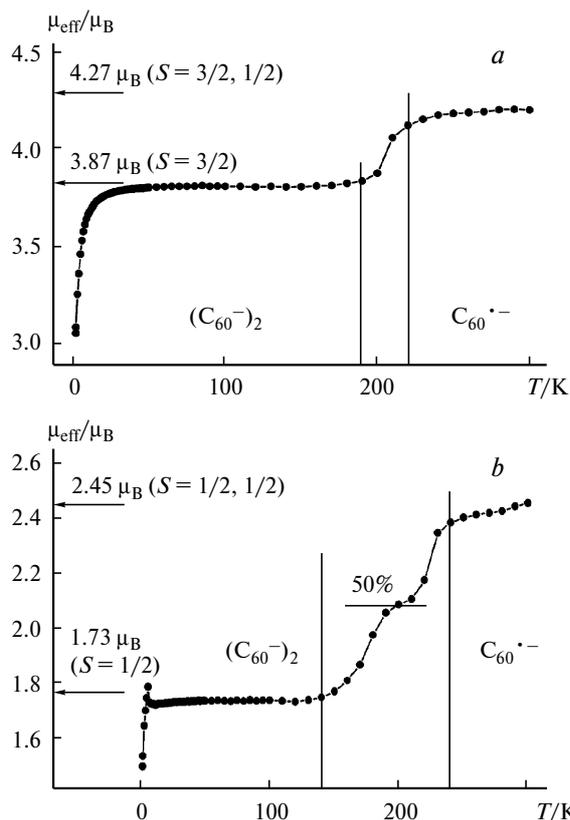


Рис. 7. Температурные зависимости магнитного момента комплексов **1** (a) и **2** (b) в интервале 1.9–300 К.⁴⁶

са **1** при 300 К составляет $4.20 \mu_B$ (рис. 7, a), что соответствует вкладу $Sr^*_2Cr^+$ ($S = 3/2$) и $C_{60}^{\cdot-}$ ($S = 1/2$) (вычисленное значение $\mu_{\text{eff}} = 4.27 \mu_B$). Близкое значение магнитного момента ($4.20 \mu_B$) найдено для ионного комплекса $(Cr^{III}TPP^+) \cdot (C_{60}^{\cdot-}) \cdot (THF)_3$, в котором $Cr^{III}TPP^+$ также имеет спиновое состояние $S = 3/2$, а $C_{60}^{\cdot-}$ — $S = 1/2$.²⁹ При понижении температуры в интервале 230–200 К наблюдается обратимое уменьшение магнитного момента комплекса **1** до $3.85 \mu_B$ (см. рис. 7, a). Это связано с образованием диамагнитных σ -димеров $(C_{60}^-)_2$ и исчезновением вклада спинов от $C_{60}^{\cdot-}$. Таким образом, при температуре ниже 200 К только спины $Sr^*_2Cr^+$ дают вклад в магнитный момент ($\mu_{\text{eff}} = 3.87 \mu_B$). Димеризация обратима с небольшим гистерезисом (2 К). Димерная фаза характеризуется константой Вейса -1 К, что указывает на слабое антиферромагнитное взаимодействие спинов, которое приводит, по-видимому, к уменьшению магнитного момента комплекса **1** при температуре ниже 30 К (см. рис. 7). Однако антиферромагнитного упорядочения спинов не наблюдается вплоть до 1.9 К.

В спектре ЭПР комплекса **1** при комнатной температуре каких-либо сигналов не регистрируется. В спектре ЭПР описанного ранее комплекса $(Cr^{III}TPP^+) \cdot (C_{60}^{\cdot-}) \cdot (THF)_3$ также нет сигналов в интервале температур 4–300 К.²⁹ Можно предположить, что вследствие обменного взаимодействия вместо двух сигналов мономерный анион-радикал $C_{60}^{\cdot-}$ и катион $Sr^*_2Cr^+$ дают один очень широкий сигнал с

усредненным g -фактором. Для проверки этого предположения измерение спектров ЭПР комплекса **1** провели при повышении температуры вплоть до 410 К. Действительно, при температуре выше 320 К появляется очень широкий сигнал ЭПР с $g = 2.2210$ и полушириной (ΔH) более 1000 Гс. Повышение температуры обуславливает заметное сужение этого сигнала до $\Delta H = 730$ Гс и сдвиг g -фактора к значению 2.1483 при 410 К.⁴⁹

При охлаждении комплекса **1** ниже 230 К появляется новый сигнал ЭПР, интенсивность которого быстро растет при понижении температуры до 200 К, и при дальнейшем понижении температуры его интенсивность возрастает уже обратно пропорционально температуре. При 4 К сигнал асимметричен, характеризуется параметрами $g_{\perp} = 3.974$ ($\Delta H = 70$ Гс) и $g_{\parallel} = 2.013$ ($\Delta H = 55$ Гс) и относится к изолированному катиону Cr^*_2Cr^+ (соль $(\text{Cr}^*_2\text{Cr}^+) \cdot (\text{PF}_6^-)$) дает схожий асимметричный сигнал ЭПР с $g_{\perp} = 4.02(1)$ и $g_{\parallel} = 2.001(1)$ ⁸⁰. Температура появления нового сигнала в спектре ЭПР комплекса **1** совпадает с температурой димеризации. Таким образом, образование диамагнитных димеров $(\text{C}_{60}^-)_2$ разрушает характерное для мономерной фазы обменное взаимодействие между парамагнитными ионами Cr^*_2Cr^+ и $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ и приводит к появлению в димерной фазе вклада от изолированных катионов Cr^*_2Cr^+ .

Анион-радикалы $\text{C}_{70}^{\cdot-}$ в ионном соединении $(\text{Cr}^*_2\text{Cr}^+) \cdot (\text{C}_{70}^-) \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ находятся в виде диамагнитных димеров $(\text{C}_{70}^-)_2$, которые согласно данным ЭПР стабильны вплоть до 300 К.⁵⁵

2.2. Димеризация анион-радикалов фуллеренов в комплексах с ди(бензол)хромом^{46,47}. Ди(бензол)хром и его замещенные аналоги широко используют для получения ионных комплексов с фуллеренами^{40,43,44,51,58,94}. Соединения $\{\text{Cr}^I(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{\cdot+}\} \cdot (\text{C}_{60}^{\cdot-}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**2**), $\{\text{Cr}^I(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{\cdot+}\} \cdot (\text{C}_{60}^{\cdot-}) \cdot \text{PhCN}$ (**3**) и $\{\text{Cr}^I(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{\cdot+}\}_2 \cdot (\text{C}_{70}^-)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**4**), полученные нами, при комнатной температуре имеют основное ионное состояние с мономерным анион-радикалом $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ (**2** и **3**) и димером $(\text{C}_{70}^-)_2$ (**4**)⁴⁶.

При 300 К магнитный момент комплекса **2** составляет 2.45 μ_B , что соответствует вкладу $\text{Cr}^I(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{\cdot+}$ ($S = 1/2$) и $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ ($S = 1/2$) (см. рис. 7, *b*). Константа Вейса при 240–300 К отрицательна (–18 К) и указывает на антиферромагнитный характер взаимодействия спинов. Магнитный момент обратимо уменьшается при 240–160 К до 1.73 μ_B (см. рис. 7, *b*). Таким образом, при $T < 160$ К вследствие димеризации вклад от $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ исчезает и остается только вклад спинов $\text{Cr}^I(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{\cdot+}$ ($\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_B$). Температурная зависимость магнитной восприимчивости комплекса **2** при $T < 160$ К следует закону Кюри–Вейса с константой Вейса –0.5 К. При комнатной температуре в спектре ЭПР комплекса **2** наблюдается один лоренцевый сигнал с g -фактором 1.9913, величина которого является промежуточной между значениями, характерными для $\text{Cr}^I(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{\cdot+}$ ($g = 1.986$)⁹⁵ и $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ ($g = 2.000$ – 1.996)³⁹. Это указывает на обменное взаимодействие между

спинами катион-радикала $\text{Cr}^I(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{\cdot+}$ и анион-радикала $\text{C}_{60}^{\cdot-}$. При охлаждении комплекса **2** в интервале 240–160 К g -фактор сдвигается к значению $g = 1.986$, характерному⁹⁵ для катион-радикала $\text{Cr}^I(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{\cdot+}$. Такое поведение согласуется с образованием при 240–160 К диамагнитных димеров $(\text{C}_{60}^-)_2$. Интересными особенностями димеризации в комплексе **2** являются относительно большой интервал перехода (80 К) и наличие двух стадий зависимости магнитного момента от температуры с точкой перехода при 200 К, когда образуется примерно половина димеров (см. рис. 7, *b*). Такое поведение может быть связано с присутствием в комплексе димеров двух типов с разной термической стабильностью (различие составляет ~40 К).

Кристаллическая структура комплекса **2** исследована при 250 и 90 К. При 250 К анион-радикалы $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ мономерны и ориентационно разупорядочены. В структуре можно выделить зигзагообразные цепочки из анион-радикалов $\text{C}_{60}^{\cdot-}$, ориентированные вдоль направления *a* с расстояниями между центрами $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ 10.052 и 10.279 Å (рис. 8, *a*)⁴⁷. Первое расстояние меньше, чем ван-дер-ваальсов диаметр C_{60} (10.18 Å), и в этом случае образуются укороченные контак-

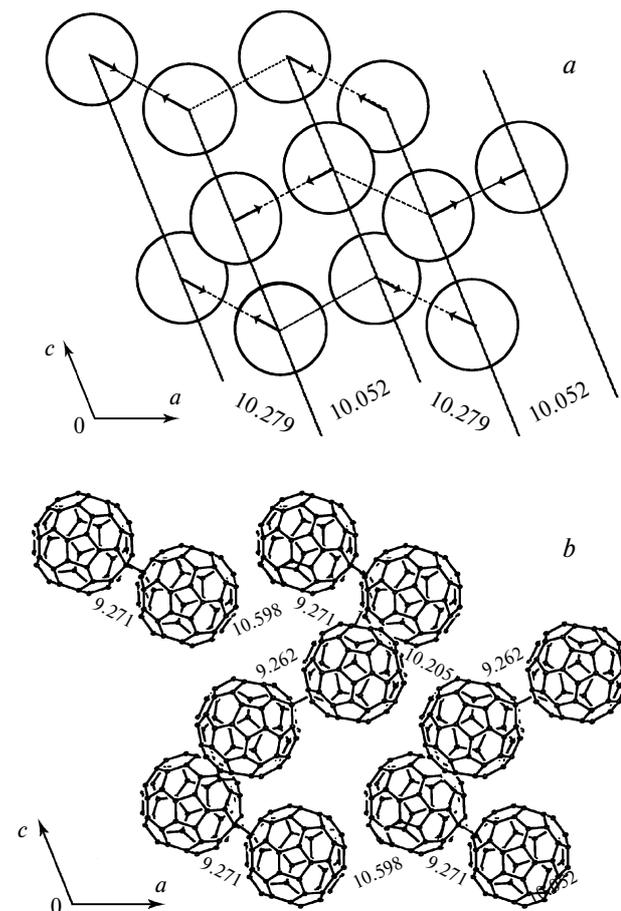


Рис. 8. Кристаллическая структура вдоль направления *b* для мономерной (*a*) и димерной (*b*) фаз комплекса **2** при 250 и 90 К соответственно⁴⁷. Анион-радикалы $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ разупорядочены в мономерной фазе и показаны окружностями. Цифрами обозначены расстояния между центрами анионов C_{60}^- (Å).

ты $C_{60}^{\cdot-}$, в то время как второе расстояние слишком велико для образования таких контактов. Димеризация анион-радикалов $C_{60}^{\cdot-}$ происходит именно в этих цепочках, причем не только в парах с наименьшим межцентровым расстоянием (10.052 Å), но и в парах второго типа. По-видимому, после димеризации анион-радикалов $C_{60}^{\cdot-}$ в парах с расстоянием 10.052 Å при 240–200 К кристаллическая решетка сжимается и это дает возможность для димеризации в парах анион-радикалов $C_{60}^{\cdot-}$ с расстоянием 10.279 Å при 200–160 К. Димеры, полученные из пар анион-радикалов $C_{60}^{\cdot-}$ с разными межцентровыми расстояниями (10.052 и 10.279 Å), различаются геометрическими параметрами; расстояния между центрами $C_{60}^{\cdot-}$ в димерах составляют 9.262 и 9.271 Å, а значения длины связи C–C между анионами $C_{60}^{\cdot-}$ — 1.585(5) и 1.595(5) Å соответственно (см. рис. 8, b). При димеризации в комплексе **2** симметрия ячейки понижается от моноклинной до триклинной (табл. 3), а ее объем уменьшается на $\sim 140 \text{ \AA}^3$.

В комплексе **3** диссоциация димеров начинается при температуре выше 240 К, поэтому даже при 300 К его магнитный момент составляет только $2.12 \mu_B$ (тогда как вычисленное значение для системы двух взаимодействующих спинов $S = 1/2$ равно $2.45 \mu_B$). Это свидетельствует о том, что при 300 К еще не все димеры диссоциировали. Для димерной фазы наблюдаются магнитный момент $1.73 \mu_B$ и константа Вейса, близкая к 0, что указывает на отсутствие магнитного взаимодействия между спинами $Cr^I(C_6H_6)_2^{\cdot+}$.⁴⁶

Магнитный момент комплекса **4** при 260 К составляет $1.64 \mu_B$ и увеличивается до $1.78 \mu_B$ при 300 К. Сигнал в спектре ЭПР комплекса **4** имеет $g = 1.986$ в интервале 293–4 К, что характерно⁹⁵ для $Cr^I(C_6H_6)_2^{\cdot+}$. Таким образом, спины локализованы в основном на $Cr^I(C_6H_6)_2^{\cdot+}$ ($\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_B$). Небольшой вклад от анион-радикала $C_{70}^{\cdot-}$ появляется только при $T > 260$ К, когда начинают диссоциировать диамагнитные димеры $(C_{70}^{\cdot-})_2$.

Полученные к настоящему времени комплексы фуллеренов с замещенными производными ди(арен)хрома позволяют проанализировать влияние размера молекул растворителя, ди(арен)хрома и

Таблица 3. Изменение параметров кристаллической ячейки **2** при димеризации⁴⁷

Параметр	250 К	90 К
Брутто-формула	$C_{78}H_{16}Cl_2Cr$	$C_{78}H_{16}Cl_2Cr$
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
$a/\text{Å}$	15.604(4)	15.6010(13)
$b/\text{Å}$	15.313(4)	14.6619(12)
$c/\text{Å}$	19.461(5)	19.7463(16)
$\alpha/\text{град}$	—	90.973(3)
$\beta/\text{град}$	112.225(8)	112.455(2)
$\gamma/\text{град}$	—	86.799(3)
$V/\text{Å}^3$	4305(2)	4167.8(6)
Z	4	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	1.660	1.715

Таблица 4. Температуры диссоциации димеров анион-радикалов фуллеренов в ионных комплексах

Комплекс	T/K	Ссылка
$Cr(C_6H_6)_2 \cdot C_{60}$	220–300	58
$Cr(C_6H_5Me)_2 \cdot C_{60}$	250	43
$Cr(C_6H_3Me_3)_2 \cdot C_{60}$	<170	51
	(без фазового перехода)	
$Cr(C_6H_6)_2 \cdot C_{60} \cdot CS_2$ (возможно, полимер)	—	40
$Cr(C_6H_6)_2 \cdot C_{60} \cdot C_6H_4Cl_2$	160–240	46
$Cr(C_6H_6)_2 \cdot C_{60} \cdot PhCN$	240—>300	46
$Cr(C_6H_6)_2 \cdot C_{70} \cdot C_6H_4Cl_2$	260—>300	46
$Cr(C_6H_6)_2 \cdot C_{70} \cdot C_6H_5Me$	300—>400	55
$Cr(C_6H_6)_2 \cdot C_{60}(CN)_2$	>380	58

типа фуллерена на стабильность σ -димеров (табл. 4). При увеличении числа заместителей в молекуле ди(арен)хрома размер катионов увеличивается. Комплекс с самым большим катионом $Cr^I(C_6H_3Me_3)_2^{\cdot+}$ имеет самую низкую температуру диссоциации, тогда как комплексы с катионами $Cr^I(C_6H_5Me)_2^{\cdot+}$ и $Cr^I(C_6H_6)_2^{\cdot+}$ характеризуются близкими температурами диссоциации. Очевидная тенденция к стабилизации димерного состояния $C_{60} < C_{70} < C_{60}(CN)_2$ наблюдается в серии комплексов фуллеренов с $Cr(C_6H_6)_2$. Размеры молекул растворителя также оказывают влияние на тип образующейся структуры (полимер, димер) и на температуру диссоциации димеров.

2.3. Димеризация анион-радикалов фуллеренов в комплексах с кобальтоценом⁴⁶. Комплекс $(Cr_2Co^+) \cdot (C_{60}^{\cdot-}) \cdot C_6H_4Cl_2$ (**5**) в интервале температур 1.9–250 К находится в диамагнитном состоянии, что обусловлено образованием диамагнитных σ -димеров $(C_{60}^{\cdot-})_2$ и катионов Cr_2Co^+ . Парамагнитный вклад дают только $\sim 3.3\%$ спинов от общего числа молекул C_{60} . Это связано с присутствием небольшого количества мономерных анион-радикалов $C_{60}^{\cdot-}$, которые, по-видимому, из-за наличия дефектов не могут димеризоваться. При $T > 250$ К вследствие диссоциации $(C_{60}^{\cdot-})_2$ магнитный момент комплекса **5** увеличивается до $1.52 \mu_B$ (350 К). Ионное состояние комплекса **5** с мономерными анион-радикалами $C_{60}^{\cdot-}$ подтверждается характерными полосами поглощения анион-радикала $C_{60}^{\cdot-}$ в ИК- и ближней ИК-областях и появлением интенсивного сигнала ЭПР от анион-радикала $C_{60}^{\cdot-}$ (см. лит.^{2,39}) ($g = 1.9988$ и $\Delta H = 39.7$ Гс при 293 К)⁴⁶. Комплекс $(Cr_2Co^+)_2 \cdot (C_{70}^{\cdot-})_2 \cdot C_6H_4Cl_2$ (**6**) содержит димеры $(C_{70}^{\cdot-})_2$, стабильные до 300 К, и обладает диамагнитными свойствами в интервале температур 1.9–300 К.⁴⁶

2.4. Димеризация анион-радикалов фуллеренов в комплексах с цезием^{46,49,54}. Комплексы $(Cs^+)_2 \cdot (C_{70}^{\cdot-})_2 \cdot CTV \cdot (DMF)_7 \cdot (C_6H_6)_{0.75}$ (**7**) и $(Cs^+)_2 \cdot (C_{60}^{\cdot-})_2 \cdot CTV \cdot (DMF)_6$ (**8**) получены с использованием многокомпонентного подхода. Нейтральная молекула CTV (см. рис. 3) введена в ионные соли $(Cs^+) \cdot (Ful^-)$ за счет образования дополнительных

координационных связей СТВ с катионами цезия ($\text{O}\dots\text{Cs}^+$), аналогично координации катионов щелочных металлов с краун-эфирами.

Кристаллическая структура **7** исследована⁵⁴ при 120 К, при этом впервые удалось изучить молекулярную структуру димеров $(\text{C}_{70}^-)_2$ с одной связью С—С между анионами. Симметрия димеров (C_{2h}) существенно ниже, чем у исходного C_{70} (D_{5h}). Анионы C_{70}^- в димере располагаются в *транс*-конформации относительно друг друга (рис. 9). Средние углы для sp^3 -гибридизованных атомов С равны 109° , что близко к тетраэдрической геометрии. Длина связи С—С между анионами C_{70}^- в димере составляет 1.584(9) Å, в то время как расстояние между центрами масс двух анионов C_{70}^- — 10.417 Å. Длина связи С—С в димере $(\text{C}_{70}^-)_2$ заметно больше, чем длина обычной связи С—С (1.541(3) Å)⁹³, и имеет промежуточное значение между длинами связей С—С σ -димера $(\text{C}_{60}^-)_2$ (1.597(7) Å)⁴⁵ и нейтрального димера $(\text{C}_{60})_2$ (1.575(7) Å)²⁴. Хорошее стерическое соответствие между формами СТВ и эллипсоидального аниона C_{70}^- способствует возникновению многочисленных ван-дер-ваальсовых контактов между ними.

Комплекс **7** в интервале температур 1.9—350 К диамагнитен и проявляет в спектре ЭПР слабый асимметричный сигнал при 293 К, который может быть разложен на три составляющие с $g_1 = 2.0042$ ($\Delta H = 8$ Гс), $g_2 = 2.0024$ ($\Delta H = 2$ Гс) и $g_3 = 1.9923$ ($\Delta H = 20$ Гс)⁵⁴. Число спинов на формульную единицу комплекса, оцененное из интегральной интенсивности сигнала ЭПР, составляет всего 0.4%. Сигнал может быть отнесен к небольшому количеству недимеризованного анион-радикала $\text{C}_{70}^{\cdot-}$. Похожие сигналы ЭПР регистрируются для электрохимически генерированного анион-радикала $\text{C}_{70}^{\cdot-}$ в растворе ($g_1 = 2.007$, $g_2 = 2.003$ и $g_3 = 2.0000$)⁷⁹ и в соли $(\text{Ph}_4\text{P}^+)_2(\text{C}_{70}^{\cdot-})(\text{I}^-)$ ($g_x = g_y = 1.9996$, $g_z = 2.0150$, $g_{av} = 2.0047$)³⁴. Таким образом, σ -димеры $(\text{C}_{70}^-)_2$ диамагнитны и не проявляют сигналов ЭПР. Увеличение магнитного момента комплекса **7** наблюдается при температуре выше 360 К, что может быть связано

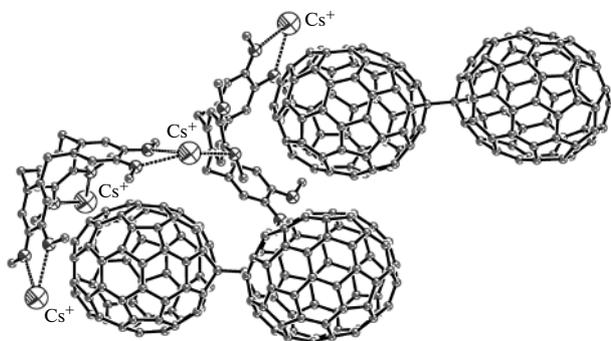


Рис. 9. Кристаллическая структура димерной фазы комплекса **7** при 120 К.⁵⁴ Представлены два кристаллографически независимых димера $(\text{C}_{70}^-)_2$ и две молекулы циклотривератрилена (СТВ), которые координируют четыре катиона Cs^+ . Разупорядоченные молекулы *N,N*-диметилформамида и бензола не показаны.

с диссоциацией $(\text{C}_{70}^-)_2$. При 390 К диссоциировано уже ~90% димеров.

Аналогичный комплекс получен⁴⁹ с C_{60} (**8**). При 293 К он имеет ионное основное состояние и содержит мономерные анион-радикалы $\text{C}_{60}^{\cdot-}$, которые дают сигнал ЭПР с $g = 1.9990$ и $\Delta H = 57$ Гс. Образование σ -димеров наблюдается при 140—220 К и сопровождается переходом из парамагнитного состояния в диамагнитное, при этом интенсивность сигнала ЭПР анион-радикала $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ уменьшается более чем в 30 раз (как и во всех других случаях, остается несколько процентов недимеризованного анион-радикала $\text{C}_{60}^{\cdot-}$). Таким образом, температура диссоциации димеров $(\text{C}_{60}^-)_2$ в комплексе **8** существенно ниже температуры диссоциации димеров $(\text{C}_{70}^-)_2$ в комплексе **7**. Аналогичная ситуация наблюдается для всех изученных соединений C_{60} и C_{70} — $\text{Cp}^*\text{Cp}^*\text{Cg}$ (**1**) и $(\text{Cp}^*\text{Cg}^+) \cdot (\text{C}_{70}^-) \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ (**55**), $\text{Ct}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ (**2** и **4**) и Cp_2Co (**5** и **6**).

В отсутствие СТВ в ДМФА может быть получена соль фуллера C_{70} с сольватированными ДМФА катионами Cs^+ — $(\text{Cs}^+)_2 \cdot (\text{C}_{70}^-)_2 \cdot (\text{DMF})_{10}$ (**9**), которая содержит димеры $(\text{C}_{70}^-)_2$, стабильные до 300 К.⁴⁶

2.5. Димеризация анион-радикалов $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ в комплексе $\{\text{Cr}^I(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{\cdot+}\} \cdot (\text{C}_{60}^{\cdot-}) \cdot \{\text{Pd}(\text{dbdtc})_2\}_{0.5}$ (10**)⁵⁰.** Комплекс **10** получали восстановлением фуллера ди(бензол)хромом, при этом дибензилдителиокарбамат палладия(II) выполняет функции структурообразующей нейтральной молекулы⁵⁰. В структуре **10** (расшифрована при 90 К) сильно деформированные слои анион-радикалов $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ чередуются со слоями из $\text{Pd}(\text{dbdtc})_2$, а катион-радикалы $\text{Cr}^I(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{\cdot+}$ располагаются между слоями (рис. 10). Анион-радикалы $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ образуют пары внутри слоев с коротким расстоянием $\text{C}\dots\text{C} = 3.092(2)$ Å, что существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов двух атомов С — 3.42 Å.⁹⁶ Это указывает на мономерное состояние $\text{C}_{60}^{\cdot-}$. Диамагнитные димеры $(\text{C}_{60}^-)_2$ образуются в комплексе **10** при охлаждении и диссоциируют при 150—170 К в режиме нагревания, что сопровождается соответствующим изменением магнитного момента (рис. 11). При этом гистерезис димеризация—диссоциация составляет ~20 К (см. рис. 11, врезка), и на данный момент это — самое большое значение

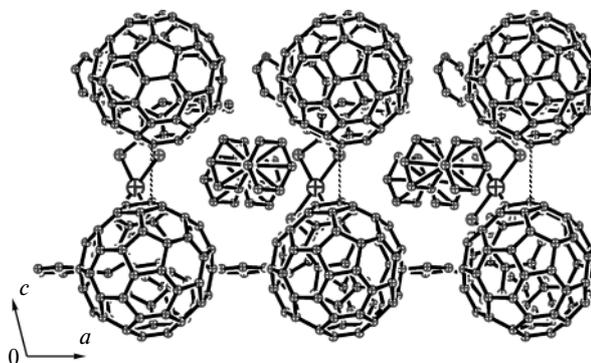


Рис. 10. Кристаллическая структура комплекса **10** при 90 К.⁵⁰ Пунктирной линией отмечены короткие (3.092(2) Å) ван-дер-ваальсовы контакты $\text{C}\dots\text{C}$ между анион-радикалами $\text{C}_{60}^{\cdot-}$.

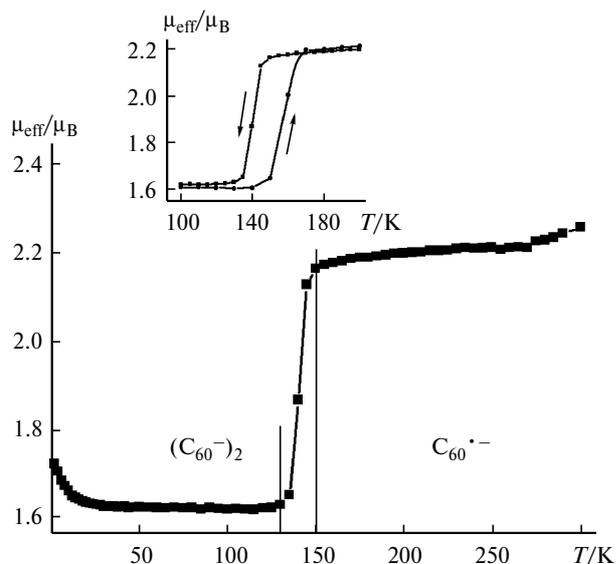


Рис. 11. Температурная зависимость магнитного момента комплекса **10** в интервале 1.9—300 К. На врезке представлена температурная зависимость магнитного момента в режиме охлаждения и нагревания⁵⁰.

ние гистерезиса для изученных комплексов. Температуры образования димеров C_{60} варьируются в интервале 220—360 К. Таким образом, комплекс **10** имеет самую низкую температуру димеризации (150—130 К) среди исследованных комплексов. Для мономерной фазы характерен лоренцевый сигнал ЭПР с $g = 1.9934$ и полушириной 41 Гс. Такой g -фактор является промежуточным между значениями для $Cr^I(C_6H_6)_2 \cdot ^+$ ($g = 1.986$)⁹⁵ и $C_{60}^{\cdot -}$ ($g = 2.000$ — 1.996)^{2,39}, что указывает на обменное взаимодействие этих анион-радикалов. При димеризации в комплексе **10** форма сигнала ЭПР изменяется, а его интенсивность уменьшается вдвое. Сигнал становится асимметричным с двумя компонентами при $g_1 = 1.9969$ ($\Delta H = 22.4$ Гс) и $g_2 = 1.9826$ ($\Delta H = 23.2$ Гс). Похожий асимметричный сигнал ЭПР наблюдали⁹⁵ для изолированного катион-радикала $Cr^I(C_6H_6)_2 \cdot ^+$.

Нами установлено, что существует зависимость температуры димеризации от скорости охлаждения. Начало димеризации регистрировали с помощью спектроскопии ЭПР. Оказалось, что при высокой скорости охлаждения температура димеризации уменьшается. Так, при охлаждении комплекса **10** в течение 10 мин от 293 до 100 К начало димеризации сдвигается от 140 до 60 К. При исследовании кристаллической структуры **10** охлаждение кристалла до 90 К было проведено в течение 10 с, что, по-видимому, позволило сохранить мономерную фазу **10** при 90 К.⁵⁰

2.6. Образование димера $(C_{60}^{\cdot -})_2$ с двумя связями C—C между анионами.⁵² Комплекс $\{(MDABCO^+) \cdot Co^{II}TMPP\}_2 \cdot (C_{60}^{\cdot -})_2 \cdot (C_6H_4Cl_2)_{2.5} \cdot (PhCN)_{1.5}$ (**11**), содержащий этот димер, получен добавлением в соль $(MDABCO^+) \cdot (C_{60}^{\cdot -})$ нейтральной молекулы $Co^{II}TMPP$. Атом N катиона $MDABCO^+$ координируется с атомом Co молекулы $Co^{II}TMPP$, что приводит к координационно связанному катиону $(MDABCO^+) \cdot Co^{II}TMPP$ (длина связи Co—N — 2.385(3) Å, рис. 12).

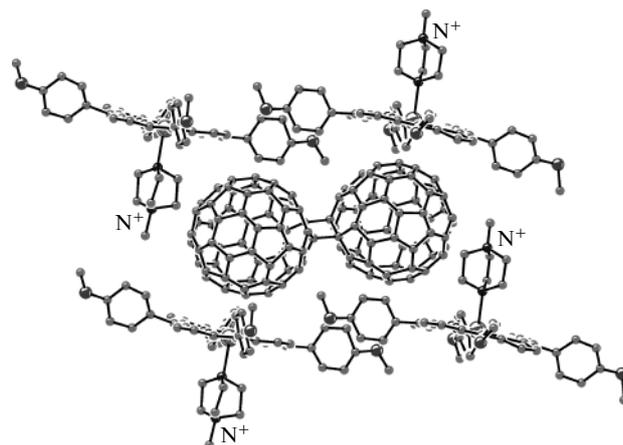


Рис. 12. Фрагмент кристаллической структуры комплекса **11** при 120 К.⁵² Приведены π -димер $(C_{60}^{\cdot -})_2$ и координационно связанные катионы $(MDABCO^+) \cdot Co^{II}TMPP$. Отмечены (N^+) атомы N в катионе $MDABCO^+$, имеющие положительный заряд.

Затем этот катион образует комплекс **11** с $C_{60}^{\cdot -}$. На один димер в комплексе **11** приходится два катиона $MDABCO^+$, поэтому формальный заряд димера (2-). Спектры в ИК- и ближней ИК-областях подтверждают это предположение⁵².

Кристаллическая структура **11** изучена при 120 К.⁵² Анионы $C_{60}^{\cdot -}$ в димере связаны двумя связями C—C длиной 1.581(3) Å. Эти связи длиннее, чем в нейтральном димере $(C_{60})_2$ (1.575(7) Å)²⁴, но короче, чем в σ -димере $(C_{60}^{\cdot -})_2$ (1.597(7) Å)⁴⁵. Расстояние между центрами $C_{60}^{\cdot -}$ в димере, связанном двумя связями C—C (9.07 Å), заметно меньше, чем в σ -димере (9.28 Å)⁴². Средние длины связей 6—6 и 5—6 в π -димере (исключая связи с sp^3 -гибридизованными атомами C) близки к аналогичным значениям для σ -димера и составляют 1.395(11) и 1.448(10) Å соответственно. Координация между $Co^{II}TMPP$ и димером $(C_{60}^{\cdot -})_2$ в комплексе **11** отсутствует. Расстояния $Co \dots C((C_{60}^{\cdot -})_2)$ (2.75—2.97 Å) существенно больше, чем аналогичные расстояния при образовании координационных связей Co—C в анионах $\{Co^{II}TPP \cdot (C_{60}^{\cdot -})\}$ (2.28—2.32 Å)⁷⁴ и чем ван-дер-ваальсовы контакты $Co \dots C$ в нейтральных комплексах порфиринов кобальта(II) с фуллеренами (2.58—2.69 Å)^{66,74}. Возможно, образованию координационной связи $Co—C((C_{60}^{\cdot -})_2)$ препятствует конкуренция катиона $MDABCO^+$ с противоположной стороны порфириновой плоскости за координационное место у атома Co (см. рис. 12), что приводит к выходу атома Co в сторону атома N катиона $MDABCO^+$ на 0.193 Å.

Димеры $(C_{60}^{\cdot -})_2$ в комплексе **11** изолированы друг от друга, поскольку находятся внутри ячейки из шести координационных катионов $(MDABCO^+) \cdot Co^{II}TMPP$ (на рис. 12 показаны только четыре таких катиона). Возможно, именно ван-дер-ваальсовы взаимодействия между катионами $(MDABCO^+) \cdot Co^{II}TMPP$ в этой ячейке способствуют образованию более компактного димера, связанного двумя связями C—C, вместо обычно наблюдаемого σ -димера.

Несмотря на отсутствие координационной связи $\text{Co}-(\text{C}_{60}^-)_2$ в комплексе **11** наблюдается эффективное взаимодействие π -систем $\text{Co}^{\text{II}}\text{TMPR}$ и $(\text{C}_{60}^-)_2$, достаточное для возникновения обменного магнитного взаимодействия между ними. Как $\text{Co}^{\text{II}}\text{TMPR}$, так и димер $(\text{C}_{60}^-)_2$ дают вклад в магнитный момент комплекса **11**. Он равен $3.47 \mu_{\text{B}}$ при 300 К, что близко к значению магнитного момента, вычисленному для системы четырех невзаимодействующих спинов $S = 1/2$ ($\mu_{\text{eff}} = 3.46 \mu_{\text{B}}$). Два аниона C_{60}^- , на каждом из которых находится примерно по одному спину, образуют в димере единую молекулу, поэтому димер должен иметь бирадикальное состояние. Действительно, данные ЭПР подтверждают наличие спинов на димере, так как наряду с широким сигналом ЭПР от $\text{Co}^{\text{II}}\text{TMPR}$ присутствует сигнал и от анионов C_{60}^- . Вследствие сильного обменного взаимодействия $\text{Co}^{\text{II}}\text{TMPR}$ и $(\text{C}_{60}^-)_2$ оба сигнала имеют лоренцеву форму и не проявляют индивидуальных особенностей, таких как асимметрия или триплетное расщепление. Интенсивность сигнала ЭПР димера $(\text{C}_{60}^-)_2$ уменьшается при понижении температуры. Наблюдаемая температурная зависимость может быть описана в рамках модели триплетного состояния⁹⁷ с энергетической щелью между триплетным ($S = 1$) и синглетным ($S = 0$) уровнями $70 \pm 2 \text{ см}^{-1}$, что в ~ 10 раз меньше, чем аналогичные значения для мономерного дианиона фуллерена C_{60}^{2-} в растворе и твердом состоянии (600 и 730 см^{-1} соответственно)^{30,98}.

2.7. Образование двух типов димеров в одном соединении⁵³. Комплекс $(\text{DMETEP}^+)_2 \cdot (\text{C}_{60}^-)_2 \cdot \{(\text{Mn}^{\text{II}}\text{TPP})_2 \cdot \text{DMP}\} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)_5$ (**12**) получен при кристаллизации соли $(\text{DMETEP}^+) \cdot (\text{C}_{60}^-)$ с координационным димером $(\text{Mn}^{\text{II}}\text{TPP})_2 \cdot \text{DMP}$. Необычный катион DMETEP^+ (см. рис. 3) образуется при реакции нуклеофильного присоединения этантиолатного аниона (EtS^-) к дикатиону диметилдиазбициклооктана (DMDABCO^{2+}). Эти соединения были использованы как исходные реагенты для восстановления фуллерена и реакции катионного метатезиса⁵³.

Кристаллическая структура **12** исследована⁵³ при 100 К. Основная структурная особенность комплекса — присутствие каналов, образованных четырьмя молекулами $(\text{Mn}^{\text{II}}\text{TPP})_2 \cdot \text{DMP}$, в которых располагаются зигзагообразные цепочки из чередующихся димеров $(\text{C}_{60}^-)_2$ и катионов DMETEP^+ (рис. 13). Установлено, что в структуре **12** присутствуют димеры $(\text{C}_{60}^-)_2$ двух типов: σ -димер с заселенностью 86% и димер $(\text{C}_{60}^-)_2$, связанный двумя связями $\text{C}-\text{C}$, с заселенностью 14%. Геометрические параметры этих димеров близки к параметрам, полученным ранее для двух типов димеров $(\text{C}_{60}^-)_2$.

Магнитный момент комплекса **12** равен $8.3 \mu_{\text{B}}$ в интервале температур 40–320 К (рис. 14), что соответствует вкладу двух атомов Mn^{II} в высокоспиновом состоянии ($S = 5/2$) ($\mu_{\text{eff}} = 8.37 \mu_{\text{B}}$). Константа Вейса -0.5 К указывает на слабое антиферромагнитное взаимодействие спинов в комплексе **12**, приводящее к уменьшению магнитного момента при $T < 40 \text{ К}$ (см. рис. 14). Вклада от C_{60}^- при 40–320 К не наблюдает-

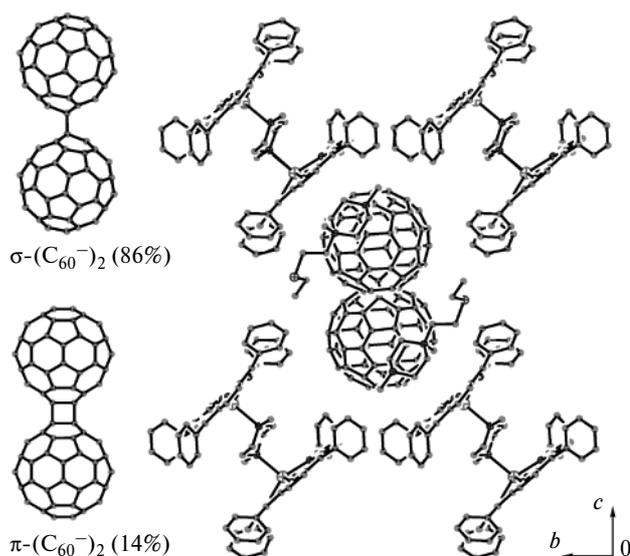


Рис. 13. Фрагмент кристаллической структуры комплекса **12** вдоль направления a и зигзагообразных цепочек из димеров $(\text{C}_{60}^-)_2$ и катионов DMETEP^+ .⁵³ Комплекс $\text{Mn}^{\text{II}}\text{TPP}$ образует координационные димеры $(\text{Mn}^{\text{II}}\text{TPP})_2 \cdot \text{DMP}$, в которых два порфириновых фрагмента связаны бидентатным лигандом N,N' -диметилпиперазином (DMP).

ся, что обусловлено димеризацией. Хотя димеры $(\text{C}_{60}^-)_2$ с двумя связями $\text{C}-\text{C}$ между анионами и являются парамагнитными, их вклад на фоне вклада от высокоспинового Mn^{II} незначителен (не более $0.06 \mu_{\text{B}}$) из-за низкой заселенности позиции этого димера. При температуре выше 320 К магнитный момент увеличивается до $8.66 \mu_{\text{B}}$ (360 К), что соответствует появлению двух парамагнитных анион-радикалов $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ при диссоциации диамагнитного σ -димера $(\text{C}_{60}^-)_2$ ($\mu_{\text{eff}} = 8.72 \mu_{\text{B}}$). Диссоциация димеров приводит к существенным изменениям в спектре ЭПР комплекса **12**. Для димерной фазы характерен сложный спектр ЭПР с большим количеством компонент в интервале от 0 до 7000 Гс. Такой спектр появляется из-за обменного взаимодействия двух атомов Mn^{II} в координационном димере $(\text{Mn}^{\text{II}}\text{TPP})_2 \cdot \text{DMP}$. При диссоциации σ - $(\text{C}_{60}^-)_2$ выше 320 К появляется новый лоренцевый сигнал ЭПР с $g = 2.0179$ ($\Delta H = 655 \text{ Гс}$), интенсивность которого возрастает при повышении

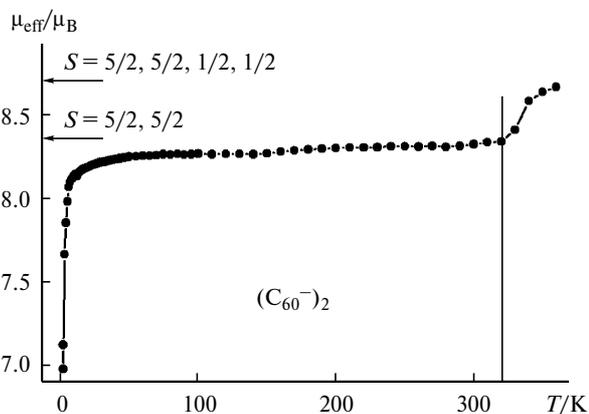


Рис. 14. Температурная зависимость магнитного момента комплекса **12** в интервале 1.9–360 К.⁵³

температуры до 360 К, в то время как сигнал, характерный для димерной фазы, практически исчезает. Новый сигнал может быть отнесен к парамагнитным частицам $(Mn^{II}TPP)_2 \cdot DMP$ и $C_{60}^{\cdot-}$, между которыми наблюдается обменное взаимодействие.

Многочисленные примеры свидетельствуют о том, что в различных комплексах C_{60} температуры диссоциации σ -димеров сильно различаются. Например, в комплексе **12** наблюдается самая высокая среди изученных σ -димеров температура начала диссоциации (320 К). По-видимому, стабильность σ -димеров $(C_{60}^-)_2$, а следовательно, и температура диссоциации в значительной степени зависят от молекул растворителя, катионов и нейтральных компонент, окружающих димер в кристалле. Диссоциация димеров приводит к значительному увеличению объема, занимаемого двумя отдельными анион-радикалами $C_{60}^{\cdot-}$, поэтому окружение димера как бы оказывает на него «давление» и может стабилизировать его, повышая температуру диссоциации. Увеличение «давления», по-видимому, приводит не только к стабилизации σ -димеров, но и к увеличению содержания димеров $(C_{60}^-)_2$, связанных двумя связями С—С, которые более компактны по сравнению с σ -димерами (расстояние между центрами C_{60}^- составляет 9.07 и 9.28 Å соответственно). Вероятно, именно этим обусловлено появление в комплексе **12** небольшого количества димеров $(C_{60}^-)_2$ с двумя связями С—С между анионами. В предельном случае, как в комплексе **11**, образуется соединение только с такими димерами.

3. Образование координационных анионов $\{(Co^{II}Porph) \cdot (Ful^-)\}$

3.1. Координация анион-радикалов фуллеренов с $Co^{II}TPP$.^{49,73,74,77} Комплексы $\{Cr^I(C_6H_6)_2^{\cdot+}\}_{1.7} \cdot \{(Co^{II}TPP \cdot C_{60})_2^{1.7-}\} \cdot (C_6H_4Cl_2)_{3.3}$ (**13**), $(MP^+) \cdot \{Co^{II}TPP \cdot (C_{60}^-)\} \cdot (C_6H_4Cl_2)_{1.2}$ (**14**) и $\{Cr^I(C_6H_6)_2^{\cdot+}\}_2 \cdot \{Co^{II}TPP \cdot (C_{60}(CN)_2^-)\} \cdot \{C_{60}(CN)_2^{\cdot-}\} \cdot (C_6H_4Cl_2)_3$ (**15**) синтезированы введением нейтральной молекулы $Co^{II}TPP$ в ионный комплекс $(DC^+) \cdot (Ful^-)$, при этом образуются координационные связи $Co—C$ между $Co^{II}TPP$ и анион-радикалами фуллерена. Тетрафенилпорфирилаты других металлов (Fe, Cu, Zn) не способны к образованию прочных координационных связей металл—углерод, и аналогичные комплексы с тетрафенилпорфирилатами Fe, Cu и Zn не получены.

В комплексе **13** присутствуют два кристаллографически независимых координационно связанных аниона $(Co^{II}TPP \cdot C_{60}^-)$ с расстоянием $Co...C$ 2.294(10) и 2.319(9) Å (см. рис. 2, *d*). Расстояния $Co...C$ для трех других атомов С, ближайших к координированному атому С, существенно больше 3.004—3.204 Å. Такой тип координации соответствует σ -связыванию между $Co^{II}TPP$ и C_{60}^- . Следует отметить, что связь $Co—C$ (2.29—2.32 Å) заметно длиннее, чем связь $Co—C$ в алкилкобаламинах (1.99—2.03 Å)⁷², т.е. связь $Co—C(C_{60}^-)$ в комплексе **13** относительно слабая. В то же время она существенно короче, чем в случае кон-

тактов $M...C_{Ful}$ в комплексах нейтральных фуллеренов с тетрафенил- и октаэтилпорфирилатами металлов (2.55—3.00 Å)^{60,63–71}. Таким образом, анион-радикалы фуллеренов являются более сильными лигандами, чем нейтральные фуллерены.

Магнитный момент комплекса **13** при 300 К равен 2.4 μ_B , что близко к значению 2.26 μ_B , вычисленному для системы, где вклад в магнитный момент дает только $Cr^I(C_6H_6)_2^{\cdot+}$ ($S = 1/2$). В то же время это существенно меньше, чем $\mu_{eff} = 4.14 \mu_B$, рассчитанное для системы, в магнитный момент которой вносят вклад все парамагнитные частицы ($Cr^I(C_6H_6)_2^{\cdot+}$, $Co^{II}TPP$ и $C_{60}^{\cdot-}$). Сигнал ЭПР комплекса **13** в интервале температур 4—293 К имеет $g = 1.986$, что характерно для $Cr^I(C_6H_6)_2^{\cdot+}$.⁹⁵ Следовательно, в комплексе **13** оба координационно связанных аниона $(Co^{II}TPP \cdot C_{60}^-)$ являются диамагнитными и не проявляются в ЭПР.⁷⁴

Комплекс **14** содержит диамагнитные катионы *N*-метилпиридиния (MP^+ , см. рис. 3) и диамагнитные координационно связанные анионы $(Co^{II}TPP \cdot C_{60}^-)$, стабильные до 300 К, поэтому в интервале температур 1.9—300 К он является диамагнитным и не проявляет сигналов ЭПР.^{49,77}

Многокомпонентный комплекс **15** с дицианофуллереном $C_{60}(CN)_2$ содержит новую координационную частицу $Co^{II}TPP \cdot \{C_{60}(CN)_2^-\}_2$ (рис. 15). Один анион $C_{60}(CN)_2^-$ образует координационную связь с $Co^{II}TPP$ с расстоянием $Co...C$, равным 2.283(3) Å. Второй анион-радикал $C_{60}(CN)_2^{\cdot-}$ образует только укороченные ван-дер-ваальсовы контакты с $Co^{II}TPP$ по η^2 -типу с расстояниями $Co...C$ 2.790(3) и 2.927(3) Å (см. рис. 15).

Магнитный момент комплекса равен 2.91 μ_B при 300 К, что соответствует вкладу трех спинов $S = 1/2$ ($\mu_{eff} = 3 \mu_B$), тогда как, согласно составу, должны присутствовать пять спинов $S = 1/2$. В сигнале ЭПР комплекса **15** при 293 К имеется одиночная линия, при

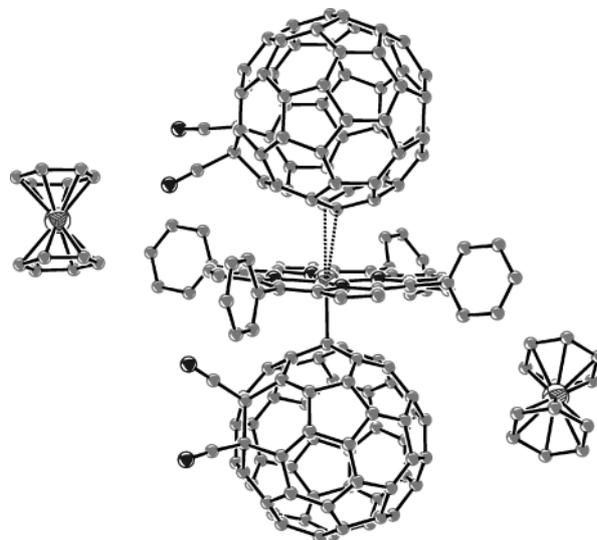


Рис. 15. Фрагмент кристаллической структуры комплекса **15**.⁷³ Координационная связь $Co—C$ показана сплошной линией, а укороченные ван-дер-ваальсовы контакты $Co^{II}...C(C_{60}(CN)_2^{\cdot-})$ — пунктирными линиями.

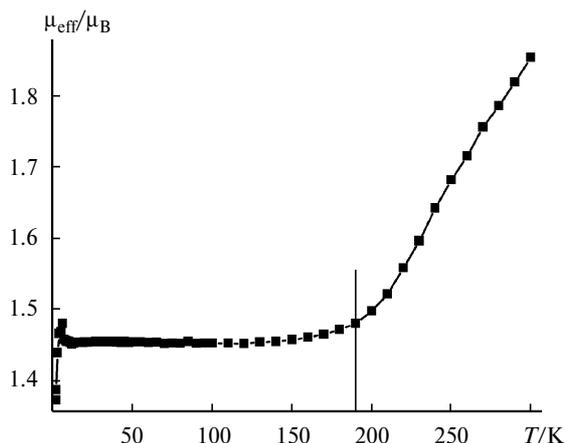


Рис. 16. Температурная зависимость магнитного момента поликристаллического комплекса **16** в интервале 1.9–300 К.⁷⁵ Вертикальная линия отвечает началу диссоциации $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{TPP} \cdot (\text{C}_{60}^-)\}$.

$T < 180$ К она расщепляется на две компоненты ($g_1 = 1.9821$ с $\Delta H = 15$ Гс и $g_2 = 1.9934$ с $\Delta H = 21$ Гс при 4 К). Первый сигнал можно отнести к катион-радикалу $\text{Cr}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{*\cdot+}$, тогда как второй — к двум ион-радикалам (некоординированному $\text{C}_{60}(\text{CN})_2^{*\cdot-}$ и $\text{Cr}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{*\cdot+}$), между которыми наблюдается обменное взаимодействие. Из этих данных следует, что координационно связанные анионы $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{TPP} \cdot \text{C}_{60}(\text{CN})_2\}$ также являются диамагнитными.

3.2. Обратимая диссоциация $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{TPP} \cdot (\text{C}_{60}^-)\}$.⁷⁵ Катионом в комплексе $(\text{TDAE}^{*\cdot+}) \cdot \{\text{Co}^{\text{II}}\text{TPP} \cdot (\text{C}_{60}^-)\}$ (**16**) является парамагнитный катион-радикал $\text{TDAE}^{*\cdot+}$ (см. рис. 3). Формально комплекс содержит три парамагнитные частицы $\text{Co}^{\text{II}}\text{TPP}$, $\text{TDAE}^{*\cdot+}$ и $\text{C}_{60}^{*\cdot-}$, имеющие спин $S = 1/2$, поэтому в этой системе магнитный момент должен составлять $3 \mu_B$. Реально магнитный момент комплекса **16** при низких температурах (10–190 К) равен $1.45 \mu_B$ (рис. 16).

Уменьшение магнитного момента комплекса **16** связано с образованием диамагнитных координационно связанных анионов $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{TPP} \cdot \text{C}_{60}^-\}$. Спектр ЭПР комплекса **16** при 4–190 К содержит одну лоренцеву линию ($g = 2.0030$ – 2.0050 и $\Delta H = 32$ Гс), которая может быть отнесена к $\text{TDAE}^{*\cdot+}$ ($g = 2.0035$)⁸². В интервале температур 190–300 К магнитный момент комплекса **16** увеличивается ($\mu_{\text{eff}} = 1.85 \mu_B$ при 300 К, см. рис. 16), сигнал ЭПР уширяется до 242 Гс (293 К), а g -фактор сдвигается в сторону больших значений ($g = 2.0194$ при 293 К). Поскольку известно, что $\text{Co}^{\text{II}}\text{TPP}$ в комплексах с фуллеренами характеризуется $g \approx 2.4$ и $\Delta H = 500$ – 600 Гс при 293 К,^{61,63} то наблюдаемые изменения могут быть связаны с диссоциацией анионов $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{TPP} \cdot \text{C}_{60}^-\}$ и появлением вклада от несвязанных парамагнитных, ЭПР-активных $\text{Co}^{\text{II}}\text{TPP}$ и $\text{C}_{60}^{*\cdot-}$, которые могут давать один широкий сигнал ЭПР. В интервале температур 190–300 К диссоциирует ~20% координационно связанных анионов.

3.3. Особенности координации $\text{Co}^{\text{II}}\text{OEP}$ и C_{60}^- .⁷⁶ Октаэтилпорфиринат кобальта(II) образует многокомпонентные комплексы с анионами фуллерена и катионами небольшого размера TMP^+ и MDABCO^+ — $(\text{TMP}^+) \cdot \{\text{Co}^{\text{II}}\text{OEP} \cdot (\text{C}_{60}^-)\} \cdot (\text{PhCN})_{0.75} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)_{0.25}$ (**17**) и $(\text{MDABCO}^+) \cdot \{(\text{MDABCO}^+) \cdot \text{Co}^{\text{II}}\text{OEP} \cdot (\text{C}_{60}^-)\} \cdot (\text{PhCN})_{0.67} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)_{0.33}$ (**18**). В комплексе **17** катион тетраметилфосфония (TMP^+) не координируется с металлопорфирином (рис. 17, а), в то время как в комплексе **18** 4-аза-1-метилазониабцикло[2.2.2]октан (MDABCO^+) является координирующим катионом и образует связь $\text{Co} \dots \text{N}(\text{MDABCO}^+)$ длиной $2.340(1) \text{ \AA}$ (см. рис. 17, б). Комплексы **17** и **18** имеют близкое строение и содержат зигзагообразные цепочки из анионов C_{60}^- и катионов, которые расположены в каналах из молекул $\text{Co}^{\text{II}}\text{OEP}$. Тем не менее различие в координирующей способности TMP^+ и MDABCO^+ приводит к различным координационным структурам в комплексах **17** и **18**.⁷⁶

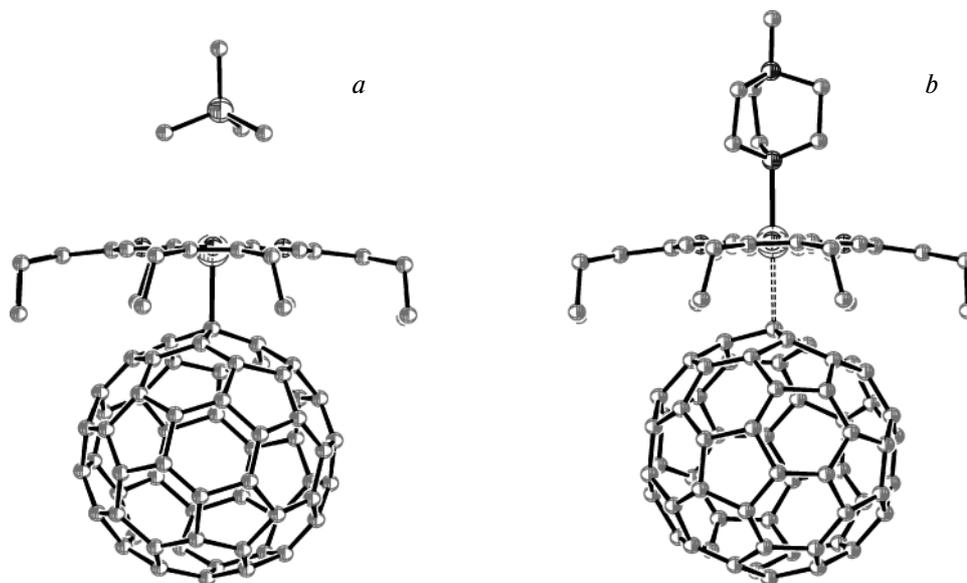


Рис. 17. Молекулярная структура стабильного координационного аниона $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{OEP} \cdot (\text{C}_{60}^-)\}$ в комплексе **17** (а) и координационно связанной частицы $\{(\text{MDABCO}^+) \cdot \text{Co}^{\text{II}}\text{OEP} \cdot (\text{C}_{60}^-)\}$ в комплексе **18** (б).⁷⁶

В присутствии TMP^+ в комплексе **17** образуются аналогичные $(\text{Co}^{\text{II}}\text{TRP} \cdot \text{C}_{60}^-)$ координационно связанные анионы $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{OEP} \cdot (\text{C}_{60}^-)\}$ с расстоянием $\text{Co} \dots \text{C}(\text{C}_{60}^-)$ 2.268(1) Å при 100 К (см. рис. 17, а и 2, е). Сигнал ЭПР в спектре **17** в интервале 4—293 К отсутствует, что свидетельствует о диамагнитном состоянии анионов $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{OEP} \cdot (\text{C}_{60}^-)\}$ и об их стабильности вплоть до комнатной температуры.

Дополнительная координация MDABCO^+ к $\text{Co}^{\text{II}}\text{OEP}$ в комплексе **18**, по-видимому, дестабилизирует связь $\text{Co} \dots \text{C}(\text{C}_{60}^-)$, в результате чего расстояние $\text{Co} \dots \text{C}(\text{C}_{60}^-)$ в структуре **18** существенно больше, чем в структуре **17** (2.508(4) Å при 100 К). В интервале температур 4—50 К комплекс не дает сигналов ЭПР (рис. 18), что согласуется с образованием координационно связанной диамагнитной частицы $\{(\text{MDABCO}^+) \cdot \text{Co}^{\text{II}}\text{OEP} \cdot (\text{C}_{60}^-)\}$ с двумя координационными связями $\text{Co}-\text{N}$ и $\text{Co}-\text{C}$. Выше 50 К появляется и начинает расти новый широкий сигнал ЭПР ($g = 2.1188$ и $\Delta H = 520$ Гс при 293 К). Появление этого сигнала связано с диссоциацией координационных связей $\text{Co}-\text{C}$ и образованием двух несвязанных парамагнитных частиц $(\text{MDABCO}^+) \cdot \text{Co}^{\text{II}}\text{OEP}$ и $\text{C}_{60}^{\cdot-}$, которые вследствие обменного взаимодействия дают один сигнал ЭПР. Такие сигналы наблюдаются в большинстве ионных комплексов фуллеренов, содержащих две парамагнитные частицы ($\text{C}_{60}^{\cdot-}$ и катионы или нейтральные доноры). Интегральная интенсивность сигнала ЭПР в спектре **18** при $T > 250$ К соответствует диссоциации всех диамагнитных частиц на парамагнитные частицы (см. рис. 18). Это — первый пример обратимой диссоциации координационной

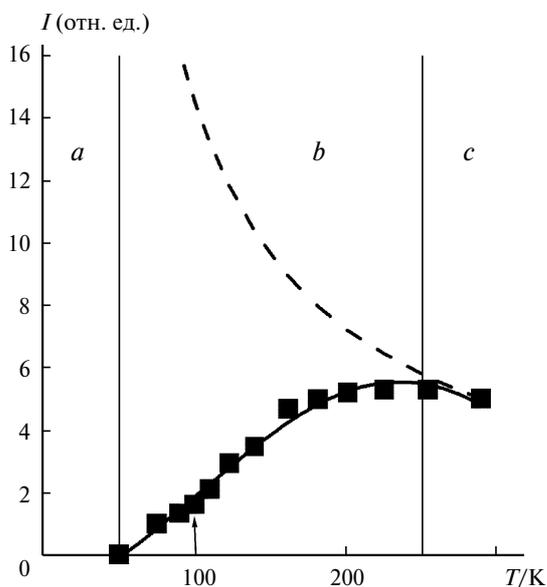


Рис. 18. Температурная зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР комплекса **18**:⁷⁶ диамагнитный комплекс $\{(\text{MDABCO}^+) \cdot \text{Co}^{\text{II}}\text{OEP} \cdot (\text{C}_{60}^-)\}$ (а); образование координационной связи $\text{Co}-\text{C}(\text{C}_{60}^-)$ (b); область, в которой координация отсутствует (с). Пунктирная линия показывает ожидаемое значение интегральной интенсивности сигнала ЭПР для двух не взаимодействующих спинов $S = 1/2$. Стрелкой отмечена температура, при которой была установлена кристаллическая структура комплекса **18**.

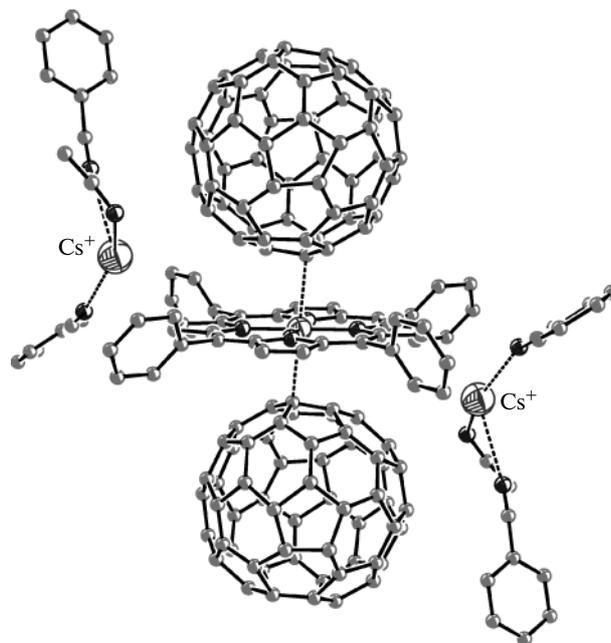


Рис. 19. Фрагмент кристаллической структуры комплекса **19**.⁷⁷ Разупорядоченные молекулы $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ не показаны. Пунктирными линиями отмечены ван-дер-ваальсовы контакты с металлами (Co, Cs^+).

σ -связи $\text{Co}-\text{C}(\text{C}_{60}^-)$, сопровождающейся переходом из диамагнитного состояния в парамагнитное.

Кристаллическая структура **18** была определена при 100 К, когда координационная связь $\text{Co}-\text{C}$ уже практически образована, так как согласно данным спектроскопии ЭПР вклад диамагнитного связанного состояния в $\{(\text{MDABCO}^+) \cdot \text{Co}^{\text{II}}\text{OEP} \cdot (\text{C}_{60}^-)\}$ при 100 К составляет ~90% (см. рис. 18). Таким образом, расстояние $\text{Co} \dots \text{C}$, равное 2.51 Å, является пограничным между связанным состоянием, в котором оба электрона от $\text{Co}^{\text{II}}\text{OEP}$ и $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ спарены с образованием координационной связи $\text{Co}-\text{C}$, и несвязанным состоянием с парамагнитными частицами $\text{Co}^{\text{II}}\text{OEP}$ и $\text{C}_{60}^{\cdot-}$. Видно, что это расстояние (2.51 Å) существенно больше длины связи $\text{Co}-\text{C}$ в алкилкобальминах (1.99—2.03 Å)⁷² и в комплексе **17** (2.27 Å).

3.4. Комплексы без образования координационных связей $\text{Co}-\text{C}^*$.⁷⁷ В комплексе $(\text{Cs}^+) \cdot \text{Co}^{\text{II}}\text{TRP} \cdot (\text{C}_{60}^{\cdot-}) \cdot (\text{PhCN})_{1.64}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)_{0.36} \cdot \text{MeCN}$ (**19**) фрагмент $\text{Co}^{\text{II}}\text{TRP}$ и мономерный анион-радикал $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ существуют отдельно и не координируются друг с другом.

Катионом в этом комплексе является Cs^+ , сольватированный двумя молекулами бензонитрила и молекулой ацетонитрила (рис. 19). Соотношение $\text{Cs}^+ : \text{C}_{60} = 1 : 1$, поэтому заряд на фуллерене равен 1-. Структура комплекса **19** определена при 110 К, она содержит зигзагообразные цепочки из чередующихся фрагментов $\text{Co}^{\text{II}}\text{TRP}$ и $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ (на рисунке 19 показана часть такой цепочки). Каждый анион-радикал $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ образует контакты с двумя молекулами $\text{Co}^{\text{II}}\text{TRP}$ с расстояниями $\text{Co} \dots \text{C}(\text{C}_{60}^-)$ в интервале 2.55—3.07 Å. Эти

* D. V. Konarev, S. S. Khasanov, G. Saito, and R. N. Lyubovskaya, неопубликованные результаты.

расстояния существенно больше, чем расстояния Co—C в координационно связанных анионах (Co^{II}TPP·Ful⁻) (2.27—2.32 Å)^{73,74,76}, и близки к расстояниям Co...C в нейтральных комплексах C₆₀ (2.58—2.70 Å)^{64,66,74}. Из-за слабой координации в комплексе **19** атом Co не выходит из порфириновой плоскости в сторону фуллерена, в отличие от координационно связанных анионов (Co^{II}TPP·Ful⁻), в которых выход атома Co в сторону фуллерена составляет^{73,74,76} 0.091—0.113 Å. Вероятно, координационная связь Co—C в комплексе **19** не образуется из-за больших размеров сольватированного катиона (Cs⁺)·(PhCN)_{1.64}·MeCN, и это не позволяет фрагменту Co^{II}TPP подойти близко к анион-радикалу C₆₀^{·-}.

В спектре ЭПР комплекса **19** присутствуют два сигнала лоренцевой формы с $g_1 = 2.0009$ ($\Delta H = 47.8$ Гс) и $g_2 = 2.4982$ ($\Delta H = 512$ Гс). Первый сигнал, который сужается при понижении температуры (3 Гс при 4 К), относится к C₆₀^{·-}, тогда как второй — к Co^{II}TPP. Эти данные хорошо согласуются с присутствием в комплексе несвязанных парамагнитных фрагментов Co^{II}TPP и C₆₀^{·-}.

В некоторых ионных соединениях одновременно могут присутствовать короткие контакты как между атомами порфирина кобальта(II) и анионами фуллерена, так и между анионами фуллеренов. В таких соединениях возможны процессы как координации с образованием (Co^{II}TPP·Ful⁻), так и димеризации с образованием димеров (Ful⁻)₂. Однако, поскольку анион-радикалы фуллеренов содержат на высшей свободной молекулярной орбитали (ВСМО) только один электрон, который может принимать участие либо в координации, либо в димеризации, возникает конкуренция между двумя этими процессами. Именно такая ситуация реализуется в (DMP⁺)₂·(C₇₀⁻)₂·(Co^{II}TPP)₂·(C₆H₄Cl₂)₂ (**20**). Анион-радикалы C₇₀^{·-} димеризуются в этом комплексе, в то время как координация с Co^{II}TPP отсутствует (рис. 20). Расстояния Co...C((C₇₀⁻)₂) лежат в интервале 2.753—2.804 Å, что близко к аналогичным расстояниям в нейтральном комплексе Co^{II}TPP с C₇₀ (2.70—2.90 Å)⁷⁴. В спектре ЭПР комплекса **20** (4—293 К) зарегистрирован харак-

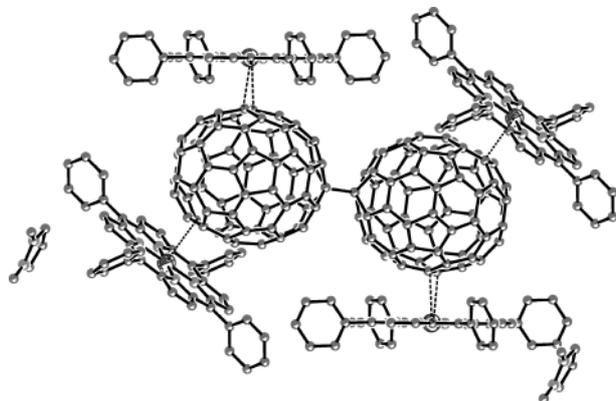


Рис. 20. Фрагмент кристаллической структуры комплекса **20**.⁷⁸ Показаны димер (C₇₀⁻)₂, Co^{II}TPP и катионы *N,N*-диметилпиразола (DMP⁺). Пунктирными линиями отмечены укороченные ван-дер-ваальсовы контакты Co...C((C₇₀⁻)₂).

терный для Co^{II}TPP интенсивный асимметричный сигнал с $g_1 = 2.5705$ ($\Delta H = 294$ Гс) и $g_2 = 2.2872$ ($\Delta H = 446$ Гс). Предпочтительность димеризации для анион-радикала C₇₀^{·-} связана, по-видимому, с более высокой стабильностью (C₇₀⁻)₂ по сравнению с координационно связанными анионами {Co^{II}TPP·(C₇₀⁻)}.

4. Оптические спектры димеров и координационных анионов отрицательно заряженных фуллеренов

В ИК-спектре исходного фуллерена C₆₀ присутствуют всего четыре полосы поглощения при 527 (с), 577 (ср), 1182 (ср), 1429 (с) см⁻¹, а в ИК-спектре фуллерена C₇₀ — десять полос при 457 (ср), 534 (с), 564 (ср), 576 (с), 642 (ср), 673 (ср), 794 (ср), 1132 (сл), 1413 (сл) и 1429 (с) см⁻¹. Это обусловлено высокой симметрией указанных молекул⁸⁹. При восстановлении до анион-радикального состояния число полос, характерных для нейтрального фуллерена, существенно не изменяется, но некоторые полосы сдвигаются, а их интенсивности перераспределяются. Образование новых связей С—С в димерах понижает симметрию фуллеренового каркаса и приводит к появлению в спектрах поглощения большого числа новых полос, а также к расщеплению уже имеющихся полос на две или три компоненты. Так, в ИК-спектрах комплексов, содержащих димеры (C₇₀⁻)₂, помимо полос поглощения доноров и растворителя, регистрируется примерно одинаковый набор полос, которые могут быть отнесены к димеру: 494 (сл), 508 (сл), 530 (с), 548 (сл), 556 (сл), 574 (ср), 628 (сл), 638 (сл), 668 (ср), 688 (ср), 713 (сл), 721 (сл), 800 (с), 842 (ср), 901 (сл), 944 (сл), 1158 (ср), 1176 (сл), 1210 (сл), 1245 (сл), 1279 (сл), 1307 (сл), 1323 (сл), 1354 (сл), 1363 (сл), 1391 (с), 1412 (ср), 1430 (с), 1478 (сл), 1508 (сл) и 1560 (сл) см⁻¹.^{46,54} По этим полосам поглощения можно идентифицировать димер (C₇₀⁻)₂ в ионных комплексах. Аналогично, при образовании димера (C₆₀⁻)₂, связанного двумя связями С—С, в ИК-спектре наблюдается появление большого числа новых полос поглощения⁵².

Образование координационно связанных анионов приводит в основном к расщеплению ИК-активных полос поглощения фуллеренов. Так, в ИК-спектре комплекса **17**, содержащем при комнатной температуре анион {Co^{II}ОЕР·(C₆₀⁻)}, расщепляются полосы, соответствующие F_{1u}(1)- и F_{1u}(4)-модам C₆₀: 523 (сл), 527 (сл), 576 (с), 1175 (сл), 1387 (с), 1395 (с) и 1398 (с) см⁻¹.⁷⁶ Однако следует отметить, что для некоторых нейтральных и ионных комплексов, содержащих мономерные фуллерены или их анионы, также наблюдается подобное расщепление^{46,99}.

Координационно связанные анионы имеют характерные спектры в ближней ИК-области. В них присутствуют по две полосы поглощения: при 1092 и 1288 нм (Co^{II}TPP·C₆₀⁻)⁷⁴, 1086 и 1277 нм {Co^{II}ОЕР·(C₆₀⁻)} (рис. 21, кривая 1)⁷⁶, 1071 и ~1210 нм (Co^{II}TPP·C₆₀(CN)₂⁻)^{73,74}. Положение полос поглощения в области 1070—1090 нм совпадает с тако-

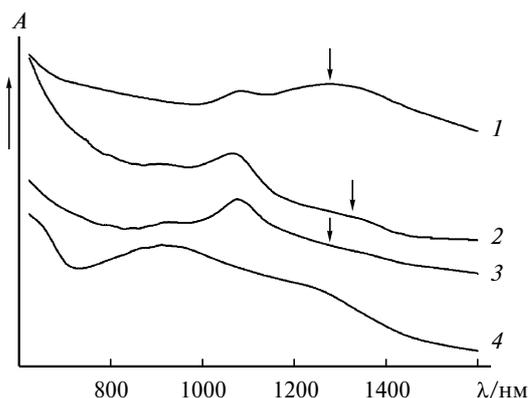


Рис. 21. Оптические спектры поглощения в видимой и ближней ИК-областях (таблетки с КВг, 293 К) аниона $\{Co^{II}OEP \cdot (C_{60}^{-})\}$ в комплексе **17** (1)⁷⁶, π -димера $(C_{60}^{-})_2$ в комплексе **11** (2)⁵², частицы $\{(MDABCO^+) \cdot Co^{II}OEP \cdot (C_{60}^{-})\}$ в комплексе **18** с несвязанными фрагментами $Co^{II}OEP$ и $C_{60}^{\cdot-}$ (3)⁷⁶ и димера $(C_{70}^{-})_2$ в комплексе **4** (4)⁴⁶. Стрелками отмечены положения полос переноса заряда (ППЗ).

вым для индивидуальных анион-радикалов $C_{60}^{\cdot-}$ и $C_{60}(CN)_2^{\cdot-}$, что позволяет отнести их к внутримолекулярным переходам в анионах фуллеренов. В спектрах как анион-радикалов $C_{60}^{\cdot-}$ и $C_{60}(CN)_2^{\cdot-}$, так и порфиринов полосы поглощения в области 1210–1290 нм отсутствуют; скорее всего, эти полосы связаны с переносом заряда между анионами фуллеренов и порфиринами кобальта(II). Это отнесение подтверждается отсутствием полосы при 1210–1290 нм в спектре комплекса **18**, содержащего при комнатной температуре несвязанные фрагменты $(MDABCO^+) \cdot Co^{II}OEP$ и $C_{60}^{\cdot-}$ (см. рис. 21, кривая 3). Таким образом, образование координационной связи $Co-C$, обеспечивающее близкий подход и эффективное перекрытие π -орбиталей анионов фуллеренов и порфиринов кобальта(II), является необходимым условием появления полос переноса заряда в области 1210–1290 нм.

В спектре димера $(C_{60}^{-})_2$, связанного двумя связями $C-C$, дополнительно к двум полосам поглощения при 905 и 1064 нм появляется новая слабая полоса при 1330 нм (см. рис. 21, кривая 2)⁵². Эта полоса не наблюдается в спектре $C_{60}^{\cdot-}$ (940 и 1080 нм)³⁹ и может быть отнесена к полосе переноса заряда между анионами C_{60}^{-} в димере.

Спектр поглощения мономерного анион-радикала $C_{70}^{\cdot-}$ в ближней ИК-области содержит³⁹ одну полосу при 1363–1386 нм. При димеризации в спектре $(C_{70}^{-})_2$ появляются две широкие полосы при 880 и 1240 нм (см. рис. 21, кривая 4)^{46,54}. Однако однозначно нельзя определить, какая из полос (при 880 или 1240 нм) относится к полосе переноса заряда.

5. Особенности образования и стабильность димеров и координационно связанных анионов в ионных соединениях фуллеренов

Синтез и изучение строения и свойств большого числа ионных соединений фуллеренов показали, что

для анион-радикалов фуллеренов характерно димерное состояние (особенно в случае C_{70}) и при наличии в структуре производного фуллерена коротких межмолекулярных контактов чаще всего происходит димеризация. Комплексы и соли фуллеренов с мономерными анион-радикалами образуются реже и только в тех случаях, когда анион-радикалы фуллеренов удалены друг от друга на достаточно большие расстояния или изолированы вследствие определенных стерических препятствий (из-за присутствия молекул растворителя, алкильных или фенильных заместителей в катионах). Например, в комплексах $Sr_2Co \cdot C_{60} \cdot CS_2$ (см. лит.²⁷) и $Sr^*_2Ni \cdot C_{60} \cdot CS_2$ (см. лит.²⁸) молекулы CS_2 , внедряясь между анион-радикалами фуллеренов, препятствуют димеризации. В структуре $TDAE \cdot C_{60}$, несмотря на наличие коротких контактов $S...C$ между анион-радикалами $C_{60}^{\cdot-}$, димеризация не происходит⁹, по-видимому, из-за присутствия в катион-радикале $TDAE^{\cdot+}$ объемных Me -заместителей. В этом соединении анион-радикалы $C_{60}^{\cdot-}$ полимеризуются^{41,42} только под давлением 7 кбар.

Движущей силой димеризации анион-радикалов $C_{60}^{\cdot-}$ является рекомбинация радикалов¹⁰⁰. При этом ВСМО аниона C_{60}^{-} дает существенный вклад в образование связи $C-C$ между анионами C_{60}^{-} в σ -димере¹⁰¹, что должно приводить к сильному электростатическому отталкиванию двух близко расположенных отрицательных зарядов. Действительно, полуэмпирические расчеты для σ -димера $(C_{60}^{-})_2$ показывают, что самый большой избыточный отрицательный заряд ($-0.28 e$) расположен на атомах C , ближайших к межфуллереновой связи $C-C$. Однако при этом вблизи указанной связи наблюдается также и существенное чередование положительных и отрицательных зарядов, что приводит к увеличению расстояния между центрами распределения зарядов в σ -димере до 9.86 Å.¹⁰¹

Факторы, вызывающие уменьшение отталкивания между двумя отрицательными зарядами, стабилизируют димерное состояние. Наличие электронодефицитных заместителей в $C_{60}(CN)_2$, которые могут в значительной степени делокализовать отрицательный заряд, или более протяженная π -система фуллерена C_{70} по сравнению с C_{60} приводят к увеличению расстояния между отрицательными зарядами и тем самым стабилизируют димеры $(C_{60}(CN)_2)_2$ и $(C_{70}^{-})_2$ по сравнению с $(C_{60}^{-})_2$. Нейтральный димер азафуллерена $(C_{59}N)_2$, изоэлектронный $(C_{60}^{-})_2$, в котором, однако, отсутствует отталкивание отрицательных зарядов, отличается существенно большей стабильностью, чем σ -димер $(C_{60}^{-})_2$, и начинает диссоциировать только при температурах выше 500 К.¹⁰² Аналогично нейтральные димеры, образованные радикалами RC_{60}^{\cdot} ($R = Pr^i, Bu^t, \text{адамантил}, CCl_3, P(O)(OR)_2$ и др.)^{103–105}, имеют существенно большие энтальпии диссоциации ($55–149 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$)^{103,104}, чем σ -димеры $(C_{60}^{-})_2$ ($25–63 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$)⁴⁶. Увеличение заряда на анионе фуллерена до 2– или 3– обуславливает усиление отталкивания между отрицательными зарядами, и димеры, состоящие из ди- или три-

анионов фуллеренов, должны быть неустойчивы. Поэтому, видимо, такие димеры до сих пор не получены.

Исходные расстояния между анион-радикалами фуллеренов в мономерной фазе определяются внешним окружением димера, т.е. входящими в состав соединения катионами, молекулами растворителя и нейтральными донорами. Увеличение расстояния между центрами анион-радикалов $C_{60}^{\cdot-}$ в мономерной фазе в последовательности $9.986 < 10.10 < 10.124 \text{ \AA}$ (при 293 К) для $Cr(C_6H_5Me)_2 \cdot C_{60}$,^{43,44} $(Cr^* \cdot_2 Cr) \cdot C_{60} \cdot (C_6H_4Cl)_2$ (**1**)⁴⁵, $Cr(C_6H_3Me_3)_2 \cdot C_{60}$ ⁵¹ соответственно приводит к различной устойчивости димеров и изменению температуры их диссоциации: $250 > > 200-220 >$ ниже 170 К. Димеризация в комплексе $\{Cr^I(C_6H_6)_2 \cdot^+\} \cdot (C_{60}^{\cdot-}) \cdot C_6H_4Cl_2$ (**2**) происходит в парах $C_{60}^{\cdot-}$ с разным межцентровым расстоянием (10.052 и 10.279 Å), и это вызывает образование димеров, отличающихся геометрическими параметрами и термической стабильностью⁴⁷. Замена молекул растворителя в комплексах может приводить не только к изменению температуры диссоциации димеров (например, в соединениях **2** и **3** она различается на 80 К), но и к образованию различных фуллереновых структур (полимер в $Cr(C_6H_5Me)_2 \cdot C_{60} \cdot CS_2$ ⁴⁰ и димеры в соединениях **2** и **3**) (см. табл. 4).

Электронное строение димера $(C_{60}^-)_2$ с двумя связями С—С между анионами отличается от электронного строения диамагнитного σ -димера, поскольку каждый анион C_{60}^- в нем содержит примерно по одному спину. Это различие связано с разным механизмом образования указанных димеров. Димер, связанный двумя связями С—С, образуется за счет реакции [2+2]-циклоприсоединения с раскрытием двух π -связей двух соседних анионов C_{60}^- и образованием между ними двух новых связей С—С. При этом электроны на ВСМО анионов C_{60}^- , по-видимому, не затрагиваются. В σ -димере между анионами C_{60}^- образуется только одна σ -связь С—С, и в ее образовании, скорее всего, принимают участие электроны с ВСМО аниона C_{60}^- . Всего на π -орбиталях исходного анион-радикала $C_{60}^{\cdot-}$ имеется 61 электрон. Образование двух связей С—С в π -димере понижает число π -электронов в анионе C_{60}^- до 59, нечетное число π -электронов обуславливает парамагнетизм π -димеров. Образование одной связи С—С в σ -димере понижает число π -электронов в анионе C_{60}^- до 60, четное число π -электронов приводит к диамагнетизму σ -димеров. Следует отметить, что существование двух типов димеров известно¹⁰⁶ также для планарных π -акцепторов тетрацианоэтилена и тетрацианохиноидметана.

Электронное строение не только димерных, но и полимерных фуллереновых структур зависит как от заряда на анионе фуллерена, так и от количества образующихся связей С—С. Например, линейный полимер из анионов $(C_{60}^-)_x$ (в котором каждый анион C_{60}^- образует четыре связи С—С) (см. рис. 1, а) или полимер из трианионов $(C_{60}^{3-})_x$ (в котором каждый анион C_{60}^{3-} образует две связи С—С) должны сохранять нечетное число π -электронов ($61 - 4 = 57$ и

$63 - 2 = 61$ π -электронов соответственно) и быть парамагнитными. Действительно, у этих полимеров наблюдается температурно-независимый парамагнетизм, связанный с их металлической проводимостью^{11-13,16,17}. Полимер из дианионов $(C_{70}^{2-})_x$ (в котором каждый анион C_{70}^{2-} образует две связи С—С) или двухмерный полимер $(C_{60}^{4-})_x$ (в котором каждый анион C_{60}^{4-} образует четыре новых связи С—С) должны иметь четное число π -электронов ($72 - 2 = 70$ и $64 - 4 = 60$ π -электронов соответственно) и быть диамагнитными.

Для того чтобы в ионных соединениях фуллеренов могла возникнуть высокая проводимость или магнитное упорядочение, необходима плотная упаковка анионов фуллеренов в этом соединении. В данном случае димеризация является отрицательным фактором, поскольку приводит к появлению в соединении диамагнитных частиц. Однако в связи с обратимостью процесса димеризации, например под действием света, возможны переходы из димерного диамагнитного состояния в мономерное парамагнитное. В перспективе это явление может быть использовано для создания переключателей или устройств для записи информации.

Образование координационных связей Со—С имеет ту же природу, что и димеризация. В образовании этих связей принимают участие электроны с ВСМО анион-радикалов фуллеренов и d_{z^2} -орбитали порфирина кобальта(II). Нейтральные фуллерены с вакантными ВСМО таких связей не образуют. Образование координационной связи Со—С приводит к спариванию электронов Со^{II}TPP и анион-радикалов фуллеренов, и образующиеся анионы $\{Co^{II}Porph \cdot (Ful^-)\}$ становятся диамагнитными. Следует отметить, что при этом электрон аниона C_{60}^- в значительной степени сохраняется на фуллереновом каркасе, так как согласно ИК-спектрам зарядовое состояние C_{60} в комплексах **13** и **17**, содержащих координационно связанные анионы, близко к 1- (см. лит.^{74,76}). Анионы $\{Co^{II}Porph \cdot (C_{60}^-)\}$ более стабильны, чем соответствующие димеры $(C_{60}^-)_2$, поскольку в них отсутствует отталкивание отрицательных зарядов. Destабилизация связей Со—С(C_{60}^-) может быть вызвана дополнительной координацией атома Со с азотсодержащим лигандом, который подходит с противоположной (от аниона C_{60}^-) стороны порфиринового макроцикла и оттягивает атом Со на себя (см. рис. 17, а). В этом случае удастся наблюдать необычный переход диамагнетик—парамагнетик из связанного состояния со спаренными электронами порфирина Со^{II} и C_{60}^- к несвязанным парамагнитным частицам. Переходы, обусловленные диссоциацией координационных связей Со—С, очень широки (~200 К) и, скорее всего, не обусловлены структурными фазовыми переходами, как это наблюдается в случае диссоциации димеров (только в $Cr^I(C_6H_3Me_3)_2 \cdot C_{60}$ структурный переход при димеризации отсутствует)⁵¹.

Анион-радикалы фуллеренов с одним электроном на ВСМО (π^{*1}) имеют сходство с молекулой NO, ко-

торая также содержит один электрон на ВСМО (π^{*1}), и могут рассматриваться как одноэлектронные лиганды. Отметим, что координационно связанная частица $\text{Co}^{\text{II}}\text{TRP}\cdot\text{NO}$, близкая по своей электронной конфигурации к $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{TRP}\cdot(\text{C}_{60}^{-})\}$, также диамагнитна и не дает сигналов ЭПР.¹⁰⁷ Дианионы фуллеренов можно рассматривать уже как двухэлектронные лиганды, которые подобны молекуле O_2 , имеющей два электрона на ВСМО (π^{*2}) и образующей парамагнитную частицу $\text{Co}^{\text{II}}\text{TRP}\cdot\text{O}_2$.¹⁰⁷

В настоящее время интенсивно развивается новое направление — химия ионных соединений фуллеренов. Оно связано с созданием и изучением свойств соединений, содержащих анион-радикалы фуллеренов в различных степенях окисления.

Исследование соединений с димерными, полимерными и координационно связанными анионами фуллеренов является важной частью этого направления и перспективно как с фундаментальной точки зрения, так и для создания новых материалов. Разработанные нами методы и подходы предоставляют широкие возможности для получения новых ионных соединений фуллеренов. Известно, что фуллерены образуют стабильные анионы с зарядовым состоянием вплоть до 6– и для большинства из них могут быть получены новые димерные, полимерные или координационные структуры.

Обратимое образование связей С—С и координация с образованием связей М—С существенным образом влияют на электронную структуру фуллеренов и, следовательно, на проводящие, магнитные и оптические свойства ионных соединений. В соединениях, содержащих спины на димерах, полимерах или координационных структурах, можно ожидать появления металлической проводимости (возможно, сверхпроводимости) и магнитного упорядочения спинов. Например, в комплексе **11**, который содержит парамагнитный димер $(\text{C}_{60}^{-})_2$ с двумя связями С—С между анионами, наблюдается сильное антиферромагнитное взаимодействие спинов с константой Вейса –36 К. При этом в магнитное взаимодействие, помимо спинов, локализованных на димере, вовлечены также спины, локализованные на порфиринах кобальта(II), и это взаимодействие передается через димер $(\text{C}_{60}^{-})_2$.⁷⁶

В дальнейшем мы предполагаем синтезировать и исследовать ионные соединения, содержащие анионы фуллеренов с зарядом 2– и 3–, и изучить строение и свойства димеров, полимеров и координационно связанных анионов на их основе. Предполагается также получить ионные соединения с порфиринами таких металлов, как Fe^{II} и Mn^{II} , с которыми при определенных условиях анион-радикалы фуллеренов могут координироваться. В этом случае должны образовываться уже парамагнитные координационно связанные анионы с различным типом магнитного взаимодействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда поддержки отечественной науки,

ИНТАС для молодых ученых (грант YSF 05-109-4653) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 06-03-32824 и № 06-03-91361).

Список литературы

1. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature*, 1985, **318**, 162.
2. Д. В. Конарев, П. Н. Любовская, *Успехи химии*, 1999, 23 [*Russ. Chem. Rev.*, 1999, **68**, 19 (Engl. Transl.)].
3. D. V. Konarev, R. N. Lyubovskaya, N. V. Drichko, E. I. Yudanov, Yu. M. Shul'ga, A. L. Litvinov, V. N. Semkin, and B. P. Tarasov, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 803.
4. A. L. Balch and M. M. Olmstead, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 2123.
5. B. Gotschy, *Fullerene Sci. Technol.*, 1996, **4**, 677.
6. D. V. Lopatin, V. V. Rodaev, A. V. Umrikhin, D. V. Konarev, A. L. Litvinov, and R. N. Lyubovskaya, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 657.
7. D. V. Konarev, G. Zerza, M. C. Scharber, N. S. Sariciftci, and R. N. Lyubovskaya, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2005, **427**, 315.
8. M. J. Rosseinsky, *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, 1497.
9. P.-M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Grüner, and J. D. Thompson, *Science*, 1991, **253**, 301.
10. K. Prassides, in *The Physics of Fullerene-based and Fullerene-related Materials*, Ed. W. Andreoni, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Netherlands), 2000, p. 175.
11. P. W. Stephens, G. Bortel, G. Faigel, M. Tegze, A. Jánossy, S. Pekker, G. Oszlányi, and L. Forró, *Nature*, 1994, **370**, 636.
12. F. Bommeli, L. Degiory, P. Wachter, O. Legeza, A. Jánossy, G. Oszlányi, O. Chauvet, and L. Forró, *Phys. Rev. B*, 1995, **51**, 14794.
13. V. Btouet, H. Alloul, Y. Yoshinary, and L. Forró, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**, 3638.
14. U. Wedig, H. Brumm, and M. Jansen, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 2769.
15. G. Oszlányi, G. Baumgarther, G. Faigel, and L. Forró, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 4438.
16. G. Bendele, P. Stephens, K. Prassides, K. Vavakis, K. Kortados, and K. Tanigaki, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**, 736.
17. S. Margadonna, K. Prassides, K. Knudsen, M. Hanfland, M. Kosaka, and K. Tanigaki, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 2960.
18. H. Brumm, E. Peter, and M. Jansen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2001, **40**, 2070.
19. M. Panthöfer, U. Wedig, H. Brumm, and M. Jansen, *Solid State Sci.*, 2004, **6**, 619.
20. Q. Zhu, D. E. Cox, and J. E. Fischer, *Phys. Rev. B*, 1995, **51**, 3966.
21. G. Oszlányi, G. Bortel, G. Faigel, M. Tegze, L. Gránásy, S. Pekker, P. W. Stephens, G. Bendele, R. Dinnebier, G. Mihály, A. Jánossy, O. Chauvet, and L. Forró, *Phys. Rev. B*, 1995, **51**, 12228.
22. G. Oszlányi, G. Bortel, G. Faigel, L. Gránásy, G. Bendele, P. W. Stephens, and L. Forró, *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, 11849.
23. M. Kosaka, K. Tanigaki, T. Tanaka, T. Atake, A. Lappas, and T. Prassides, *Phys. Rev. B*, 1995, **51**, 12018.
24. G.-W. Wang, K. Komatsu, Y. Murata, and M. Shiro, *Nature*, 1997, **387**, 583.
25. G. S. Forman, N. Tagmatarchis, and H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 178.
26. J. C. Hummelen, B. Kight, J. Pavlovich, R. Gonzales, and F. Wudl, *Science*, 1995, **269**, 1554.

27. A. L. Balch, J. W. Lee, B. C. Noll, and M. M. Olmstead, in *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, Eds K. M. Kadish and R. S. Ruoff, Electrochemical Society, Pennington, 1994, **24**, p. 1231.
28. W. C. Wan, X. Liu, G. M. Sweeney, and W. E. Broderick, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 9580.
29. A. Pénicaud, J. Hsu, C. A. Reed, A. Koch, K. Khemani, P.-M. Allemand, and F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 6698.
30. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, G. Saito, I. I. Vorontsov, A. Otsuka, R. N. Lyubovskaya, and Yu. M. Antipin, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 3706.
31. A. Pénicaud, A. Perez-Benitez, R. Gleason, P. E. Munoz, and R. Escudero, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 10392.
32. P. Bhyrappa, P. Paul, J. Stinchcombe, P. D. W. Boyd, and C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 11004.
33. P. Paul, Z. Xie, R. Bau, P. D. W. Boyd, and C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 4145.
34. A. Pénicaud, A. Peréz-Benítez, R. Escudero, and C. Coulon, *Solid State Commun.*, 1995, **96**, 147.
35. В. В. Гриценко, О. Н. Дьяченко, Г. В. Шилов, Н. Г. Спицина, Э. Б. Ягубский, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1997, 1983 [*Russ. Chem. Bull.*, 1997, **46**, 1878 (Engl. Transl.)].
36. T. F. Fässler, A. Spiekermann, M. E. Spahr, and R. Nesper, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 486.
37. T. F. Fässler, R. Hoffmann, S. Hoffmann, and M. Würle, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2000, **39**, 2091.
38. C. Janiak, S. Mühle, and H. Hemling, *Polyhedron*, 1995, **15**, 1559.
39. C. A. Reed and R. D. Bolskar, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1075.
40. W. E. Broderick, K. W. Choi, and W. C. Wan, *Electrochemical Soc. Proc.*, 1997, **14**, 1102.
41. K. Mizoguchi, M. Machino, H. Sakamoto, T. Kawamoto, M. Tokumoto, A. Omerzy, and D. Mihailovic, *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 140417.
42. S. Garaj, T. Kambe, L. Forró, A. Sienkiewicz, M. Fujiwara, and K. Oshima, *Phys. Rev. B*, 2003, **68**, 144430.
43. A. Hönnerscheid, L. Wüllen, M. Jansen, J. Rahmer, and M. Mehring, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 7161.
44. A. Hönnerscheid, R. Dinnebier, and M. Jansen, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 2002, **58**, 482.
45. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, and G. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 8520.
46. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, G. Saito, A. Otsuka, Y. Yoshida, and R. N. Lyubovskaya, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 10074.
47. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Yu. Kovalevsky, G. Saito, A. Otsuka, and R. N. Lyubovskaya, *Dalton Trans.*, 2006, 3716.
48. Г. А. Домрачев, Ю. А. Шевелев, В. К. Черкасов, Г. В. Маркин, Г. К. Фукин, С. Я. Хоршев, Б. С. Каверин, В. Л. Карнацевич, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2004, 1973 [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2004, **53**, 2056].
49. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, G. Saito, and R. N. Lyubovskaya, *Recent Res. Devel. Chem.*, Research Signpost, Trivandrum, Kerala (India), 2004, **2**, 105.
50. D. V. Konarev, A. Yu. Kovalevsky, A. Otsuka, G. Saito, and R. N. Lyubovskaya, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 9547.
51. A. Hönnerscheid, L. van Wüllen, R. Dinnebier, M. Jansen, J. Rahmer, and M. Mehring, *Phys. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 2454.
52. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, G. Saito, and R. N. Lyubovskaya, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9292.
53. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, G. Saito, A. Otsuka, and R. N. Lyubovskaya, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, в печати.
54. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, I. I. Vorontsov, G. Saito, Yu. A. Antipin, A. Otsuka, and R. N. Lyubovskaya, *Chem. Commun.*, 2002, 2548.
55. Y. Yoshida, A. Otsuka, D. V. Konarev, and G. Saito, *Synth. Met.*, 2003, **133–134**, 703.
56. K. Oshima, T. Kambe, M. Fujiwara, and Y. Nogami, *Synth. Met.*, 2003, **133–134**, 609.
57. Z. Suo, X. Wei, K. Zhou, Y. Zhang, C. Li, and Z. Xu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 3875.
58. Y. Yoshida, A. Otsuka, O. O. Drozdova, K. Yakushi, and G. Saito, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 252.
59. H. Maruyama, M. Fujiwara, and K. Tanaka, *Chem. Lett.*, 1998, 805.
60. M. M. Olmstead, D. A. Costa, K. Maitra, B. C. Noll, S. L. Phillips, P. M. van Calcar, and A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 7090.
61. Е. И. Юданова, Д. В. Конарев, Р. Н. Любовская, Л. Л. Гуманов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1999, 722 [*Russ. Chem. Bull.*, 1999, **48**, 718 (Engl. Transl.)].
62. P. D. W. Boyd, M. C. Hodgson, R. D. Bolskar, F. S. Tham, and C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 10487.
63. D. V. Konarev, I. S. Neretin, Yu. L. Slovokhotov, E. I. Yudanov, N. V. Drichko, Yu. M. Shul'ga, B. P. Tarasov, L. L. Gumanov, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, and R. N. Lyubovskaya, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 2605.
64. D. V. Konarev, A. Yu. Kovalevsky, X. Li, I. S. Neretin, A. L. Litvinov, N. V. Drichko, Yu. L. Slovokhotov, P. Coppens, and R. N. Lyubovskaya, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 3638.
65. A. L. Litvinov, D. V. Konarev, A. Yu. Kovalevsky, A. N. Lapshin, N. V. Drichko, E. I. Yudanov, P. Coppens, and R. N. Lyubovskaya, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 3914.
66. T. Ishii, N. R. Kanehama, N. Aizawa, M. Yamashita, H. Matsuzaka, K. Sugiura, H. Miyasaka, T. Kodama, K. Kikuchi, I. Ikemoto, H. Tanaka, K. Marumoto, and S. Kuroda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 2975.
67. S. Mikami, K. Sugiura, E. Asato, Y. Maeda, and Y. Sakat, *The Proc. of the Conf. «The 19th Fullerene General Symposium» (Kiryu, Japan, 27–28 July 2000)*, Kiryu, 2000, 40.
68. D. R. Evans, N. L. P. Fackler, Z. Xie, C. E. F. Rickard, P. D. W. Boyd, and C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 8466.
69. T. Ishii, N. Aizawa, R. Kanehama, M. Yamashita, K. Sugiura, and H. Miyasaka, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **226**, 113.
70. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, G. Saito, and R. N. Lyubovskaya, *J. Porph. Phth.*, 2003, **7**, 801.
71. S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harich, F. Cromer, M. R. Jordan, J. Craft, E. Hadju, R. Bible, M. M. Olmstead, K. Maitra, A. J. Fisher, A. L. Balch, and H. C. Dorn, *Nature*, 1999, **401**, 55.
72. M. Rossi, J. P. Glusker, L. Randaccio, M. F. Summers, P. J. Toscano, and L. G. Marzilli, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 1729.
73. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, Y. Yoshida, and G. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 7648.
74. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, Y. Yoshida, R. N. Lyubovskaya, and G. Saito, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 3837.
75. D. V. Konarev, I. S. Neretin, G. Saito, Yu. L. Slovokhotov, A. Otsuka, and R. N. Lyubovskaya, *Dalton Trans.*, 2003, 3886.
76. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, G. Saito, and R. N. Lyubovskaya, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 5225.

77. D. V. Konarev, I. S. Neretin, G. Saito, Yu. L. Slovokhotov, A. Otsuka, and R. N. Lyubovskaya, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 1794.
78. G. Saito, T. Teramoto, A. Otsuka, Y. Sugita, T. Ban, M. Kusunoki, and K.-I. Sakaguchi, *Synth. Met.*, 1994, **64**, 359.
79. D. Dubois, K. M. Kadish, S. Flanagan, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, and L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 4364.
80. J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, and J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 1882.
81. P. M. Treichel, G. P. Essenmacher, H. F. Efner, and K. J. Klabunde, *Inorg. Chim. Acta*, 1981, **48**, 41.
82. K. Kuwata and D. H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 2101.
83. R. Subramanian, P. Boulas, M. N. Vijayashree, F. D'Souza, M. T. Jones, and K. M. Kadish, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1847.
84. E. Allard, L. Rivière, J. Delaunay, D. Dubois, and J. Cousseau, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 7223.
85. D. V. Konarev, A. Yu. Kovalevsky, S. S. Khasanov, G. Saito, D. V. Lopatin, A. V. Umrikhin, A. Otsuka, and R. N. Lyubovskaya, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 1881.
86. D. V. Konarev, A. Yu. Kovalevsky, A. L. Litvinov, N. V. Drichko, B. P. Tarasov, P. Coppens, and R. N. Lyubovskaya, *J. Solid State Chem.*, 2002, **168**, 474.
87. A. L. Litvinov, D. V. Konarev, A. Yu. Kovalevsky, I. S. Neretin, Yu. L. Slovokhotov, P. Coppens, and R. N. Lyubovskaya, *Cryst. Eng. Commun.*, 2002, **4**, 618.
88. D. V. Konarev, Yu. V. Zubavichus, E. F. Valeev, Yu. L. Slovokhotov, Yu. M. Shul'ga, and R. N. Lyubovskaya, *Synth. Met.*, 1999, **103**, 2364.
89. M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, in *Fullerene Polymers and Fullerene Polymer Composites*, Eds P. C. Eklund and A. M. Rao, Springer-Verlag, Berlin, 1999, p. 1.
90. P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanov, A. M. Denenstein, J. P. McCauley, Jr., A. B. Smith III, and D. E. Cox, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**, 1468.
91. J. Kürti and K. Németh, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **256**, 119.
92. K. H. Lee, S. S. Park, Y. Suh, T. Yamabe, E. Osawa, H. P. Lüthi, P. Gutta, and C. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 11085.
93. O. Kennard, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Ed. R. C. Weast, CRC Press, Inc., Boca Raton (Florida), 1987, p. F 106.
94. М. Г. Каплунов, Е. В. Голубев, А. В. Куликов, Н. Г. Спицына, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1999, 785 [*Russ. Chem. Bull.*, 1999, **48**, 781 (Engl. Transl.)].
95. C. Elschenbroich, E. Bilger, and J. Koch, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 4297.
96. R. S. Rowland and R. Taylor, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 7384.
97. K. Awaga, T. Sugano, and M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **128**, 587.
98. P. C. Trulove, R. T. Carlin, G. R. Eaton, and S. S. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 6265.
99. V. N. Semkin, N. V. Drichko, Yu. A. Kimzerov, D. V. Konarev, R. N. Lyubovskaya, and A. Graja, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **295**, 266.
100. T. Pusztai, G. Faigel, L. Gránásy, M. Tegze, and S. Pekker, *Europhys. Lett.*, 1995, **32**, 721.
101. G. Bortel, S. Pekker, L. Gránásy, G. Faigel, and G. Oszlányi, *J. Phys. Chem. Solids*, 1997, **58**, 1893.
102. F. D. Simon, D. Arèon, N. Tagmatarchis, S. Garaj, L. Forro, and K. Prassides, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 6969.
103. J. R. Morton, K. F. Preston, P. J. Krusic, and E. Wasserman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1992, 1425.
104. Б. Л. Туманский, В. В. Башилов, С. П. Солодников, В. И. Соколов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1992, 1936 [*Bull. Russ. Acad. Sci., Div. Chem. Sci.*, 1992, **41**, 1519 (Engl. Transl.)].
105. Б. Л. Туманский, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1996, 2396 [*Russ. Chem. Bull.*, 1996, **45**, 2267 (Engl. Transl.)].
106. J.-M. Lu, S. V. Rosokha, and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 12161.
107. B. B. Wayland, J. V. Minkiewicz, and M. E. Abd-Elmageed, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 2795.

Поступила в редакцию 13 декабря 2006;
после доработки — 2 марта 2007