

Магнитные свойства солей фуллеренов с катионами d- и f-металлов (Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Eu^{2+} и Cd^{2+}).

Особенности взаимодействия $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ с катионами металлов

Д. В. Конарев,* Р. Н. Любовская

Институт 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

Исследовано взаимодействие анион-радикалов $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ с катионами двухвалентных d- и f-металлов (Co, Fe, Ni, Mn, Eu и Cd) в ДМФА и смеси ацетонитрил—бензонитрил (AN—BN). Впервые в твердом виде получены черные поликристаллические соли, содержащие анион-радикалы $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ и катионы металлов(II), сольватированные ДМФА: $(\text{C}_{60}^{\cdot-})_2\{\text{M}^{2+}\}(\text{DMF})_x$ ($x = 2.4-4$, $1-6$) и изучены их оптические и магнитные свойства. В солях, содержащих Co^{2+} , Fe^{2+} и Ni^{2+} , наблюдаются антиферромагнитные взаимодействия между $\text{C}_{60}^{\cdot-}$, приводящие к необычно большому уширению сигнала ЭПР $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ при понижении температуры (от 5.55—12.6 мТл при комнатной температуре до 35—40 мТл при 6 К в случае Co^{2+} и Ni^{2+}). В солях, содержащих Mn^{2+} и Eu^{2+} , образуются диамагнитные димеры $(\text{C}_{60}^{\cdot-})_2$, что вызывает скачкообразное уменьшение магнитного момента комплексов и исчезновение сигнала ЭПР $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ в интервале температур 210—130 К. Использование диамагнитного катиона Cd^{2+} обуславливает магнитную изоляцию анион-радикалов $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ в соли **6**. Полученные соли нестабильны на воздухе и разлагаются в *o*-дихлорбензоле или AN. Реакция $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ с катионами металлов(II) в смеси AN—BN приводит к получению только продуктов разложения солей, содержащих нейтральные димеры фуллерена и металлы, сольватированные BN.

Ключевые слова: ион-радикальные соли, фуллерен C_{60} , катионы металлов(II), магнитные свойства, антиферромагнитные взаимодействия, димеризация $\text{C}_{60}^{\cdot-}$, спектроскопия ЭПР.

Ионные соединения фуллеренов проявляют такие свойства, как сверхпроводимость и ферромагнетизм¹⁻³. Особый интерес представляют соли фуллеренов с парамагнитными d- и f-металлами. В этих солях наблюдается высокая проводимость или дальний магнитный порядок с упорядочением спинов. Особенно интересно, что указанные явления могут сосуществовать в одном соединении⁴⁻⁷. Так, допирование C_{60} f-металлами в газовой фазе привело к получению сверхпроводников $\text{M}_{2.75}\cdot\text{C}_{60}$ ($\text{M} = \text{Yb}$ и Sm) с температурой сверхпроводящего перехода (T_c) до 6 К.^{4,5} При допировании фуллеренов европием получена ферромагнитная фаза Eu_6C_{60} с $T_c = 14$ К.⁶ Установлено сосуществование сверхпроводимости и ферромагнетизма в $\text{Ce}_x\cdot\text{C}_{60}$.⁷ В растворе жидкого аммиака получены в виде кристаллов и структурно охарактеризованы⁸⁻¹⁰ соли дианионов C_{60}^{2-} с катионами двухвалентных металлов $\{(\text{M}^{2+})(\text{NH}_3)_{6(7)}\}(\text{C}_{60}^{2-})(\text{NH}_3)_3$, где $\text{M} = \text{Cd}$, Mn , Co , Zn , Ni и Ba . Эти соли нестабильны при комнатной температуре и разлагаются с потерей аммиака; видимо, поэтому их свойства не были изучены. Дианион C_{60}^{2-} использовали как интермедиат для получения металлоорганических соединений платины в присутствии фосфорсодержащих лигандов¹¹. При низких

температурах дианион C_{60}^{2-} имеет диамагнитное синглетное основное состояние ($S = 0$), тогда как возбужденное триплетное состояние ($S = 1$) в некоторых случаях незначительно заселяется только при температурах, близких к комнатной^{12,13}. Поэтому появление магнитного упорядочения спинов или высокой проводимости в солях катионов металлов с дианионами C_{60}^{2-} маловероятно. С точки зрения создания проводящих и магнитных материалов получение солей с анион-радикалами $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ гораздо более перспективно, поскольку они, имея спиновое состояние $S = 1/2$, могут обеспечить магнитный обмен между парамагнитными центрами. В то же время известно, что некоторые соли $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ обладают высокой проводимостью металлического типа¹⁴⁻¹⁶. Однако до настоящего времени соли фуллеренов, содержащие анион-радикалы $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ и катионы d- или f-металлов, в твердом виде не были получены. Исследовано взаимодействие C_{60} с анионными карбонилами металлов в ТГФ, такими как $(\text{Cat}^+)\{\text{Co}(\text{CO})_4^-\}$, $(\text{Cat}^+)\{\text{Mn}(\text{CO})_5^-\}$, $(\text{Cat}^+)\{\text{Re}(\text{CO})_5^-\}$ (катион $\text{Cat}^+ = \text{Na}^+$ или PPN^+ (бис(трифенилфосфоранилиден)аммоний))¹⁷⁻¹⁹. Высказано предположение, что сначала анионные карбонилы металлов восстанавливают C_{60} до анион-радикального состоя-

ния, а затем происходит координация образующихся радикалов $\cdot\text{M}(\text{CO})_{4(3)}$ к аниону фуллера по η^2 -типу с образованием ионных комплексов $(\text{Cat}^+)\{\text{M}(\text{CO})_{4(3)}(\eta^2\text{-C}_{60})^-\}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$ и Re). Установлена¹⁹ кристаллическая структура соли $(\text{PPN}^+)\{\text{Mn}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-C}_{60})^-\}$. Поскольку в спектрах этих соединений в ближней ИК-области нет полос поглощения, относящихся к $\text{C}_{60}^{\cdot-}$, то полагают, что все соли содержат нейтральный фуллерен и анионный карбонилат металла^{17–19}. Соединения фуллеренов с металлами платиновой группы могут быть получены в виде пленок Pd_xC_{60} и Pt_xC_{60} электрохимическим восстановлением солей Pd^{2+} и Pt^{2+} в присутствии C_{60} . Пленки M_xC_{60} имеют полимерную природу и содержат нейтральные фуллерены и металлы в нулевой степени окисления^{20,21}. Аналогичные полимеры M_xC_{60} ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) могут быть синтезированы при взаимодействии нейтрального фуллера с координационными соединениями платины и палладия в нулевой степени окисления^{22,23}.

В данной работе впервые изучено взаимодействие анион-радикалов $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ с катионами двухвалентных d- и f-металлов ($\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Eu}$ и Cd) в ДМФА и смеси ацетонитрил–бензонитрил (АН–ВН). Показано, что из концентрированных растворов ДМФА кристаллизуются соли, содержащие анион-радикалы $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ и катионы металлов(II), сольватированные ДМФА (1–6). Эти соли охарактеризованы элементарным анализом, спектрами в ИК-, ближней ИК-, видимой и УФ-областях, а также спектрами ЭПР в интервале 4–295 К. Для двух солей проведены магнитные измерения на СКВИД-магнитометре. Показано, что в солях наблюдаются сильные магнитные взаимодействия как между анионами фуллеренов, так и между катионами металлов(II). Теми же методами исследованы поликристаллические осадки, полученные в смеси АН–ВН. Проведено сравнение свойств соединений, полученных в ДМФА и смеси АН–ВН, что позволило установить существенное различие продуктов реакции $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ с катионами металлов(II) в этих растворителях.

Экспериментальная часть

Спектры в УФ-, видимой и ближней ИК-областях регистрировали в таблетках с КВг на спектрофотометре «Shimadzu-3100» в интервале 240–2600 нм. ИК-спектры получали в таблетках с КВг на спектрометре «Perkin–Elmer 1000» в интервале 400–7800 cm^{-1} с разрешением 1 cm^{-1} . Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре «JEOL JES-TE 200 X-band», оборудованном криостатом «JEOL ES-CT470», в интервале температур 4–295 К. Магнитные свойства соединений **4** и **5** исследовали на СКВИД-магнитометре «Quantum Design MPMS-XL» в интервале 1.9–300 К в магнитном поле 100 мТл. Вклад держателя образца и диамагнитный вклад (χ_0) вычтены из экспериментальных данных. Значения C , θ и χ_0 вычислены по формуле $\chi_M = C/(T - \theta) + \chi_0$ с использованием экспериментальных данных по мольной магнитной восприимчивости (χ_M) в температурном интервале 15–150 К.

Для получения соединений применяли безводные соли металлов MnI_2 , FeBr_2 , CoBr_2 , NiI_2 , CdBr_2 и EuI_2 (все

«Aldrich»), C_{60} (чистота 99.9%) и металлический цезий («Aldrich»). Растворители очищали в атмосфере аргона. *N,N*-Диметилформамид («Aldrich») перегоняли под вакуумом над молекулярными ситами, бензонитрил — над Na , *o*-дихлорбензол — над CaH_2 , ацетонитрил — над CaH_2 , P_2O_5 и K_2CO_3 . Растворители перед использованием дегазировали. Все действия при получении соединений проводили в боксе с инертной атмосферой «MВгаun 150В-Г» с содержанием H_2O и O_2 менее 1 промилле. Соединения хранили в боксе с инертной атмосферой, ЭПР- и СКВИД-измерения проводили в запаянных кварцевых капиллярах диаметром 2 мм. Таблетки с КВг для спектров в ИК-, УФ-, видимой и ближней ИК-областях готовили в анаэробных условиях.

Синтез солей $(\text{C}_{60}^{\cdot-})_2\{(\text{M}^{2+})(\text{DMF})_x\}$ ($x = 2.4–4$) (1–6) в ДМФА (общая методика). Растворяли 100 мг C_{60} (0.1387 ммоль) и металлический цезий (18.9 мг, 0.1387 ммоль) в 5 мл ДМФА при 50 °С в течение 6 ч. Раствор охлаждали до ~20 °С. Спектр раствора в ближней ИК-области соответствовал восстановлению C_{60} до анион-радикального состояния; таким образом, в растворе образуется соль $(\text{Cs}^+)(\text{C}_{60}^{\cdot-})$. К раствору добавляли соль металла(II) (0.1387 ммоль) и перемешивали 4 ч при ~20 °С. Для соединений **1** и **2** сразу образуются черные осадки. Соли **4–6** выпадали лишь частично. В этом случае в раствор добавляли 5 мл АН, что приводило к дополнительному выпадению осадка черно-коричневого цвета. Осадки отфильтровывали, промывали АН (5 мл) и сушили при ~20 °С (выходы до 80% для **1** и **2** и 30–50% для **4–6**). По данным элементного анализа состав солей может быть определен только приблизительно (табл. 1). Это связано с неустойчивостью солей **1–6** на воздухе и их окислением во время проведения элементного анализа. Окисление анион-радикалов $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ может происходить по схеме $\text{C}_{60}^{\cdot-} + \text{O}_2 \rightarrow (\text{C}_{60} \cdot \text{O}_2)^{\cdot-}$ ²⁴, поэтому следует ожидать присоединения двух молекул кислорода на формульную единицу образца и содержание (%) С, Н и N было рассчитано на состав (формульная единица + O_4). Аналогичная ситуация наблюдалась при элементном анализе большинства ионных соединений C_{60} , неустойчивых к окислению^{25–27}. С учетом данных оптической спектроскопии (см. ниже) получены составы солей **1–6**, которые представлены в таблице 1.

Получение продуктов взаимодействия $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ с солями металлов(II) ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ и Cd) в смеси АН–ВН. Смесь 50 мг (0.0693 ммоль) C_{60} и 9.5 мг (0.0693 ммоль) металли-

Таблица 1. Данные элементного анализа для солей **1–6**

Соль	Найдено (%)		
	Вычислено		
	C	H	N
$(\text{C}_{60})_2\text{Co}(\text{DMF})_{3.3}$ (1)*	<u>86.14</u>	<u>1.12</u>	<u>2.48</u>
	86.42	1.28	2.56
$(\text{C}_{60})_2\text{Ni}(\text{DMF})_4$ (2)	<u>85.88</u>	<u>1.52</u>	<u>2.94</u>
	86.47	1.40	2.80
$(\text{C}_{60})_2\text{Fe}(\text{DMF})_4$ (3 **)	<u>84.93</u>	<u>1.75</u>	<u>2.83</u>
	85.54	1.51	3.02
$(\text{C}_{60})_2\text{Mn}(\text{DMF})_{3.5}$ (4)	<u>85.62</u>	<u>1.61</u>	<u>2.77</u>
	86.25	1.34	2.72
$(\text{C}_{60})_2\text{Eu}(\text{DMF})_4$ (5)	<u>78.89</u>	<u>1.93</u>	<u>2.92</u>
	80.69	1.49	2.97
$(\text{C}_{60})_2\text{Cd}(\text{DMF})_{2.5}$ (6)	<u>86.36</u>	<u>1.13</u>	<u>1.82</u>
	85.04	0.97	1.95

* Содержание Вг < 0.7%. ** Содержание I < 1.2%.

ческого цезия растворяли в 10 мл BN при 50 °С в течение 4 ч. Раствор охлаждали до ~20 °С и фильтровали. Спектрофотометрически подтверждено, что восстановление C_{60} происходит до анион-радикального состояния с образованием в растворе $(Cs^+)(C_{60}^{\cdot-})$. Отдельно в 10 мл AN растворяли 0.0693 ммоль соли металла(II) и полученный раствор фильтровали в раствор $(Cs^+)(C_{60}^{\cdot-})$. Раствор моментально обесцвечивался и количественно выпадал осадок светло-коричневого цвета. Осадок отфильтровывали, промывали AN (10 мл) и сушили.

Обсуждение полученных результатов

Синтез в ДМФА и смеси AN—BN. Соли $(C_{60}^{\cdot-})_2\{(M^{2+})(DMF)_x\}$ ($x = 2.4-4$) (1—6) получены в анаэробных условиях реакцией катионного обмена в ДМФА между $(Cs^+)(C_{60}^{\cdot-})$ и солью металла $M^{II}(Hal)_2$, где Hal = Cl, Br, I. Соли 1—6 хуже растворимы в ДМФА, чем $(Cs^+)(C_{60}^{\cdot-})$, и выпадают из концентрированных растворов. Все соли получены в виде черных или черно-коричневых порошков. Нами отмечено, что в чистом AN соли медленно (в течение часов) разлагаются с потерей ДМФА (по данным элементного анализа на азот) и изменением цвета осадка от черного или черно-коричневого до светло-коричневого, поэтому следует избегать избытка AN при осаждении солей и их промывке. Разложение солей наблюдается и в других слабо координирующих растворителях, например в *o*-дихлорбензоле. Нагревание солей в *o*- $Cl_2C_6H_4$ приводит к их постепенному растворению, из этого раствора AN осаждается светло-коричневый порошок, уже нерастворимый в ДМФА. В твердом состоянии соли устойчивы в анаэробных условиях (в течение нескольких месяцев не было замечено следов разложения), их растворы в ДМФА также устойчивы продолжительное время. При этом 20 мг соли может быть снова целиком растворено в 20 мл ДМФА. Это указывает на то, что при хранении в солях не образуется полимеров.

Кристаллы солей 1—6, пригодные для РСА, нам не удалось вырастить. Медленная диффузия (в течение месяца) раствора соли металла в AN в раствор $(Cs^+)(C_{60}^{\cdot-})$ в ДМФА приводит к получению кристаллов плохого качества, помимо кристаллов получается большое количество светло-коричневого осадка, что связано, по-видимому, с разложением солей в AN.

Реакцию анион-радикалов $C_{60}^{\cdot-}$ с катионами металлов(II) ($M = Fe^{II}, Co^{II}, Cd^{II}$ и Mn^{II}) исследовали также в смеси AN—BN. Добавление раствора соли металла(II) в AN к раствору $(Cs^+)(C_{60}^{\cdot-})$ в BN приводит к количественному выпадению светло-коричневого осадка, который не растворяется в ДМФА, слабо растворим в CS_2 и бензоле, но может быть растворен при нагревании в $C_6H_4Cl_2$.

Оптические спектры в ИК-, УФ-, видимой и ближней ИК-областях. Чтобы определить зарядовое состояние фуллерена в полученных соединениях, мы исследовали их спектры в ИК-, УФ-, видимой и ближней ИК-областях. Спектры солей 1—6 (табл. 2) похожи и здесь обсуждается типичный спектр только од-

ной соли — $(C_{60})_2Mn(DMF)_{3.5}$ (4). Фуллерен C_{60} имеет четыре ИК-активных колебания, разрешенных по симметрии, с полосами поглощения (ПП) при 527, 577, 1182 и 1429 cm^{-1} (моды $F_{1u}(1-4)$ соответственно)²⁸. Известно^{29,30}, что только мода $F_{1u}(4)$ C_{60} чувствительна к переносу заряда на молекулу фуллерена и ее ПП сдвигается от 1429 cm^{-1} в нейтральном состоянии до 1395—1388 cm^{-1} в анион-радикальном состоянии. В соединениях, содержащих дианионы C_{60}^{2-} , эта ПП находится уже при 1369 cm^{-1} .¹³ ПП мод $F_{1u}(1-4)$ C_{60} располагаются в спектре 1 при 526, 575, 1182 и 1385 cm^{-1} соответственно (рис. 1, а, стрелки 1—4). Таким образом, положение ПП $F_{1u}(4)$ моды C_{60} в спектре 1 ближе к зарядовому состоянию фуллерена -1 . Увеличение интенсивности ПП моды $F_{1u}(2)$ при 575 cm^{-1} относительно интенсивности ПП моды $F_{1u}(1)$ при 526 cm^{-1} также характерно для отрицательно заряженного фуллерена^{29,30}. Во всех спектрах комплексов присутствует слабая ПП при 1432 cm^{-1} (отмечена стрелкой 5 на рис. 1, а). По своему положению эта ПП может принадлежать нейтральному фуллерену (1429 cm^{-1}). Однако растворитель ДМФА, присутствующий в составе комплекса, также имеет ПП в этой области (при 1439 cm^{-1} для чистого ДМФА). Поэтому ПП при 1432 cm^{-1} нельзя однозначно отнести к фуллерену. Спектр 1 в УФ-, видимой и ближней

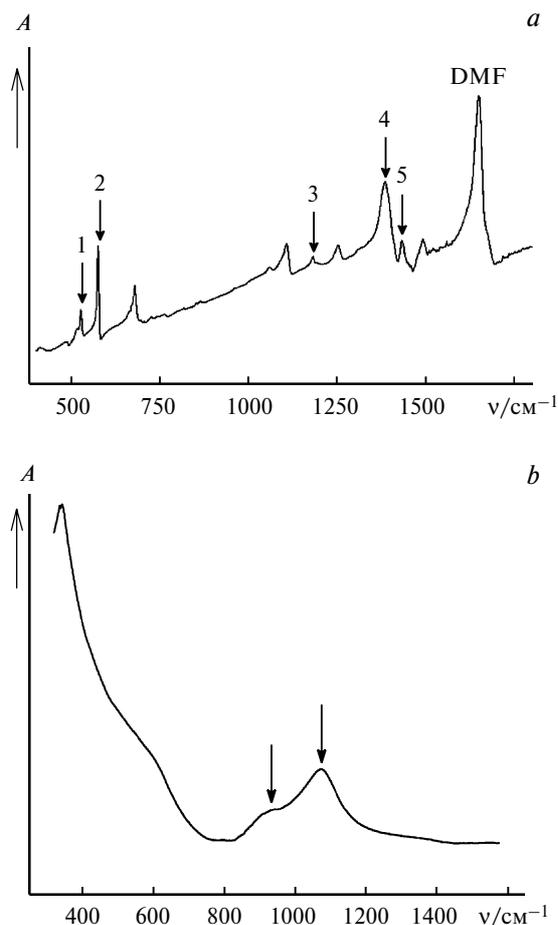


Рис. 1. Спектры соли $(C_{60}^{\cdot-})_2\{(Mn^{2+})(DMF)_{3.5}\}$ (1) в ИК-области (а), а также УФ-, видимой и ближней ИК-областях (б); $T = 293$ К.

Таблица 2. Спектры исследованных систем в ИК- и ближней ИК-областях

Соединение	ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$		Ближняя ИК-область, $\lambda/\text{нм}$ ($\text{C}_{60}^{\cdot-}$)
	$\text{C}_{60}^{\cdot-}$ и $(\text{C}_{60})_2$	ДМФА	
ДМФА	—	657, 1064, 1091, 1256, 1387, 1439, 1506, 1680	—
1	526, 575, 1182, 1383	660, 1061, 1089, 1257, 1383*, 1433, 1496, 1651	923, 1065
2	526, 576, 1182, 1383	660, 1062, 1089, 1256, 1383*, 1431, 1495, 1651	946, 1069
3	526, 575, 1182, 1385	660, 1061, 1107, 1257, 1385*, 1433, 1492, 1649	914, 1069
4	526, 575, 1182, 1385	661, 1059, 1105, 1253, 1385*, 1432, 1491, 1649	948, 1072
5	527, 575, 1180, 1385	670, 1060, 1100, 1255, 1385*, 1434, 1490, 1652	1072
6	526, 576, 1182, 1384	661, 1061, 1092, 1256, 1385*, 1432, 1492, 1659	917, 1064
$(\text{Cs}^+)(\text{C}_{60}^{\cdot-})$	526, 545, 576, 698,	(BN) 685, 754*, 1145, 1489, 2224	—
+ FeBr_2	735, 754*, 802, 1182,	**	—
(AN—BN)	1428, 1457		
$(\text{C}_{60})_2^{31***}$	420, 479, 527, 549, 575,		—
	612, 709, 726, 769, 796,		
	1186, 1426, 1462		

* ПП перекрываются. ** В спектре присутствуют также несколько слабых ПП, которые нельзя отнести к $(\text{C}_{60})_2$ или BN: 922, 1024 и 1098 см^{-1} . *** Приведено для сравнения.

ИК-областях представлен на рисунке 1, *b*. В нем присутствуют две ПП при 948 и 1072 нм, характерные для анион-радикалов $\text{C}_{60}^{\cdot-}$.³⁰ Соли **2—6** имеют аналогичные спектры с двумя ПП в ближней ИК-области (см. табл. 2). Таким образом, оптические данные указывают на то, что фуллерены присутствуют в солях в анион-радикальном состоянии. Катионы металлов(II) имеют заряд 2+ и в отсутствие анионов галогенов в составе солей при выполнении условия электронейтральности состав солей должен быть 2 ($\text{C}_{60}^{\cdot-}$) : (M^{2+}), что совпадает с данными элементного анализа $(\text{C}_{60}^{\cdot-})_2(\text{M}^{2+})(\text{DMF})_x$ ($x = 2.4-4$).

Помимо ПП анионов фуллерена в спектре присутствуют интенсивные ПП ДМФА (см. рис. 1, *a*, табл. 2). ПП колебания $\text{C}=\text{O}$ в исходном несвязанном ДМФА находится при 1680 см^{-1} и сдвигается при образовании солей **1—6** до 1649—1659 см^{-1} . Из этого следует, что молекулы ДМФА координируются посредством групп $\text{C}=\text{O}$ с катионами металлов(II). Других ПП, помимо ПП анионов фуллеренов и ДМФА, в спектрах **1—6** нет. Из этого следует, что в полученных солях анионы фуллеренов не образуют димеров или полимеров при комнатной температуре, что привело бы к появлению в спектрах новых ПП^{30,31}.

Если по каким-либо причинам (например, при использовании избытка AN при промывке солей) происходит частичное разложение солей **1—6**, то в ИК-спектре появляются ПП нейтрального C_{60} при 1428 см^{-1} , и интенсивности ПП при 526 и 575 см^{-1} выравниваются. Таким образом, отсутствие в ИК-спектре ПП при 1428 см^{-1} и большая интенсивность ПП при 575 см^{-1} по сравнению с интенсивностью полосы при 526 см^{-1} (см. рис. 1, *a*) свидетельствуют о чистоте полученной соли.

Спектры порошков, полученных в смеси AN—BN, в ИК-, УФ-, видимой и ближней ИК-областях похожи независимо от металла. На рисунке 2, *a*, *b* показаны спектры продукта, выделенного в системе $(\text{Cs}^+)(\text{C}_{60}^{\cdot-}) + \text{FeBr}_2$ (см. табл. 2). Они однозначно

указывают на нейтральное состояние фуллерена: ПП моды $\text{F}_{1u}(4)$ C_{60} находятся при 1427—1428 см^{-1} , что близко к положению ПП 1429 см^{-1} в спектре исходного фуллерена. Интенсивность ПП моды $\text{F}_{1u}(2)$ при 575 см^{-1} существенно меньше интенсивности ПП моды $\text{F}_{1u}(1)$ при 525 см^{-1} , что также характерно для нейтрального фуллерена. В ближней ИК-области не наблюдается ПП анион-радикалов $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ (см. рис. 2, *b*). При этом фуллерен, образующийся в результате ре-

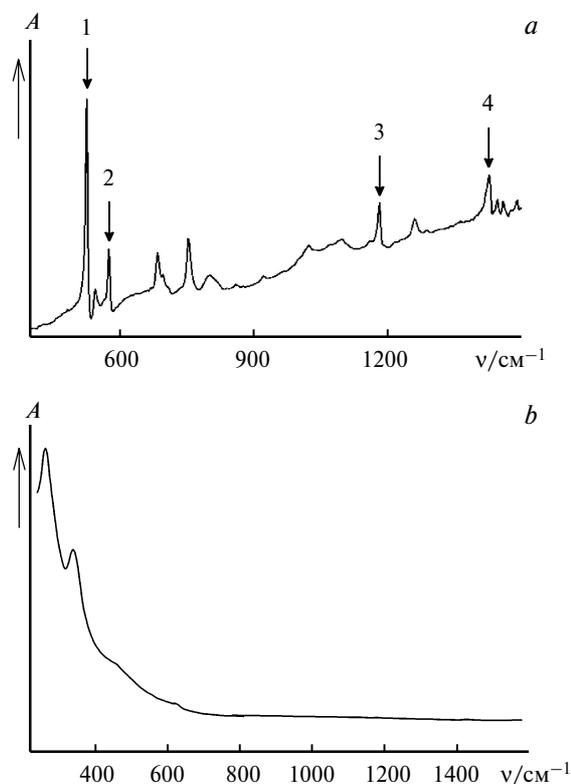


Рис. 2. Спектры продукта, который выпадает из смеси AN—BN при взаимодействии $(\text{Cs}^+)(\text{C}_{60}^{\cdot-})$ с FeBr_2 в ИК-области (*a*), а также УФ-, видимой и ближней ИК-областях (*b*); $T = 293$ К.

Таблица 3. Параметры сигналов ЭПР солей 1–6 при 295 и 4 К

Соединение	g-Фактор (ΔH /мТл)			
	T = 295 К		T = 4 К	
	M ²⁺	C ₆₀ ^{•-}	M ²⁺	C ₆₀ ^{•-}
1	—	1.9951 (5.65)	4.8664 (26.2) 4.1645 (29.2) 3.7337 (27.4)	1.9922 (30.9)
2	—	1.9918 (12.6)	—	1.9851 (34.2)
3	—	1.9954 (7.98)	—	1.9651 (9.85)
4	2.1390 (15.6) 2.0806 (27.8) 1.8755 (19.8)	1.9957 (19.8)	2.0815 (15.2) 2.0275 (36.2) 1.8848 (23.2)	—
5	*	1.9963 (7.88)	*	**
6	—	1.9988 (3.40)	—	1.9973 (0.32)

* Сигнал ЭПР катиона Eu²⁺ регистрируется в спектре 5 как при комнатной температуре (293 К), так и при 4 К, однако g-фактор этого сигнала не удается определить. ** Присутствует очень слабый сигнал C₆₀^{•-} (не более 0.5% от общего содержания C₆₀).

акции, не является исходным мономерным фуллереном, а, скорее всего, представляет собой нейтральный димер (C₆₀)₂. На это же указывает плохая растворимость полученных светло-коричневых осадков в CS₂ и бензоле, в которых C₆₀ хорошо растворим. В то же время эти осадки растворимы в o-Cl₂C₆H₄, в котором также растворяется димер (C₆₀)₂.³¹ Еще одним доказательством образования димера служит появление большого количества новых ПП в ИК-спектре (см. рис. 2, а, табл. 2). Самые интенсивные из этих ПП характерны и для ИК-спектра димера (C₆₀)₂³¹ (см. табл. 2).

Магнитные свойства солей 1–6, полученных в ДМФА. Магнитные свойства солей 1–6 исследованы методом спектроскопии ЭПР в интервале температур 4 и 295 К. Параметры спектров ЭПР при 295 и 4 К приведены в таблице 3.

В спектре ЭПР соли 1 при комнатной температуре (295 К) присутствует интенсивный сигнал с $g = 1.9951$ и шириной $\Delta H = 5.65$ мТл (рис. 3, с, d). Параметры этого сигнала позволяют отнести его к анион-радикалу C₆₀^{•-}, который имеет g-фактор в интервале 1.996–1.999 ($\Delta H = 2–6$ мТл)^{3,30}. В ионных соединениях C₆₀ сигнал ЭПР обычно сильно сужается при понижении температуры, и при $T < 150$ К ширина сигнала не превышает 0.5 мТл.^{3,32–35} Отметим, что в известном молекулярном ферромагнетике TDAE·C₆₀ (TDAE — тетраакис(диметиламино)этилен) сигнал ЭПР при комнатной температуре имеет ширину 2.2 мТл, при понижении температуры он сужается, а заметное уширение сигнала наблюдается только при переходе соединения в ферромагнитное состояние ниже 16 К.³⁵ Однако в случае соли 1 сигнал ЭПР сохраняет ширину 5.6 мТл при понижении температуры, а при $T < 100$ К начинает уширяться, достигая максимальной ширины 35.65 мТл при 5 К (рис. 3, d). Такие широкие сигналы ЭПР впервые наблюдаются для анион-радикальных солей C₆₀^{•-}. g-Фактор сигнала ЭПР соли 1 слабо зависит от температуры вплоть

до 100 К, ниже 100 К регистрируется существенный сдвиг g-фактора в сторону меньших значений (1.9850 при 6 К) (см. рис. 3, с). Интегральная интенсивность сигнала увеличивается при понижении температуры, достигает максимума при 5 К, а затем начинает уменьшаться (рис. 3, b). Такое поведение может быть связано с антиферромагнитным взаимодействием спинов C₆₀^{•-}. При комнатной температуре сигнал ЭПР катиона Co²⁺ не наблюдается, по-видимому, вследствие большой ширины. При 100 К в спектре появляется широкий сигнал с $g = 4.4024$ и $\Delta H = 134$ мТл, который может быть отнесен к катиону Co²⁺ в высокоспиновом состоянии ($S = 3/2$)^{36,37}. При понижении температуры до 38 К сигнал сужается до 42.2 мТл, после чего становится асимметричным и расщепляется на три компоненты с $g_1 = 4.8664$ ($\Delta H = 26.2$ мТл), $g_2 = 4.1645$ ($\Delta H = 29.2$ мТл) и $g_3 = 3.7337$ ($\Delta H = 27.4$ мТл) при 4 К (см. рис. 3, a). Интегральные интенсивности этого сигнала и его компонент увеличиваются при понижении температуры, но при $T < 9$ К резко уменьшается более чем в 2 раза. Это свидетельствует о том, что наряду с анион-радикалами C₆₀^{•-} катионы Co²⁺ также вовлечены в антиферромагнитное взаимодействие спинов.

В спектре ЭПР соли 2 регистрируется сигнал C₆₀^{•-} с $g = 1.9918$ и $\Delta H = 12.6$ мТл при 295 К. Сигнал ЭПР катионов Ni²⁺ не наблюдали³⁸. При понижении температуры сигнал ЭПР C₆₀^{•-} ведет себя так же, как сигнал в спектре 1, однако в данном случае сигнал еще больше уширяется (до 40.1 мТл при 6 К), а g-фактор смещается к меньшим значениям (до 1.9721 при 10 К).

Похожее магнитное поведение проявляет соль 3. Сигнал ЭПР C₆₀^{•-} характеризуется значением $g = 1.9954$ ($\Delta H = 7.98$ мТл) при 295 К (рис. 4, b, c). Как и в случае соли 2, катион Fe²⁺ не проявляется³⁸ в спектрах ЭПР. В противоположность солям 1 и 2, сигнал ЭПР в спектре 3 при $T < 295$ К слабо сужается при понижении температуры, а его уширение начинается только при $T < 100$ К (рис. 4, c). В результате

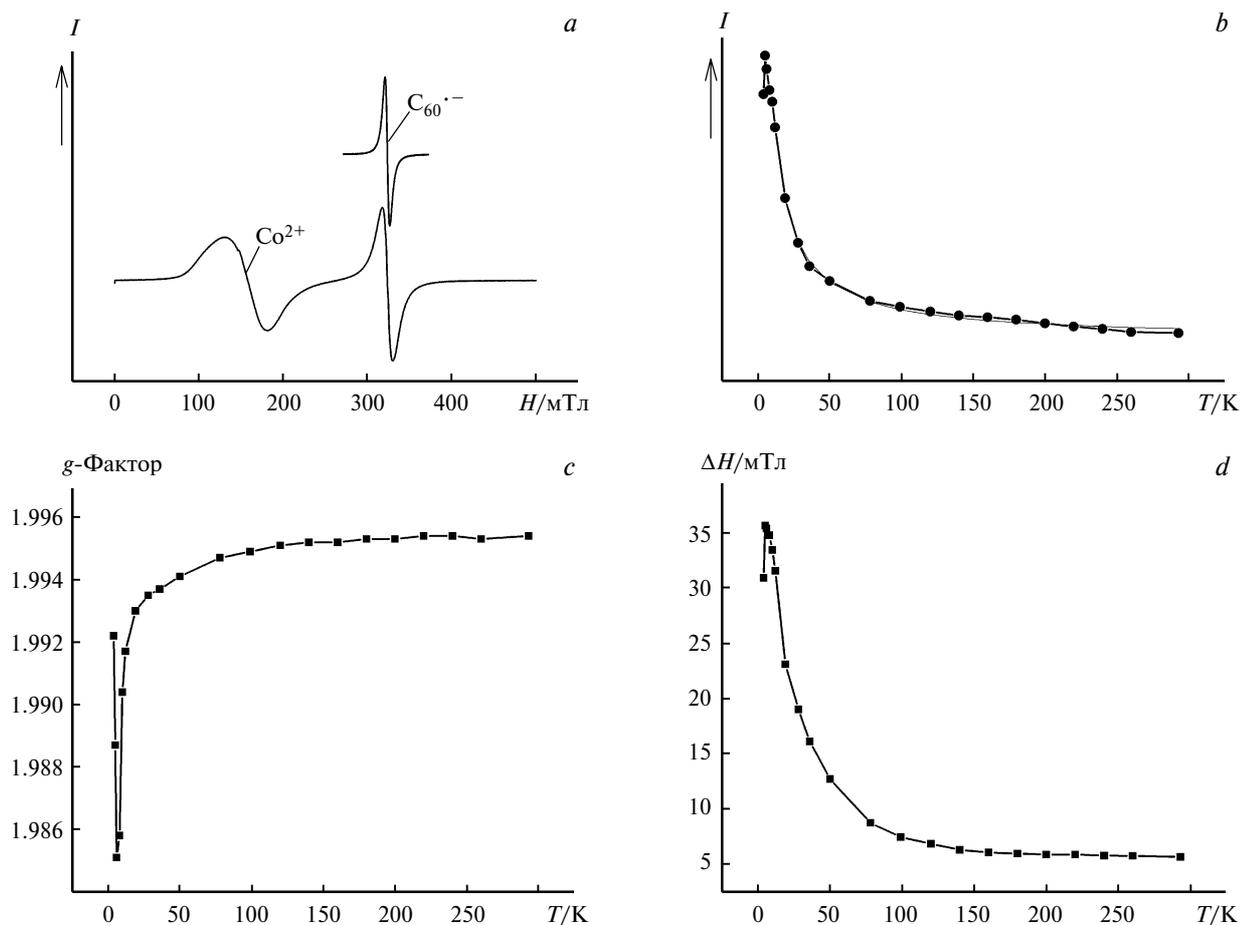


Рис. 3. Спектр ЭПР соли **1** при 295 и 4 К (а). Температурные зависимости параметров сигнала ЭПР $\text{C}_{60}^{\bullet-}$: интегральная интенсивность (b), g -фактор (c) и ширина (d). Линия на рис. 3, b — аппроксимация экспериментальных данных по закону Кюри—Вейсса с температурой Вейсса -3 К.

при низких температурах сигнал в спектре соли **3** в 3—4 раза уже сигналов в спектрах ЭПР **1** и **2** ($\Delta H = 10.37$ мТл при 6 К). В остальном изменение параметров сигнала ЭПР $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ в соли **3** при понижении температуры аналогично описанному для **1** и **2** (см. рис. 4).

Температуры Вейсса, вычисленные по закону Кюри—Вейсса с использованием зависимостей интегральной интенсивности ЭПР сигналов $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ от температуры в интервале 20—300 К, составляют -3 К для **1** (см. рис. 3, b), -24 К для **2** и -19 К для **3** (см. рис. 4, a). Это указывает на довольно сильные антиферромагнитные взаимодействия спинов $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ в солях **2**, **3** и более слабые взаимодействия спинов в соли **1**. Корреляция между шириной сигнала при низких температурах и температурой Вейсса отсутствует. По-видимому, в уширение сигнала вносят вклад и другие процессы, например, обменное взаимодействие с парамагнитными катионами металлов(II).

Соль **4** имеет сложный спектр ЭПР при 295 К (рис. 5, a), который может быть разложен на четыре лоренцевых компоненты (см. табл. 3). Одна из них с $g_3 = 1.9957$ и $\Delta H = 19.8$ мТл относится к $\text{C}_{60}^{\bullet-}$. Три других компоненты с $g_1 = 2.1390$ ($\Delta H = 15.6$ мТл), $g_2 = 2.0806$ ($\Delta H = 27.8$ мТл) и $g_4 = 1.8755$ ($\Delta H = 19.8$ мТл) относят-

ся к асимметричному сигналу Mn^{2+} .³⁸ При $T < 200$ К интенсивность компоненты, отнесенной к $\text{C}_{60}^{\bullet-}$, начинает уменьшаться и при $T < 150$ К эта компонента практически не наблюдается на фоне интенсивного сигнала Mn^{2+} . Это хорошо видно в спектре, зарегистрированном при 4 К (рис. 5, a). Таким образом, полученные методом ЭПР данные указывают на исчезновение спинов $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ в образце **4** при 200—150 К, что может быть обусловлено димеризацией анион-радикалов $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ и образованием диамагнитных димеров $(\text{C}_{60}^{\bullet-})_2$, связанных одной связью C—C.^{27,39–42} Для подтверждения данных предположений были изучены магнитные свойства соли **4** с помощью СКВИД-магнитометра (см. рис. 5, b). Магнитный момент этой соли при 300 К составляет $6.21 \mu_B$ на формульную единицу, что близко к значению $6.40 \mu_B$, вычисленному для системы трех не взаимодействующих спинов $S = 5/2 + 1/2 + 1/2$ (Mn^{2+} имеет высокоспиновое состояние $S = 5/2$, а $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ — спиновое состояние $S = 1/2$). При $T < 210$ К магнитный момент соли начинает уменьшаться и при 150 К достигает значения $5.81 \mu_B$ (см. рис. 5, b), что близко к значению $5.91 \mu_B$, вычисленному для системы с одним взаимодействующим спином $S = 5/2$ (характерному для Mn^{2+} в высокоспиновом состоянии). Димеризация свойственна ионным соединениям фуллеренов при

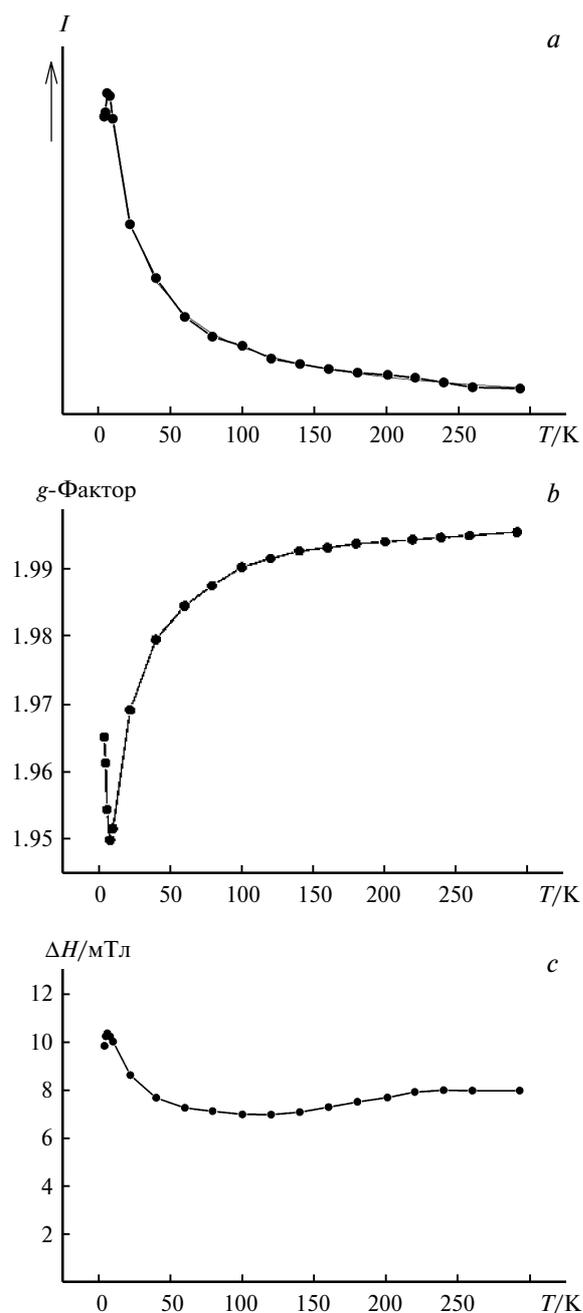


Рис. 4. Температурные зависимости параметров сигнала ЭПР анион-радикала $C_{60}^{\cdot-}$ в $(C_{60}^{\cdot-})_2(Fe^{2+})(DMF)_4$ (3): интегральная интенсивность (a), g -фактор (b) и ширина (c). Линия на рис. 4, a — аппроксимация экспериментальных данных по закону Кюри—Вейсса с температурой Вейсса — 19 К.

наличии близких контактов между $C_{60}^{\cdot-}$ и наблюдается в интервале температур 150—250 К.^{26,39–42} При $T < 150$ К магнитная восприимчивость определяется спинами, локализованными на Mn^{2+} , и подчиняется закону Кюри—Вейсса с температурой Вейсса, близкой к нулю (15—150 К). Таким образом, образование диамагнитных димеров $(C_{60}^{\cdot-})_2$ приводит к магнитной изоляции катионов Mn^{2+} .

Димеризацию анион-радикалов $C_{60}^{\cdot-}$ в соли 5 можно непосредственно наблюдать методом спектроскопии ЭПР, так как сигналы ЭПР $C_{60}^{\cdot-}$ и катиона

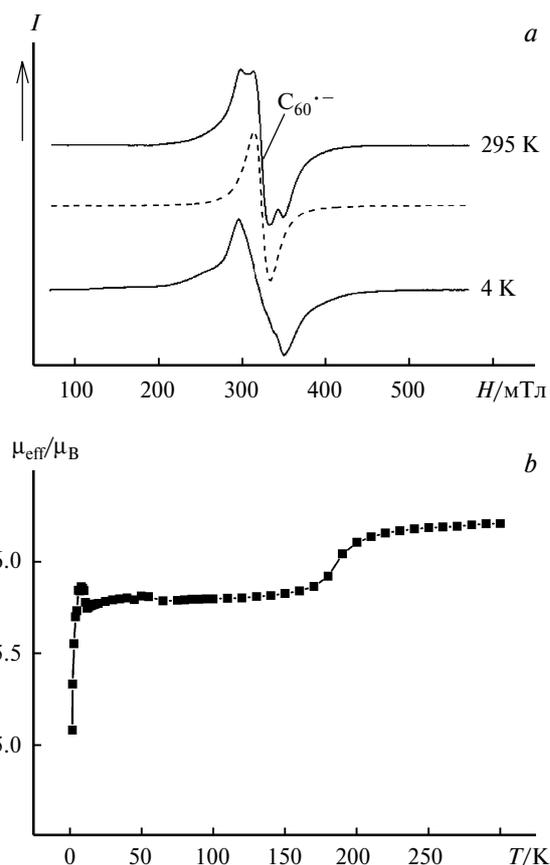


Рис. 5. (a) Спектр ЭПР соли $(C_{60}^{\cdot-})_2(Mn^{2+})(DMF)_{3.5}$ (4) при 295 и 4 К. Штриховая линия — одна из четырех лоренцевых компонент спектра, отнесенная к $C_{60}^{\cdot-}$. (b) Температурная зависимость магнитного момента 4 в интервале 1.9—300 К.

Eu^{2+} различаются. Сигнал $C_{60}^{\cdot-}$ имеет $g = 1.9963$ и $\Delta H = 7.88$ мТл при 295 К (рис. 6, c). Мультиплетный сигнал, присутствующий во всем диапазоне магнитных полей от -100 до 700 мТл, относится к катиону Eu^{2+} . Для последнего сигнала характерно большое число линий с расстояниями между ними 54.8 — 82.5 мТл. Эти линии могут появляться из-за расщепления на ядре Eu^{2+} ($I = 7/2$). Сигнал Eu^{2+} сохраняется вплоть до 4 К (рис. 6, d). При понижении температуры интегральная интенсивность сигнала $C_{60}^{\cdot-}$ начинает уменьшаться в интервале 170 — 130 К (см. рис. 6, b) и при $T < 100$ К она соответствует вкладу уже менее чем 0.5% спинов от общего числа молекул C_{60} . Слабый сигнал $C_{60}^{\cdot-}$ сохраняется вплоть до 4 К (см. рис. 6, d). Эти данные однозначно указывают на димеризацию анион-радикалов $C_{60}^{\cdot-}$ в интервале 170 — 130 К. Магнитный момент комплекса составляет $7.12 \mu_B$ при 300 К и начинает уменьшаться при $T < 180$ К, достигая значения $6.85 \mu_B$ при 130 К. Наблюдаемое уменьшение магнитного момента хорошо вписывается в схему перехода от системы трех не взаимодействующих спинов ($S = 7/2 + 1/2 + 1/2$) к системе, содержащей только один не взаимодействующий спин $S = 7/2$ (Eu^{2+}). Таким образом, вклад анион-радикалов $C_{60}^{\cdot-}$ в магнитную восприимчивость исчезает при 180 — 130 К, что согласуется с данными спектроскопии ЭПР. Магнитная восприимчивость соединения 5

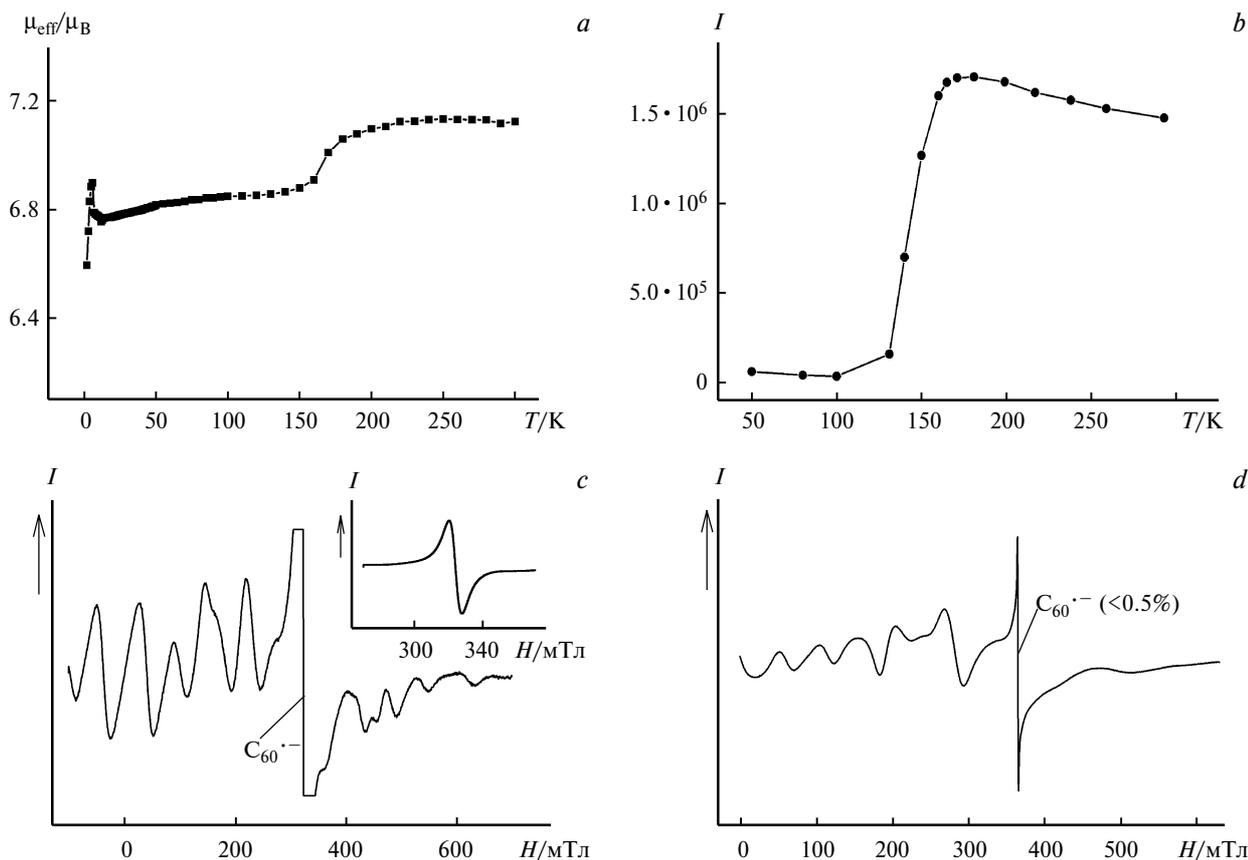


Рис. 6. Данные магнитных и ЭПР-измерений для $(C_{60}^{\bullet-})_2\{(Eu^{2+})(DMF)_4\}$ (**5**): температурная зависимость магнитного момента **5** в интервале 1.9–300 К (а); температурная зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР анион-радикала $C_{60}^{\bullet-}$ в интервале 50–295 К (б); спектры ЭПР соли **5** при 295 (с) и 4 К (д) в широком интервале значений магнитного поля (–100–700 мТл). Врезка на рис. 6, с — сигнал ЭПР $C_{60}^{\bullet-}$.

в интервале 15–140 К может быть описана законом Кюри–Вейсса с температурой Вейсса, близкой к нулю. Видно, что образование диамагнитных димеров $(C_{60}^{\bullet-})_2$ и в случае **5**, и в случае **4** исключает магнитный обмен между катионами Eu^{2+} .

Замена парамагнитных катионов металлов в солях **1–3** на диамагнитный катион Cd^{2+} в соли **6** кардинальным образом изменяет ее магнитные свойства. В спектре ЭПР этой соли при 295 К наблюдается сигнал ЭПР $C_{60}^{\bullet-}$ с $g = 1.9988$ ($\Delta H = 3.4$ мТл). При понижении температуры сигнал сильно сужается: $\Delta H = 0.32$ мТл при 4 К (рис. 7, с). Понижение температуры сопровождается также незначительным (по сравнению со спектрами солей **1–3**) сдвигом g -фактора в сторону меньших значений (рис. 7, б) и ростом интегральной интенсивности сигнала вплоть до 4 К (см. рис. 7, а) без максимума при 5–6 К, как это наблюдалось при исследовании солей **1–3**. Такое поведение может быть связано с магнитной изоляцией анион-радикалов $C_{60}^{\bullet-}$. Как правило, проявление магнитных взаимодействий при низких температурах в ионных соединениях фуллеренов приводит к заметному уширению сигнала ЭПР $C_{60}^{\bullet-}$ и сдвигу g -фактора^{32,33,35,42}, чего не наблюдается для соли **6**. Температура Вейсса, вычисленная по температурной зависимости интегральной интенсивности сигнала ЭПР $C_{60}^{\bullet-}$ в интервале 20–300 К, составляет всего –0.4 К,

что также согласуется с отсутствием магнитных взаимодействий между $C_{60}^{\bullet-}$.

Исследование продуктов взаимодействия анион-радикалов $C_{60}^{\bullet-}$ с катионами металлов в смеси АН–ВН методом спектроскопии ЭПР. В спектрах ЭПР продуктов реакции анион-радикалов $C_{60}^{\bullet-}$ с катионами металлов в смеси АН–ВН (табл. 4) наблюдаются сигналы двух типов. Сигналы с $g = 1.9998–1.9990$ относятся к $C_{60}^{\bullet-}$. Они имеют очень слабую интенсивность и проявляются только при низких температурах. Во всех случаях вклад $C_{60}^{\bullet-}$ не превышает 0.1–0.3% от общего числа молекул C_{60} (в пересчете на общее количество C_{60} , взятого в реакцию). Эти данные подтверждают сделанные при анализе оптических спектров выводы, что в реакции образуются нейтральные фуллерены.

В спектрах ЭПР продуктов, образующихся при взаимодействии $C_{60}^{\bullet-}$ с парамагнитными катионами Co^{2+} , Fe^{2+} и Mn^{2+} , наблюдаются интенсивные сигналы ЭПР, относящиеся к металлам (см. табл. 4). Эти спектры существенно отличаются от спектров ЭПР исходных солей металлов ($FeBr_2$ и $CoBr_2$ не дают сигналов ЭПР, а сигнал MnI_2 характеризуется $g = 2.017$ и $\Delta H = 44.7$ мТл при 295 К) и спектров ЭПР катионов металлов(II) в солях **1**, **3** и **4**. Поскольку в обсуждаемой реакции происходит окисление анион-радикалов $C_{60}^{\bullet-}$ до нейтрального состояния, степень

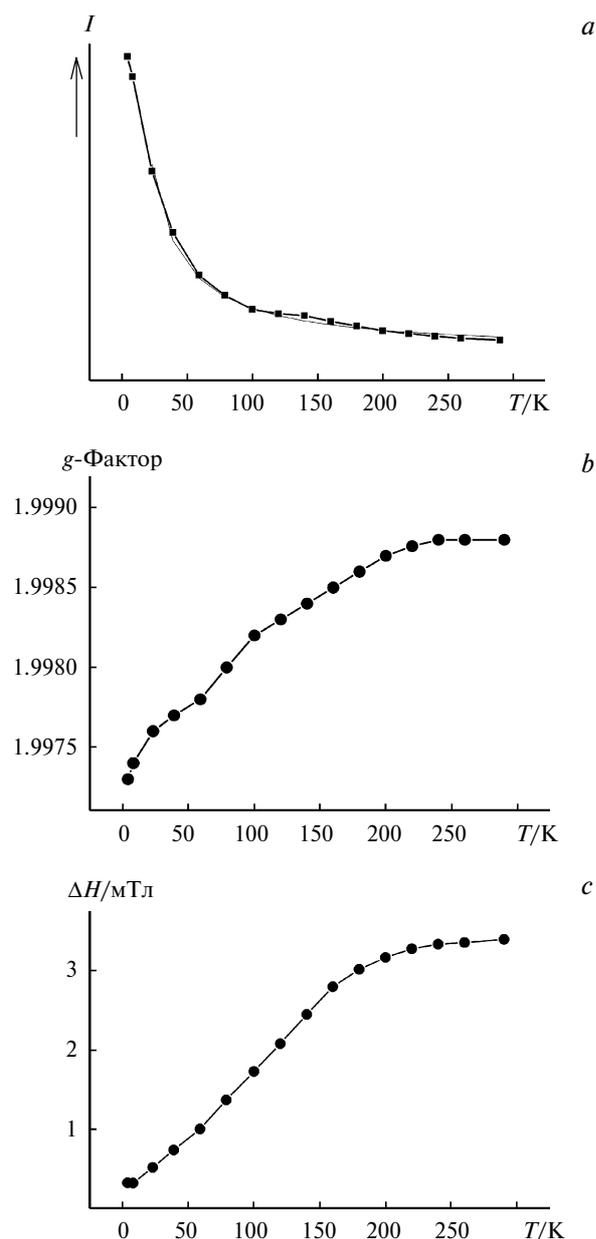
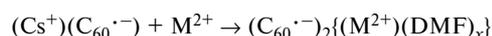


Рис. 7. Температурные зависимости параметров сигнала ЭПР анион-радикала $C_{60}^{\cdot-}$ в $(C_{60}^{\cdot-})_2\{(Cd^{2+})(DMF)_{2.5}\}$ (6): интегральная интенсивность (a), g -фактор (b), ширина линии (c). Линия на рис. 7, a — аппроксимация экспериментальных данных по закону Кюри—Вейсса с температурой Вейсса -0.4 К.

а окисления металлов также должна уменьшаться от +2 до +1 или 0. В связи с тем, что ИК-спектры этих продуктов содержат ПП VN, можно предположить, что металлы, сольватированные бензонитрилом, также выпадают из раствора вместе с нейтральным фуллереном. Перекристаллизация полученных продуктов из $o\text{-Cl}_2C_6H_4$ в анаэробных условиях приводит к уменьшению интенсивности сигнала ЭПР металла в несколько раз, и после двух-трех перекристаллизаций этот сигнал исчезает. При первой перекристаллизации продукта в $o\text{-Cl}_2C_6H_4$ сигнал ЭПР металла наблюдается также и в растворе. Возможно, это связано с тем, что сольватированный бензонитрилом металл частично растворяется в $o\text{-Cl}_2C_6H_4$.

б **Особенности взаимодействия $C_{60}^{\cdot-}$ с катионами металлов.** Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что продукты взаимодействия анион-радикалов $C_{60}^{\cdot-}$ с катионами двухвалентных металлов в ДМФА и смеси AN—VN существенно различаются. В ДМФА образуются соли 1—6, содержащие анион-радикалы $C_{60}^{\cdot-}$ и сольватированные ДМФА катионы металлов(II):



$$(x = 2.4-4).$$

в В смеси AN—VN получают только нейтральные продукты. Более того, соли $(C_{60}^{\cdot-})_2\{(M^{2+})(DMF)_x\}$ разлагаются в AN или $o\text{-Cl}_2C_6H_4$ с потерей ДМФА, при этом фуллерен переходит в нейтральное состояние. Следует отметить, что ДМФА имеет существенно большую координирующую способность, чем AN и VN. Донорное число* составляет 26.6 для ДМФА и только 14.1 и 11.9 для AN и VN соответственно⁴³. Можно предположить, что разложение солей протекает через стадию координации анион-радикалов $C_{60}^{\cdot-}$ с катионом металла(II). Сильнокоординирующие растворители занимают места в координационной сфере катиона металла(II) и не позволяют $C_{60}^{\cdot-}$ координироваться с металлом, что делает соли стабильными в этих растворителях. Если $C_{60}^{\cdot-}$ вытесня-

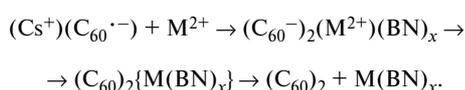
* Донорное число (DN) определяется как $-\Delta H_0$ реакции растворителя с $AsCl_5$ в инертном растворителе (1,2-дихлорэтано).

Таблица 4. Параметры спектров ЭПР продуктов, полученных в смеси AN—VN

Реакция	g -Фактор ($\Delta H/mTl$)			
	$T = 295$ К		$T = 4$ К	
	M^{2+}	$C_{60}^{\cdot-*}$	M^{2+}	$C_{60}^{\cdot-*}$
$(Cs^+)(C_{60}^{\cdot-}) + MnI_2$	2.021 (66.0)	—	—	1.9994 (0.33)
$(Cs^+)(C_{60}^{\cdot-}) + FeBr_2$	2.074 (65.2)	—	3.360 (172.0)	1.9992 (0.45)
$(Cs^+)(C_{60}^{\cdot-}) + CdBr_2$	—	1.9998 (1.85)	—	1.9994 (0.32)
$(Cs^+)(C_{60}^{\cdot-}) + CoBr_2$	2.260 (95.0)	—	—	1.9990 (0.36)
	2.157 (24.2)	—	2.147 (22.2)	

* Во всех случаях интенсивность сигналов ЭПР анион-радикала $C_{60}^{\cdot-}$ очень низкая и соответствует вкладу не более 0.1—0.3% спинов от общего числа молекул C_{60} .

ет слабокоординирующий растворитель из координационной сферы металла, то образуется промежуточное координационное соединение $(C_{60}^-)_2(M^{2+})$, в котором происходит перераспределение электронной плотности между C_{60}^- и M^{2+} с образованием нейтрального фуллерена и понижением степени окисления металла. Например, в солях $(Cat^+)\{M(CO)_{4(3)}(\eta^2-C_{60}^-)\}$ ($M = Co, Mn$ и Re) отрицательный заряд после η^2 -координации анионного карбонила металла на фуллерен сосредоточен в основном на металле, а фуллерены становятся практически нейтральными^{17–19}. Координационное соединение $(C_{60}^-)_2(M^{2+})$ нестабильно и распадается в растворе на нейтральный димер фуллерена и металл, сольватированный ВН. Образование нейтрального фуллерена вследствие окисления анион-радикалов $C_{60}^{\cdot-}$ катионами металлов(II) без координации к металлу, по-видимому, не может происходить, так как редокс-потенциалы катионов M^{2+} в полярных растворителях существенно более отрицательны (например, $E^{2+/0}$ для Mn^{2+} , Co^{2+} и $Fe^{2+} < -1.3$ В, относительно нас. к.э. в ДМФА)⁴⁴, чем потенциал окисления $C_{60}^{\cdot-}$ ($E^{0/-} = -0.26$ В, относительно нас. к.э. в ДМФА)⁴⁵. Образование димера $(C_{60})_2$ при разложении соли может быть связано со структурой нестабильного интермедиата $(C_{60}^-)_2(M^{2+})$, в котором катион металла координирует два анион-радикала фуллерена. При распаде такого интермедиата будут получаться две молекулы C_{60} с активированными π -связями, что способствует их димеризации. Ранее уже наблюдали³¹ образование димера $(C_{60})_2$ из нейтрального C_{60} при активации последнего, например, под действием KCN. Итак, реакцию в смеси AN–ВН можно представить следующим образом:



Таким образом, в работе показано, что продукты взаимодействия анион-радикалов $C_{60}^{\cdot-}$ с катионами двухвалентных металлов в ДМФА и смеси AN–ВН существенно различаются. В ДМФА получают соли $(C_{60}^{\cdot-})_2\{(M^{2+})(DMF)_x\}$ ($x = 2.4–4$, **1–6**), содержащие анион-радикалы $C_{60}^{\cdot-}$ и сольватированные ДМФА катионы металлов(II), а в смеси AN–ВН — только нейтральные продукты разложения этих солей.

Анион-радикальные соли фуллеренов с парамагнитными катионами двухвалентных d- и f-металлов получены впервые. Ранее^{15,16,27,46} были известны только анион-радикальные соли фуллеренов с диамагнитными катионами щелочных металлов, которые сольватированы ДМФА или ТГФ. Ионное основное состояние солей **1–6** подтверждено спектрами в ИК-, ближней ИК-областях и спектрами ЭПР. По своему магнитному поведению соли **1–6** можно разделить на три группы. В солях **1–3**, содержащих катионы Co^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{2+} , анион-радикалы $C_{60}^{\cdot-}$ не димеризуются до самых низких температур (4 К). Присутствие спинов как на фуллерене, так и на M^{2+} приводит к антиферромагнитным взаимодействиям

между анион-радикалами $C_{60}^{\cdot-}$ (особенно сильные взаимодействия отмечены для солей с Ni^{2+} и Fe^{2+}), в которые также могут быть вовлечены и катионы металлов, что видно на примере соли с Co^{2+} . Однако следует подчеркнуть, что эти антиферромагнитные взаимодействия, по-видимому, имеют только ближний порядок, тогда как антиферромагнитного упорядочения спинов в дальнем магнитном порядке в этих солях не наблюдается вплоть до 4 К.

Соли второй группы (**4** и **5**) содержат катионы Mn^{2+} и Eu^{2+} . В спектрах ЭПР солей **4** и **5** наблюдаются сигналы анион-радикалов $C_{60}^{\cdot-}$ и катионов металла(II), но, в отличие от **1–3**, спины анион-радикалов $C_{60}^{\cdot-}$ исчезают при 210–130 К вследствие образования диамагнитных димеров $(C_{60}^-)_2$. Это сопровождается исчезновением сигнала ЭПР $C_{60}^{\cdot-}$ и уменьшением магнитного момента комплекса. Димеризация обратима, и при нагревании выше 130–210 К димеры диссоциируют на исходные анион-радикалы $C_{60}^{\cdot-}$. После димеризации спины, локализованные на катионах Mn^{2+} и Eu^{2+} , магнитно изолированы, так как катионы металлов могут быть пространственно разделены диамагнитными димерами $(C_{60}^-)_2$. Аналогичная ситуация наблюдается в ионных комплексах фуллеренов с металлоценами, в которых димеризация $C_{60}^{\cdot-}$ приводит к магнитной изоляции парамагнитных катионов металлоценов диамагнитными димерами $(C_{60}^-)_2$ и $(C_{70}^-)_2$.²⁷

К третьему типу относится соль, содержащая диамагнитный катион Cd^{2+} (**6**). Ее поведение указывает на магнитную изоляцию анион-радикалов $C_{60}^{\cdot-}$ диамагнитными катионами $(Cd^{2+})(DMF)_{2.5}$. Таким образом, для проявления в соли магнитных взаимодействий важно присутствие спинов как на фуллерене, так и на катионе металла(II). Присутствие в солях диамагнитных частиц (димер $(C_{60}^-)_2$, $(Cd^{2+})(DMF)_{2.5}$) нарушает магнитные взаимодействия.

В дальнейшем планируется изучить проводящие свойства солей **1–6**. В связи с тем, что проводимость в них осуществляется за счет анион-радикалов $C_{60}^{\cdot-}$, спины которых вовлечены в антиферромагнитные взаимодействия, в этих системах можно ожидать влияния магнитного поля на проводимость.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 06-03-32824 и № 06-03-91361), INTAS для молодых ученых (грант YSF 05-109-4653) и Российского фонда поддержки отечественной науки.

Список литературы

1. M. J. Rosseinsky, *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, 1497.
2. В. Gotschy, *Fullerene Sci. Technol.*, 1996, **4**, 677.
3. Д. В. Конарев, Р. Н. Любовская, *Успехи химии*, 1999, **23** [*Russ. Chem. Rev.*, 1999, **68**, 19 (Engl. Transl.)].
4. E. Ozdaz, A. R. Kortan, N. Kopylov, A. P. Ramirez, T. Siegrist, K. M. Rabe, H. E. Bair, S. Schuppler, P. M. Citrin, *Nature (London)*, 1995, **375**, 126.
5. X. H. Chen, G. Roth, *Phys. Rev. B*, 1995, **52**, 15534.

6. I. Margiolaki, S. Margadonna, K. Prassides, T. Hansen, K. Ishii, H. Suematsu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 11288.
7. Y. Maruyama, S. Motohashi, N. Sakai, K. Watanabe, K. Suzuki, H. Ogata, Y. Kubozono, *Solid State Commun.*, 2002, **123**, 229.
8. K. Himmel, M. Jansen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, 1183.
9. K. Himmel, M. Jansen, *Chem. Commun.*, 1998, 1205.
10. K. Himmel, M. Jansen, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 3437.
11. Т. В. Магдесиева, Д. Н. Кравчук, В. В. Башилов, И. В. Кузнецова, В. И. Соколов, К. П. Бутин, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2002, 1459 [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2002, **51**, 1588].
12. P. C. Trulove, R. T. Carlin, G. R. Eaton, S. S. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 6265.
13. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, G. Saito, I. I. Vorontsov, A. Otsuka, R. N. Lyubovskaya, Yu. M. Antipin, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 3706.
14. R. E. Douthwaite, M. A. Green, M. L. H. Green, M. J. Rosseinsky, *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**, 1913.
15. H. Kobayashi, H. Tomita, H. Moriyama, A. Kobayashi, T. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 3153.
16. H. Moriyama, H. Kobayashi, A. Kobayashi, T. Watanabe, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **238**, 116.
17. D. K. Patel, D. M. Thompson, M. C. Baird, L. K. Thompson, K. F. Preston, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **546**, 607.
18. D. M. Thompson, M. Bengough, M. C. Baird, *Organometallics*, 2002, **21**, 4762.
19. M. Bengough, D. M. Thompson, M. C. Baird, *Organometallics*, 1999, **18**, 2950.
20. A. L. Balch, D. A. Costa, K. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 9614.
21. A. Hayashi, A. de Bettencourt-Dias, K. Winkler, A. Balch, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 2116.
22. H. Nagashima, A. Nakaota, Y. Sayto, M. Kato, T. Kawanishi, K. Itoh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 377.
23. H. Nagashima, Y. Kato, H. Yamabuchi, E. Kimura, T. Kawanishi, M. Kato, Y. Saito, M. Haga, K. Itoh, *Chem. Lett.*, 1994, 1207.
24. Y. L. Hwang, C. C. Yang, K. C. Hwang, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 7971.
25. P.-M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holzer, S. Donovan, G. Grüner, J. D. Thompson, *Science*, 1991, **253**, 301.
26. T. Kitagawa, Y. Lee, K. Takeuchi, *Chem. Commun.*, 1999, 1529.
27. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, G. Saito, A. Otsuka, Y. Yoshida, R. N. Lyubovskaya, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 10074.
28. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, in *Fullerene Polymers and Fullerene Polymer Composites*, Eds P. C. Eklund, A. M. Rao, Springer-Verlag, Berlin, 1999, p. 1.
29. T. Picher, R. Winkler, H. Kuzmany, *Phys. Rev. B*, 1994, **49**, 15879.
30. C. A. Reed, R. D. Bolskar, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1075.
31. G.-W. Wang, K. Komatsu, Y. Murata, M. Shiro, *Nature*, 1997, **387**, 583.
32. D. V. Konarev, A. Yu. Kovalevsky, S. S. Khasanov, G. Saito, A. Otsuka, R. N. Lyubovskaya, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 4822.
33. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 2261.
34. G. Völkel, A. Pöpl, J. Simon, J. Hoentsch, S. Orlinskii, H. Klos, B. Gotschy, *Phys. Rev. B*, 1995, **52**, 10188.
35. K. Tanaka, A. A. Zakhidov, K. Yoshizawa, K. Okahara, T. Yamabe, K. Yakushi, K. Kikuchi, S. Suzuku, L. Ikemoto, Y. Achiba, *Phys. Rev. B*, 1993, **47**, 7554.
36. B. M. Weckhuysen, A. A. Verberckmoes, M. G. Uytterhoeven, F. E. Mabbs, D. Collin, E. De Boer, R. A. Schoonheydt, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 37.
37. S. Dzwigaj, M. Che, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 12490.
38. A. Abragam, B. Bleaney, in *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Dover Publications, Inc., New York, 1986.
39. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, G. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 8520.
40. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Y. Kovalevsky, G. Saito, A. Otsuka, R. N. Lyubovskaya, *Dalton Trans.*, 2006, 3716.
41. Д. В. Конарев, С. С. Хасанов, Р. Н. Любовская, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2007, 361 [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2007, **56**, 371].
42. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, G. Saito, A. Otsuka, R. N. Lyubovskaya, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 4171.
42. D. V. Konarev, I. S. Neretin, G. Saito, Yu. L. Slovokhotov, A. Otsuka, R. N. Lyubovskaya, *Dalton Trans.*, 2003, 3886.
43. V. Gutman, R. Schmid, *Coord. Chem. Rev.*, 1974, **12**, 263.
44. J. F. Coetzee, *Pure. Appl. Chem.*, 1977, **49**, 877.
45. D. Dubois, G. Moninot, W. Kutner, T. M. Jones, K. M. Kadish, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 7137.
46. J. Chen, Z.-E. Huang, R.-F. Cai, R.-F. Shao, S.-M. Chen, H.-J. Ye, *Chem. Commun.*, 1994, 2177.

Поступила в редакцию 28 апреля 2008;
после доработки — 2 июня 2008