

# Стехиометрический синтез соединений фуллерена с литием и натрием, анализ их ИК и ЭПР спектров

© С.Н. Титова, Г.А. Домрачев, С.Я. Хоршев, А.М. Обьедков, Л.В. Калакутская, С.Ю. Кетков, В.К. Черкасов, Б.С. Каверин, К.Б. Жогова, М.А. Лопатин, В.Л. Карнацевич, Е.А. Горина

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,  
603950 Нижний Новгород, Россия  
E-mail: amo@imoc.sinn.ru

(Поступила в Редакцию 12 ноября 2003 г.)

Предложен модифицированный метод получения соединений фуллерена с щелочными металлами в растворе  $M_nC_{60}(ТГФ)_x$ , где  $M = Li, Na$ ;  $n = 1-4, 6, 8, 12$ , ТГФ — тетрагидрофуран, с предварительным синтезом  $MC_{10}H_8$ , что позволяет соблюдать точное стехиометрическое соотношение  $C_{60}^{n-}$  и  $M^+$ . Обсуждаются ИК и ЭПР спектры полученных соединений в сравнении с некоторыми известными в литературе аналогами. Проведено отнесение внутримолекулярных мод  $T_u(1-4)$  для  $C_{60}^{n-}$ . Расщепление  $T_u(1)$  моды на дублет при комнатной температуре для  $M_nC_{60}(ТГФ)_x$  при  $n = 1, 2, 4$  указывает на искажение структуры аниона фуллерена. Увеличение интенсивности  $T_u(2)$  моды, а также сильный сдвиг в длинноволновую область спектра  $T_u(4)$  моды и аномальное увеличение ее интенсивности для  $Li_3C_{60}(ТГФ)_x$  свидетельствуют о зарядово-фононном механизме, имеющем место в анионе фуллерена. Характерный спектр ЭПР зарегистрирован для  $C_{60}^-$  в литиевом и натриевом соединениях, имеющих практически одинаковые значения  $g$ -факторов, не зависящие от температуры. В  $C_{60}^{3-}$  величина  $g$ -фактора зависит от металла и отличается от величины  $g$ -фактора в  $C_{60}^-$ .

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ НШ-1652.2003.3, гранта МНТЦ № 2511, Федеральной целевой научно-технической программы „Управляемый синтез фуллеренов и других атомных кластеров“, программы Президиума РАН „Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов“, программы Президиума РАН „Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе“, программы Отделения химии и наук о материалах РАН „Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов“.

Электронно-акцепторная способность фуллерена является одним из наиболее интересных его свойств. Образование комплексов фуллерена с щелочными металлами, сопровождающееся переносом электронной плотности с металла на фуллерен, позволило выявить очень интересные электрофизические свойства у этих соединений. В последнее десятилетие они стали предметом интенсивных теоретических и экспериментальных исследований.

Электронная структура  $C_{60}^{n-}$  интенсивно исследовалась с помощью ЭПР, УФ, ЯМР спектроскопии. В результате накопленного материала стало очевидным [1], что  $C_{60}$  гораздо легче реагирует с кислородом, чем предполагалось ранее. Присутствующие в исходных образцах фуллерена кислородсодержащие примеси (особенно  $C_{120}O$ ) заметным образом проявляются в ЭПР и  $^{13}C$  ЯМР спектрах исследуемых соединений, что затрудняет корректное исследование их электронной структуры. К тому же соединения фуллерена с щелочными металлами являются чрезвычайно реакционноспособными соединениями, реагирующими с полярными растворителями — тетрагидрофураном (ТГФ) и диметилсульфоксидом (ДМСО) — и галоидсодержащими растворителями, что препятствует изучению этих соединений в растворах названными выше методами. По этим причинам ИК спектроскопия является одним из наиболее подходящих методов исследования природы этих соединений. Произ-

водные лития и натрия были выбраны для исследования, поскольку они, особенно с более высокими степенями восстановления фуллерена, являются наименее изученными по сравнению, например, с производными калия. Для  $Li_nC_{60}$  это было, видимо, связано также с тем, что газозафазным методом их получить достаточно сложно вследствие очень низкого давления пара  $Li$  ( $10^{-9}$  Torr при  $200^\circ C$  по сравнению с  $10^{-4}$  Torr при  $300^\circ C$  для  $Na$ ). Следует также отметить, что  $Li_nC_{60}$  и  $Na_nC_{60}$  являются перспективными исходными реагентами для получения новых органических и элементоорганических соединений фуллерена.

## 1. Экспериментальная часть

Все соединения, полученные в настоящей работе, отличаются повышенной чувствительностью к кислороду и влаге, поэтому синтез и выделение  $M_nC_{60}(ТГФ)_x$  ( $M = Li, Na$ ;  $n = 1-4, 6, 8, 12$ ) проводились в вакуумированных ампулах и цельнопаянных приборах. Растворители (толуол, ТГФ) сушили над бензофеноннатрийкетилем и перегоняли в реакционную ампулу непосредственно перед использованием. ИК спектры регистрировались на спектрометре UR-20. Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле в вакуумированных системах, заполняемых затем сухим аргоном. Спектры ЭПР регистрировали с помощью спектрометра „Bruker“

ER 200-D — SRC, снабженного двойным резонатором ER 4105DR (рабочая частота  $\approx 9.5$  GHz) и термоуправляющим блоком ER 4111 VT. В качестве стандарта при определении значений  $g$ -фактора использовали ДФПГ.

## 2. Синтез $\text{Li}_1\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$

К раствору  $\text{C}_{60}$  (1.008g; 1.40 mmole) в 100 ml толуола в течение 30 min при интенсивном перемешивании и небольшом охлаждении ( $5-10^\circ\text{C}$ ) добавляли раствор нафталинида лития, предварительно синтезированного из 0.011g (1.57 mmole) Li и 0.211g (1.65 mmole) нафталина в 5 ml ТГФ. Реакция проходила со скоростью смешения реагентов.  $\text{Li}_1\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$  выпадал в осадок, затем раствор декантировали и продукт трижды экстрагировали толуолом, сушили и выделяли. Выход  $\text{Li}_1\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x \approx 95\%$  в расчете на массу лития. Синтез остальных  $\text{M}_n\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$  проводили аналогично, строго соблюдая стехиометрическое соотношение  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{M}$ . Были получены и охарактеризованы с помощью ИК спектроскопии  $\text{M}_n\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}; n = 1-4, 6, 8, 12$ ). ИК спектры,  $\nu, \text{cm}^{-1}$ ,

$\text{Li}_1\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$ : 516, 528, 576, 890, 916, 1045, 1183, 1395,  
 $\text{Li}_2\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$ : 516, 526, 576, 890, 916, 1045, 1183, 1345,  
 $\text{Li}_3\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$ : 575, 785, 890, 916, 1045, 1183, 1345,  
 $\text{Li}_4\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$ : 516, 527, 576, 785, 890, 916, 1045, 1185, 1345,  
 $\text{Li}_6\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$ : 576, 785, 890, 916, 1045, 1185, 1345,  
 $\text{Li}_8\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$ : 575, 785, 890, 916, 1045, 1171, 1345,  
 $\text{Li}_{12}\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$ : 572, 780, 890, 970, 1045, 1171, 1345,  
 $\text{Na}_1\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$ : 528, 579, 1060, 1180, 1372,  
 $\text{Na}_2\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$ : 512, 528, 576, 890, 916, 1045, 1183, 1355,  
 $\text{Na}_3\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$ : 512, 528, 574, 890, 916, 1045, 1183, 1350,  
 $\text{Na}_4\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$ : 529, 576, 890, 960, 1045, 1182, 1365,  
 $\text{Na}_6\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$ : 528, 576, 890, 960, 1045, 1183, 1352,  
 $\text{Na}_8\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$ : 528, 573, 890, 960, 1045, 1183, 1352,  
 $\text{Na}_{12}\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$ : 528, 573, 890, 960, 1171, 1355.

$\text{Li}_n\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$  представляют собой твердые вещества темно-коричневого цвета,  $\text{Na}_n\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$  — твердые вещества черного цвета, легко реагирующие с полярными растворителями: ТГФ, ДМСО, органическими галогенсодержащими соединениями и не растворяющиеся в алифатических и ароматических углеводородах. Было обнаружено, что  $\text{Na}_2\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$  на воздухе самовозгорается.

## 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

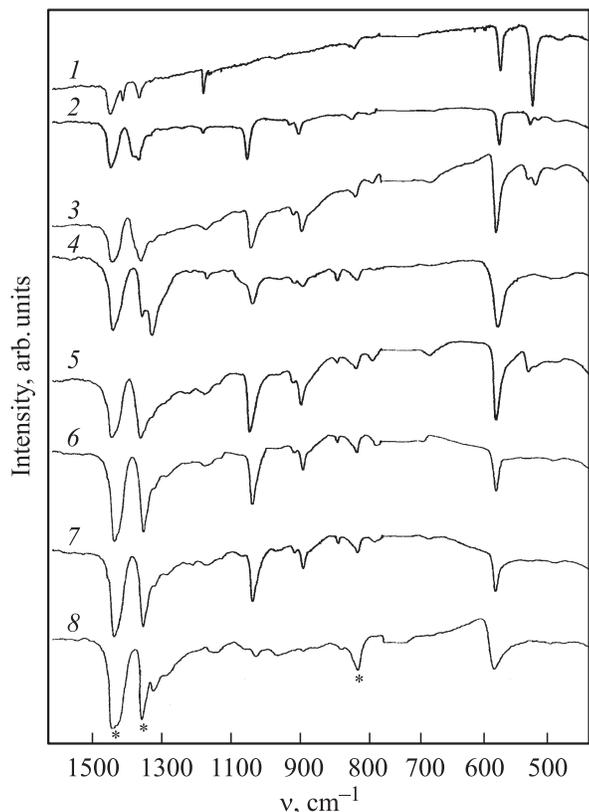
Одним из основных затруднений в получении соединений фуллерена с щелочными металлами является достижение точного стехиометрического соотношения между анионом фуллерена и катионом металла. Наиболее распространенный газофазный метод получения  $\text{M}_n\text{C}_{60}$  не лишен этого недостатка, кроме того, он требует длительного времени (до двух недель) и высоких температур

(до  $500^\circ\text{C}$ ). Скорость синтеза в газофазном методе лимитируется двумя основными процессами: массопереносом атомов металла в газовой фазе и диффузией катионов металла в твердой фазе  $\text{C}_{60}$ . Проведение восстановления  $\text{C}_{60}$  в жидкой фазе позволяет избежать этих процессов.

Мы предлагаем простой способ получения стехиометрических  $\text{M}_n\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$  в растворе толуола с предварительным синтезом нафталинидных комплексов щелочных металлов в растворе ТГФ. Иными словами, смешение гомогенных растворов исходных компонентов позволяет на молекулярном уровне провести реакцию получения желаемых соединений с четким контролем стехиометрического соотношения  $\text{C}_{60}^{n-}$  и  $n\text{M}^+$ . Поскольку сродство к электрону у  $\text{C}_{60}$  на 1 eV выше, чем у ароматических полициклических углеводородов [2], реакция восстановления  $\text{C}_{60}$  нафталинидными комплексами Li или Na происходит легко и быстро. Выбор растворителя для синтеза очень важен. Показано [3], что толуол является одним из подходящих растворителей, а ТГФ в небольшом количестве ( $\sim 5\%$ ) способствует реакциям с переносом электрона. Нами получены с  $\approx 95\%$  выходом и охарактеризованы с помощью ИК спектроскопии  $\text{M}_n\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$ , где  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}; n = 1-4, 6, 8, 12$ .

Соединения фуллерена с 8 и 12 атомами металлов, у которых начинает заполняться электронами  $t_{1g}$  орбиталь  $\text{C}_{60}$ , мы решили получить и исследовать, исходя из работ [4] и [5]. Авторы на основании теоретических расчетов и анализа масс-спектров смеси  $\text{Li}_n\text{C}_{60}$ , полученным газофазным методом, показали, что  $\text{Li}_{12}\text{C}_{60}$  является устойчивым соединением с максимальным содержанием лития, имеющим строение, при котором каждый из 12 катионов лития находится над пентагоном фуллеренового фрагмента, сохраняющего при этом икосаэдрическую симметрию. Авторы [4,5] полагают, что в соединении  $\text{Li}_8\text{C}_{60}$  катионы лития расположены по углам куба и над гексагонами фуллеренового фрагмента. В [6] газофазным методом получен ряд соединений фуллерена с щелочно-земельными металлами,  $\text{M}_n\text{C}_{60}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}; n = 3, 4, 6$ ), т.е. со степенью восстановления фуллерена от 6 до 12. Были получены рамановские спектры  $\text{Ba}_n\text{C}_{60}$  ( $n = 3, 4, 6$ ). Оказалось, что рамановские спектры  $\text{Ba}_3\text{C}_{60}$  и  $\text{K}_6\text{C}_{60}$  удивительно похожи, что позволяет предположить одинаковое электронное строение аниона фуллерена в этих соединениях. При более высоких степенях восстановления  $\text{C}_{60}$  наблюдался эффект гибридизации Ba с  $\pi$ -орбиталями  $\text{C}_{60}$ . В связи с этим в дальнейшем планируется исследовать рамановские спектры полученных соединений и сравнить их с рамановскими спектрами  $\text{Ba}_n\text{C}_{60}$ .

На рис. 1 и 2 представлены ИК спектры  $\text{Li}_n\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$  и  $\text{Na}_n\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$ , а в табл. 1 приведены их колебательные моды  $T_u(1-4)$ . Как известно, вследствие высокой симметрии ( $I_h$ ) фуллерен имеет только четыре колебательные моды  $T_u(1-4)$ : 527, 576, 1183 и 1429  $\text{cm}^{-1}$ , активные в ИК спектрах [7]. Изменение симметрии и перераспределение электронной плотности при образовании соединений фуллерена с щелочными металлами отражаются

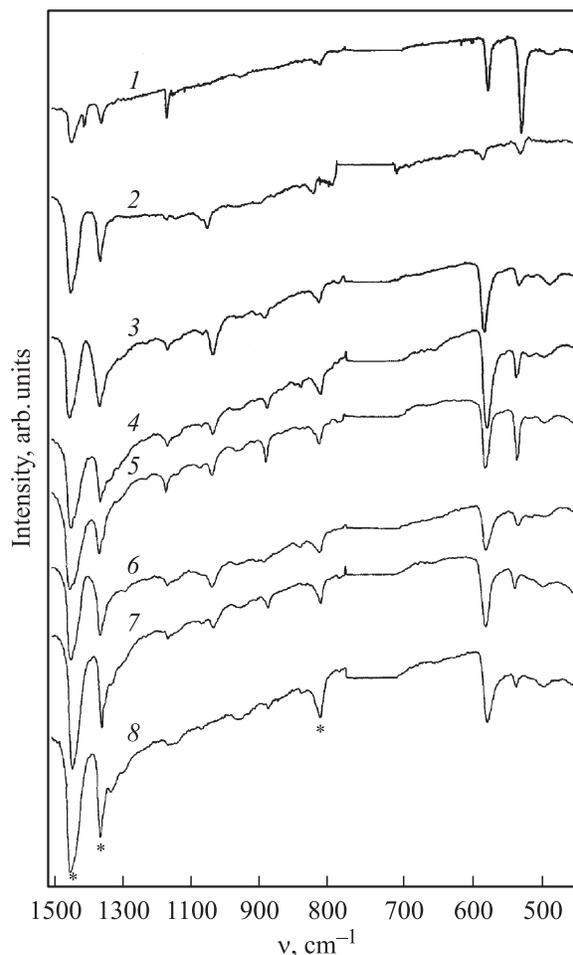


**Рис. 1.** ИК спектры (суспензия в вазелиновом масле — \*) для 1 —  $C_{60}$ , 2 —  $Li_1C_{60}(TG\Phi)_x$ , 3 —  $Li_2C_{60}(TG\Phi)_x$ , 4 —  $Li_3C_{60}(TG\Phi)_x$ , 5 —  $Li_4C_{60}(TG\Phi)_x$ , 6 —  $Li_6C_{60}(TG\Phi)_x$ , 7 —  $Li_8C_{60}(TG\Phi)_x$ , 8 —  $Li_{12}C_{60}(TG\Phi)_x$ .

на их ИК спектрах. В литературе принято эти эффекты объяснять с точки зрения зарядово-фононного механизма [8], согласно которому заполнение электронами  $t_{1u}$  орбитали фуллерена сопровождается взаимодействием  $T_u$  колебаний с виртуальными электронными переходами с  $t_{1u}$  орбитали на вышележащую  $t_{1g}$  орбиталь. Было показано, что у интеркалированных  $M_nC_{60}$  наиболее чувствительным к влиянию заряда является колебание  $T_u(4)$ , несколько в меньшей степени  $T_u(2)$ . Колебание  $T_u(3)$  практически остается неизменным [9]. Колебание  $T_u(1)$  связано с радиальным движением углеродных атомов и более чувствительно к внутримолекулярным процессам, приводящим в некоторых случаях к искажению фуллереновой структуры, что экспериментально было доказано на некоторых соединениях. Например, в работе [10] приведены данные рентгеноструктурного анализа для  $[(Ph_4P)_2I]^+C_{60}^{2-}$ , в котором сфероид фуллеренового фрагмента оказался вытянутым вдоль одной оси и имел диаметры 7.064, 7.064 и 7.106 Å в отличие от  $[PPN]^+_2C_{60}^{2-}$ , в котором уже все диаметры были различны: 7.040, 7.106 и 7.126 Å [11]. При исследовании  $CsC_{60}$  методом порошковой нейтронной дифракции было показано, что искажение симметрии аниона  $C_{60}^{4-}$

выражено в большей степени, чем для анионов  $C_{60}^{3-}$ ,  $C_{60}^{5-}$ ,  $C_{60}^{6-}$  относительно сферического  $C_{60}$  [12].

В ИК спектрах  $Li_nC_{60}(TG\Phi)_x$  (рис. 1) наиболее ярко выражена динамика поведения колебательных мод  $T_u(1-4)$  по сравнению с ИК спектрами  $Na_nC_{60}(TG\Phi)_x$  (рис. 2). При анализе ИК спектров  $Li_nC_{60}(TG\Phi)_x$  обнаружено уменьшение интенсивности полосы  $T_u(1)$  колебания по сравнению с  $T_u(1)$  чистого  $C_{60}$  и расщепление этой моды на две компоненты (для  $n = 1, 2, 4$ ). Измерение расщепления  $\Delta\nu = 8-12\text{ cm}^{-1}$  (для  $n = 1, 2$  и 4) позволяет предположить небольшое искажение структуры аниона фуллерена. Причем, как видно из рис. 1, характер расщепления  $T_u(1)$  моды разный у  $Li_1C_{60}(TG\Phi)_x$ ,  $Li_2C_{60}(TG\Phi)_x$  и  $Li_4C_{60}(TG\Phi)_x$ . При  $n = 3, 6, 8, 12$  полоса колебания  $T_u(1)$  в ИК спектрах исчезает. Такой же эффект исчезновения полосы колебания  $T_u(1)$  наблюдался в ИК спектрах  $K_nC_{60}$  ( $n = 3, 4, 6$ ) [13], полученных легированием пленок фуллерена. Практически не наблюдается сдвига полосы, соответствующей  $T_u(2)$  моде —  $576\text{ cm}^{-1}$ , а интенсивность ее существенно увеличивается. Для колебательной моды  $T_u(3)$  наблю-



**Рис. 2.** ИК спектры (суспензия в вазелиновом масле — \*) для 1 —  $C_{60}$ , 2 —  $Na_1C_{60}(TG\Phi)_x$ , 3 —  $Na_2C_{60}(TG\Phi)_x$ , 4 —  $Na_3C_{60}(TG\Phi)_x$ , 5 —  $Na_4C_{60}(TG\Phi)_x$ , 6 —  $Na_6C_{60}(TG\Phi)_x$ , 7 —  $Na_8C_{60}(TG\Phi)_x$ , 8 —  $Na_{12}C_{60}(TG\Phi)_x$ .

**Таблица 1.** Полосы поглощения, соответствующие колебаниям  $T_u(1-4)$  в ИК спектрах для фуллерена и  $M_nC_{60}(T\Phi)_x$  ( $M = Li, Na; n = 1-4, 6, 8, 12$ ) ( $\nu, cm^{-1}$ )

Соединение	$T_u(1)$	$T_u(2)$	$T_u(3)$	$T_u(4)$
$C_{60}$	527	576	1183	1429
$Li_1C_{60}(T\Phi)_x$	516, 528	576	1183	1395
$Li_2C_{60}(T\Phi)_x$	516, 526	576	1183	1345
$Li_3C_{60}(T\Phi)_x$	–	575	1183	1345
$Li_4C_{60}(T\Phi)_x$	516, 527	576	1185	1345
$Li_6C_{60}(T\Phi)_x$	–	576	1185	1345
$Li_8C_{60}(T\Phi)_x$	–	575	1171	1345
$Li_{12}C_{60}(T\Phi)_x$	–	572	1171	1345
$Na_1C_{60}(T\Phi)_x$	528	579	1180	1372
$Na_2C_{60}(T\Phi)_x$	512, 528	576	1183	1355
$Na_3C_{60}(T\Phi)_x$	512, 528	574	1183	1350
$Na_4C_{60}(T\Phi)_x$	529	576	1182	1365
$Na_6C_{60}(T\Phi)_x$	528	576	1182	1352
$Na_8C_{60}(T\Phi)_x$	528	573	1183	1352
$Na_{12}C_{60}(T\Phi)_x$	528	573	1171	1355

дается уширение полосы поглощения  $\sim$  на  $5 cm^{-1}$  для  $n = 4, 6$  и  $12$  и сдвиг (на  $\sim 13 cm^{-1}$ ) в длинноволновую область спектра для  $n = 8$  и  $12$ . В литературе подобный результат относят к увеличению межмолекулярного расстояния фуллеридов [14]. Полоса  $1429 cm^{-1}$ , соответствующая  $T_u(4)$  чистого  $C_{60}$ , смещается до  $1395 cm^{-1}$  для  $Li_1C_{60}(T\Phi)_x$ , для остальных соединений лития она смещается до  $1345 cm^{-1}$ , т.е. на  $84 cm^{-1}$ . Сильный сдвиг и увеличение интенсивности полосы поглощения, соответствующей  $T_u(4)$  моде, с увеличением заряда аниона фуллерена соответствуют зарядово-фононному механизму [8]. Аномально высокое значение интенсивности полосы поглощения  $T_u(4)$  при  $n = 3$  соответствует данным [13], согласно которым сильное увеличение интенсивности полосы колебания  $T_u(4)$  в металлической фазе ( $n = 3$ ) объясняется эффектами, возникающими благодаря свободным носителям зарядов в зоне проводимости, а также низкоэнергетическими переходами  $t_{1u} \rightarrow t_{1u^*}$ . Сильный сдвиг полосы колебания  $T_u(4)$  был обнаружен у легированных образцов  $K_3C_{60}$  (до  $1363 cm^{-1}$ ),  $K_4C_{60}$  (до  $1352 cm^{-1}$ ) и  $K_6C_{60}$  (до  $1341 cm^{-1}$ ) [13]. Сравнение с этими результатами позволяет предположить, что в  $Li_3C_{60}(T\Phi)_x$  у аниона фуллерена заряд близок к  $-3$ .

Как видно из ИК спектров, все соединения содержат сольватные молекулы ТФ (им соответствуют полосы при  $890, 916, 1045 cm^{-1}$ ), причем для  $Li_nC_{60}(T\Phi)_x$  в большем числе вследствие значительно большей плотности заряда у иона лития, чем у иона натрия (ионный радиус  $Li^+ = 0.63 \text{ \AA}$ , а  $Na^+ = 0.97 \text{ \AA}$  [5]). Сравнение полос поглощения координированного ТФ с полосами поглощения чистого ТФ [ $915$  и  $1070 cm^{-1}$ ] свидетельствует о достаточно сильном взаимодействии ТФ с катионами металла. Исходя из этого, логично предположить, что донорная способность у атомов лития при этом существенно увеличивается и больший заряд

переходит на фуллереновый фрагмент. Допускают [4] возможность некоторого ковалентного связывания лития с углеродом фуллеренового фрагмента, в отличие от других металлов, что должно понижать заряд у аниона фуллерена, однако данные ИК спектров свидетельствуют о значительном переносе заряда с атомов лития на фуллереновый фрагмент.

Полосы поглощения в ИК спектрах натриевых соединений фуллерена не так ярко выражены, как для  $Li_nC_{60}(T\Phi)_x$ , но тенденция поведения  $T_u(1-4)$  мод в основном аналогична. Также наблюдается обратное соотношение интенсивностей полос  $527$  и  $576 cm^{-1}$ , соответствующих  $T_u(1)$  и  $T_u(2)$  модам, в отличие от спектра чистого  $C_{60}$ . Расщепление полосы  $527 cm^{-1}$  слабо проявляется при  $n = 2$ , несколько сильнее при  $n = 3$ . Эта полоса не исчезает при  $n = 3, 6, 8$  и  $12$ , как в случае  $Li_nC_{60}(T\Phi)_x$ , но ее относительная интенсивность заметно уменьшается при переходе от  $n = 4$  к  $n = 12$ . Для  $T_u(3)$  моды наблюдается уширение  $\sim$  на  $5 cm^{-1}$  для  $n = 6, 8$  и  $12$  и сдвиг  $\sim$  на  $13 cm^{-1}$  для  $n = 12$ . Сдвиг полосы колебательной моды  $T_u(4)$  также имеет место, как и для  $Li_nC_{60}(T\Phi)_x$  (табл. 1), но относительная интенсивность этих полос существенно ниже, чем у  $Li_nC_{60}(T\Phi)_x$ . Колебание  $T_u(4)$  для  $Na_3C_{60}(T\Phi)_x$  не имеет такой аномальной интенсивности, как в случае  $Li_3C_{60}(T\Phi)_x$ ; в связи с этим можно отметить, что для интеркалированного  $Na_3C_{60}$  не обнаружено фазы с металлической проводимостью [15].

Полоса поглощения  $785 cm^{-1}$ , наблюдаемая в ИК спектрах  $Li$  и  $Na$  производных фуллерена, кроме производных с  $n = 1, 2$  в соответствии с литературными данными, может быть отнесена к димерным анионам фуллерена [16].

С помощью ЭПР спектроскопии исследованы твердые образцы  $M_nC_{60}(T\Phi)_x$ , где  $M = Li, Na; n = 1, 3$ . Как было показано ранее [17], наиболее характерный спектр регистрируется у моноанион-радикала фуллерена. Его особенности состоят, во-первых, в заметном отклонении величины  $g$ -фактора от  $g$ -фактора свободного электрона и, во-вторых, в резком увеличении ширины линии при повышении температуры. Подобная температурная зависимость не наблюдается в спектрах ЭПР ароматических анион-радикалов, близких по электронному строению к  $C_{60}^-$ . Предполагают, что эти особенности анион-радикала  $C_{60}^-$  связаны с высокой симметрией фуллеренового фрагмента и вырожденным характером молекулярной орбитали, занимаемой неспаренным электроном.

Как видно из табл. 2, максимальная ширина линии сигнала ЭПР наблюдается у  $Li_1C_{60}(T\Phi)_x$  при  $285 K$ , при  $120 K$  она становится в 2 раза уже. У  $Na_1C_{60}(T\Phi)_x$  ширина линии в  $\sim 2.2$  раза уже, чем у  $Li_1C_{60}(T\Phi)_x$  (при  $285 K$ ). С понижением температуры до  $125 K$  ее ширина уменьшается в 1.5 раза.

Ширина линии для  $C_{60}^{3-}$  в  $M_3C_{60}(T\Phi)_x$  примерно на порядок меньше, чем для  $C_{60}^-$  в  $M_1C_{60}(T\Phi)_x$  для каждого металла. При этом имеет место уменьшение  $\Delta H$  с понижением температуры от  $285$  до  $120 K$  в 1.7 раза

**Таблица 2.** Значения  $g$ -фактора и ширины линии ( $\Delta H$ ) ЭПР сигнала в соединениях  $M_nC_{60}(ТГФ)_x$  ( $M = Li, Na; n = 1, 3$ )

Соединение	$T, K$	$g$ -фактор	$\Delta H, mT$	$\frac{\Delta H(285 K)}{\Delta H(125 K)}$
$C_{60}$	120	2.0027	0.2	
$C_{60}$	290	2.0027	0.2	
$Li_1C_{60}(ТГФ)_x$	120	1.9990	2.700	
$Li_1C_{60}(ТГФ)_x$	285	1.9987	5.400	2
$Na_1C_{60}(ТГФ)_x$	125	1.9992	1.560	
$Na_1C_{60}(ТГФ)_x$	285	1.9990	2.360	1.5
$Li_3C_{60}(ТГФ)_x$	115	2.0023	0.280	
$Li_3C_{60}(ТГФ)_x$	285	2.0023	0.470	1.7
$Na_3C_{60}(ТГФ)_x$	125	2.0011	0.130	
$Na_3C_{60}(ТГФ)_x$	285	2.0013	0.327	2.5

для  $Li_3C_{60}(ТГФ)_x$  и в 2.5 раза для  $Na_3C_{60}(ТГФ)_x$ . Эти результаты хорошо согласуются с литературными данными [18].

Величина  $g$ -фактора для  $C_{60}^-$  не зависит от металла и температуры, что также было показано ранее в работе [19], а  $g$ -фактор для  $C_{60}^{3-}$  отличается от  $g$ -фактора  $C_{60}^-$ . В спектрах  $M_3C_{60}(ТГФ)_x$  величина  $g$ -фактора  $C_{60}^{3-}$  зависит от природы металла и не зависит от температуры.

Наличие сигнала в ЭПР спектрах производных фуллерена с  $g = 2.0027$ , как полагают [1], связано с присутствием в образцах фуллерена кислородсодержащей примеси ( $C_{120}O$ ), узкий сигнал которой наблюдался в исследуемых соединениях.

Подводя итог, можно сделать вывод о том, что различный характер проявления колебательных мод  $T_u(1-4)$  в ИК спектрах полученных соединений фуллерена с литием и натрием с ростом  $n$ , наиболее ярко наблюдаемый для  $Li_nC_{60}(ТГФ)_x$ , проявился в изменении соотношения интенсивностей колебательных мод  $T_u(1)$  и  $T_u(2)$  по сравнению с  $C_{60}$ , в разном характере расщепления и исчезновения  $T_u(1)$  моды для некоторых описанных выше соединений, в сильном сдвиге в длинноволновую область спектра полосы колебания  $T_u(4)$  и в аномально высоком значении ее интенсивности для  $Li_3C_{60}(ТГФ)_x$ . Эти результаты и данные ЭПР спектров дают повод для дальнейшего более глубокого исследования физического состояния полученных соединений, а именно измерений магнитной восприимчивости и рентгенографических исследований.

В заключение следует отметить, что мы наблюдали реакцию диспропорционирования для  $Li_1C_{60}(ТГФ)_x$ . Нахождение этого соединения в растворе толуола и ТГФ (20:1) в течение суток и более при комнатной температуре приводит к его диспропорционированию до  $C_{60}$  и  $Li_2C_{60}(ТГФ)_x$ , которые были выделены и охарактеризованы ИК спектроскопией. Для других соединений подобной реакции не наблюдалось. Ранее сообщалось, что при исследовании  $K_1C_{60}(ТГФ)_x$  не было обнаружено диспропорционирования анион-радикала фуллерена [20],

в то время, как диспропорционирование  $C_{60}^-$  наблюдалось [21] при регистрации УФ спектров суспензии  $C_{60}$  в DMSO, содержащей тетрабутиламмонийгексафосфат.

## Список литературы

- [1] P. Paul, K.-C. Kim, D. Sun, P. Boyd, C. Reed. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 16, 4394 (2002).
- [2] S. Yang, C. Pettiette, J. Conceicao, O. Cheshnovsky, R. Smalley. *Chem. Phys. Lett.* **139**, 233 (1987).
- [3] P. Boyd, P. Bhyrappa, P. Paul, J. Stinchcombe, R. Bolskar, Y. Sun, C. Reed. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 10, 2907 (1995).
- [4] U. Zimmermann, N. Malinowski, A. Burkhardt, T.P. Martin. *Carbon* **33**, 7, 995 (1995).
- [5] L. Cristofolini, M. Ricco, R. Reuzi. *Phys. Rev. B* **59**, 3, 8343 (1999).
- [6] X.H. Chen, S. Taga, Y. Iwasa. *Phys. Rev. B* **60**, 6, 4351 (1999).
- [7] J.P. Hate, T.J. Dennis, H.W. Kroto, R. Taylor, A.W. Allaf, S. Balm, D.R. Walton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 412 (1991).
- [8] M.J. Rice, Hau-Yong Choi. *Phys. Rev. B* **45**, 17, 10 173 (1992).
- [9] L.R. Narasimhan, D.N. Stoneback, A.F. Hrbard, R.C. Haddon, C.K.N. Patel. *Phys. Rev. B* **46**, 4, 2591 (1992).
- [10] A. Penicaud, A. Perez-Benitez, R. Gleason, V.E. Munoz, P.R. Escudero. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 22, 10 392 (1993).
- [11] P. Paul, Z. Xie, R. Bau, P.D.W. Boyd, C.A. Reed. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 9, 4145 (1994).
- [12] P. Dahlke, M. Rosseinsky. *Chem. Mater.* **14**, 3, 1285 (2002).
- [13] T. Pichler, R. Winkler, H. Kuzmany. *Phys. Rev. B* **49**, 22, 15 879 (1994).
- [14] K. Kamaras, D.B. Tanner, L. Forro, M.C. Martin, L. Mihaly, H. Klos, B. Gotshy. *J. Supercond.* **8**, 621 (1995).
- [15] С.П. Солодовников. *Изв. РАН. Сер. хим.* 2190 (1995).
- [16] Y. Iwasa, K. Tanone, T. Mitani, A. Izuoka, T. Sugawara, T. Yagi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1411 (1998).
- [17] P.-M. Allemand, G. Szdanov, A. Kock, K. Khemani, F. Wudl, Y. Rubin, M. Alvarez, S. Anz, R. Whetten. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7, 2780 (1991).
- [18] M. Rosseinsky. *J. Mater. Chem.* **5**, 1497 (1995).
- [19] С.П. Солодовников. *Изв. РАН. Сер. хим.* 669 (1998).
- [20] J. Chen, Zu-Eu Huang, R.-F. Cai, Q.-F. Shao, S.-M. Chen, H.-J. Ye. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2177 (1994).
- [21] P.C. Trulove, R.T. Carlin, G.R. Eaton. *S.S. Eaton, J. Am. Chem. Soc.* **117**, 23, 6265 (1995).