

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 ≈ 9.5 GHz) и термоуправляющим блоком ER 4111 VT. В качестве стандарта при определении значений g -фактора использовали ДФПГ.

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

К раствору 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 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, ν, 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 M_nC_{60} не лишен этого недостатка, кроме того, он требует длительного времени (до двух недель) и высоких температур

(до 500°C). Скорость синтеза в газофазном методе лимитируется двумя основными процессами: массопереносом атомов металла в газовой фазе и диффузией катионов металла в твердой фазе C_{60} . Проведение восстановления 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 C_{60}^{n-} и $n\text{M}^+$. Поскольку сродство к электрону у C_{60} на 1 eV выше, чем у ароматических полициклических углеводородов [2], реакция восстановления 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 C_{60} , мы решили получить и исследовать, исходя из работ [4] и [5]. Авторы на основании теоретических расчетов и анализа масс-спектров смеси Li_nC_{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 Li_8C_{60} катионы лития расположены по углам куба и над гексагонами фуллеренового фрагмента. В [6] газофазным методом получен ряд соединений фуллерена с щелочно-земельными металлами, M_nC_{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 Ba_nC_{60} ($n = 3, 4, 6$). Оказалось, что рамановские спектры Ba_3C_{60} и K_6C_{60} удивительно похожи, что позволяет предположить одинаковое электронное строение аниона фуллерена в этих соединениях. При более высоких степенях восстановления C_{60} наблюдался эффект гибридизации Ba с π -орбиталями C_{60} . В связи с этим в дальнейшем планируется исследовать рамановские спектры полученных соединений и сравнить их с рамановскими спектрами Ba_nC_{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 cm^{-1} , активные в ИК спектрах [7]. Изменение симметрии и перераспределение электронной плотности при образовании соединений фуллерена с щелочными металлами отражаются

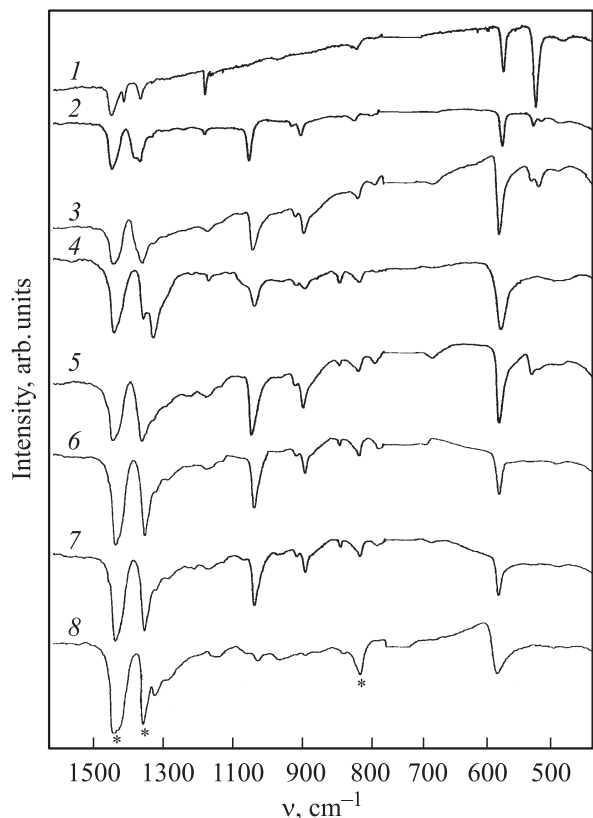


Рис. 1. ИК спектры (суспензия в вазелиновом масле — *) для 1 — C_{60} , 2 — $Li_1C_{60}(ТГФ)_x$, 3 — $Li_2C_{60}(ТГФ)_x$, 4 — $Li_3C_{60}(ТГФ)_x$, 5 — $Li_4C_{60}(ТГФ)_x$, 6 — $Li_6C_{60}(ТГФ)_x$, 7 — $Li_8C_{60}(ТГФ)_x$, 8 — $Li_{12}C_{60}(ТГФ)_x$.

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 $Li_nC_{60}(ТГФ)_x$ (рис. 1) наиболее ярко выражена динамика поведения колебательных мод $T_u(1-4)$ по сравнению с ИК спектрами $Na_nC_{60}(ТГФ)_x$ (рис. 2). При анализе ИК спектров $Li_nC_{60}(ТГФ)_x$ 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 $Li_1C_{60}(ТГФ)_x$, $Li_2C_{60}(ТГФ)_x$ и $Li_4C_{60}(ТГФ)_x$. 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 cm^{-1} , а интенсивность ее существенно увеличивается. Для колебательной моды $T_u(3)$ наблю-

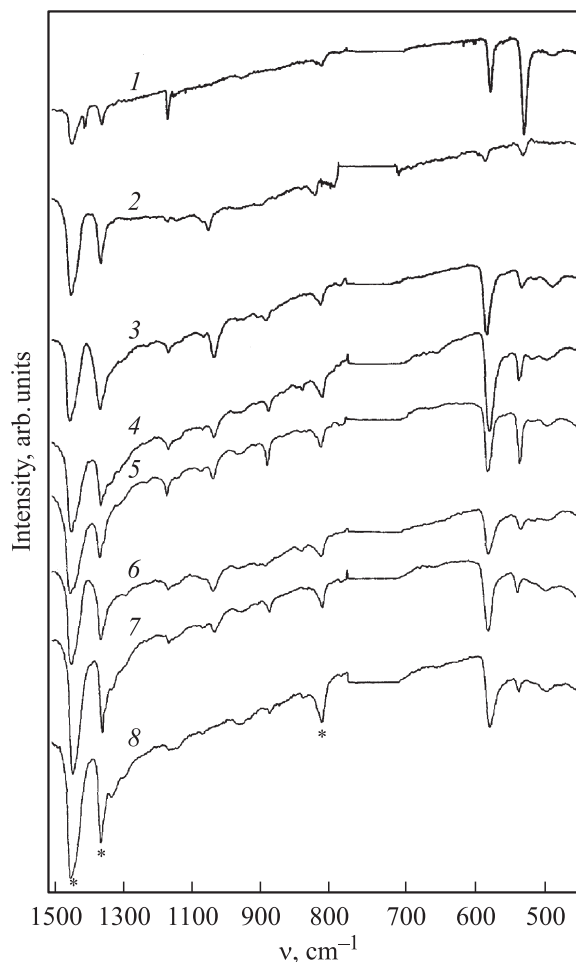


Рис. 2. ИК спектры (суспензия в вазелиновом масле — *) для 1 — C_{60} , 2 — $Na_1C_{60}(ТГФ)_x$, 3 — $Na_2C_{60}(ТГФ)_x$, 4 — $Na_3C_{60}(ТГФ)_x$, 5 — $Na_4C_{60}(ТГФ)_x$, 6 — $Na_6C_{60}(ТГФ)_x$, 7 — $Na_8C_{60}(ТГФ)_x$, 8 — $Na_{12}C_{60}(ТГФ)_x$.

Таблица 1. Полосы поглощения, соответствующие колебаниям $T_u(1-4)$ в ИК спектрах для фуллерена и $M_nC_{60}(T\Phi)_x$ ($M = Li, Na; n = 1-4, 6, 8, 12$) (ν, 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 ~ 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 ΔH с понижением температуры от 285 до $120 K$ в 1.7 раза

Таблица 2. Значения g -фактора и ширины линии (ΔH) 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).