

Кристаллохимия фуллеренов

И.С.Неретин, Ю.Л.Словохотов

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095)135 – 5085*

Рассмотрено современное состояние структурных исследований производных фуллеренов. Перечислены кристаллические структуры индивидуальных фуллеренов и их производных, экспериментально определенные по данным рентгеноструктурного анализа. Для классов соединений, мало исследованных методом рентгеноструктурного анализа, приведены данные порошковой дифрактометрии и EXAFS-спектроскопии. Описаны встречающиеся мотивы укладки фуллереновых сфер и показаны структуры наиболее характерных мотивов. Рассмотрены причины ротационной разупорядоченности, затрудняющей структурные исследования фуллеренов, а также способы ее описания. Сформулирована модель «резиновой полости», позволяющая качественно предсказать типичные взаимные расположения ориентаций разупорядоченной молекулы. С использованием информации, полученной из Кембриджского банка структурных данных, проанализировано перераспределение длин связей при σ - и π -координации углеродного каркаса. Обсуждены факторы, влияющие на плотность упаковки молекул в кристаллах производных фуллеренов и на качество получаемых для них дифракционных данных.

Библиография — 282 ссылки.

Оглавление

I. Введение	492
II. Молекулярная структура фуллеренов	493
III. Кристаллические структуры индивидуальных фуллеренов	495
IV. Молекулярные комплексы	503
V. Фуллериды металлов	509
VI. Олигомеры и полимеры фуллеренов	510
VII. «Бинарные» соединения	511
VIII. σ -Производные	513
IX. π -Производные	516
X. Эндоздральные соединения	518
XI. Заключение	520

I. Введение

Фуллерены — семейство аллотропных модификаций углерода, кристаллы которых состоят из полых сфероидальных молекул C_n , объединенных ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Наиболее изучены производные фуллеренов C_{60} (называемого также бакминстерфуллереном) и C_{70} . В индивидуальном состоянии выделены соединения C_n с $n = 60, 70, 76, 78, 80, 82, 84, 88, 92$ (см.¹).

И.С.Неретин. Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории структурных исследований полимеров ИНЭОС РАН. Телефон: (095)135 – 9304, e-mail: ivan@neretin.ru

Ю.Л.Словохотов. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (095)135 – 9304, e-mail: slov@ineos.ac.ru

Область научных интересов авторов: структурные исследования немонокристаллических и частично упорядоченных систем (производных фуллеренов, интеркаляционных соединений дихалькогенидов переходных металлов, металлических нанокластеров и др.) рентгенодифракционными и рентгеноспектральными методами; химические приложения инструментальных синхротронных методов.

Дата поступления 15 декабря 2003 г.

Общее число публикаций по фуллереновой тематике к 2001 г. превысило 10 000, однако доля работ, посвященных рентгеноструктурным исследованиям, среди них невысока (< 400 различных структур на конец 2003 г.). Кристаллы фуллеренов и их производных содержат много дефектов и часто бывают двойниковыми. Кроме того, во многих структурно исследованных производных фуллеренов молекулы C_n квазисферической формы ротационно разупорядочены. Сосуществование в кристалле разных близких по энергии ориентаций молекул фуллерена приводит к ухудшению качества дифракционной картины. Проблема ротационной разупорядоченности особенно актуальна в случае ван-дер-ваальсовых комплексов, в которых молекулы фуллеренов химически не модифицированы. Для химически модифицированных производных фуллеренов появляется проблема сокристаллизации различных трудноразделимых изомеров присоединения, а для высших фуллеренов — наличие разных изомеров фуллеренового остова, которые статистически занимают эквивалентные позиции в кристаллической решетке, повышая общую разупорядоченность структуры. Все эти факторы затрудняют дифракционные исследования и снижают точность определения структур соединений данного класса. Однако именно эти методы, и в первую очередь рентгеноструктурный анализ (РСА), являются главными при

исследовании производных фуллеренов ввиду сложности их молекулярного строения.

Обзоры кристаллических структур отдельных групп производных фуллеренов имеются в литературе,^{2–6} но общие закономерности строения молекул и кристаллов всего класса соединений до сих пор не были рассмотрены. В настоящем обзоре приведены данные структурных исследований производных фуллеренов дифракционными методами и проанализированы особенности их строения. Основное внимание уделено результатам PCA, содержащимся в Кембриджском банке структурных данных (Cambridge Structural Database, CSD) и в оригинальных публикациях. Имеющиеся литературные данные, позволяющие выявить общие закономерности кристаллохимии производных фуллеренов, все еще могут быть полностью представлены в рамках одной обзорной статьи. Для некоторых соединений, логически связанных с темой обзора, приведены данные других методов (газовой электронографии, нейтронографии, порошковой рентгенографии, XAFS-спектроскопии).

II. Молекулярная структура фуллеренов

Стабильность молекулы C_{60} с геометрией усеченного икосаэдра в начале 1970-х годов независимо предсказали Осава⁷ и Бочвар с Гальперн.⁸ Молекула C_{60} была впервые зафиксирована в форме молекулярного иона при анализе масс-спектров продуктов лазерного испарения графита.⁹ Неравновесное охлаждение паров углерода приводит к образованию различных кластеров C_n , среди которых преобладает C_{60} . В масс-спектрах продуктов возгонки графита были зафиксированы и кластеры с меньшим значением n , однако соответствующие индивидуальные соединения не были выделены.

Разработанный позднее метод получения макроколичеств фуллеренов¹⁰ основан на испарении графита в плазме электрической дуги с графитовыми электродами в инертной атмосфере (He или Ar при давлении 10–100 мм рт. ст.). Образующаяся сажа содержит до 15–20% фуллеренов, которые далее экстрагируют и разделяют методом колоночной хроматографии. Среди получаемых этим способом фуллеренов преобладают C_{60} (85%) и C_{70} (14%), остальное количество (1%) составляют высшие фуллерены — C_{76} , C_{84} , C_{90} и др.

Молекулы фуллеренов представляют собой выпуклые полиэдры с атомами углерода в вершинах, имеющие только пяти- и шестиугольные грани, т.е. карбоциклы с минимальным стерическим напряжением. Из теоремы Эйлера следует, что в таком случае пятиугольников должно быть двенадцать, а число шестиугольников может быть любым.[†] Простейшим «фуллереновым» полиэдром является пентагондодекаэдр, не имеющий шестичленных циклов. Соответствующий насыщенный углеводород (додекаэдран $C_{20}H_{20}$) был получен в 1980-е годы сложным многостадийным органическим синтезом.¹¹ Немодифицированный фуллерен C_{20} , по-видимому, неустойчив ввиду слишком большого стерического напряжения в ненасыщенном углеродном каркасе. Кластеры C_{20} неустановленной геометрии были зафиксированы в газовой фазе при термическом разложении бромированного додекаэдрана.¹² Кристаллическая структура фуллерена C_{36} , о выделении которого сообщено в работе¹³, не была определена.

[†] В соответствии с теоремой Эйлера для выпуклых многогранников $V - P + G = 2$, где V , P и G — числа вершин, ребер и граней соответственно. Пусть многогранник состоит из n пятиугольных и m шестиугольных граней. Тогда $G = n + m$, $P = (5n + 6m)/2$, так как каждое ребро является общим для двух граней, а $V = (5n + 6m)/3$, так как в каждой вершине сходятся три грани. Подставив значения G , P и V , после упрощения получим: $n = 12$.

По-видимому, его кристаллы состоят из ковалентно связанных друг с другом фрагментов C_{36} , а не из отдельных молекул.

Почти все фуллерены с экспериментально установленной молекулярной структурой удовлетворяют так называемому правилу изолированных пятиугольников (Isolated Pentagon Rule, IPR):¹⁴ пятичленные циклы в их молекулах не имеют общих вершин. При условии соблюдения этого правила простейшим из фуллеренов можно считать бакминстерфуллерен C_{60} (рис. 1,а), следующим — C_{70} , и далее возможны фуллерены с любым четным числом атомов углерода. Правило изолированных пятиугольников кардинально ограничивает число возможных фуллереновых структур: так, запрещенный по IPR каркас C_{66} без учета этого правила имеет 4478 различных геометрических изомеров.¹⁵ Однако были выделены индивидуальные металлофуллерены $Sc_2@C_{66}$, $Sc_3N@C_{68}$ (см.^{15,16}), что свидетельствует, по-видимому, о нестрогости правила IPR, которое может нарушаться по крайней мере для химически модифицированных углеродных каркасов.

Начиная с C_{76} , возможны различные изомеры углеродного каркаса, удовлетворяющие IPR, причем некоторые из них являются хиральными и могут существовать в виде энантиомеров. Числа «фуллереновых» полиэдров (M), удовлетворяющих правилу изолированных пятиугольников, в зависимости от числа атомов (n) в углеродном каркасе могут быть следующими:

n	60	62–68	70	72	74	76	78	80	82	84	86	90	96
M	1	—	1	1	1	2	5	7	9	24	35	46	187

Топологическая номенклатура фуллеренов, учитывающая возможную хиральность, предложена авторами статьи¹⁷. Сравнительная стабильность различных фуллеренов подробно исследована теоретически методами квантовой химии.^{18,19} Расчеты, в частности, предсказали нестабильность электронейтральных молекул C_{72} и C_{74} , удовлетворяющих IPR.²⁰ Такие «квантово-химически запрещенные» фуллерены должны быть высокореакционноспособными

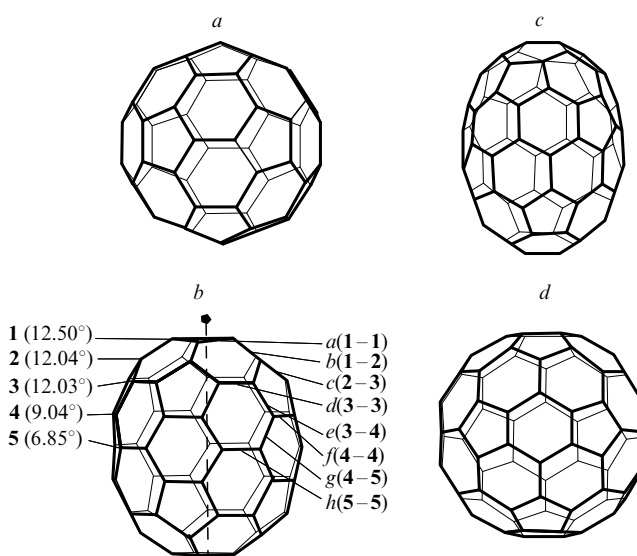


Рис. 1. Молекулы фуллеренов C_{60} (а), C_{70} (б), C_{76} (с) и I_h -изомер C_{80} (д).

На рис. б слева указаны типы симметрически неэквивалентных атомов углерода и их сферические эксцессы, справа — типы связей и образующие их атомы.

бирадикалами, однако они могут быть стабилизированы в виде дианионов, в том числе в форме эндоэдральных производных, благодаря переносу заряда с атомов металла, находящихся внутри полиэдра.²¹

Молекулярные структуры наиболее изученных углеродных каркасов представлены на рис. 1. Самым распространенным из фуллеренов является бакминстерфуллерен C_{60} , обладающий икосаэдрической симметрией (I_h). Его структура была впервые установлена методом ЯМР ^{13}C (спектр состоит из одного синглета²²). В молекуле C_{60} все атомы симметрически эквивалентны (т.е. переводятся друг в друга операциями симметрии молекулы), однако существуют два типа симметрически неэквивалентных связей: расположенные на стыке пяти- и шестичленного циклов и на стыке двух шестичленных циклов (названные связями 5/6 и 6/6 соответственно). Последняя связь имеет больший вклад π -составляющей и меньшую длину. Расстояния C—C в C_{60} , найденные методом газовой электронографии (ГЭ),²³ равны 1.40 (6/6) и 1.46 Å (5/6); средние значения для 52 упорядоченных молекулярных комплексов C_{60} , рассчитанные нами на основе данных CSD, составляют 1.39 (6/6) и 1.45 Å (5/6). Валентные углы в пятичленных циклах равны 108° , а в шестичленных — 120° . Сферический эксцесс ϕ , определяемый как дополнение суммы трех валентных углов при данном атоме до 360° , для C_{60} равен 12° для всех атомов углерода.

Следующий по распространенности — нецентросимметричный фуллерен C_{70} (см. рис. 1, б), имеющий симметрию D_{5h} , отличается от C_{60} наличием дополнительного экваториального пояса шестиугольников. В нем имеется 5 симметрически неэквивалентных атомов и 8 различных типов связей, что согласуется с данными ЯМР.²⁴ Длины связей в свободной молекуле определены методом ГЭ²⁵ с привлечением квантово-химических расчетов с оптимизацией геометрии молекулы по методу функционала плотности. Длины связей в C_{70} по данным ГЭ, а также взятые из наиболее точной структуры молекулярного комплекса $C_{70} \cdot 6S_8$,²⁶ определенной методом РСА, приведены в табл. 1. Экваториальная связь h типа 6/6 в C_{70} (см. рис. 1, б) превосходит по длине все остальные; прочие связи типов 5/6 и 6/6 близки по длине и характеру к соответствующим связям в фуллере C_{60} . Сферический эксцесс максимален для атомов углерода, расположенных на полюсах молекулы, и минимален для экваториальных атомов.

Молекулярные структуры высших фуллеренов менее изучены. Выделенный в чистом виде C_{76} , по данным РСА для его комплекса с серой $C_{76} \cdot 6S_8$,²⁷ представлен хиральным изомером симметрии D_2 (см. рис. 1, в). Исследованный кристалл содержал рацемическую смесь энантиомеров, статистически занимающих одни и те же позиции.

Фуллерен C_{78} по данным ЯМР представлен смесью двух изомеров симметрии C_{2v} и D_3 в отношении 5 : 1.²⁸ Основной изомер фуллерена C_{80} имеет симметрию D_{2d} ;²⁹ позднее был

выделен также изомер симметрии D_{5h} .³⁰ Изомер C_{80} икосаэдрической симметрии I_h (см. рис. 1, д), по квантово-химическим данным наименее устойчивый в свободном виде, был получен и структурно исследован в форме эндоэдральных производных, стабилизированных за счет переноса заряда с атома металла на углеродный каркас. В отличие от молекулы C_{60} , где в каждом шестичленном цикле связи типа 6/6 и 5/6 альтернируют, молекула C_{80} с симметрией I_h содержит периленовые фрагменты из пяти конденсированных шестигульников.

При исследовании структур высших фуллеренов C_{76} и C_{82} в виде сольватов с толуолом методом рентгеновской порошковой дифракции на синхротронном излучении (СИ)³¹ не удалось достоверно определить геометрию их углеродных скелетов.

По данным квантово-химического расчета¹⁹ относительная устойчивость изомерных фуллереновых каркасов C_n^{q-} изменяется в зависимости от их заряда q (рис. 2). Результаты дифракционных исследований эндоэдральных производных $M_n@C_{82}$ и $M_n@C_{84}$ рассматрены ниже.

Чистый фуллерен C_{84} по данным ИК-спектроскопии³² состоит из смеси двух основных изомеров симметрии D_{2d} и D_2 . Его выделенный и структурно исследованный π -комплекс с иридием³³ содержит углеродный остов симметрии D_{2d} с вкладом других неидентифицированных изомеров. Данные ЯМР для фуллерена C_{88} интерпретированы³⁴ как наложение спектров трех изомеров. При отнесении линий в спектре авторы опирались на результаты квантово-химических расчетов всех возможных изомеров, удовлетворяющих IPR.

Среди более крупных фуллеренов удалось выделить C_{92} , частично разделенный на фракции; одна из них (по данным ЯМР ^{13}C) содержит единственный изомер симметрии C_{2v} , а другая представляет собой смесь изомеров.³⁵ Также сообщалось о получении индивидуального кластера «луковицы» (не исследованного структурными методами) с внутренним ядром C_{60} и внешней оболочкой C_{240} .³⁶

При частичном замещении атомов углерода на атомы бора и азота получают различные гетерофуллерены. Один из них состава $C_{59}N$ выделен и исследован методом порошковой рентгеновской дифракции с уточнением структурной модели по методу Ритвелда. В чистом виде он представляет собой молекулярный кристалл, состоящий из димерных молекул $(C_{59}N)_2$.³⁷ Известно также катионное производное этого гетерофуллерена, исследованное методом РСА в форме $[(C_{59}N^+CB_{11}H_6Cl_6)_2Ag^-] \cdot 3(o-C_6H_4Cl_2)$.³⁸ В этой структуре атом азота ориентационно разупорядочен между

Таблица 1. Длины связей в молекуле фуллерена C_{70} (обозначения см. на рис. 1, б).

Связь	Тип	Число связей	Длина связи (Å), установленная с использованием метода	
			ГЭ ²⁵	РСА ²⁶
a	5/6	10	1.46	1.45
b	6/6	10	1.39	1.38
c	5/6	20	1.45	1.45
d	6/6	10	1.39	1.37
e	5/6	20	1.47	1.45
f	5/6	10	1.42	1.43
g	6/6	20	1.40	1.41
h	6/6	5	1.54	1.47

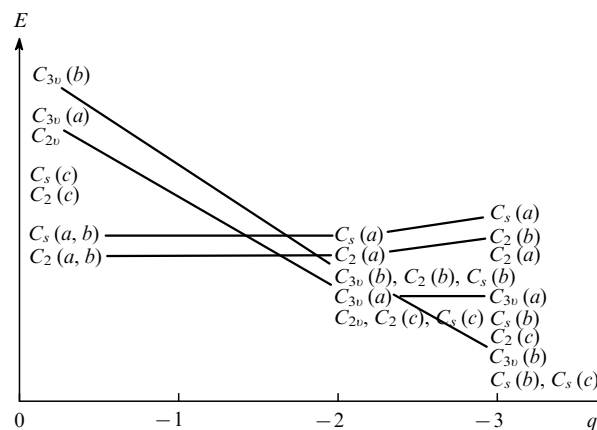


Рис. 2. Относительная устойчивость различных геометрических изомеров C_{82}^{q-} (см. ¹⁹).

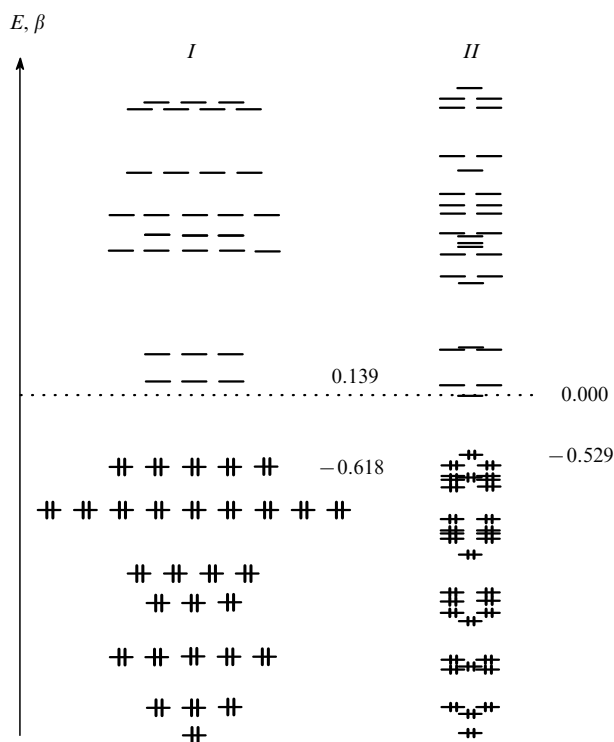


Рис. 3. π -Уровни энергии C_{60} (I) и C_{70} (II) в единицах резонансного интеграла (β). Пунктирная линия соответствует энергии 2p-АО изолированного атома углерода.

двумя позициями в 60-атомном кластере $C_{59}N^+$, изоэлектронном и изоструктурном бакминстерфуллерену.

Спектр энергий молекулярных орбиталей π -типа для C_{60} был впервые рассчитан простым методом Хюккеля.⁸ Схемы энергетических уровней молекул C_{60} и C_{70} представлены на рис. 3. Ввиду высокой симметрии молекулы бакминстерфуллера ее низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО) вырождена трехкратно, а высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) — пятикратно (см. рис. 3, I). Менее симметричная молекула C_{70} имеет лишь невырожденные и дважды вырожденные уровни (см. рис. 3, II). Разности энергий (НСМО — ВЗМО) в стабильных фуллеренах C_n , определенные в квантово-химических расчетах, в среднем уменьшаются с ростом n , стремясь в пределе к нулю (величине для графита³⁹).

Таким образом, полиэдрические молекулы фуллеренов сохраняют такие существенные черты плоских сопряженных π -систем, как низкоэнергетическое π -связывание и стабилизация альтернантных структур. Вследствие этого энергетическая структура их граничных орбиталей может быть воспроизведена простым методом Хюккеля, а сами молекулы C_n проявляют такие свойства ненасыщенных углеводородов, как присоединение к «кратным» связям 6/6 и образование π -комплексов с металлами. Вместе с тем химически не модифицированные углеродные каркасы фуллеренов не содержат полностью делокализованных π -систем ароматического типа, и кратные связи в них остаются частично локализованными.

III. Кристаллические структуры индивидуальных фуллеренов

Фуллереносодержащие соединения, данные о структуре которых депонированы в CSD (версии 2003 г.), приведены в табл. 2. Общее число описанных в CSD соединений состав-

ляет 382 (включая повторные исследования). В ряде случаев данные CSD не содержат координат атомов. Соединения разделены на классы по признаку глубины модификации молекулы фуллера. В табл. 2 представлены также опубликованные данные PCA, не включенные в CSD по состоянию на октябрь 2003 г., и некоторые соединения, исследованные методами порошковой дифракции.

Чистый кристаллический фуллерен C_{60} , полученный пересублимацией в вакууме, имеет гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК).⁵³ При комнатной температуре молекулы в ней ротационно разупорядочены. При понижении температуры до 258 К происходит фазовый переход, сопровождающийся частичным упорядочением молекул и понижением симметрии кубического кристалла с $Fm\bar{3}m$ до $R\bar{3}$. При дальнейшем охлаждении динамическая разупорядоченность постепенно сменяется статической.⁵⁴ При еще более низких температурах кристалл содержит статистическую смесь молекул в двух ориентациях (по данным нейтрографии при 5 К (см.⁵⁵)), однако полного «вымораживания» данной степени свободы не наблюдали. Кратчайшие межмолекулярные контакты $C\cdots C$ между соседними молекулами C_{60} (3.00 Å) почти на 0.2 Å короче межслоевых контактов $C\cdots C$ в графите⁵⁶ и, по-видимому, отвечают ван-дер-ваальсовому отталкиванию, скомпенсированному взаимным притяжением более отдаленных атомов соседних молекул. Локальное разделение зарядов в углеродном каркасе и электростатическое притяжение соседних молекул, повернутых друг к другу разноименно заряженными участками (первоначально предложенное для объяснения сокращенных контактов $C\cdots C$ (см.⁵⁷)), по-видимому, не имеет места. Физические исследования динамики разупорядоченных фуллереновых остовов в кристалле нами подробно не рассматривались, так как основное внимание в настоящем обзоре уделено структурам производных фуллеренов и их связи с химическими свойствами.

В специальных условиях удается получить кристаллический порошок метастабильной гексагональной модификации C_{60} , в которой молекулы уложены по типу двухслойной плотнейшей шаровой упаковки.^{58, 59} Ранее сообщенное⁶⁰ о другой гексагональной модификации фуллера с параметрами $a = 33.54$, $c = 10.11$ Å не подтвердилось. Вероятно, данные параметры соответствуют не чистому фуллерену, а некоторому сольвату с малым содержанием растворителя.

Более сложны фазовые превращения фуллера C_{70} , молекула которого по форме близка к вытянутому эллипсоиду вращения. От высокотемпературной ГЦК-фазы, характеризующейся изотропным вращением молекулы, он при понижении температуры до 340 К переходит к тригональной (ромбоэдрической) фазе, в которой длинные оси молекул фиксированы вдоль кристаллографической оси 3 и вращение происходит только вокруг них (рис. 4). При более низкой температуре (280 К) молекулы окончательно упорядочиваются, и образуется моноклинная фаза, по параметрам ячейки близкая к тригональной ($a \approx c$, $\beta \approx 120^\circ$). Как и в случае C_{60} , известна метастабильная модификация C_{70} с гексагональной плотнейшей упаковкой (ГПУ) изотропно разупорядоченных молекул. При понижении температуры эта модификация претерпевает два аналогичных фазовых перехода с упорядочением вращения. Между высокотемпературными ГЦК- и ГПУ-модификациями существует область промежуточных фаз с нерегулярным наложением слоев.⁶¹

Для некоторых высших фуллеренов, форма молекул которых ближе к сферической, зафиксирована только высокотемпературная ГЦК-фаза, а фазовые переходы при низких температурах подробно не исследованы.⁶² Для C_{84} методом порошковой дифракции установлены два фазовых перехода — при 235 и 181 К, однако строение низкотемпературных фаз неизвестно.⁶³

Таблица 2. Производные фуллеренов, для которых установлены кристаллические структуры (повторные и независимо определенные структуры не приведены).

Код CSD (ссылка)	Формула ^a	R-фактор	Мотив	МКЧ (см. ^b)	T, К
SOCTOT01	C ₆₀	0.100	ГЦК	12	110
SOCTOT02	C ₆₀	0.059	»	12	295
QUQDOV	(C ₇₀) _∞	0.066	Искаженная ГПУ	12	100
<i>Сольваты и молекулярные комплексы</i>					
MAPSUR	C ₆₀ · 1.5 CS ₂	0.058	3D-Каркас	10	90
POFKUQ	C ₆₀ · n-C ₅ H ₁₂	0.130	»	10	295
EDEWAL	C ₆₀ · C ₂ H ₃ Cl ₃	—	—	—	223
TEYCEF	C ₆₀ · 2 (m-C ₆ H ₄ Me ₂)	0.147	3D-Каркас	10	20
PIGWUX	C ₆₀ · 2 CCl ₄	—	Пространственный гексагональный	8	295
YOLTEY	C ₆₀ · 2 CHBr ₃	—	То же	8	295
YOLTIC	C ₆₀ · 2 CHCl ₃	—	»	8	295
YOLTOI	C ₆₀ · 2 CH ₂ Cl ₂	—	—	—	295
HOSJAA	C ₆₀ · 2 PhBr	0.057	Гексагональные слои	6	150
JUGCET	C ₆₀ · 4 C ₆ H ₆	0.101	Соты	6	173
YOLTAU	C ₆₀ · 13 CCl ₄	—	Изолированные	0	295
YOLSOH	C ₆₀ · 13 C ₆ H ₁₂	—	»	0	295
JOC SOJ	(C ₆₀ , C ₇₀) · x C ₆ H ₁₂	0.109	»	0	295
YOLSUN	C ₇₀ · 13 C ₆ H ₁₂	—	»	0	295
NUDDOF	C ₇₀ · m-C ₆ H ₄ Me ₂	0.213	3D-Каркас	10	295
ZOYSOV	C ₇₆ · PhMe	0.048	Пространственный гексагональный	8	295
ZOYSEL	C ₈₂ · PhMe	—	То же	8	295
XIFMEE	C ₆₀ · 3 TiCl ₄	0.038	Искаженный «алмаз»	4	180
XOBVIT	C ₇₀ · 2 TiCl ₄	0.059	3D-Каркас	7, 8	180
JUVYAA	C ₆₀ · CH ₂ I ₂ · C ₆ H ₆	0.055	Пространственный гексагональный	8	122
LAVNIF	C ₆₀ · I ₂ · PhMe	0.076	3D-каркас	8	143
MAQFIT	4 C ₆₀ · 3 TDZ	0.046	»	9	100
YITCUZ	C ₆₀ · S ₈ · CS ₂	0.069	Соты	8	295
HEGPAK	C ₆₀ · 2 S ₈	0.041	Алмазоподобный	4	295
TONDUV	C ₆₀ · TMPD	0.080	Гексагональные слои	6	295
SOMGIK	C ₆₀ · 3 [p-C ₆ H ₄ (OH) ₂]	0.198	Простой кубический	6	295
MIMROP	C ₆₀ · PBMP	0.131	3D-Каркас	6	293
NIYBOM	2 C ₆₀ · TPBP · 4 CS ₂	0.049	»	5	170
NIRLOP	C ₆₀ · Ph ₃ SiH	0.156	Соты	6	213
YEKBOF	3 C ₆₀ · 2 CTV · PhMe	0.142	Гексагональные слои	6	295
CEMPAL	C ₆₀ · AT	0.086	Соты	6	150
ZUMCIT	C ₆₀ · BTX · CS ₂	0.057	Колонки	2	295
TAWKEH	C ₆₀ · CCTV	0.123	Цепочки	2	183
PASQAB	C ₆₀ · DAN · 3 C ₆ H ₆	0.069	Квадратные слои	4	295
CEMNUD	C ₆₀ · 2 Trip · 2 (o-C ₆ H ₄ Me ₂)	0.095	Гексагональные слои	6	150
FOFKEQ	C ₆₀ · OPCTSil · 0.5 PhMe	0.051	Двойные цепочки	4	123
YOLVOK	C ₆₀ · 2 HMTPh	0.098	—	—	295
BACQAX	C ₆₀ · TBBCN · 1.5 PhMe	0.114	Колонки	2	153
KUVNOE	C ₆₀ · 2 Cp ₂ Fe	0.060	Гексагональные слои	6	143
NAGNAK	C ₆₀ · 3 C ₆ H ₆ · 2 PdCl ₁₂	0.093	Цепочки	2	130
PIGPEA	C ₆₀ · Cp ₄ Fe ₄ (CO) ₄ · 3 C ₆ H ₆	0.065	—	—	173
NUWYOT	2 C ₆₀ · 4 BEDT-TTF · Cp ₂ Fe · 0.5 CS ₂	—	—	—	295
SADVUO	C ₆₀ · TBrCalix[3]	0.105	Искаженный «алмаз»	4	295
SADWAV	C ₆₀ · TBuCalix[3]	0.198	Графитоподобный	3	295
NIFYAC	C ₆₀ · TMCaliX[5] · 4 H ₂ O	0.085	Островной	1	295
NIFXUV	C ₆₀ · PMCalix[5] · CH ₃ OH · 3 H ₂ O	0.097	»	1	295
FAJFAX	C ₆₀ · TBTPCalix[4]	0.117	Колонки	2	173
NOBLEV	2 C ₆₀ · Calix[6] · PhMe	0.119	3D-Каркас	5	173
PUJROB	C ₆₀ · TPCaliX[4] · 4 Pr ⁱ OH · o-C ₆ H ₄ Cl ₂	0.119	Изолированный	0	173
TUDCOK	C ₆₀ · 2 DIDMCalix[5] · 8 H ₂ O	0.168	»	0	295
JAYDIW	C ₆₀ · 2 TBzCalix[3]	0.136	»	0	273
BOXQOU	C ₆₀ · 2 TBuCalix[3]N	0.154	»	0	193
NIGPOI	C ₆₀ · 2 TITBCaliX[4]	0.089	»	0	295
JAXYIQ	C ₆₀ · 2 PBzCalix[5] · 2 PhMe	0.124	»	0	173
ADACIR	5 C ₆₀ · 4 Calix[5] · 2 PhMe	0.209	Сложные цепочки	4, 6	173
MEQGIY	C ₆₀ · BiCalix[5] · 2 PhMe	0.098	Изолированный	0	148
FIBVIV	C ₆₀ · TMTSeF · 0.5 C ₆ H ₆	0.061	3D-Каркас	6	295
NIXPOZ	C ₆₀ · TMTSeF · 2 CS ₂	0.047	Квадратные слои	4	295

Таблица 2 (продолжение).

Код CSD (ссылка)	Формула ^a	R-фактор	Мотив	МКЧ (см. ^b)	T, K
<i>Сольваты и молекулярные комплексы</i>					
UCIKEW	C ₆₀ · DBTTF · C ₆ H ₆	0.069	—	—	153
XOCJH	C ₆₀ · MDT-TTF · 2 CS ₂	0.070	Гексагональные слои	6	293
YOCFOL	C ₆₀ · BDMT-TTeF · CS ₂	0.038	—	—	295
LITPUZ	C ₆₀ · DTDS ₂ SeF	0.050	Квадратные слои	4	295
FONPED	C ₆₀ · 1.33 S ₈ N ₄ · 0.67 C ₆ H ₆	0.132	—	—	153
SUGBUR	C ₆₀ · BEDTB(EDT) · CS ₂	0.073	Двойные цепочки	3	295
KUMMEK	C ₆₀ · 2 BEDT-TTF	0.058	То же	4	150
TODZUH	C ₆₀ · 2 DMTEDT-TTF	—	—	—	295
TOFBAR	C ₆₀ · 2 TMTTF	—	—	—	295
DAGSUZ	C ₆₀ · 2 TMDTDM-TTF · 3 CS ₂	0.060	—	—	153
UBOJOK	2 C ₆₀ · H ₂ TPP · 4 C ₆ H ₆	0.062	Гофрированный графит	3	120
UBOJUQ	2 C ₆₀ · H ₂ TPP · 3 C ₆ H ₆	0.131	3D с каналами	5	120
VEMNQO	C ₆₀ · H ₂ TPP · 3 PhMe	0.087	Цепочки	2	203
VEMQAF	3 C ₆₀ · 2 TDMPP · 4 PhMe	0.092	Изолированный	0	203
VEMQEJ	C ₆₀ · TPivP	0.088	»	0	295
VEMPEI	C ₆₀ · H ₂ TDBPP	0.091	»	0	203
ZAPNEJ	C ₆₀ · 2 H ₂ ODAPz · PhMe	0.165	Колонки	2	295
BAQRUG	C ₆₀ · CuTMCTD	0.104	Гофрированные слои	5	123
PIQHOM	C ₆₀ · NiTMCTD	0.052	То же	5	173
HIVKEC	C ₆₀ · NiOMCTD · 2 CS ₂	0.088	Цепочки	2	123
FOPZEP	C ₆₀ · NiODAPz	0.061	»	2	295
CELYOH	C ₆₀ · ClFeOEP · CHCl ₃	0.126	»	2	130
ABOSQZ	C ₆₀ · AgOEP · 2 C ₆ H ₆	0.036	Гофрированный графит	3	83
QARPUU	C ₆₀ · PdOEP · 1.5 C ₆ H ₆	0.079	Графитоподобный	3	83
QARQAB	C ₆₀ · CuOEP · 2 C ₆ H ₆	0.037	»	3	83
QARQEF	C ₆₀ · Ru(CO)OEP · 2 PhMe	0.095	Цепочки	2	83
KEQKIA	C ₆₀ · 2 Ph ₃ AsAuCl	0.032	Изолированный	0	140
LOHSOQ	C ₆₀ · 2 Ph ₃ PAuCl	0.078	»	0	295
QUFLUY	2 C ₆₀ · CoTAP · 3.3 (o-C ₆ H ₄ Cl ₂) · 0.45 C ₆ H ₆	0.083	Островной	1	146
FOPYEU	C ₆₀ · 2 CuODAPz · 2 C ₆ H ₆	0.054	Изолированный	0	295
CELTIW	C ₆₀ · 2 CoOEP · CHCl ₃	0.082	»	0	154
CELVAQ	C ₆₀ · 2 ZnOEP · CHCl ₃	0.069	»	0	156
CELVUK	C ₆₀ O · 2 CoOEP · CHCl ₃	0.069	»	0	130
QARQIJ	C ₆₀ · 2 ZnOEP · 2 C ₆ H ₆	0.167	»	0	83
ABOSUF	C ₆₀ · 2 NiOEP · 2 PhCl	0.077	»	0	83
TIKHAW	C ₆₀ · CoTDBPP	0.032	»	0	83
UBOJIE	C ₆₀ · 2 CuTPP	0.058	Колонки	2	110
XEYZAC	C ₆₀ · BPZnOEP	0.075	Изолированный	0	163
YIKVET	C ₆₀ · 6 Ph ₃ Sb	0.041	»	0	130
BEJLOR	C ₇₀ · 2 Cp ₂ Fe	0.077	Гексагональные слои	7	130
NOBLIZ	2 C ₇₀ · Calix[6] · PhMe	0.126	То же	7	173
DATQEU	C ₇₀ · BTX · 0.5 CS ₂	0.080	Квадратные слои	4	295
HAZQAA	C ₇₀ · OMDBCD	0.047	Гофрированные слои	5	173
VEMQUZ	2 C ₇₀ · NiTtOlP · 2 PhMe	0.071	Двойные цепочки	3	198
HASWIH	2 C ₇₀ · 9 [p-C ₆ H ₄ (OH) ₂] · 2 C ₆ H ₆	0.104	Островной	1	295
WITRAS	3 C ₇₀ · 4 BNDTY · 4 C ₆ H ₆	0.090	Искаженный простой кубический	4	295
GOSYOC	C ₇₀ · C ₂ B ₁₀ H ₁₂ · CTV · C ₆ H ₄ Cl ₂	0.094	Цепочки	2	123
CELWAR	C ₇₀ · CoOEP · CHCl ₃ · C ₆ H ₆	0.102	»	2	156
CELYEX	C ₇₀ · NiOEP · CHCl ₃ · C ₆ H ₆	0.099	»	2	130
CELYIB	C ₇₀ · CuOEP · CHCl ₃ · C ₆ H ₆	0.126	»	2	156
QEZFIK	C ₆₀ · PdBPPyP · 2 C ₆ H ₁₄ · 0.5 PhMe	0.075	Островной	1	213
LAZMEE	C ₇₀ · 6 S ₈	0.037	Гексагональные слои	6	100
UBOJEA	C ₇₀ · CuTPP · 1.5 PhMe · 0.5 C ₂ HCl ₃	0.103	Цепочки	2	110
VEMQOT	C ₇₀ · ZnTPP	0.102	»	2	203
VEMQIN	C ₇₀ · H ₂ TDMPP · 4 PhMe	0.143	Изолированный	0	295
RATCUK	C ₇₆ · 6 S ₈	0.040	Гексагональные слои	6	180
(40)	C ₆₀ · CHBr ₃	0.137	3D-Каркас	10	150
(41)	C ₆₀ · 2 PhI	0.030	Гексагональные слои	6	110
(41)	C ₆₀ · 2 (m-C ₆ H ₄ Br ₂)	0.029	Пространственный кубический	6	110
(41)	C ₆₀ · 3 (o-C ₆ H ₄ Br ₂)	0.144	Алмазоподобный	4	110
(42)	C ₆₀ · 1,3,5-C ₆ H ₃ Ph ₃	0.078	Графитоподобный	3	110
(42)	C ₆₀ · 2 (1,3,5-C ₆ H ₃ Ph ₃) · PhCl	0.090	Колонки	2	110
(43)	C ₆₀ · TDAE ⁺ · 2 TBPd	0.100	Изолированный	0	110
(44)	2 C ₆₀ · BNTTF · PhMe	0.099	3D-Каркас	7	110

Таблица 2 (продолжение).

Код CSD (ссылка)	Формула ^a	R-фактор	Мотив	МКЧ (см. ^b)	T, К
<i>Сольваты и молекулярные комплексы</i>					
(44)	2 C ₆₀ · EDT(DET)TTF	0.136	3D-Каркас	7	110
(45)	C ₆₀ · 2 PyZnTPP · PhMe · Cp ₂ Fe	0.099	Изолированный	0	110
(45)	C ₇₀ · 2 PyZnTPP · PhMe · 0.5 C ₂ HCl ₃	0.116	»	0	110
(46)	2 C ₆₀ · TPYP · 4 ZnTPP · 1.75 PhCN	0.087	Островной	1	110
<i>Ионные комплексы с нейтральным фуллереном</i>					
PIBQOG	C ₆₀ · 4 NaH	0.086	—	—	295
HIFCOO	C ₆₀ · 5 AgNO ₃	0.149	Пространственный кубический	6	140
XAYXOK	C ₆₀ · BEDT-TTF ⁺ · I ₃ ⁻	0.034	Гексагональные слои	6	90
GUDZEK	C ₆₀ · FeTPP ⁺ · (C ₆ F ₅) ₄ B ⁻ · 2.5 (o-C ₆ H ₄ Cl ₂)	0.093	Цепочки	2	203
<i>Ион-радикальные соли и фуллериды</i>					
KUGGIC	C ₆₀ ⁻ · TDAE ⁺	0.086	Пространственный кубический	6	295
GEXQUV	C ₆₀ ⁻ · (PhMe) ₂ Cr ⁺ · CS ₂	0.138	Соты	6	150
MOBWUV	C ₆₀ ⁻ · (PhMe) ₂ Cr ⁺	0.077	Искаженный простой кубический	6	235
PUKHAE	C ₆₀ ⁻ · Cp ₂ Co ⁺ · CS ₂	0.151	3D-Каркас	8	123
ZESHIO	C ₆₀ ⁻ · (Me ₅ Cp) ₂ Ni ⁺ · CS ₂	0.045	Квадратные слои	4	150
LAZPAD	C ₆₀ ⁻ · 2 Ph ₄ P ⁺ · I ⁻	0.047	Изолированный	0	295
YEBDUE	C ₆₀ ⁻ · 2 Ph ₄ P ⁺ · Cl ⁻	0.051	»	0	295
YUXCAV	C ₆₀ ⁻ · 2 Ph ₄ P ⁺ · Br ⁻	0.083	»	0	295
YUXCEZ	C ₆₀ ⁻ · 2 Ph ₄ As ⁺ · Cl ⁻	0.126	»	0	295
POFWEM	C ₇₀ ⁻ · 2 Ph ₄ P ⁺ · I ⁻	0.210	»	0	295
FULLER	Cs ₆ C ₆₀	0.043	Объемно центрированный кубический (ОЦК)	8	295
YEXLIW	C ₆₀ ⁻ · K ⁺	—	—	—	295
HEJDEF	C ₆₀ ⁻ · n Na ⁺ · m THF	—	—	—	295
HEJDIJ	C ₆₀ ⁻ · n K ⁺ · m THF	—	—	—	295
PAVLAZ	C ₆₀ ⁻ · (Ph ₃ P) ₂ N ⁺	0.020	—	—	295
WEZYEF	C ₆₀ ⁻ · 2 (Ph ₃ P) ₂ N ⁺	0.042	Изолированный	0	108
NAPPOJ	C ₆₀ ⁻ · 2 PhCH ₂ NMe ₃ ⁺ · 3 NH ₃	0.052	Квадратные слои	4	113
TUQTAA	C ₆₀ ⁻ · 2 CryptK ⁺ · 4 PhMe	0.109	Изолированный	0	113
PUHJIL	C ₆₀ ⁻ · Mn(NH ₃) ₆ ²⁺ · 6 NH ₃	0.035	Квадратные слои	4	113
RAJNIZ	C ₆₀ ⁻ · Co(NH ₃) ₆ ²⁺ · 6 NH ₃	0.053	То же	4	143
NUHJUV	C ₆₀ ⁻ · Ni(NH ₃) ₆ ²⁺ · 6 NH ₃	0.037	»	4	113
RAJNOF	C ₆₀ ⁻ · Zn(NH ₃) ₆ ²⁺ · 6 NH ₃	0.079	»	4	143
PUHJOR	C ₆₀ ⁻ · Cd(NH ₃) ₆ ²⁺ · 6 NH ₃	0.047	»	4	113
NUSVAY	C ₆₀ ⁻ · Ba(NH ₃) ₆ ²⁺ · 6 NH ₃	0.023	Пространственный кубический	6	113
EBOYOJ	C ₇₀ ⁻ · Ba(NH ₃) ₉ ²⁺ · 7 NH ₃	0.119	Алмазоподобный	4	143
TADQAQ	C ₆₀ ⁻ · 3 K ⁺ · 14 THF	0.109	Изолированный	0	140
YAPRAI	C ₆₀ ³⁻ · NH ₃ · 3 K ⁺	0.031	Искаженный ГЦК	12	295
GORXUG	C ₆₀ ³⁻ · 3 CrownK ⁺ · 2 PhMe	0.082	Изолированный	0	110
WEHRUW	Na ₂ RbC ₆₀	0.129	ГЦК	12	27
WESYEY	Na ₂ CsC ₆₀	0.052	»	12	20
XASKUX	RbCs ₂ C ₆₀	—	»	12	295
ICECEY	Sm _{2.75} C ₆₀	—	»	12	200
QUHYOH	K ₃ Ba ₃ C ₆₀	0.075	ОЦК	8	10
(47)	C ₆₀ ⁻ Cs ⁺ · CoTPP · 1.64 PhCN · 0.36 (o-C ₆ H ₄ Cl ₂) · CH ₃ CN	0.121	Островной	1	110
(38)	C ₅₉ N ⁺ Ag(CB ₁₁ H ₆ Cl ₆) ₂ ⁻ · 3 (o-C ₆ H ₄ Cl ₂)	0.0693	Изолированный	0	223
(48)	Eu _{3-x} C ₇₀	См. ^c	ГЦК	12	298
(48)	Eu _{9-x} C ₇₀	См. ^c	»	12	298
<i>Бинарные соединения</i>					
VUWFUO	C ₆₀ O	0.096	Изолированный	0	19
YOSHIK	C ₆₀ O ₂	0.052	»	0	295
CELZAU	(C ₆₀) ₂ O · 2 CoOEP · 1.2 CHCl ₃ · 0.8 C ₆ H ₆	0.151	»	0	130
EBUFAI	C ₆₀ F ₄₈ · 2 (1,3,5-C ₆ H ₃ Me ₃)	0.051	»	0	108
JUHJIF	C ₆₀ Br ₂₄ · Br ₂	0.038	»	0	143
MEBBOK	C ₆₀ F ₁₈ O · PhMe	0.052	См. ^d	См. ^d	173
SUDVIW	C ₆₀ Br ₈ · 2 Br ₂	0.137	—	—	173
SUDVOC	C ₆₀ Br ₆ · Br ₂	0.092	—	—	173
XAFLIZ	C ₆₀ F ₁₈ · PhMe	0.049	См. ^d	См. ^d	100
XAPSEM	C ₆₀ F ₁₇ CF ₃ · 2 PhMe	0.066	См. ^d	См. ^d	173
ACULUF	C ₆₀ Me ₄ PhO ₂ (OH)	0.045	Соты	7	173

Таблица 2 (продолжение).

Код CSD (ссылка)	Формула ^a	R-фактор	Мотив	МКЧ (см. ^b)	T, K
<i>Бинарные соединения</i>					
ACUMAM	C ₆₀ Me ₆	0.123	Гофрированные гексагональные слои	7	173
(49)	C ₇₀ Br ₁₀	0.0553	3D-Каркас	5	153
(49)	C ₇₀ Br ₁₀ · 3 Br ₂	0.1388	Соты	5	170
<i>σ-Производные</i>					
AFICAT	C ₆₀ C ₂ (CN) ₄ O · HMTTF	—	—	—	295
BAVKUE	C ₆₀ Mcbcd · CHCl ₃ · 0.5 C ₆ H ₁₄	0.049	Гофрированные слои	5	120
BIFFUR	C ₆₀ Ppo · CS ₂	0.084	—	—	295
CODVOG	T _h -C ₆₀ (Tmp) ₆ · 4 H ₂ O	0.071	Изолированный	0	100
COFCIJ	D ₃ -C ₆₀ (Tmp) ₆ · 0.11 C ₃ H ₆ O · 4 H ₂ O	0.053	»	0	148
DEXSOO	C ₆₀ DMalK ⁺ PF ₆ ⁻ · CH ₂ Cl ₂ · 0.5 C ₆ H ₆	0.078	Двойные цепочки	3	243
DIPWEE	C ₆₀ (Fl) ₂ · TBrCalix[3] · 2 PhMe	0.081	Изолированный	0	295
FERYOQ	C ₆₀ (CN)(Tmopp) · PhMe	0.046	Соты	6	123
GASFEL	(C ₆₀ Mal ₅ CPy ₂) ₂ [Pt(PPh ₃) ₂] ₂ ⁴⁺ · 4 (CF ₃ SO ₃ ⁻)	0.092	Изолированный	0	295
GASFIP	C ₆₀ Mal ₅ CPy ₂ · C ₆ H ₆ · 1.2 CH ₃ CO ₂ Et	0.096	»	0	295
HATGOY	C ₆₀ (Dmxy) · 0.5 C ₆ H ₆	0.038	3D-Каркас	6	295
HELWEA	C ₆₀ C(Ph)C ₆ H ₃ (MeO) ₂ · 2 CHCl ₃	0.062	Алмазоподобный	4	295
HERNAT	C ₆₀ C(C ₄ SiMe ₃) ₂ · 0.5 CS ₂	0.053	Соты	5	100
HERNEX	C ₆₀ C(C ₄ SiMe ₃) ₂ · 2 PhMe	0.049	Графитоподобный	3	100
HUCNAU	C ₆₀ PPZnTPP · C ₇ H ₁₆	0.092	Цепочки	2	218
JUTNAN	C ₆₀ Dpbdm · o-C ₆ H ₄ Cl ₂	0.098	Слои	5	295
LIKGER	C ₆₀ Mal · CHCl ₃	0.045	3D-Каркас	8	193
NACVIW	C ₆₀ CHE · 2 (o-C ₆ H ₄ Cl ₂)	0.055	Пространственный кубический	6	178
NACVIX	C ₆₀ Ant	—	—	—	295
NAFDAZ	C ₆₀ [Si(SiMe ₃) ₃] ₂ · CS ₂	0.062	Двойные цепочки	4	295
NAFKUA	C ₆₀ (Pip) ₂ · 0.5 CH ₂ Cl ₂	0.063	3D-каркас	6, 7	295
NAFLAH	C ₆₀ (Pip) ₂ · 0.5 Et ₂ O	0.052	Соты	6, 8	130
NARZIP	(C ₆₀) ₂ · 4 (o-C ₆ H ₄ Cl ₂)	0.067	Слои	5	295
NAWLAY	C ₆₀ Mpc · 0.5 C ₆ H ₆	0.043	Двойные слои	7, 8	120
NISNOS	C ₆₀ C(C ₆ H ₄ Br) ₂	0.033	Гексагональные слои	6	100
NITGAY	C ₆₀ (Fl) ₄ · 3 PhMe	0.061	Цепочки	2	203
PIPNIL	C ₆₀ Alz · CS ₂	0.060	3D-каркас	6	173
RERLAB	C ₆₀ Alz · PhMe	0.040	Гексагональные слои	6	253
QAJMET	C ₆₀ (m-XMal) ₃ · 3.5 CH ₂ Cl ₂	0.085	Изолированный	0	228
QAWRUB	C ₆₀ (CH ₂ Ph) ₄ · CS ₂ · 0.5 C ₆ H ₁₄	0.062	Квадратные слои	4	223
QAWSAI	C ₆₀ (CH ₂ Ph) ₄ · 2 CS ₂	0.063	Гофрированный графит	3	223
QICZIL	(C ₆₀ O) ₂ [NMe(CH ₂) ₃ NMe] ₄ · 2 CHCl ₃	0.198	Гофрированные слои	3–4	295
RAWQAN	C ₆₀ Ph ₅ Tl · 2.5 THF	0.079	Цепочки	2	295
RAZZUN	C ₆₀ Bqd · C ₆ H ₆	0.025	—	—	295
REBLAL	C ₆₀ SPPIz · 2 (o-C ₆ H ₄ Cl ₂)	0.056	Гофрированный графит	3	148
RECCIL	C ₆₀ TPPPyr · CHCl ₃	0.080	Островной	1	163
REDJEP	C ₆₀ Epp	0.062	3D-Каркас	10	295
RERKUU	C ₆₀ BClz · PhMe	0.047	Соты	7	295
RUNQEW	C ₆₀ (Mal) ₄ · 2 CHCl ₃	0.041	Колонки	2	100
TEKRIK	C ₆₀ Mpd · CS ₂	0.045	Соты	7	295
TIMTIS	[C ₆₀ C(C ₂ SiPr ₃) ₂] ₂ C ₄ · 2 PhMe	0.047	»	5	100
TIYGAJ	C ₆₀ DmPhe · CS ₂	0.046	—	—	295
TODBUJ	C ₆₀ Trz	0.091	3D-Каркас	9	193
TOPROF	C ₆₀ (o-XMal) · CHCl ₃	0.064	Гофрированные слои	5	295
TOWQOL	C ₆₄ H ₄ Fe(CO) ₃ · 2.5 CS ₂	0.060	Пространственный кубический	6	156
TUJSIA	C ₆₀ S ₂ Fe ₂ (CO) ₆ · 0.25 PhMe · 0.5 C ₅ H ₁₂	0.057	3D-Каркас	6	198
TUJXEB	C ₆₀ (H)Fl · 2 C ₆ H ₆	0.049	Гофрированные квадратные слои	4	295
TUQJIY	C ₆₀ Dtdm · CS ₂	0.056	3D-Каркас	7	295
VEHQII	C ₆₀ C(COOH)Pcp	0.167	Гофрированные квадратные слои	4	295
VUBBEZ	C ₆₀ OsO ₄ (4-Bu ^t Py) ₂	0.103	—	—	295
WECZAF	C ₆₀ Me ₅ O ₂ (OH)	0.075	Соты	8	173
YAPWIV	C ₆₀ Hex · 1.5 PhCl	0.116	Двойные цепочки	4	295
YIRXEC	C ₆₀ CCpdm · 3 C ₆ H ₆	0.063	Графитоподобный	3	295
ZAKMUT	C ₆₀ (Mal) ₃ Mbde · 2 C ₆ H ₆	0.049	Изолированный	0	233
ZEDWEK	C ₆₀ (Mal) ₆ · 2 PhBr	0.066	»	0	295
ZIHJOP	C ₆₀ Pip · 1.5 CH ₂ Cl ₂	0.060	Квадратные соты	8	130
ZIHJUV	C ₆₀ (Pip) ₂ · 0.7 CH ₂ Cl ₂ · 0.3 Et ₂ O	0.098	Квадратные слои	4	130
ZIJCOK	C ₆₀ (CN) ₂ · 2 (o-C ₆ H ₄ Cl ₂)	0.084	Пространственный кубический	6	295
ZUHSEA	C ₆₀ C(C ₆ H ₄ OMe) ₂	0.038	Квадратные слои	4	295

Таблица 2 (продолжение).

Код CSD (ссылка)	Формула ^a	R-фактор	Мотив	МКЧ (см. ^b)	T, К
<i>σ-Производные</i>					
ZUSSUB	C ₆₄ H ₄ CoCp · PhMe	0.076	Гофрированные гексагональные слои	6	156
BUBQIY	(C ₆₀) ₂ (Mal) ₁₀ · 4 PhCl	0.075	Островной	1	103
NEPHAR	C ₆₀ Phd · 2 CS ₂	0.087	Искаженный «алмаз»	4	91
UBIAJQ	C ₆₀ (Ant) ₂ · 1.5 CS ₂ · C ₆ H ₁₄	0.068	Цепочки	2	218
UBIJEU	C ₆₀ (Ant) ₂ · 1.5 CS ₂	0.053	Двойные цепочки	3	218
VODZIX	C ₆₀ (MalBr) ₃ F ₁₅ · PhMe	0.049	Островной	1	173
VOKFOQ	C ₆₀ (1-MeAnt) · 2 CHCl ₃	0.067	Колонки	2	223
XARVAN	C ₇₀ (DMal) · 6 CHCl ₃	0.077	Цепочки	2	233
SERDUO	C ₇₀ Phe · PhMe	0.089	3D-Каркас	8	295
REFTOL	C ₇₀ TMOIz · 0.5 CS ₂	0.046	»	10	170
CELQUF	C ₇₀ CCl ₂ · 0.45 C ₅ H ₁₂ · 0.05 PhMe	0.089	»	10, 11	110
GIZCIB	C ₇₀ (C ₆ H ₄ CF ₃) ₃ TI · o-C ₆ H ₄ Cl ₂	0.085	Гексагональные слои	6	295
ZADQUQ	b-C ₇₀ Dmxy · 2 CS ₂	0.045	3D-Каркас	6	193
ZADRAX	d-C ₇₀ Dmxy · 2 CS ₂	0.049	Пространственный кубический	6	100
(50)	C ₆₀ Me ₅ Ph ₅ O ₃ (OH) ₂ · PhCl	0.1447	Гофрированный графит	—	173
(51)	C ₆₂ (p-C ₆ H ₄ Me) ₂ · CHCl ₃ · CS ₂	0.059	Колонки	2	100
<i>π-Производные</i>					
HADSIO	C ₆₀ Pd(PPh ₃) ₂	0.094	Гофрированные слои	5	193
RACTUK	C ₆₀ Pt(PPh ₃) ₂	0.069	—	—	295
PECTAS	C ₆₀ Pt(PPh ₃) ₂ · THF	0.059	—	—	203
BEJKUW	C ₇₀ Pd(PPh ₃) ₂ · CH ₂ Cl ₂	0.093	Алмазоподобный	4	130
GUDNOI	C ₆₀ Rh(PPh ₂ CH ₂) ₃ CCH ₃	0.072	Островной	1	295
HAJYIA	C ₆₀ Rh(CO)H(PPh ₃) ₂ · 3.27 CH ₂ Cl ₂	0.072	3D-Каркас	2, 4	123
KOKXUD	C ₆₀ Ir(CO)Cl(PPh ₃) ₂ · 5 C ₆ H ₆	0.067	Островной	1	130
WIHFUO	C ₆₀ OIr(CO)Cl(PPh ₃) ₂ · 0.53 CHCl ₃ · 4.47 C ₆ H ₆	0.057	Изолированный	0	123
ZEKXAO	C ₆₀ O ₂ Ir(CO)Cl(PPh ₃) ₂ · 4.8 C ₆ H ₆	0.055	»	0	130
ZOQBUC	C ₆₀ OIr(CO)Cl(AsPh ₃) ₂ · 0.18 CHCl ₃ · 4.82 C ₆ H ₆	0.066	»	0	123
JOHGOC	C ₇₀ Ir(CO)Cl(PPh ₃) ₂ · 2.5 C ₆ H ₆	0.068	Графитоподобный	3	120
TUFTIX	C ₇₀ OIr(CO)Cl(PPh ₃) ₂ · 5 C ₆ H ₆	0.099	»	3	125
SUMZUV	C ₈₄ Ir(CO)Cl(PPh ₃) ₂ · 4 C ₆ H ₆	0.036	Алмазоподобный	4	295
KUFHEY	C ₆₀ Ir(CO)Cl(podp) ₂	0.066	Цепочки	2	130
LIXTUH	C ₆₀ TiCp ₂ · PhMe	0.076	3D с каналами	6	120
MAZBIY	C ₆₀ Mo(CO) ₃ (dppbz) · 3 THF	0.051	Графитоподобный	3	295
MAZBOE	C ₆₀ W(CO) ₃ (dppbz) · 3 THF	0.068	»	3	295
NOWSOH	C ₆₀ Mo(CO) ₂ (Phen)(bml) · 2 C ₆ H ₆ · C ₅ H ₁₂	0.125	Цепочки	2	295
NOWSUN	C ₆₀ W(CO) ₂ (Phen)(bml) · 2 C ₆ H ₆ · C ₅ H ₁₂	0.087	»	2	295
SUXGAT	C ₇₀ Mo(CO) ₂ (Phen) · 2 PrOH · 2.5 H ₂ O	0.095	Искаженный «алмаз»	4	173
MINSAD	(C ₆₀) ₂ W(CO) ₂ (BBPy) · C ₅ H ₁₂ · 3 CS ₂	0.085	Соты	5, 6	123
MINSEH	(C ₆₀) ₂ Mo(CO) ₂ (BBPy) · C ₅ H ₁₂ · 4 CS ₂ · H ₂ O	0.098	»	5, 6	123
POKMOR	C ₆₀ Rh(DMPy) ₂ (acac) · C ₆ H ₆	0.057	Алмазоподобный	4	295
POQIOU	C ₆₀ W(dppe)(CO) ₃ · 2 (o-C ₆ H ₄ Cl ₂) · C ₆ H ₁₂	0.051	Островной	1	198
PUKWAT	C ₆₀ Ru(NO)Cl(PPh ₃) ₂ · 5 C ₆ H ₆	0.061	Изолированный	0	295
PUNDOR	C ₆₀ Mo(dppe)(CO) ₃ · CS ₂	0.041	Цепочки	2	198
PUNDUX	C ₇₀ Mo(dppe)(CO) ₃ · 3 CHCl ₃	0.082	Двойные цепочки	4	198
XAWHUW	C ₆₀ Mn(CO) ₄ (PPh ₃) ₂ N ⁺ · THF	0.136	Гофрированные квадратные слои	4	173
TIBJAP	C ₆₀ Pt(dodppb) · C ₈ H ₁₄	0.065	Алмазоподобный	4	148
LADLAD	C ₆₀ [Ir(CO)Cl(PPhMe ₂) ₂] ₂ · C ₆ H ₆	—	Изолированный	0	120
LADLEH	C ₆₀ [Ir(CO)Cl(PPhMe ₂) ₂] ₂ · 2 C ₆ H ₆	0.034	Колонки	2	123
XEHYOY	(C ₆₀) ₂ Ir ₂ (CO) ₂ Cl ₂ (dpph) ₂ · 4 C ₆ H ₆ · 2 CH ₂ Cl ₂	0.053	Цепочки	2	130
YEMVOB	(η ² , η ² -C ₆₀)[Ir(CO)Cl(PMe ₃) ₂] ₂ · 2 C ₆ H ₆	0.065	Изолированный	0	123
YEMVUH	(η ² , η ² -C ₆₀)[Ir(CO)Cl(PEt ₃) ₂] ₂ · C ₆ H ₆	0.073	Колонки	2	123
PUHXUL	(η ² , η ² -C ₆₀)Ir ₂ (MeO)(PhO)(C ₈ H ₁₂) ₂ · CH ₂ Cl ₂	0.110	Квадратные слои	4	295
PUKWEX	(η ² , η ² -C ₆₀)Re ₂ (PMe ₃) ₄ · 1.5 C ₆ H ₆	0.034	Графитоподобный	3	295
VURTEH	(η ² , η ² -C ₇₀)[Ir(CO)Cl(PPhMe ₂) ₂] ₂ · 3 C ₆ H ₆	0.051	Цепочки	2	130
ZISJOA	(η ² , η ² -C ₆₀)Ru ₂ (Me ₅ Cp) ₂ (H)(Cl) · PhMe	0.040	Графитоподобный	3	295
ZISJUG	(η ² , η ² -C ₆₀)Ru ₂ (Me ₅ Cp) ₂ (Cl) ₂ · 2 PhMe	0.045	»	3	295
TOPNER	(η ² , η ² , η ² -C ₆₀)Ru ₃ (CO) ₉ · CS ₂	0.076	Двойные гексагональные слои	7	295
NAXNIJ	(b, b, d-η ² , η ² , η ² -C ₇₀)Ru ₃ (CO) ₉ · CS ₂	0.086	3D с каналами	8	198
PUKBIG	(η ² -C ₆₀)Os ₃ (CO) ₁₁ · CH ₂ Cl ₂	0.064	Алмазоподобный	4	295
OBINIW	(η ² , η ² , η ² -C ₆₀)Os ₃ (CO) ₈ (BIC) · 0.25 CS ₂	0.069	Гофрированные гексагональные слои	5, 6	293
OBINOC	(σ, η ² , σ-C ₆₀)Os ₃ (CO) ₈ (BIC) ₂ · CS ₂	0.045	Гофрированный графит	3	293

Таблица 2 (окончание).

Код CSD (ссылка)	Формула ^a	R-фактор	Мотив	МКЧ (см. ^b)	T, K
<i>π-Производные</i>					
OBINUI	$(\sigma, \eta^2, \sigma\text{-C}_{60})\text{Os}_3(\text{CO})_8(\text{BIC})_2$	0.078	То же	3	293
HISVAG	$(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{60})\text{Os}_3(\text{PPh}_3)(\text{CO})_8 \cdot 1.5 \text{CS}_2$	0.063	Гофрированные квадратные слои	4	295
MAZLUU	$(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{60})\text{Os}_3(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_7 \cdot \text{CS}_2$	0.065	Гексагональные слои	6	295
MAZMAB	$(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{60})\text{Os}_3(\text{PMe}_3)_3(\text{CO})_6 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	0.065	Графитоподобный	3	295
AFOXEX	$(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{60})\text{Os}_3(\text{BIC})_2(\text{PPh}_3)(\text{CO})_7 \cdot o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	0.041	Цепочки	2	298
AFOXIC	$(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{60})\text{Os}_3(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3)(\text{CO})_6$	0.065	»	2	233
AFOXOI	$(\sigma, \eta^2, \sigma\text{-C}_{60})\text{Os}_3(\text{BIC})_2(\text{PMe}_3)(\text{CO})_7 \cdot \text{CS}_2$	0.076	Квадратные слои	4	233
MOCPID	$(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{60})\text{Re}_3(\text{BIC})(\text{CO})_8 \cdot \text{CS}_2$	0.053	Искаженный «алмаз»	4	233
MOHYEN	$(\sigma, \eta^2, \sigma\text{-C}_{60})\text{Os}_3(\text{BIC})(\text{CO})_9 \cdot 0.5 \text{CS}_2$	0.082	Гофрированные слои	5, 6	233
YAPXOC	$\text{C}_{60}[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$	0.032	Колонки	2	295
ZOHVOH	$\text{C}_{70}[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2]_4 \cdot 6.5 \text{C}_6\text{H}_6 \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{OH}$	0.074	Изолированный	0	130
MEKXOP	$(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{60})\text{Os}_5\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Ph}_3\text{P}$	0.061	Двойные цепочки	4	295
MEKYAC	$(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{60})\text{Os}_5\text{C}(\text{CO})_{11}\text{PPh}_3 \cdot \text{CS}_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$	0.120	Гофрированные слои	5	295
MEKXUV	$(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{60})\text{Os}_5\text{C}(\text{CO})_{11}(\text{BIC})\text{PPh}_3 \cdot 0.5 \text{CS}_2$	0.140	Двойные цепочки	4	295
MEKYEG	$(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{60})\text{Os}_5\text{C}(\text{CO})_{11}(\text{BIC})\text{PPh}_3$	0.074	То же	4	295
NOGNUS	$(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{60})\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{11}\text{PPh}_3 \cdot 1.5 \text{CS}_2$	0.069	Гофрированные слои	5	198
GAQCEG	$(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{60})\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{10}(\text{dppm}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	0.131	Графитоподобный	3	198
GAQCIK	$(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{60})\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{10}(\text{dppfc}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	0.102	Цепочки	2	198
MIDMIV	$(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{60})\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)(\text{BIC}) \cdot 2 \text{CS}_2$	0.058	»	2	233
NOGPAA	$(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{60})\text{Ru}_6(\text{CO})_{12}(\text{dppm}) \cdot 3 \text{CS}_2$	0.085	»	2	295
NAXNOP	$\text{C}_{70}[\text{Ru}_3(\text{CO})_9]_2 \cdot 1.5 \text{CS}_2$	0.085	Гофрированные слои	5	198
GAQCUW	$(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{60}) \text{PtRu}_5\text{C}(\text{CO})_{11}(\text{dppm}) \cdot 2 \text{CS}_2$	0.044	Островной	1	198
XIJQEM	$(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{60})\text{Rh}_6(\text{dppm})_2(\text{CO})_9$	0.104	Островной	1	293
XIJQIQ	$(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{60})_2\text{Rh}_6(\text{dppm})_2(\text{BIC})(\text{CO})_5 \cdot 1.5 (o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2) \cdot 2.75 \text{CS}_2$	0.085	Гофрированные слои	3	293
KOLSOT	$\text{C}_{60}[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2]_6$	0.033	Изолированный	0	203
(52)	$\eta^2\text{-C}_{60}\text{Ir}(\text{Cbpp})(\text{Bu}^i\text{NC})_2 \cdot 4 \text{PhMe}$	0.0446	Цепочки	2	190
(52)	$\sigma\text{-C}_{60}\text{IrO}_2(\text{Cbpp})(\text{Bu}^i\text{NC})_2 \cdot 3.67 \text{CHCl}_3$	0.0649	Ажурные слои	3	100
<i>Эндоэдральные металлофуллерены и их производные</i>					
BOJNIX	$\text{Sc}_3\text{N}@ \text{C}_{80} \cdot \text{CoOEP} \cdot 1.5 \text{CHCl}_3 \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_6$	0.224	Цепочки	2	130
BEZCUE	$\text{ErSc}_2\text{N}@ \text{C}_{80} \cdot \text{CoOEP} \cdot 0.3 \text{CHCl}_3 \cdot 1.5 \text{C}_6\text{H}_6$	0.087	»	2	90
QOFZIU	$\text{Sc}_3\text{N}@ \text{C}_{78} \cdot \text{CoOEP} \cdot 0.3 \text{CHCl}_3 \cdot 1.5 \text{C}_6\text{H}_6$	0.111	»	2	110
XILSUG	$\text{Sc}_3\text{N}@ \text{C}_{80}\text{Dmxy} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$	0.064	Гофрированные гексагональные слои	5	91
XIMKOT	$\text{Er}_2@ \text{C}_{82} \cdot \text{CoOEP} \cdot 1.4 \text{C}_6\text{H}_6 \cdot 0.3 \text{CHCl}_3$	0.148	Цепочки	2	113
(16)	$\text{Sc}_3\text{N}@ \text{C}_{68} \cdot \text{NiOEP} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$	0.0935	Изолированный	0	91

^aСокращенные названия молекул и лигандов, входящих в состав производных фуллеренов, расшифрованы в табл. 3. ^bМолекулярное координационное число. ^cИсследование методом порошковой дифракции. ^dНет данных ввиду существенной несферичности углеродного каркаса.

Таблица 3. Молекулы и лиганды, входящие в состав производных фуллеренов.

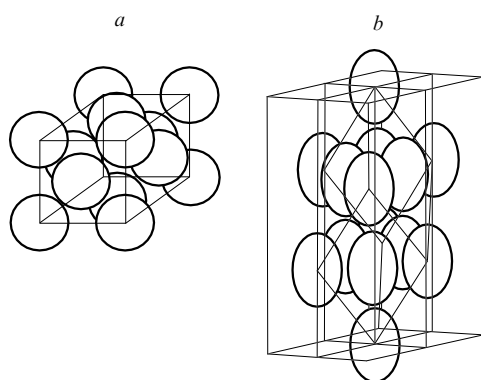
Сокращение	Формула	Полное название
<i>Нейтральные молекулы и лиганды</i>		
асас	$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$	Ацетилацетонат
АТ	$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$	Азатриптицен
ВВРy	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$	4,4'-Бис(<i>n</i> -бутоксикарбонил)-2,2'-бипиридил
BDMT-TTeF	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{S}_2\text{Te}_4$	Бис(диметилтиено)тетрателлурафульвален
BEDTB(EDT)	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{S}_{16}$	Бис(этилендитио)бис(этилендитиотетратиафульвален)
BEDT-TTF	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{S}_8$	Бис(этилендитио)тетратиафульвален
bml	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$	Ди- <i>n</i> -бутилмалеат
BIC	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$	Бензилизоцианид
BNDTY	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{S}_4$	Би(нафто[1,8- <i>d,e</i>]-1,3-дитиин-2-илиден)
BNTTF	$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{S}_4$	Бинафтотетратиафульвален
BPZnOEP	$\text{C}_{108}\text{H}_{124}\text{N}_8\text{O}_4\text{Zn}_2$	μ ₂ -5,5':15,15'-Бис[1,6-бис(<i>m</i> -фениленокси)гексан]бис(2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирилат) цинка
BTX	$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Te}_2$	9,9'- <i>транс</i> -Бителлураксантенил
Calix[6]	$\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{O}_6$	Каликс[6]арен
Crown	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$	18-Краун-6
Crypt	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$	2,2,2-Криптан
CTV	$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_6$	Циклотривератрилен

Таблица 3 (продолжение).

Сокращение	Формула	Полное название
<i>Нейтральные молекулы и лиганды</i>		
DAN	C ₂₈ H ₂₀	9,10-[9,10]Антраценоантрацен
DBTTF	C ₁₄ H ₈ S ₄	Дибензотетратиафульвален
DIDMCalix[5]	C ₃₈ H ₃₄ I ₂ O ₅	3,16-Диод-10,22,28-триметилкаликс[5]арен
Diox	C ₄ H ₈ O ₂	Диоксан
DMPy	C ₇ H ₉ N	3,5-Диметилпиридин
DMTEDT-TTF	C ₁₀ H ₁₀ S ₈	Ди(метилтио)этилендитиотетратиафульвален
dodppb	C ₃₁ H ₃₂ O ₂ P ₂	<i>O,O'</i> -Изопропилиден-2,3-дигидрокси-1,4-бис(дифенилфосфино)бутан
dppbz	C ₃₀ H ₂₄ P ₂	Бис(дифенилфосфино)бензол
dppe	C ₂₆ H ₂₄ P ₂	Бис(дифенилфосфино)этан
dppfc	C ₃₄ H ₂₈ P ₂ Fe	Бис(дифенилфосфино)ферроцен
dpph	C ₃₁ H ₃₄ P ₂	Бис(дифенилфосфино)гептан
dppm	C ₂₅ H ₂₂ P ₂	Бис(дифенилфосфино)метан
DTDSeF	C ₈ H ₈ S ₃ Se ₂	2-(4-Тиоксо-1,3-дитиолан-5-илиден)-4,5-диметил-1,3-диселенол
EDT(DET)TTF	C ₁₂ H ₁₄ S ₈	Этилендитио(диэтилтио)тетратиафульвален
HMTPh	C ₂₄ H ₂₄ O ₆	Гексаметокситрифенилен
HMTTF	C ₁₂ H ₁₂ S ₄	Гексаметилентетратиафульвален
MDT-TTF	C ₈ H ₄ S ₈	Метилендитиотетратиафульвален
ODAPz	C ₃₂ H ₄₈ N ₁₆	Октакис(диметиламино)порфиразин
OEP	C ₃₆ H ₄₀ N ₄	Октаэтилпорфирин
OMCTD	C ₂₆ H ₃₀ N ₄	5,14-Дигидро-2,3,6,8,11,12,15,17-октаметилдibenзотетрааза(14)аннулен
OMTTF	C ₆ H ₁₆ S ₄	Октаметилентетратиафульвален
OPCTSi	C ₄₈ H ₄₀ O ₄ Si ₄	Октафенилциклотетрасилоксан
PBMP	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂	4-Бензоил-3-метил-1-фенилпиразол-5-он
PBzCalix[5]	C ₇₀ H ₆₀ O ₅	Пентабензилкаликс[5]арен
BiCalix[5]	C ₇₀ H ₅₈ O ₁₀	Бикаликс[5]арен
PdBPPyP	C ₁₃₄ H ₁₅₀ N ₁₀ Pd ₃ Cl ₂	Бис[μ ₂ -5-(3-пиридил)-10,15,20-три(3,5-дибутилфенил)порфирин]дихлоротрипалладий
Calix[5]	C ₃₅ H ₃₀ O ₅	Каликс[5]арен
Phen	C ₁₂ N ₂ H ₈	1,10-Фенантролин
PMCalix[5]	C ₄₀ H ₄₀ O ₅	5,11,17,23,29-Пентаметилкаликс[5]арен
podp	C ₂₆ H ₂₃ OP	4-Бензилоксибензилдифенилфосфин
Py	C ₅ H ₅ N	Пиридин
TAP	C ₉₂ H ₇₆ N ₂	Тетракис(2,3,6,7-тетраметил-9,10-дигидро[9,10]антрацен)порфирин
TBBCN	C ₆₃ H ₄₂ O ₁₂	Трис(4,5-дibenзоилоксибензо)[<i>a,d,g</i>]циклонона-1,4-7-триен
TBPD	C ₃₄ H ₃₂ N ₄	Тетрабензил- <i>n</i> -фенилендиамин
TBrCalix[3]	C ₂₄ H ₂₁ Br ₃ O ₆	Трибромтрис(оксадигомо)каликс[3]арен
TBTCalix[4]	C ₄₀ H ₄₄ Br ₄ O ₄	5,11,17,23-Тетрабром-25,26,27,28-тетра- <i>O-n</i> -пропилкаликс[4]арен
TBuCalix[3]	C ₃₆ H ₄₈ O ₆	Три- <i>трет</i> -бутилтрис(оксадигомо)каликс[3]арен
TBuCalix[3]N	C ₄₈ H ₅₄ O ₆	8,18,28-Трибутилтрис(оксадигомо)каликс[3]нафталин
TBzCalix[3]	C ₄₅ H ₄₂ O ₆	7,15,23-Трибензилтрисоксадигомокаликс[3]арен
TDAE	C ₁₀ H ₂₄ N ₄	Тетракис(диметиламино)этилен
TDBPP	C ₇₆ H ₉₄ N ₄	5,10,15,20-тетракис(3,5-ди- <i>трет</i> -бутилфенил)порфирин
TDMPP	C ₅₂ H ₄₄ N ₄	Тетракис(диметилфенил)порфирин
TDZ	C ₄ N ₄ S ₆	3,3',4,4'-Тетратиабис(1,2,5-тиадиазол)
THF	C ₄ H ₈ O	Тетрагидрофуран
TITBCalix[4]	C ₅₆ H ₄₄ I ₄ O ₄	5,11,17,23-Тетраиод-25,26,27,28-тетра- <i>O</i> -бензилкаликс[4]арен
TMCalix[5]	C ₃₈ H ₃₆ O ₅	5,17,23-Триметилкаликс[5]арен
TMCTD	C ₂₂ H ₂₂ N ₄	5,7,12,14-Тетраметилдibenзотетрааза(14)аннулен
TMDTDM-TTF	C ₁₂ H ₁₄ S ₆	Тетраметилендитиоди(метилтио)тетратиафульвален
TMPP	C ₁₀ H ₁₆ N ₂	<i>N,N,N',N'</i> -Тетраметил- <i>n</i> -фенилендиамин
TMTSeF	C ₁₀ H ₁₂ Se ₄	Тетраметилтетраселенафульвален
TMTTF	C ₁₀ H ₁₂ S ₈	Тетра(метилтио)тетратиафульвален
TPBP	C ₃₄ H ₂₄ O ₂	2,2',6,6'-Тетрафенилдипиранилиден
TPivP	C ₆₄ H ₆₆ N ₈ O ₄	Тетракис(<i>o</i> -пиваламидо)фенилпорфирин
TPCalix[4]R	C ₆₀ H ₅₆ O ₈	Тетра(фенетил)каликс[4]резорцинарен
TPP	C ₄₄ H ₂₈ N ₄	Тетрафенилпорфирин
TPyP	C ₄₀ H ₂₈ N ₈	Тетракис(4-пиридил)порфирин
TriP	C ₂₀ H ₁₄	Триптицен
TTF	C ₆ H ₄ S ₄	Тетратиофульвален
TTolP	C ₄₈ H ₃₆ N ₄	Тетра(<i>n</i> -толил)порфирин

Таблица 3 (окончание).

Сокращение	Формула	Полное название
<i>Заместители</i>		
Ant	C ₁₄ H ₈	Антрацен-9,10-диил
Bqd	C ₈ H ₆ O ₂	1,4-Бензохинон-2,3-диилдиметилен
Cbpp	C ₁₅ B ₁₀ H ₂₂ P	(Дифенилфосфинометилен)карборанил
CCpdm	C ₃₅ H ₂₇ Co	(1,2,3,4-Тетрафенилциклобутadiен)кобальтциклопентадиенилдиметилендиил
CHE	C ₆ H ₈	Циклогекс-2-ен-1,4-диил
DMal	C ₃₂ H ₃₆ O ₁₄	Дибензо-18-краун-6-3,3'-диил-бис[метоксикарбонил(этоксикарбонил)метилен]
DmPhe	C ₈ H ₈ O ₂	4,5-Диметоксифенилен
Dmxy	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Диметоксисилилен
Dpbdm	C ₂₂ H ₂₀	1,4-Диметил-2,3-дифенилфенилендиметилдиил
Dtdm	C ₅ H ₄ S ₃	1,3-Дитиол-2-тион-4,5-диметилендиил
Epp	C ₆ H ₈ O ₂	1-Этоксикарбонилпропен-1,2-диил
Fl	C ₁₃ H ₉	9-Флуоренил
Hex	C ₃₂ H ₃₈ O ₂	Диметокси-7,14-диметил-7,14-цикло-6,15:8,13-диметано-5,16-этаногексагидро-гексацендиил
Mal	C ₇ H ₁₀ O ₄	Диэтилмалонатдиил
Mbde	C ₁₉ H ₃₀ O ₄	Бис[4-гексил(диил)бензил]малонатдиил
Mcbcd	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	7-Бутоксикарбонил-3-метилбицикло[4.1.0]гептан-2,5-диил
Mpc	C ₉ H ₇ NO ₄	(4-Метоксикарбонилфенил)карбамат-N,N-диил
Mpd	C ₉ H ₉ NO	2-(5-Метоксифенил)-2-азапропан-1,3-диил
Pcp	C ₂₀ H ₁₆ O ₂ P	1-(Трифенилфосфоно)ацетирид
Phe	C ₆ H ₄	o-Фенилен
Phd	C ₂₀ H ₁₉ N ₅	6-Фенил-1,4-бис(2-пиридил)-2,3,5-триазагепта-1,4-диен-1,3-диил
Ppo	C ₈ H ₁₂ O ₂	8,8-Диметил-6,10-диоксаспиро[4,5]декан-1,2-диил
PPZnTPP	C ₅₂ H ₃₈ N ₆ Zn	1-(4-Пиридилцинктетрафенилпорфирилат)-2-метил-2-азапропан-1,3-диил
Pip	C ₄ H ₈ N ₂	Пиперазин-1,4-диил
Tmopp	C ₁₂ H ₁₅ O ₅	(3,4,5-Триметоксифенил)пропионат-3-диил
XMal	C ₁₈ H ₁₈ O ₈	o-Фениленбис[метоксикарбонил(этоксикарбонил)метилен]
<i>Аннелированные гетероциклы</i>		
C ₆₀ Alz	C ₇₅ H ₉ NO	3-(9-Антрил)-4,5-дигидроизоксазолофуллерен
C ₆₀ BCIz	C ₆₉ H ₇ NO ₃	3-Бензилоксикарбонилизоксазолофуллерен
C ₆₀ SPPIz	C ₇₁ H ₁₃ NO ₃ S	3-[o-(трет-Бутилсульфонил)фенил]изоксазолофуллерен
C ₆₀ TMOIz	C ₇₀ H ₁₁ NO ₄	3-(2,4,6-Триметоксифенил)изоксазолофуллерен
C ₆₀ (Tnp) ₆	C ₉₆ H ₇₈ N ₆	Гексакис(2,2,5,5-тетраметилпирролидино)фуллерен
C ₆₀ TRPPyг	C ₁₀₇ H ₃₅ N ₅	1-Метил-2-(тетрафенилпорфирин)-3,4-пирролидинофуллерен
C ₆₀ Trz	C ₆₄ H ₉ N ₃ O ₂	1-(2-Метоксиэтоксиметил)триазолофуллерен

Рис. 4. Схема кристаллического строения ГЦК-фазы C₆₀ (a) и ромбоэдрической фазы C₇₀ (b).

IV. Молекулярные комплексы

Обширный класс производных фуллера составляют молекулярные комплексы с неполярными молекулами. В литера-

туре их также называют смешанными или ван-дер-ваальсовыми кристаллами. Как было впервые показано А.И.Китайгородским,⁶⁴ в кристаллах, удерживаемых только ван-дер-ваальсовыми силами, наиболее энергетически выгодная упаковка молекул обычно совпадает с наиболее плотной. При упаковке крупных сфероидальных молекул C_n возникают пустоты значительного размера, поэтому фуллерены легко образуют молекулярные комплексы (клатраты, соединения включения) со многими молекулами-«гостями». Структуры и свойства таких соединений рассмотрены в обзорах^{2, 3, 6}. Многие кристаллохимические закономерности, наблюдаемые в данном классе веществ, распространяются на производные фуллеренов.

Пустоты исходной плотнейшей упаковки фуллереновых «сфер» способны вместить лишь отдельные атомы, например атомы щелочного металла (см. ниже). В подавляющем большинстве кристаллических молекулярных комплексов фуллеренов присутствуют менее плотные структурные мотивы из кластеров C_n, возникшие в результате внедрения более крупных молекул или ионов. Такие мотивы характеризуются «парциальным» молекулярным координационным числом, т.е. числом соседних кластеров, образующих с данным кластером ван-дер-ваальсовы контакты C...C длиной 3.2–3.5 Å. В случае производных C₆₀ такие контакты экви-

валентны расстояниям 9.9–10.3 Å между центрами соседних молекул. Полуколичественной характеристикой плотности кладки молекул фуллерена может служить параметр разбавления⁶⁵

$$\rho = \frac{V_{\text{cell}} - V_{\text{full}}}{V_{\text{full}}}, \quad (1)$$

где V_{cell} — объем элементарной ячейки, а V_{full} — объем, занимаемый в ней молекулами фуллерена. Параметр разбавления ρ , принимающий значения от 0.33 (ГЦК) до ∞ , связан с обычным парциальным коэффициентом упаковки фуллереновых сфер в кристалле

$$\kappa = \frac{V_{\text{full}}}{V_{\text{cell}}}$$

простым соотношением

$$\frac{1}{\kappa} = \rho + 1.$$

Увеличение ρ , отвечающее последовательному «разбавлению» фуллереновых остовов прочими (нефуллереновыми) молекулярными фрагментами в кристалле, обычно сопровождается сменой мотивов расположения углеродных кластеров $(C_n)_\infty$ при достижении определенных пороговых значений ρ . Для производных C_{60} области значений ρ , характерные для различных мотивов, легко оценить из геометрических соображений.⁶⁵

Поскольку молекулы в данном типе соединений удерживаются вместе за счет неспецифических ван-дер-ваальсовых взаимодействий, многие молекулы-«гости», близкие по размерам и форме ван-дер-ваальсовой поверхности, в комплексах с фуллеренами образуют подобные структурные мотивы с близкими значениями параметра ρ . При этом кристаллы комплексов могут относиться к различным сингониям и сильно различаться по параметрам элементарных ячеек. Мотив $(C_n)_\infty$ в таких структурах играет роль лабильной ван-дер-ваальсовой матрицы, позволяя их классифицировать по значениям МКЧ и ρ .

В качестве «гостей» в структурах молекулярных комплексов C_n часто выступают молекулы растворителя. При выращивании кристаллов фуллеренов из растворов в большинстве случаев образуются кристаллосольваты. Некоторые растворители способны образовывать с фуллереном несколько сольватов различного состава. Например, в случае CCl_4 формируются сольваты 1:2 (см.⁶⁶) и 1:13 (см.⁶⁷), аналогично ведет себя CS_2 (см.⁶⁸).

Бакминстерфуллерен относительно хорошо растворяется в ароматических углеводородах и их неполярных производных, но практически не растворяется в полярных жидкостях (спиртах, эфирах и др.).⁶⁹ Плохими растворителями C_{60} являются алифатические углеводороды, которые, однако, также образуют с ним сольваты. На кривой растворимости

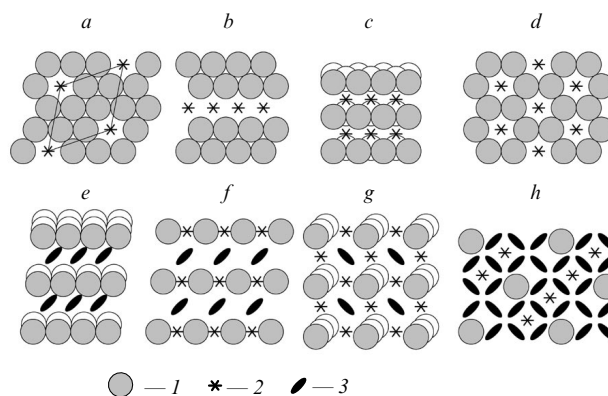


Рис. 5. Основные мотивы упаковок в молекулярных кристаллах производных C_{60} .

Мотив: a — «почти плотный», b — двойные слои, c — плотные слои, d — каркас, e — разделенные плотные слои, f — разреженные слои, g — колоночный, h — островной; примеры структур см. в табл. 4; 1 — фуллерен, 2 — молекула растворителя, 3 — молекула-«гость».

для многих растворителей обнаружен характерный излом, иногда являющийся максимумом. Этот эффект получил название «аномальной температурной зависимости»,⁶⁹ хотя аналогичное изменение растворимости наблюдается в ряде неорганических систем, например в системе $Na_2SO_4 - H_2O$.⁷⁰ Данную особенность C_{60} первоначально связывали с фазовым переходом в чистом фуллерене⁶⁹ или с образованием многомолекулярных кластеров в растворе.⁷¹ Однако в настоящее время считается, что она обусловлена образованием сольватов,⁷² которые при определенной температуре T^* (для ароматических растворителей, как правило, ниже точки кипения) претерпевают инконгруэнтное плавление, т.е. разлагаются на фуллерен и растворитель. Результаты калориметрических исследований ряда систем фуллерен — растворитель показали, что энтальпия неконгруэнтного плавления составляет обычно 10–50 кДж на 1 моль фуллерена.^{73,74} Свойства растворов высших фуллеренов в общем аналогичны свойствам раствора C_{60} , но растворимость, например, C_{70} в органических средах обычно немного выше, чем у бакминстерфуллерена.⁷⁵

Основные мотивы из химически не связанных фуллереновых сфер $(C_n)_\infty$, встречающиеся в структурно исследованных молекулярных комплексах фуллеренов, перечислены в табл. 4. Для всех структур приведены значения МКЧ молекулы фуллерена. Мотивы упаковки фуллерен — «гость» схематично изображены на рис. 5.

Кладка $(C_n)_\infty$, наименее разбавленная молекулами «гостя», встречается в сольвате C_{60} с m -ксилолом,⁷⁶ мезитиленом,⁸³ а также с другими небольшими молекулами 1,3- и

Таблица 4. Структурные мотивы из молекул фуллеренов в их молекулярных комплексах.

Тип	МКЧ	Пример	Ссылки
«Почти плотные» трехмерные каркасы	9–11	$C_{60} \cdot 2/3 C_8H_{10}$, $C_{60} \cdot C_5H_{12}$	76, 77
Двойные слои	7–10	$C_{60}Mpc \cdot 0.5 C_6H_6$	78
Гексагональные слои с тригонально-призматическими пустотами между слоями	6–8	$C_{60} \cdot 2 P_4$	79
Ажурные трехмерные упаковки (трехмерные соты с каналами или алмазоподобные каркасы)	4–6	$C_{60} \cdot 4 C_6H_6$	80
Пространственно-разделенные плотные слои	4–6	$C_{70} \cdot 6 S_8$	26
Разреженные слои, в том числе графитоподобные	3–6	$C_{60} \cdot PdOEP \cdot 1.5 C_6H_6$	81
Колоночные мотивы	2–4	$C_{70} \cdot CoOEP \cdot CHCl_3 \cdot C_6H_6$	82
Островные мотивы	0–1	$C_n \cdot 13 C_6H_{12}$ ($n = 60, 70$)	67

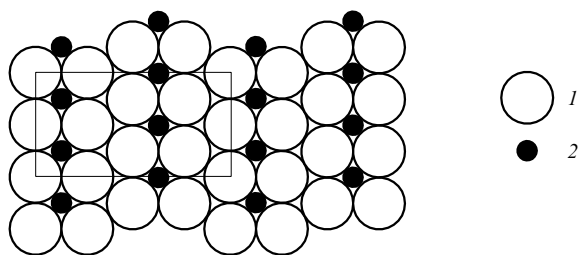


Рис. 6. Упаковка молекул в структурном мотиве сольвата фуллерена с пентаном состава 1 : 1.⁷⁷
1 — молекулы C_{60} , 2 — молекулы растворителя; прямоугольником выделена проекция элементарной ячейки.

1,3,5-замещенных бензолов (А). Такие сольваты имеют состав $3C_{60} \cdot 2A$ и содержат ГПУ-мотив из фуллереновых сфер с «вырезанными» колонками (МКЧ = 9–10); молекулы растворителя размещены в каналах (см. рис. 5,а).

Среди трехмерных плотных каркасов фуллерена часто встречается структурный мотив, характерный для серии сольватов C_{60} состава 1 : 1 с пентаном, гексаном, дихлорэтаном, трихлорэтаном и трихлорэтиленом. Тетрагональные плотные слои $(C_{60})_{\infty}$ в таком структурном мотиве наложены друг на друга, при этом имеет место чередование плотнейшего и плотного способов наложения; молекулы растворителя размещены в пустотах (рис. 6). Для всех этих сольватов отмечено образование характерных полисинтетических двойников с приближенной осевой симметрией 10-го порядка.⁸⁴ Более крупные молекулы фуллеренов C_{82} и $M@C_{82}$ образуют сольват такого же структурного типа с толуолом.^{31,85} Известен также плотный каркасный сольват C_{60} с бромформом состава 1 : 1 с разупорядоченными молекулами бромформа в пустотах.⁴⁰

Бакминстерфуллерен образует большую серию сольватов и молекулярных комплексов состава 1 : 2 ($C_{60} \cdot 2A$, где $A = P_4$,⁷⁹ CCl_4 ,⁶⁶ $PhBr$,⁸⁶ Cr_2Fe (см.⁸⁷) и др.) с плотными гексагональными слоями из молекул фуллерена и с молекулами «гостя» А в межслоевом пространстве (см. рис. 5,с). Такой мотив со значениями МКЧ = 6–8 и $\rho = 0.7–0.8$ наблюдается в кристаллических структурах с сингонией от гексагональной ($C_{60} \cdot 2P_4$) до триклинной ($C_{60} \cdot 2Cr_2Fe$). В бензольном сольвате нитрида серы переменного состава $C_{60} \cdot 0.67S_4N_4 \cdot 1.33C_6H_6$ половина позиций «гостя» занята упорядоченными молекулами бензола, а вторая половина — разупорядоченными молекулами C_6H_6 и S_4N_4 .⁸⁸ Интересно, что в сольватах состава 1 : 2 с бромбензолом и иодбензолом, имеющих аналогичное расположение молекул и отличающийся в 2 раза объем элементарной ячейки, молекула C_{60} ротационно разупорядочена в бромбензольном сольвате и упорядочена в иодбензольном, причем расстояния между центрами соседних молекул C_{60} в таких сольватах равны 10.16 и 9.89 Å соответственно.⁴¹

Ряд «плотных» молекулярных комплексов может быть получен путем интеркалирования малых молекул в твердый фуллерен под давлением. Так, в работе⁸⁹ методом ЯМР зафиксировано вхождение молекул кислорода в октаэдрические полости ГЦК-упаковки фуллерена при комнатной температуре под давлением 1 кбар. Основной путь получения молекулярных комплексов — сокристаллизация компонентов из подходящего растворителя. С тетраэдрическими молекулами P_4 из раствора белого фосфора бакминстерфуллерен образует комплекс $C_{60} \cdot 2P_4$ ($\rho = 0.82$) с плотными гексагональными слоями молекул C_{60} , а с более крупными молекулами серы — комплекс $C_{60} \cdot 2S_8$ ($\rho = 1.08$),⁹⁰ содержащий трехмерный фуллереновый каркас с каналами. В то же

время C_{70} образует с серой комплекс состава 1 : 6 ($\rho = 2.13$),²⁶ в котором слои из молекул C_{70} разделены слоями молекул серы (см. рис. 5,е). Последний структурный мотив обнаружен также в $C_{76} \cdot 6S_8$ (см.²⁷). Во всех комплексах с серой имеются короткие контакты $C \cdots S$ длиной 3.20–3.50 Å, стабилизирующие кристалл.

Разреженные слои $(C_{60})_{\infty}$ (приближенные к квадратным с МКЧ = 4) формируются при внедрении относительно небольших молекул растворителя (C_6H_6 , CS_2) из слоя «гостя» в слой фуллерена. Структуры данного типа встречаются, например, в молекулярном комплексе бакминстерфуллерена с тетраметилтетраселенфульваленом состава $C_{60} \cdot TMTSeF \cdot 2(CS_2)$ ⁹¹ и в комплексе с 9,10-[9,10]-антраценоантраценом состава $C_{60} \cdot DAN \cdot 3C_6H_6$, имеющем похожий структурный мотив.⁹² Устойчивость последнего комплекса настолько велика, что позволяет выделить бакминстерфуллерен из бензольного раствора смеси C_{60} и C_{70} . Графитоподобный слой с МКЧ = 3 реализуется в соединении $C_{60} \cdot PdOEP \cdot 1.5C_6H_6$,⁸¹ а также в бензольном сольвате $2C_{60} \cdot H_2TPP \cdot 3C_6H_6$.⁹³ Следует отметить, что близкий по составу сольват молекулярного комплекса фуллерен — тетрафенилпорфирин $2C_{60} \cdot H_2TPP \cdot 4C_6H_6$ имеет совершенно иной тип упаковки молекул, включающий трехмерный каркас C_{60} с гексагональными каналами.

Примером колоночных мотивов может служить комплекс $C_{60} \cdot 2(CuTPP)$,⁹³ содержащий линейные цепочки $(C_{60})_{\infty}$ с МКЧ = 2. В некоторых структурах наблюдаются более сложные одномерные мотивы, такие как зигзагообразные цепочки (например, $C_{60} \cdot CTV$ (см.⁹⁴)) или сдвоенные колонки фуллереновых молекул с МКЧ = 4 (например, $C_{60} \cdot 2BEDT-TTF$ (см.⁹⁵)).

Островные упаковки образуются в комплексах с преобладанием нефуллереновой компоненты, которая изолирует молекулы фуллерена друг от друга. В кристаллах комплексов взаимодействия молекул фуллерена друг с другом не являются главным фактором, определяющим структуру. Примерами таких соединений являются кубические сольваты состава $C_{60} \cdot 13(Solv)$, образуемые фуллереном с циклогексаном, CCl_4 (см.⁶⁷) и $CBrCl_3$ (см.⁶⁸). В некоторых случаях островные мотивы состоят из двух фуллереновых остовов («ван-дер-ваальсовых димеров») C_{60} , отвечающих МКЧ = 1 (например, $2C_{70} \cdot 9[p-C_6H_4(OH)_2] \cdot 2C_6H_6$ (см.⁹⁶)).

Фуллерен способен образовывать комплексы с неорганическими соединениями. В случае молекулярных неорганических «гостей» такие комплексы имеют обычную ван-дер-ваальсову природу. В качестве примера можно привести $C_{60} \cdot 3TiCl_4$, в котором присутствует алмазоподобный каркасный мотив,⁹⁷ и $C_{60} \cdot 3C_6H_6 \cdot 2PdCl_{12}$ с колонками из ротационно разупорядоченных молекул фуллерена.⁹⁸ Существуют также соединения, в которых нейтральная молекула фуллерена присутствует наряду с компонентами ионных солей, например $C_{60} \cdot 5(Ag^+NO_3^-)$ с деформированной простой кубической кладкой фуллереновых сфер.⁹⁹

Среди больших донорных молекул, образующих молекулярные комплексы с фуллеренами, следует отметить молекулы производных тетраалькогенфульваленов, полиарильных и конденсированных ароматических углеводородов, макроциклических тетраазасоединений и их комплексов с металлами, а также большие каркасные молекулы (каликсарены, циклодекстрины) с полостью, подходящей по размеру к фуллереновой сфере. В случае несовпадения размеров полости и «гостя» в соединениях последнего типа уменьшается плотность упаковки и усиливается разупорядоченность, что дополнительно снижает точность определения структуры.

Замещенные производные тетратиафульвалена часто применяют в качестве катионных компонентов ион-радикальных солей, анионами в которых служат ароматические

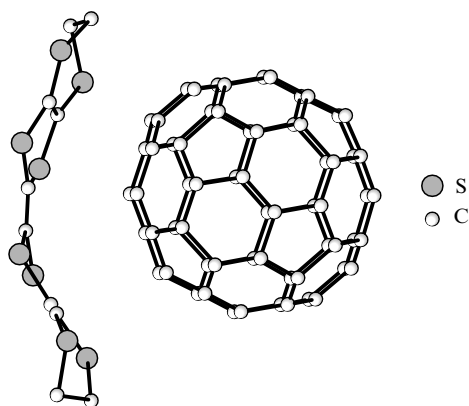


Рис. 7. Взаимное расположение молекул бис(этилендитио)тетра-тиафульвалена (BEDT-TTF) и фуллерена в комплексе $C_{60} \cdot 2 \text{BEDT-TTF}$.⁹⁵

молекулы с сильными электрофильными заместителями. Плоская геометрия катиона и аниона позволяет им укладываться в стопки, связанные стэкинг-взаимодействием. Однако PCA молекулярных комплексов фуллеренов с TTF-производными и их аналогами показал, что стопочные мотивы для них не характерны, а данные колебательной спектроскопии этих комплексов свидетельствуют об отсутствии значимого переноса заряда с донора на фуллерен.¹⁰⁰ Характерной чертой упаковки молекул в таких кристаллах является неплоская геометрия TTF-производных, прилегающих к соседним молекулам фуллерена на ван-дер-ваальсовых межмолекулярных расстояниях (рис. 7).

Анализ структурных данных для молекулярных комплексов TTF, содержащихся в CSD (более 300 структур), показал, что молекулы производных TTF с объемными заместителями или в ван-дер-ваальсовых кристаллах с крупными неплоскими молекулами нередко изогнуты. Изгиб TTF-остова, наблюдаемый почти во всех комплексах тетраалькогенфульваленов с фуллеренами, обеспечивает его более плотное прилегание к сфероидальной молекуле C_n и, таким образом, имеет стерическую природу (см. рис. 7). Исключение составляет комплекс $C_{60} \cdot (\text{BEDT-TTF}^+ \text{I}_3^-)$, в котором плоский фульвален присутствует в виде катион-радикала.¹⁰¹ Допирование щелочными металлами молекулярного комплекса $\text{OMTTF} \cdot C_{60} \cdot C_6H_6$ ($M = K, Rb$) приводит к появлению сверхпроводящих фаз с относительно высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние T_c (17 K в случае калия и 23 K в случае рубидия).¹⁰²

Молекулы конденсированных ароматических углеводородов и полиаренов, комплементарные молекулам фуллеренов по ван-дер-ваальсовой форме, также могут образовывать с ними молекулярные комплексы. Помимо рассмотренного выше комплекса с 9,10-[9,10]антраценоантраценом $C_{60} \cdot \text{DAN} \cdot 3 C_6H_6$,⁹² примером может служить сольватированный комплекс с триптиеном $C_{60} \cdot 2 \text{Trip} \cdot 2 (o-C_6H_4Me_2)$.¹⁰³ Во многих кристаллах полиареновые производные принимают конформацию, «облегающую» фуллереновый остов, увеличивая таким образом число энергетически выгодных ван-дер-ваальсовых контактов.

В координационных соединениях металлов с макроциклическими тетраазалигандами, образующих молекулярные комплексы с фуллеренами, атом металла имеет плоскостное координационное окружение и склонен к дополнительному связыванию. В данном классе соединений часто встречается структурный мотив зигзагообразных цепочек из чередующихся молекул фуллерена и порфирина (рис. 8) с укороченными контактами металл...фуллерен. Подобные комплексы часто рассматривают в качестве супрамолекуляр-

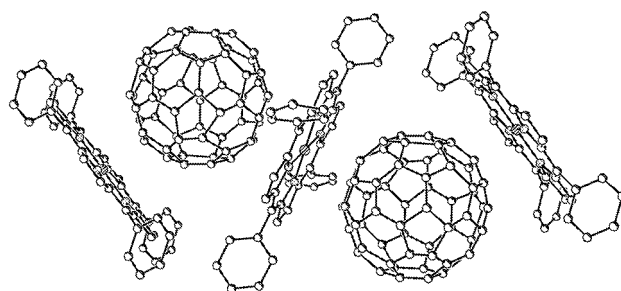


Рис. 8. Мотив зигзагообразных цепочек в комплексах фуллеренов с металлопорфиринами.⁴⁷

ных матриц, способных зафиксировать молекулу фуллерена в одной ориентации и уменьшить ротационную разупорядоченность структуры. Так, молекула-«клетка», содержащая два цинкпорфириновых фрагмента, соединенных по парациклофановому типу, образует с фуллереном C_{60} прочный комплекс состава 1 : 1, устойчивый в растворе. Этот комплекс был выделен с помощью хроматографии¹⁰⁴ и исследован методом PCA.¹⁰⁵ Также охарактеризован методом PCA комплекс, в котором молекула бакминстерфуллерена охвачена двумя палладийпорфириновыми фрагментами, связанными одной мостиковой группой (рис. 9).¹⁰⁶ Однако среди исследованных комплексов с порфиринами металлов имеются примеры как упорядоченных, так и разупорядоченных молекул фуллеренов. По-видимому, вторичное связывание металл...фуллерен, будучи достаточно слабым взаимодействием, не определяет общего строения кристалла, однако при благоприятном взаимном расположении молекул порфирина и фуллерена оно может повлиять на степень упорядоченности последней.⁴⁵

Расстояния $M \cdots C$, характерные для «вторичных» взаимодействий металлопорфиринов и родственных им соединений с углеродными каркасами $LM \cdots C_n$ (L — макроциклический лиганд), лежат в интервале между обычной π -координацией ($\sim 2.0\text{--}2.3 \text{ \AA}$) и ван-дер-ваальсовым контактом ($\geq 3.0 \text{ \AA}$).

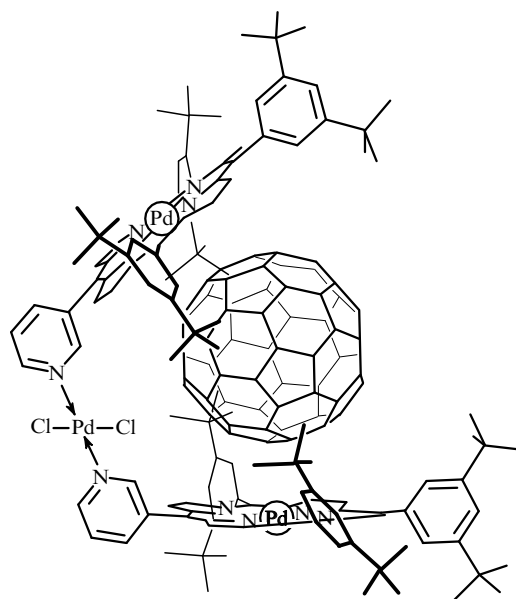


Рис. 9. Комплекс C_{60} с молекулой PdBPPyP, содержащей два связанных Pd-порфириновых фрагмента.

Так, в комплексе $C_{60} \cdot FeTPP^+ \cdot (C_6F_5)_4B^- \cdot 2.5 (o-C_6H_4Cl_2)$ расстояния $Fe \cdots C$ составляют 2.70 Å.¹⁰⁷ Во многих случаях вторичные взаимодействия металл–фуллерен действительно стабилизируют определенную ориентацию фуллеренового каркаса, препятствуя разупорядочению. Однако в некоторых соединениях этого типа, например в комплексе C_{60} с тетракис(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфирином кобальта, наряду с короткими контактами $Co \cdots C$ (2.59 Å) наблюдается разупорядочение фуллеренового остова.¹⁰⁸

Известны молекулярные комплексы фуллеренов с цикловратриленом и каликсаренами. В некоторых из них присутствует кристаллизационная вода или спирт, что нехарактерно для других, как правило, гидрофобных производных фуллерена. В таких комплексах сфера фуллерена укладывается в чашеобразную органическую молекулу. Структурно исследовано 16 различных комплексов фуллерена C_{60} с замещенными каликсареновыми производными от каликс[3]- до каликс[6]арена (см. табл. 2). Хорошо растворяющийся в воде циклодекстрин образует комплекс с фуллереном, поэтому можно перевести фуллерен в водный раствор в концентрации до 10^{-5} моль $\cdot$ л $^{-1}$. Кристаллическая структура этого комплекса не изучена.¹⁰⁹

Структурные мотивы $(C_n)_\infty$ в молекулярных комплексах фуллеренов и их химически модифицированных производных близки и могут рассматриваться вместе. На рис. 10 представлены распределения всех кристаллических структур производных фуллерена по параметру разбавления, МКЧ и R -фактору. На гистограмме распределения параметра разбавления для всех структурно исследованных производных фуллеренов (см. рис. 10,а) имеются два максимума, отвечающих $\rho = 0.8$ и 2.0. Первое значение типично для слоистых гексагональных упаковок, второе — для ажурных

каркасов. Значения $\rho \geq 3$, как правило, отвечают цепочечным и островным мотивам.

Распределение по МКЧ (см. рис. 10,б) всех фуллереновых структур, депонированных в CSD, показывает распространенность разреженных структурных мотивов и постепенное уменьшение числа упаковок при МКЧ ≥ 6 , а также сильное преобладание четных молекулярных координационных чисел над нечетными. Последнее, видимо, можно объяснить преобладанием centrosymmetричных мотивов $(C_n)_\infty$.

Распределение исследованных структур по значению R -фактора (см. рис. 10,с) сдвинуто в сторону $R \geq 0.05$ и имеет характерный «хвост» в области $R \geq 0.10$; последнее указывает на снижение точности PCA для данного класса соединений. Причиной относительно низкой точности определения структур фуллеренов являются дефекты, ошибки в наложении слоев и частая ротационная разупорядоченность сфероидальных кластеров C_n (доминирующая в кристаллических структурах с $R \geq 0.10$). В ряде молекулярных комплексов фуллерена разупорядочена также компонента «гостя», что дополнительно снижает точность PCA.

Ротационную разупорядоченность молекул фуллерена в некоторых случаях удается аппроксимировать совмещением двух молекул C_n в разной ориентации с частичной заселенностью соответствующих атомных позиций и наложением некоторых позиций атомов, принадлежащих к разным ориентациям. Для уменьшения корреляций атомных параметров в разупорядоченных структурах при уточнении по методу наименьших квадратов нередко используют углеродный каркас с фиксированной геометрией. В случае C_{60} наиболее часто встречаются два основных типа разупорядоченности (рис. 11): две ориентации, связанные поворотом на 90° относительно молекулярной оси симметрии второго порядка, и две ориентации, связанные поворотом на 60° относительно оси симметрии третьего порядка. При разупорядочении первого типа 48 пар близко расположенных атомов углерода из разных ориентаций задают общими позициями, а разупорядоченная часть молекулы, т.е. пространственно разделенные атомные позиции с частичными заселенностями, образует характерные «кресты», расположенные по вершинам октаэдра на сфере фуллерена. При разупорядочении второго типа у молекулы C_{60} имеются упорядоченные «полюса» и разупорядоченный экваториальный пояс. Для молекулы C_{70} не выявлено подобных типов регулярного наложения ориентаций, и разупорядоченные структуры, как правило, можно аппроксимировать наложением двух молекул с фиксированной геометрией без общих атомных позиций.

Для предсказания предпочтительных взаимных ориентаций разупорядоченной сфероидальной молекулы была предложена модель «резиновой полости».¹¹⁰ Согласно этой модели в равновесной ориентации молекулы фуллерена все

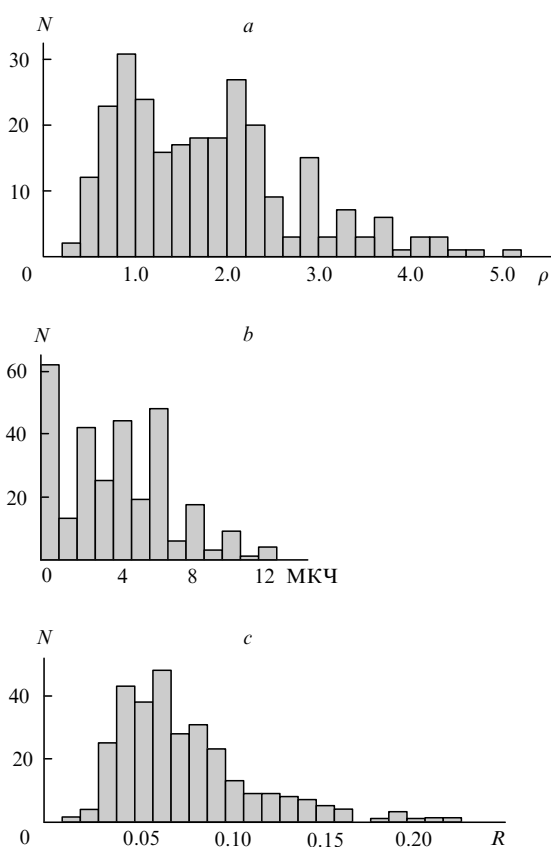


Рис. 10. Распределение фуллереновых структур, взятых из CSD, по параметру разбавления (а), по МКЧ (б) и по R -фактору (с).

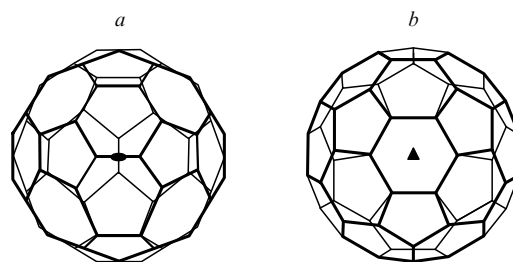


Рис. 11. Основные виды ротационной разупорядоченности молекул бакминстерфуллерена в кристалле (одна ориентация показана утолщенными линиями, другая — тонкими).

а — поворот на 90° вокруг оси 2, б — поворот на 60° вокруг оси 3.

ее атомы находятся в пологих минимумах ван-дер-ваальсова потенциала, поэтому увеличение потенциальной энергии при повороте молекулы в первом приближении пропорционально сумме квадратов радиальных растяжений ее ван-дер-ваальсовой поверхности вблизи позиций атомов по сравнению с исходной равновесной поверхностью, отвечающей минимуму потенциальной энергии

$$\Delta U = k \sum \Delta r_i^2, \quad (2)$$

где суммирование проводится по радиусам-векторам всех атомов. Наиболее вероятные альтернативные ориентации при ротационной разупорядоченности соответствуют локальным минимумам ΔU , т.е. наименьшим изменениям ван-дер-ваальсовой формы молекулы. Расчет на основе модели «резиновой полости» воспроизводит оба наблюдаемых типа разупорядоченности C_{60} и отсутствие характерных типов разупорядоченности для C_{70} , а также предсказывает возможные типы разупорядоченности для других высокосимметричных сфероидальных молекул (рис. 12).

В некоторых молекулярных комплексах, как и в чистом фуллерене, происходят фазовые переходы второго рода типа порядок – беспорядок. Например, такой переход имеет место в комплексе состава $C_{60} \cdot (C_6H_5)_2$,¹¹¹ в котором разупорядочены молекулы как фуллерена, так и бифенила. При понижении температуры происходят два фазовых перехода с упорядочением составляющих кристалла: при 212 К упорядочивается бифенил, а при 147 К — фуллерен.

Отдельную группу соединений, кристаллохимически близких к молекулярным комплексам, составляют фуллерен-содержащие соли с крупными ионами. Существуют соединения, в которых фуллерен присутствует как в нейтральном (например, $C_{60} \cdot BEDT-TTF^+ \cdot I_3^-$ (см.¹¹⁰)), так и в ионном виде (например, соль $C_{60}^{2-} \cdot 2Ph_4P^+ \cdot Cl^-$ (см.¹¹²)). Противоион может быть не только органическим, но и металлосодержа-

щим, как в серии изоморфных сольватированных аммиаком солей $C_{60}^{2-} \cdot M(NH_3)_6^{2+} \cdot 6NH_3$ ($M = Mn, Cd$ (см.¹¹³), Co, Zn (см.¹¹⁴), Ni (см.¹¹⁵)), содержащих плоские квадратные слои фуллерид-дианионов и аммиакаты с октаэдрической координацией металла. Исследованы также сольват фуллерид-аниона калия с тетрагидрофураном $C_{60}^{3-} K^+ \cdot 14 THF$ (см.¹¹⁶) и фуллерид-аниона калия с толуолом $C_{60}^{2-} \cdot 2 C_{10}H_7K^+ \cdot 4 PhMe$ (см.¹¹⁷) (в обеих структурах упаковка фуллереновых анионов островная).

Свойства фуллерид-анионов в растворе и в конденсированном состоянии обсуждены в обзоре¹¹⁸. Методом циклической вольтамперометрии показано, что бакминстерфуллерен в растворе способен обратимо восстанавливаться до моно-, ди- и трианиона. Поскольку НСМО фуллерена трехкратно вырождена, анионы содержат, соответственно, один, два и три неспаренных электрона и дают характерные сигналы в спектрах ЭПР. В апротонных средах возможно восстановление C_{60} до диамагнитного гексааниона.¹¹⁹

Структурные мотивы в указанном типе соединений фуллеренов, как и в молекулярных комплексах, задаются в основном ван-дер-ваальсовыми потенциалами крупных молекул C_n . Упаковка фуллерид-анионов за счет электростатического взаимодействия с катионами несколько плотнее, чем упаковка в случае молекулярных комплексов, однако отрицательный заряд распределен по поверхности молекулы фуллерена и не препятствует ее вращению. Поэтому среди анионных производных фуллерена также встречаются как упорядоченные, так и разупорядоченные структуры.

В ион-радикальной соли с тетракис(диметиламино)этиленом $C_{60}^{2-} \cdot TDAE^+$ зафиксирован низкотемпературный ферромагнетизм с температурой перехода $T_c = 16 K$.¹²⁰ Некоторые другие аналогичные соли бакминстерфуллерена с донорными аминами, не охарактеризованные структурно, также проявляют различные типы ферромагнитного или антиферромагнитного упорядочения.³ Были предприняты попытки соотнести магнитные свойства таких веществ с вращением фуллеренового остова, несущего отрицательный заряд.¹²¹

Фуллерид-анион с зарядом от 1– до 5– подвержен ян-теллеровскому искажению, вследствие которого нарушается симметрия I_h молекулы. В наиболее точно исследованной упорядоченной структуре $C_{60}^{2-} \cdot 2(Ph_3P)_2N^+$ молекула C_{60} расположена в центре симметрии.¹²² Длины связей типа 6/6 составляют 1.39–1.41 Å, связей типа 5/6 — 1.43–1.46 Å. Радиальные искажения углеродного каркаса, рассчитанные

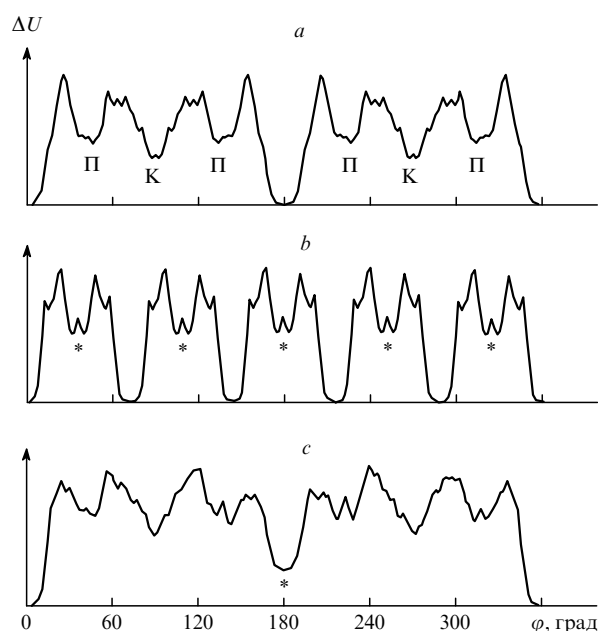


Рис. 12. Сечения штрафной функции ΔU в модели «резиновой полости» для C_{60} (a), C_{80} (b) и $C_{60}F_{48}$ (c).

a — вращение вокруг оси 2; отмечены углы, соответствующие ориентациям с «крестами» (К) и «поясом» (П) из частично заселенных атомных позиций; b — вращение вокруг оси 5; c — вращение молекулы вокруг оси, проходящей через противоположные связи 6/6; звездочками отмечены вторые предпочтительные ориентации.

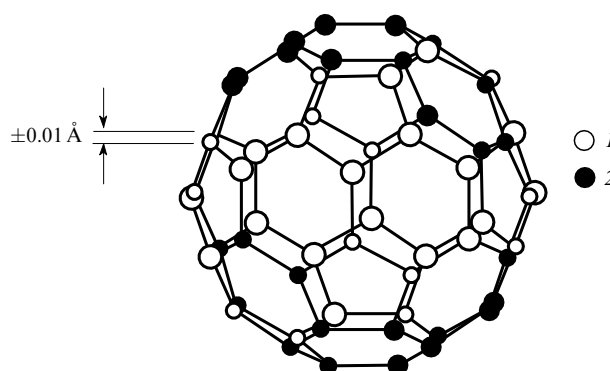


Рис. 13. Ян-теллеровские радиальные искажения молекулы C_{60} в $C_{60}^{2-} \cdot 2(Ph_3P)_2N^+$, рассчитанные по данным CSD.

1 — атомы, удаленные от центра, 2 — атомы, приближенные к центру. Отклонения атомов от поверхности идеальной сферы пропорциональны размерам кружков (указан масштаб).

нами для этого дианиона с использованием атомных координат, приведенных в CSD, иллюстрирует рис. 13.

Описаны структурно не исследованные ионные соли $C_{60}(SbF_6)_2$ и $C_{60}(AsF_6)_2$ на основе фуллера C_{60} , в которых он является двухзарядным катионом.¹²³ Методом ЯМР ^{19}F показано, что гексафторидный анион в них свободно вращается. Фотоэлектронные спектры ионов C_{60}^+ , полученные на СИ в молекулярных пучках, показали наличие динамических ян-теллеровских искажений.¹²⁴

V. Фуллериды металлов

В ионных соединениях фуллеренов с крупными неорганическими или органическими катионами упаковка углеродных кластеров отличается от плотной и подчиняется тем же закономерностям, что и в молекулярных комплексах. Помимо таких соединений фуллерены способны образовывать двойные и тройные фазы с металлами, близкие по строению и свойствам к бинарным неорганическим соединениям — ионным солям. Значительная часть структурных данных для этих фаз получена методом порошковой дифрактометрии на СИ с уточнением кристаллической структуры по методу Ритвельда.

При взаимодействии твердого бакминстерфуллере C_{60} с щелочными металлами получают кристаллические фуллериды. Заполнение атомами щелочных металлов октаэдрических, а затем и тетраэдрических пустот в ГЦК-упаковке углеродных сфер приводит соответственно к соединениям типа M_2C_{60} и M_3C_{60} .^{125, 126} Дальнейшее допирование сопровождается перестройкой всей структуры. Конечным его продуктом является фаза M_6C_{60} ,¹²⁷ в которой фуллереновые сферы упакованы по ОЦК-типу, а в центральных частях граней расположены квадраты из четырех катионов металла (рис. 14). Существует также промежуточная фаза состава M_4C_{60} с аналогичной упаковкой молекул фуллере, где в части пустот содержится не по 4, а по 2 атома металла, и симметрия понижена до орторомбической.¹²⁸ В случае лития возможно дальнейшее допирование, приводящее к продукту состава $C_{60}Li_{15}$ с ГЦК-упаковкой фуллереновых остовов.¹²⁹

Фуллериды щелочных металлов с трехзарядным анионом бакминстерфуллере, НСМО которого заполнена наполовину, при комнатной температуре являются проводниками, а при низких температурах (18 К для K_3C_{60}) переходят в сверхпроводящее состояние.¹³⁰ Путем варьирования металлических компонентов фазы была выявлена положительная корреляция критической температуры с параметром кубической кристаллической решетки.¹³¹ Для соли $Cs_xRb_{3-x}C_{60}$ было получено значение $T_c = 33$ К (см.¹³²), а допирование смесью рубидия и таллия привело к максимальной для производных фуллеренов величине $T_c = 45$ К

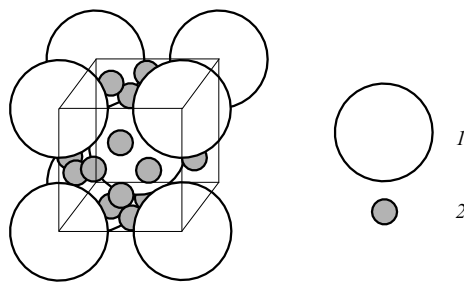


Рис. 14. Упаковка атомов в металлофуллеренах M_6C_{60} . Ребра ячейки показаны тонкими линиями; 1 — фуллерид-анион, 2 — металл.

(см.¹³³). В исследовании¹³⁴ и других работах тех же авторов сообщалось о гораздо более высоких значениях критических температур, достигнутых в случае дырочно-допированного C_{60} и его сольватов. Эти данные, однако, были впоследствии опровергнуты.¹³⁵ Результаты калориметрического исследования солей типа M_3C_{60} показали, что ориентационный фазовый переход, характерный для чистого C_{60} , в них сохраняется, но происходит при более высоких температурах (299 К для Na_2CsC_{60} , 313 К для Na_2RbC_{60} и 305 К для Na_2KC_{60}).¹³⁶

Фуллериды состава $KCsBaC_{60}$ и KBa_2C_{60} с аналогичной структурой, но с более высоким зарядом аниона, — относительно плохие проводники металлического типа. Сверхпроводимости в них не обнаружено.¹³⁷

Фуллериды, содержащие анион C_{60}^{6-} , — диэлектрики. Замена части катионов на двухзарядные ($K_3Ba_3C_{60}$) и повышение формального заряда фуллеренового остова до 9 приводит опять к электропроводящей фазе. У нее также была обнаружена сверхпроводимость, однако при более низкой температуре (5 К).¹³⁸ Фуллериды кальция Ca_5C_{60} (см.¹³⁹) и бария Ba_6C_{60} (см.¹⁴⁰) по структуре аналогичны солям типа M_6C_{60} (в случае кальциевой соли часть позиций металла вакантна), но являются проводниками и обладают сверхпроводимостью с критической температурой 4–8 К.

Структура фуллериды иттербия состава $Yb_{2.75}C_{60}$ может быть описана как аналог K_3C_{60} , в котором 1/8 всех октаэдрических пустот вакантна, а катионы смещены из центров пустот. В связи с упорядочением вакансий все ребра исходной кубической ячейки удвоены, и симметрия решетки понижена до орторомбической.¹⁴¹ Исследования систем $C_{60}-Eu$ (см.¹⁴²) и $C_{60}-Sm$ (см.^{143, 144}) показали наличие аналогичных фуллеридов, а также фазы состава M_6C_{60} со структурой K_6C_{60} . У орторомбической фазы $Sm_{2.75}C_{60}$ обнаружена аномальная температурная зависимость параметров ячейки (см. рис. 15) (при $T < 32$ К коэффициент температурного расширения становится отрицательным), что обусловлено упорядочением расположения двухзарядных и трехзарядных катионов металла в ячейке.¹⁴⁵

Палладий и платина образуют с бакминстерфуллереном кристаллические соединения переменного состава $C_{60}M_x$ ($1 \leq x \leq 7$), в которых формально нульвалентный металл, по-видимому, координирован двойными связями молекулы фуллере.^{146, 147} Эта структурная модель не подтверждена дифракционными методами, однако она согласуется с данными EXAFS для Pd-производных¹⁴⁸ и хорошо объясняет

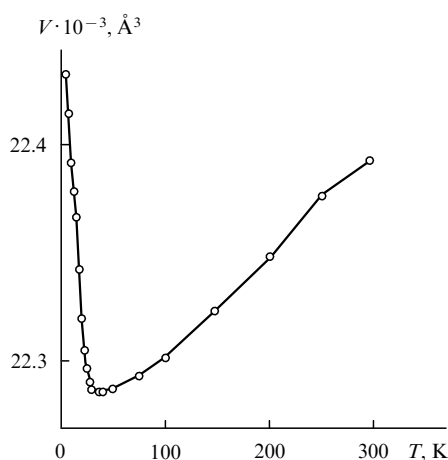


Рис. 15. Температурная зависимость объема элементарной ячейки $Sm_{2.75}C_{60}$.¹⁴⁵

превращение фуллеридов палладия и платины в π -комплексы с η^2 -C₆₀-лигандом при действии органических фосфинов PR₃.⁶ Строение металлофуллеренов рассмотрено в обзоре¹⁴⁹.

Фуллерен C₇₀ образует со щелочными металлами ряд фуллеридов состава MC₇₀, M₄C₇₀ и M₆C₇₀.¹⁵⁰ ГЦК-Фаза M₃C₇₀ устойчива лишь при повышенной температуре, а при охлаждении либо переходит в тригональную фазу, либо диспропорционирует. Однако она может быть стабилизирована подбором катионов подходящего размера (например, натрия и цезия) (Na₂CsC₇₀), с тем чтобы два меньших по размеру катиона натрия заняли тетраэдрические пустоты, а более крупный катион цезия — октаэдрическую.¹⁵¹ Получена также ГЦК-фаза состава Ba₃C₇₀.¹⁵² Поскольку НСМО молекулы C₇₀ вырождена однократно, а следующая по энергии орбиталь — двукратно (см. рис. 3), анион C₇₀⁴⁻ имеет наполовину заполненную ВЗМО. У солей состава M₄C₇₀, как и у M₃C₆₀, обнаружена сверхпроводимость. Известны также [70]-фуллериды редкоземельных металлов. Среди фуллеридов европия⁵² выделены две фазы состава Eu_{3-x}C₇₀ и Eu_{9-x}C₇₀. По данным метода порошковой рентгенографии первый из них (антиферромагнетик) имеет моноклинную структуру, аналогичную по мотиву расположения атомов гостя структуре M_{2.75}C₆₀, а второй (ферромагнетик) близок по строению к ГЦК-фуллеридам M₆C₆₀, однако в его октаэдрических пустотах располагаются не единичные атомы европия, а кластеры из нескольких атомов.⁵²

Фуллериды на основе высших фуллеренов менее исследованы. Предельным продуктом допирования C₈₄ является соль состава K_{8+x}C₈₄, аналогичная по структуре K₆C₆₀ и содержащая упорядоченные анионы фуллерена. Известен также фуллерид K₃C₈₄ с меньшим содержанием металла, в котором позиции атомов калия заняты частично и углеродные кластеры разупорядочены.¹⁵³

VI. Олигомеры и полимеры фуллеренов

Наличие двойных связей позволяет молекулам фуллеренов образовывать олигомеры и полимеры под действием излучения, давления, нагрева и различных химических инициаторов радикального или анионного характера. Превращения фуллеренов в условиях высокого давления описаны в обзоре⁵.

Чистый бакминстерфуллерен в условиях анионного катализа образует димер.¹⁵⁴ С использованием метода РСА показано, что димер C₁₂₀, исследованный в форме сольвата с *o*-дихлорбензолом, является продуктом [2+2]-циклоприсоединения по связям 6/6 (рис. 16,а). В образующемся четырехчленном цикле из sp³-атомов углерода (сферический

эксцесс 26.2–26.7°) значение длины связи 6/6 в фуллереновых остовах достигает 1.581 Å, а экзополедрические связи C—C имеют длину 1.575 Å. В работе¹⁵⁶ описан синтез димера C₆₀ под давлением (5 ГПа) из молекулярного комплекса (BEDT-TTF)₂C₆₀, в котором молекулы фуллерена ориентированы связями 6/6 друг к другу. Получены также различные изомерные тримеры C₆₀, зафиксированные методами масс-спектрометрии и электронной микроскопии высокого разрешения, однако выделить эти вещества в индивидуальном состоянии пока не удалось.¹⁵⁷

Путем механо-химической реакции получен кросс-димер C₆₀ и C₇₀,¹⁵⁸ структура которого не исследована. По данным квантово-химических расчетов он может представлять собой продукт [2+2]-циклоприсоединения к фрагменту C₇₀ по связи 6/6 типа *b* (см. рис. 1,б).

Под давлением C₆₀ образует различные полимерные фазы. Некоторые из них получены в виде монокристаллов и исследованы методом РСА. На ранних стадиях модификации фазы имеют орторомбическую решетку, содержащую линейные полимерные цепочки фуллереновых остовов.¹⁵⁹ Более глубокая модификация под давлением 2–5 ГПа приводит к образованию двух фаз: ромбоэдрической¹⁶⁰ и тетрагональной,¹⁶¹ содержащих соответственно квадратные и гексагональные слои ковалентно связанных остатков C₆₀. Рентгеноструктурное исследование монокристалла тетрагональной фазы показало,¹⁶² что она имеет орторомбическую элементарную ячейку, близкую к тетрагональной (*a* ≈ *b*); в исследовании¹⁶³ ячейка интерпретирована как тетрагональная. Длины межуллереновых связей C—C в полимере составляют 1.60 Å. По данным метода порошковой рентгеновской дифракции под действием высокого давления (13 ГПа) фуллерены связываются в относительно нерегулярную трехмерную сетку.¹⁶⁴ При давлении 8 ГПа и температуре 800–900°С полимеризация молекул C₆₀ и C₇₀ сопровождается частичным разрушением углеродных кластеров и образованием аморфных углеродных материалов; некоторые из них приближаются по твердости к алмазу.^{164, 165}

Более легко проходит полимеризация фуллереновых анионов. Так, фуллерид Na₂CsC₆₀ с кубической структурой при 0.7 ГПа образует линейный полимер.¹⁶⁶ Соединения щелочных металлов типа MC₆₀, в которых при комнатной температуре анионы ротационно разупорядочены, при понижении температуры образуют полимер, в котором фрагменты C₆₀ связаны в бесконечные цепочки одинарными связями C—C.¹⁶⁷ Структура ион-радикальной соли Cr₂Cr⁺·C₆₀·2C₆H₄Cl₂ (Cr⁺ = C₅Me₅) при комнатной температуре содержит димеры (C₆₀)₂²⁻, соединенные одной связью C—C длиной 1.60 Å.¹⁶⁸ Другая ион-радикальная соль (C₆H₅Me)₂Cr⁺·C₆₀⁻·CS₂ по данным РСА представляет собой линейный полимер с необычно коротким межуллерным контактом C—C длиной 2.24 Å.¹⁶⁹ В системе (C₆H₅Me)₂Cr—C₆₀ обнаружен также другой, несольватированный молекулярный комплекс состава 1:1, в котором при низкой температуре C₆₀ существует в виде димерного дианиона, соединенного одной σ-связью, а при высокой (> 250 К) — в виде отдельных ротационно разупорядоченных анионов.¹⁷⁰

Фуллерен C₇₀ также способен полимеризоваться как в нейтральном, так и в анионном виде. Структура полимера чистого C₇₀, полученного из гексагональной модификации исходного фуллерена, определена методом РСА в работе¹⁷¹ (расчет по методу атом-атомных потенциалов показал, что взаимная ориентация молекул C₇₀ в кубической модификации неблагоприятна для образования полимерных цепочек). Молекулы C₇₀ в полимере объединены в цепочки посредством [2+2]-циклоприсоединения по связям 6/6 типа *b* (см. рис. 1,б). В диметилформамид-бензольном сольвате молекулярного комплекса ион-радикальной соли Cs₂(C₇₀)₂·CTV·

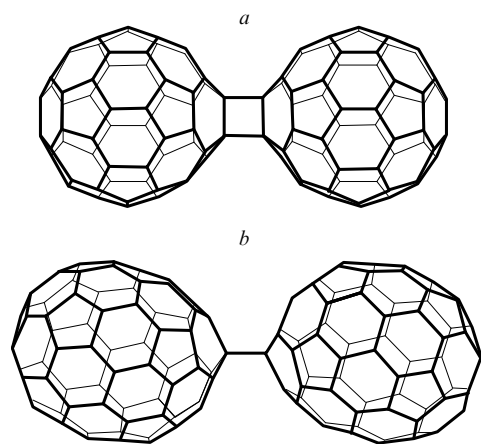


Рис. 16. Димер (C₆₀)₂ (а)¹⁵⁴ и димерный дианион (C₇₀)₂²⁻ (б).¹⁵⁵

$\cdot(\text{DMF})_5 \cdot \text{C}_{60}\text{H}_6$ с цикловератриленом (см. табл. 2) анион фуллерепа существует в виде димера $(\text{C}_{70})_2$. Два фуллереновых фрагмента соединены одной связью длиной 1.56–1.58 Å (в разных симметрически независимых димерах), образованной атомами типа 1 (см. рис. 1, *b*). В несимметрично искаженной структуре остова C_{70} пятиатомная грань «полюса» молекулы приобретает геометрию конверта с атомом $\text{C}(\text{sp}^3)$ в вершине (рис. 16, *b*).¹⁵⁵ Анионы C_{70}^- в соединениях типа $\text{MC}_{70} \cdot n\text{NH}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}, \text{Yb}$) объединены в бесконечные цепочки экзополлиэдрическими связями $\text{C} - \text{C}$.¹⁷²

VII. «Бинарные» соединения

В химических реакциях фуллерены проявляют себя как сопряженные полиалкены. Устойчивый фуллереновый остов в реакциях присоединения и замещения экзополлиэдрических фрагментов можно рассматривать как большой псевдоатом. Ниже обсуждаются «бинарные» соединения фуллеренов C_nX_m , где X — внешние атомы либо устойчивые фрагменты (CH_3 , CF_3), ковалентно связанные с фуллереновым ядром C_n .

Структурное исследование смесей полиаддуктов C_nX_m затруднено большим количеством изомеров присоединения. Так, симметричное присоединение двух функциональных групп к одной из 30 эквивалентных связей типа 6/6 в бакминстерфуллере делит остальные связи 6/6 на девять неэквивалентных классов. Число теоретически допустимых изомеров стремительно растет с увеличением числа присоединенных групп ($6 \cdot 10^{14}$ для $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$ (см. ¹⁷³)), поэтому невозможен их полный квантово-химический расчет с поиском глобального минимума.

При контакте бакминстерфуллерепа с воздухом в примесных количествах образуются оксиды C_{60} . Для целевого синтеза оксидов используют *m*-хлорпероксобоензойную кислоту — стандартный реагент окисления алкенов в эпоксиды. Выделенные и структурно исследованные кристаллы монооксида C_{60}O (см. ¹⁷⁴) и диоксида C_{60}O_2 (см. ¹⁷⁵) изоморфны чистому бакминстерфуллерену. Экзополлиэдрические атомы кислорода, находящиеся в пустотах ГЦК-упаковки фуллереновых остовов, не выявлены из-за ротационной разупорядоченности. В оксиде C_{60}O зафиксирован ориентационный фазовый переход при 278 К. Результаты РСА π -комплексов оксифуллеренов показали, что в молекуле $(\eta^2\text{-C}_{60}\text{O})\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ атом кислорода присоединен к связи 6/6, а атом металла координирован другой связью 6/6 того же шестичленного цикла.¹⁷⁶ В C_{60}O_2 -ядре молекулы $(\eta^2\text{-C}_{60}\text{O}_2)\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ два атома кислорода присоединены к соседним связям 6/6; металлокомплекс содержит смесь изомерных продуктов координации металла по различным связям того же типа.¹⁷⁷ В монооксиде фуллерепа C_{70} , структурно исследованном в виде комплекса $(\eta^2\text{-C}_{70}\text{O})\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$,¹⁷⁸ атомы кислорода и иридия присоединены по соседним связям 6/6 типа *b* (см. рис. 1, *b*).

Свойства гидридов фуллерепа рассмотрены в обзоре⁴. Основным продуктом гидрирования бакминстерфуллерепа является $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$, охарактеризованный по данным методов ИК- и КР-спектроскопии¹⁷⁹ как смесь изомеров симметрии D_{3d} и S_6 . Однако в работе¹⁸⁰ гидрид фуллерепа с тем же составом по данным ЯМР ^1H , ^{13}C и ^3He для эндоздрального соединения $\text{He}@\text{C}_{60}\text{H}_{36}$ описан как смесь изомеров симметрии C_3 и C_1 , изоструктурных изомерам фторида $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ (см. ниже). Существует гидрид $\text{C}_{60}\text{H}_{18}$, также изоструктурный соответствующему фториду¹⁸¹ по данным ЯМР ^3He для эндоздральных производных $^3\text{He}@\text{C}_{60}\text{X}_{18}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{F}$).¹⁸² Сведений о РСА монокристаллов гидридов фуллеренов до настоящего времени нет. Исследование $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$ методом порошковой рентгеновской дифракции показало,¹⁸³ что он имеет элементарную ОЦК-ячейку с параметром 11.75 Å.

Иод не дает ковалентных соединений с C_{60} , но образует молекулярный комплекс $\text{C}_{60} \cdot 2\text{I}_2$,¹⁸⁴ принадлежащий к структурному типу с плотными гексагональными слоями $(\text{C}_{60})_\infty$.

Известен также иодсодержащий сольват $\text{C}_{60} \cdot \text{PhMe} \cdot \text{I}_2$,¹⁸⁵ относящийся к тому же типу упаковки молекул фуллерепа. Все прочие галогены вступают в реакцию присоединения к фуллереновому остову.

Описан ряд продуктов фторирования бакминстерфуллерепа от C_{60}F_2 (см. ¹⁸⁶) до $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ (см. ¹⁸⁷), сохраняющих полиэдрический углеродный каркас C_{60} . Методы получения фторфуллеренов и накопленные данные об их структуре приведены в обзоре¹⁸⁸. Методом РСА исследовано строение $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ (см. ^{189, 190}), $\text{C}_{60}\text{F}_{18}\text{O}$ (см. ¹⁹¹), $\text{C}_{60}\text{F}_{17}\text{CF}_3$ (см. ¹⁹²), $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ (трех изомеров)^{193, 194} и $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ (см. ^{195, 196}). Диаграммы Шлегеля структурно исследованных фторидов и бромидов фуллерепа приведены на рис. 17. Молекулы фторидов C_{60}

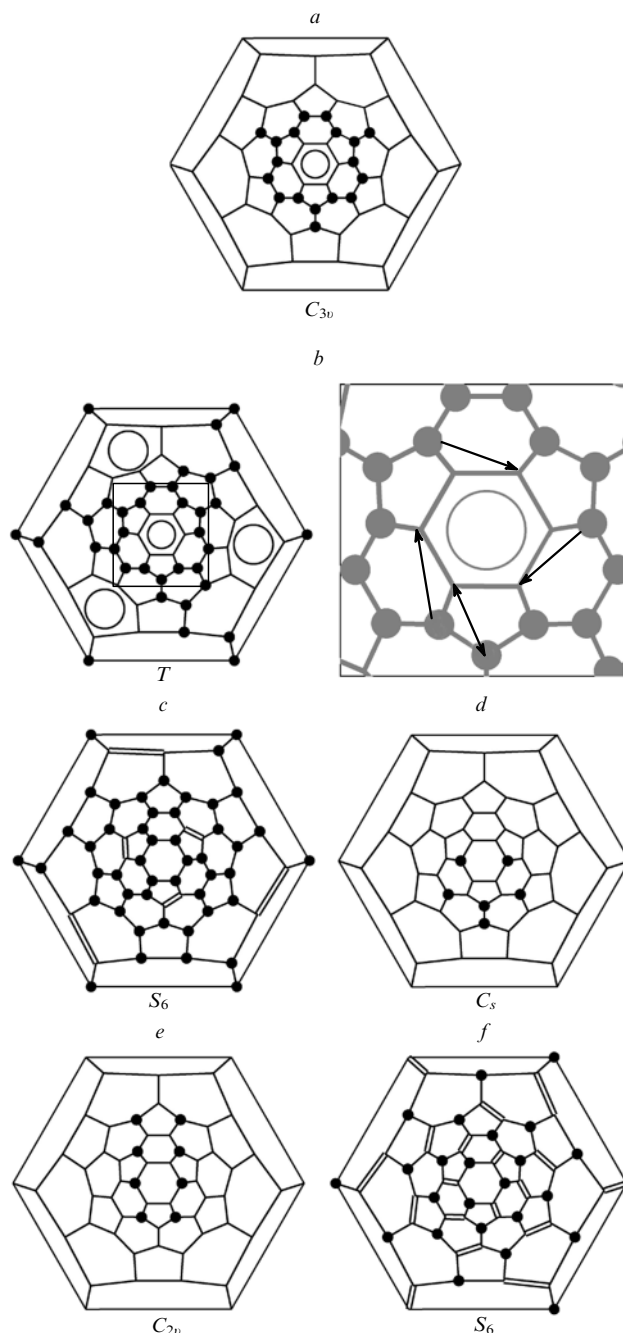


Рис. 17. Диаграммы Шлегеля $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ (*a*), $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ (*b*), $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ (*c*), C_{60}Br_6 (*d*), C_{60}Br_8 (*e*), $\text{C}_{60}\text{Br}_{24}$ (*f*). На рис. *b* (справа) стрелками показаны 1,3-смещения атомов фтора, дающие C_3 -изомер; двойной стрелкой — сдвиг, переводящий его далее в изомер C_1 ; на рис. *a*, *b* показаны ароматические циклы, на рис. *c*, *f* — положения двойных связей.

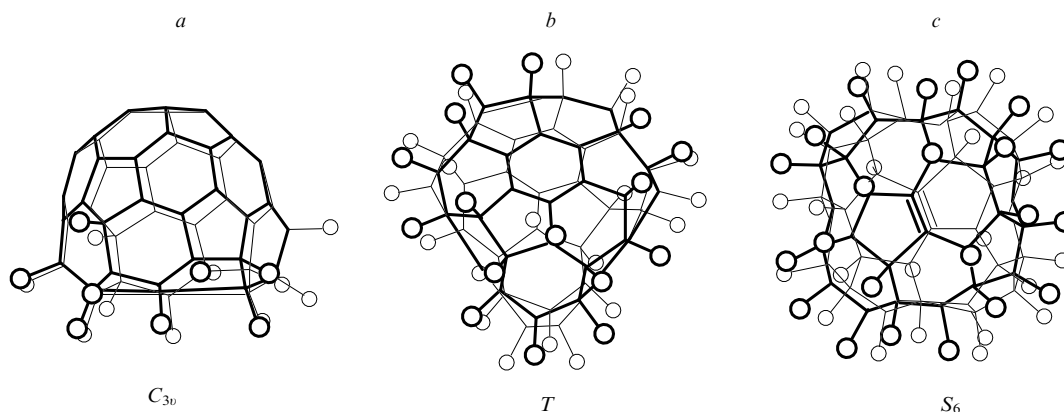


Рис. 18. Структура молекул $C_{60}F_{18}$ (a), $C_{60}F_{36}$ (b) и $C_{60}F_{48}$ (c).

Таблица 5. Геометрические параметры структурно исследованных молекул фторфуллеренов.

Формула	Симметрия	Связи C—C, Å				k^a	R -фактор	Разупорядочение	Ссылки
		sp^3-sp^3	sp^3-sp^2	ароматические	C=C				
$C_{60}F_{18} \cdot PhMe$	C_{3v}	1.54–1.67	1.47–1.53	1.37	—	0.74	0.049	Нет	189
$C_{60}F_{36} \cdot 1.75 PhMe$	T	1.55–1.66	1.48–1.49	1.36–1.38	—	0.70	0.090	Есть	193
$C_{60}F_{36} \cdot 3.5 PhMe$	C_1	1.54–1.68	1.46–1.54	1.37–1.38	1.32	0.70	0.059	Нет	194
$C_{60}F_{48} \cdot C_6H_3Me_3-1,3,5$	S_6	1.54–1.61	1.49–1.58	—	1.29–1.30	0.71	0.051	Есть	195

^a k — коэффициент упаковки молекул в кристалле по Китайгородскому.⁶⁴

изображены на рис. 18, а их основные геометрические параметры приведены в табл. 5.

В молекуле фторида $C_{60}F_{18}$ симметрии C_{3v} , исследованного в виде сольвата с толуолом¹⁸⁹ и в индивидуальной форме,¹⁹⁰ все атомы фтора присоединены к одной половине фуллеренового остова вокруг уплощенного (сферический эксцесс $\varphi_i \leq 0.1^\circ$) шестичленного ароматического цикла, изолированного от π -системы остальной части молекулы (см. рис. 17,а). Все sp^3 -атомы углерода пирамидализованы ($26.4^\circ \leq \varphi_i \leq 29.9^\circ$), а соседние с ними уплощены ($\varphi_i = 3-6^\circ$) по сравнению с немодифицированным C_{60} , поэтому углеродный каркас принимает форму «панциря черепахи» (см. рис. 18,а).

Три симметрически эквивалентные одинарные связи $C(sp^3)-C(sp^3)$ типа 5/6 в молекуле $C_{60}F_{18}$ удлинены до 1.67 Å. Присоединение атома кислорода по одной из таких связей с образованием $C_{60}F_{18}O$ сопровождается ее разрывом.¹⁹¹ Три атома фтора, максимально удаленные от ароматического шестичленного цикла, могут замещаться на фенильные группы (реакция Фриделя–Крафтса) с образованием $C_{60}F_{15}Ph_3$,¹⁹⁷ а также подвергаться нуклеофильному замещению.¹⁹⁸ В структуре $C_{60}F_{17}CF_3$ трифторметильная группа занимает место одного из периферийных атомов фтора; в кристалле присутствует смесь двух изомеров замещения в разных ориентациях.¹⁹²

Строение фторида $C_{60}F_{20}$, не исследованного РСА, установлено методом ЯМР. По данным Болталиной с соавт.¹⁹⁹ в $C_{60}F_{20}$ все атомы фтора расположены по экватору молекулы, т.е. этот фторид не включает фрагмента структуры $C_{60}F_{18}$, что показывает возможность миграции атомов фтора по поверхности C_{60} в условиях синтеза.

Фторид $C_{60}F_{36}$ образует ряд изомеров. Преобладающий изомер исключительно редкой симметрии T был выделен и структурно исследован в виде сольвата с толуолом. Молекула сольвата содержит четыре изолированных ароматических кольца с выровненными длинами связей, аналогичных

единственному ароматическому циклу в молекуле $C_{60}F_{18}$. Все остальные атомы углерода sp^3 -гибридизованы и связаны с атомами фтора. Сильно искаженный углеродный каркас приобретает форму, близкую к тетраэдру с закругленными ребрами и вершинами (см. рис. 18,б). В статически разупорядоченном кристалле содержится рацемическая смесь энантиомеров.¹⁹⁴ Второй по распространенности изомер, исследованный методом ЯМР, имеет симметрию C_3 . Третий изомер симметрии C_1 выделен и исследован методом РСА; его структура выводится из структуры C_3 -изомера 1,3-смещением одного из атомов фтора в пятичленном цикле¹⁹⁴ (см. рис. 17,б).

Высший фторид фуллерена $C_{60}F_{48}$ исследован методом РСА в виде сольвата с мезитилом.^{195,196} Молекула расположена в частной позиции симметрии $\bar{3}$ псевдоцентрированной кубической ячейки (пространственная группа $Pa\bar{3}$) и ротационно разупорядочена. В работе¹⁹⁷ структура $C_{60}F_{48}$ интерпретирована наложением смеси D_{3d} - и S_6 -изомеров в общем соотношении 0.61 : 0.39. В работе¹⁹⁸ ячейка ошибочно интерпретирована как ОЦК, а молекула $C_{60}F_{48}$ описана как изомер симметрии S_6 .

Длины связей $C(sp^3)-C(sp^3)$ в $C_{60}F_{48}$ лежат в интервале от 1.54 до 1.61 Å.¹⁹⁵ Шесть двойных углерод-углеродных связей (1.29–1.30 Å), расположенных по вершинам октаэдра, в отличие от связей в исходном фуллерене, относятся к типу 5/6 (см. рис. 17,с) и существенно вдавлены внутрь молекулы (сферический эксцесс от -2 до -9°).[‡] Это согласуется с невозможностью дальнейшего фторирования производных C_{60} без разрушения углеродного каркаса.²⁰⁰

Благодаря сильному электростатическому диполь-дипольному взаимодействию (дипольный момент 12–15 Д по данным расчетов *ab initio*) в кристалле $C_{60}F_{18} \cdot PhMe$ оба

[‡] Отрицательные значения сферического эксцесса отвечают оси пирамидальности атома углерода, направленной внутрь фуллеренового каркаса.

компонента — $C_{60}F_{18}$ и $PhMe$ — упорядочены. Коэффициент плотности молекулярной упаковки по Китайгородскому⁶⁴ для $C_{60}F_{18} \cdot PhMe$ составляет 0.74 (упаковка чистого $C_{60}F_{18}$ более рыхлая ввиду невозможности заполнения пустот молекулами растворителя), а высокосимметричные $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$, не имеющие дипольного момента, образуют сольваты с менее плотными разупорядоченными упаковками ($k = 0.70–0.71$, см. табл. 5). Мотив ротационной разупорядоченности молекул $C_{60}F_{48}$, наблюдаемый в кристалле $C_{60}F_{48} \cdot 2(1,3,5-C_6H_3Me_3)$,¹⁹⁶ воспроизводится расчетом на основе модели «резиновой полости»¹¹⁰ (см. рис. 12).

При хлорировании фуллерена образуется смесь продуктов $C_{60}Cl_n$, $n \leq 24$. Эти продукты исследованы методами ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.²⁰¹ Применение мягкого хлорирующего агента (ICl) позволяет получить $C_{60}Cl_6$. Его структура по данным методов ЯМР и ИК-спектроскопии аналогична структуре гексабромида (см. рис. 17, d).²⁰²

В продукте реакции $C_{60}Cl_6$ с метиллитием — гексаметилфуллерене $C_{60}Me_6$, который исследован методом РСА, экзополцидрические фрагменты расположены так же, как в гексахлориде.²⁰³ Частичное замещение хлора метильными группами (до $C_{60}Me_5Cl$) с последующим нуклеофильным замещением Cl на OH и эпексидированием двух связей $C–C$ в обособленном пятичленном цикле дает продукт состава $C_{60}Me_5(OH)O_2$, также охарактеризованный РСА.²⁰⁴ В его упорядоченной молекуле длины связей $C(sp^3)–C(sp^3)$ составляют $1.52–1.57 \text{ \AA}$, в эпексидных циклах длины связей $C–C$ равны $1.48 \text{ \AA}$, а $C–O$ -связей — $1.44–1.46 \text{ \AA}$. Пять атомов хлора вокруг пятичленного цикла в $C_{60}Cl_6$ могут быть также замещены на фенильные группы по реакции Фриделя–Крафтса (в качестве побочного продукта образуется $C_{60}Ph_4$).²⁰⁵ Электронные свойства образующегося продукта состава $C_{60}Ph_5Cl$ аналогичны свойствам пентазамещенного циклопентадиена. Его необратимое двухэлектронное электрохимическое восстановление приводит к образованию ароматического аниона,²⁰⁶ а химическая модификация позволяет получить π -комплексы металлов η^5 -типа.

Авторам работы⁴⁹ удалось выделить и структурно исследовать производное фуллерена, функционализированное аналогичным образом по двум противоположащим пятиугольникам. Экваториальная часть фуллеренового каркаса, составленная из sp^2 -гибридизованных атомов углерода, воспроизводит фрагмент $[5,5]$ -нанотрубки (рис. 19). Трифторметилирование C_{60} с помощью трифторацетата серебра при нагревании по данным ЯМР происходит с образованием продуктов присоединения CF_3 по соседним связям 6/6 и 5/6.²⁰⁷

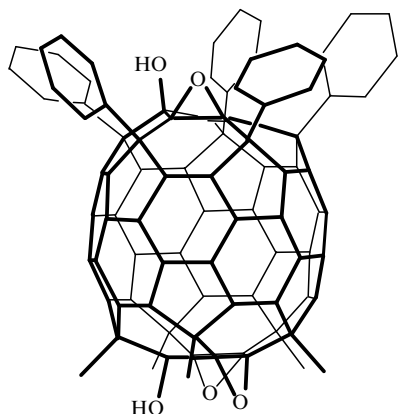


Рис. 19. Молекула $C_{60}Me_5Ph_5O_3(OH)_2$ с фуллереновым остовом, функционализированным по двум противоположащим пятиугольникам.⁴⁹

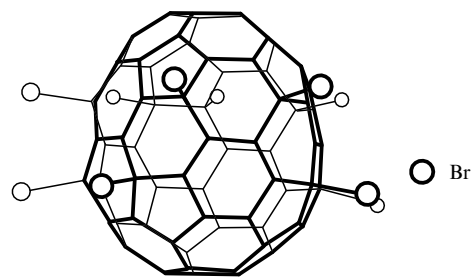


Рис. 20. Строение молекулы $C_{70}Br_{10}$ по данным РСА.⁴⁸

Проведено рентгеноструктурное исследование трех бромидов бакминстерфуллерена: $C_{60}Br_6$, $C_{60}Br_8$ и $C_{60}Br_{24}$ (диаграммы Шлегеля см. на рис. 17, b), закристаллизованных в виде сольватов с молекулярным бромом. В двух последних молекулах ближайшие атомы брома находятся в 1,3-положениях друг к другу, что, вероятно, обусловлено стерическими причинами. В молекуле $C_{60}Br_{24}$ присутствуют изолированные двойные связи как типа 5/6, так и типа 6/6. Их длины сокращены до $1.33–1.34 \text{ \AA}$, а связи $C(sp^2)–C(sp^3)$ удлинены до $1.46–1.51 \text{ \AA}$. Упаковка молекул $C_{60}Br_{24}$ в кристалле близка к ГЦК.

Бинарные производные C_{70} менее изучены. Основные продукты гидрирования имеют состав в интервале $C_{70}H_{36}–C_{70}H_{44}$ (см.⁴). Предельным продуктом фторирования является, по-видимому, $C_{70}F_{56}$,²⁰⁸ тогда как хлорирование останавливается на стадии $C_{70}Cl_{10}$.²⁰⁹ Замещение атомов хлора на метильные группы, сопровождающееся частичным восстановлением, приводит к образованию $C_{70}Me_8$, структура которого была определена методом РСА.²¹⁰ Присоединенные Ме-фрагменты расположены при атомах углерода типа 4 (см. рис. 1, b) по обе стороны от экватора молекулы. Методом РСА установлена структура бромида $C_{70}Br_{10}$ (рис. 20), в котором атомы брома также присоединены к атомам углерода типа 4.⁴⁸ Молекулярная структура бромида состава $C_{70}Br_{14}$, о получении которого сообщено в работе²¹¹, не исследована. Из бинарных производных высших фуллеренов структурно исследован бромид $C_{78}Br_{18}$, содержащий статистически разупорядоченные молекулы двух изомерных продуктов бромирования симметрии C_{2v} ; возможный продукт бромирования D_{3h} -изомера исходного фуллерена в кристалле отсутствует.²¹²

VIII. σ -Производные

Функционализация молекулы фуллерена обычно включает в качестве первой стадии присоединение к кратной связи $C–C$ типа 6/6. При этом экзкоординированные атомы углерода приобретают sp^3 -характер и выступают над поверхностью остова C_{60} , что сопровождается удлинением соединяющей их связи $C–C$ и возрастанием сферических эксцессов ϕ_i от 12 до $16–32^\circ$ (для ненапряженного тетраэдрического sp^3 -атома углерода $\phi = 31.7^\circ$). Присоединение к одной связи 6/6 делит остальные связи 6/6 в молекуле на 9 симметрически неэквивалентных типов, из которых три условно называют *цис*-, четыре — *транс*-положениями, и два — экваториальными положениями (рис. 21).

Основные типы продуктов σ -присоединения к молекуле C_{60} иллюстрирует рис. 22. Бинарные продукты $C_{60}X_n$ многократного σ -присоединения к C_{60} одноэлектронных фрагментов X рассмотрены в предыдущем разделе.

Присоединение карбена к двойной углерод-углеродной связи молекулы фуллерена дает трехчленный цикл (см. рис. 22, a, e, f). Удлинение ключевой связи $C(sp^3)–C(sp^3)$ в таких соединениях в среднем до $1.59 \text{ \AA}$ (на $0.04–0.05 \text{ \AA}$

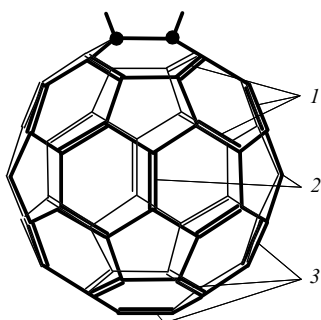


Рис. 21. Симметрически неэквивалентные связи 6/6 в C_{60} , химически модифицированном по одной связи 6/6.

Положения связи: 1 — *цис*, 2 — экваториальные, 3 — *транс*.

больше типичной длины одинарной связи C—C) указывает на значительные стерические напряжения вокруг sp^3 -атомов в фуллереновом каркасе. Четырехчленные циклы найдены только в производных димерной молекулы $(C_{60})_2$. Многочисленные производные с пяти- и шестичленными циклами (см. рис. 22, *b–d*) образуются в реакциях [2+3]- и [2+4]-циклоприсоединения. Средняя длина связи C—C, по которой

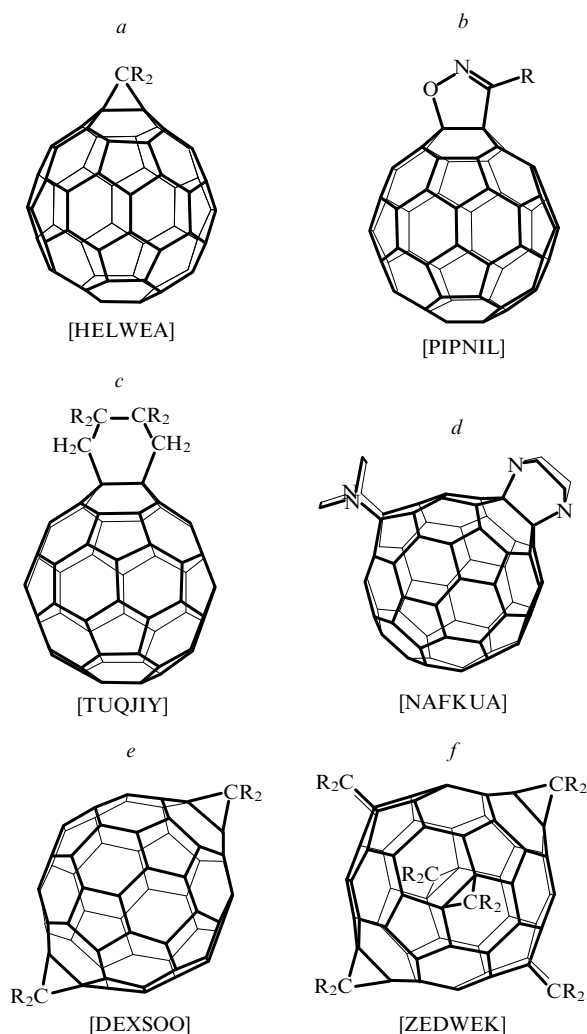


Рис. 22. Типы σ -координации фуллерена (приведены коды структур по CSD).

происходит присоединение, при этом возрастает до 1.60 и 1.61 Å соответственно.

Функционализация двойной связи активирует для присоединения пять других связей 6/6, расположенных вместе с ней по вершинам октаэдра в остове C_{60} (см. рис. 22, *d,e*). Дальнейшее присоединение, как правило, происходит по этим связям с образованием в пределе гексааддукта с T_h -симметрией углеродного каркаса (см. рис. 22, *f*). Структурно исследован, например, $C_{60}[C(COOEt)_2]_6$ — аддукт, содержащий шесть малонатных групп.²¹³ Известен, однако, гексааддукт с другой картиной присоединения, имеющий состав $C_{60}(Tmr)_6 \cdot Solv$ и симметрию D_3 .²¹⁴

Более редки гомофуллерены (продукты присоединения по связи 5/6). Данная связь является формально одинарной, и присоединение приводит к ее разрыву и отдалению атомов углерода на расстояние ~ 2.1 Å друг от друга.^{191,215}

Фуллерен C_{70} содержит 8 неэквивалентных связей C—C, обладающих различной стерической доступностью. В большинстве исследованных продуктов его химического модифицирования присоединение происходит по двойной связи типа *b* (см. рис. 1, *b*), которая из всех связей 6/6 имеет наибольшую сумму эксцессов образующих ее атомов. Исключениями являются аддукт $C_{70}C_{10}H_{12}O_2$, в котором у фуллерена задействована связь *d*-типа,²¹⁶ и гомофуллерен, образовавшийся в результате присоединения CCl_2 по одинарной связи *f*-типа, сопровождающегося ее разрывом.²¹⁷

Кристаллохимию некоторых производных фуллеренов определяют внешние функциональные группы, присоединенные к остову C_{60} или C_{70} (например, соединяющие два остова или координирующие атомы металла). Так, оксид осмия OsO_4 , применяемый в органической химии как окислитель алкенов до диолов, вступает в реакцию с бакминстерфуллереном с образованием осматного эфира 1,2-фуллеренола. Комплекс состава $C_{60}O_2OsO_2(4-BuPy)_2$ — первое производное C_{60} , которое исследовали методом PCA.²¹⁸ Известны также другие комплексы, в которых атомы металла связаны с экзополлиэдрическими фрагментами, например сольват $C_{60}S_2Fe_2(CO)_6$, в котором атомы серы, координирующие биядерный фрагмент $Fe_2(CO)_6$, ковалентно присоединены к фуллерену в 1,2-положениях.²¹⁹

Кроме уже упоминавшегося димера фуллерена, существуют и другие молекулы, содержащие два связанных фуллереновых фрагмента. Некоторые из таких молекул изображены на рис. 23. Оксифуллерен $C_{120}O$ (катион-радикал которого $C_{120}O^+$, легко образующийся при действии кислорода на растворы C_{60} , дает характерный для таких растворов сигнал ЭПР (см. рис.¹¹⁸)) структурно исследован в виде молекулярного комплекса с октаэтилпорфирином. Атом кислорода разупорядочен, однако установлено, что молекула представляет собой димер, в котором одна из межфуллереновых связей C—C заменена мостиком C—O—C.⁸² В молекуле $C_{60}C(C \equiv CSiPr_3)C \equiv CS \equiv C$. $(C \equiv CSiPr_3)CC_{60}$ (см. рис. 23, *a*) два 1,2-замещенных фуллереновых остова соединены четырехатомным бутадиновым мостиком.²¹⁹ Исследовано производное димера C_{60} , в котором каждый фуллереновый остов дополнительно функционализирован по пяти связям, расположенным так же, как в гексааддуктах C_{60} (см. рис. 23, *b*).²²⁰ Получен и исследован методом PCA металлокомплекс, включающий два фуллереновых фрагмента, каждый из которых модифицирован в гексааддукт, являющийся бидентатным σ -лигандом. Фуллереновые фрагменты в этом комплексе соединены двумя мостиковыми атомами платины (см. рис. 23, *c*).²²¹ В 2000 г. был получен первый фуллеренсодержащий криптанд $(C_{60}O)_2[NMe(CH_2)_3NMe]_4$ — производное гексахлорида фуллерена, в котором два атома хлора замещены на атом кислорода эпоксидной группы, а остальные четыре — на

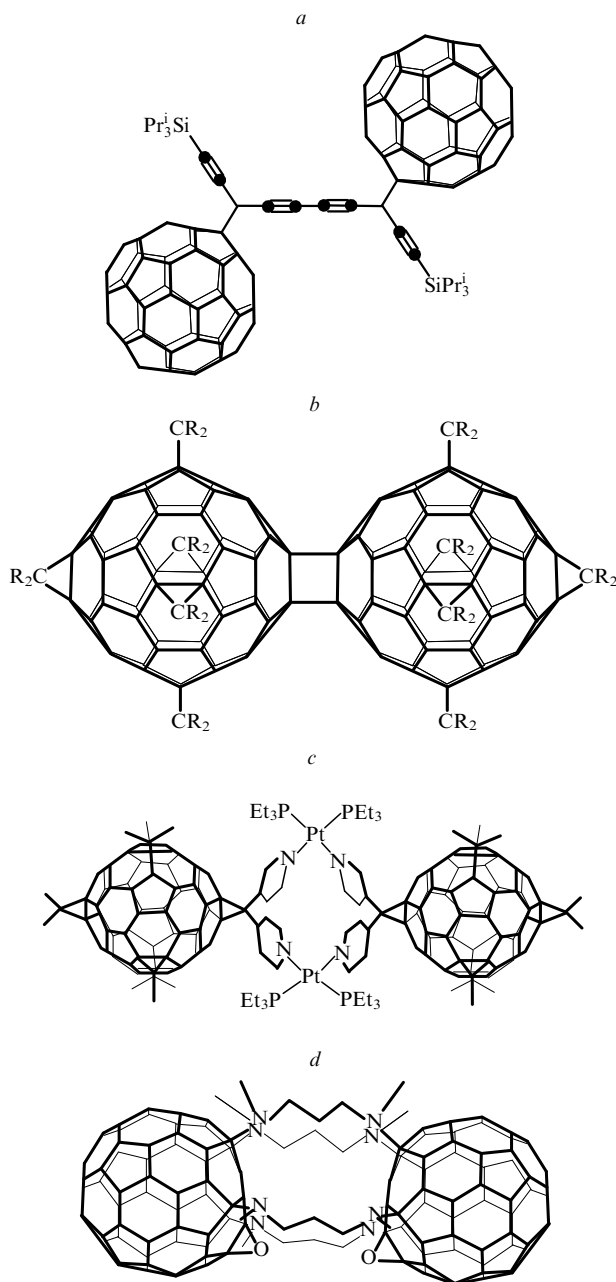


Рис. 23. Молекулы, содержащие по два фрагмента C_{60} . *a* — 1,4-бис{(1,2-дигидро-61-[(триизопропилсилил)этинил]-1,2-метано- C_{60} -фуллерен-61-ил}бута-1,3-диин,²¹⁹ *b* — бис[декакис(этоксикарбонил)пентациклопропа(1,9:16,17:44,45:52,60)- C_{60} -фуллерендиил] (см.²²⁰), *c* — бис{[μ^2 -66,66-бис(4-пиридил)-1,2:18,36:22,23:27,45:31,32:55,56-гексакис(метано)- C_{60} -фуллерен-61,61,62,62,63,63,64,64,65,65-декакис(этилкарбонат)- N, N'] бис(трифенилфосфин)платина(II)},²²¹ *d* — тетракис(N, N' -диметилпропандиамин- N, N')бис(эпокси- C_{60} -фуллерен).²²²

мостиковые пропандиаминовые группы, соединяющие два фрагмента $C_{60}O$ (см. рис. 23, *d*).²²²

Изменения длин связей $C-C$ в σ - и π -координированном каркасе C_{60} иллюстрируют рис. 24 и 25. Как видно из этих рисунков, присоединение любых экзополиэдрических фрагментов к связи 6/6 сопровождается ее удлинением и однотипным перераспределением длин соседних связей $C-C$. Искажения скелета C_{60} в результате координации

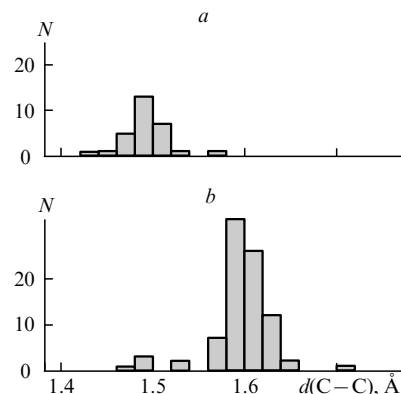


Рис. 24. Распределение длин координированных связей $C-C$ типа 6/6 в π - (*a*) и σ -производных бакминстерфуллерена (*b*).

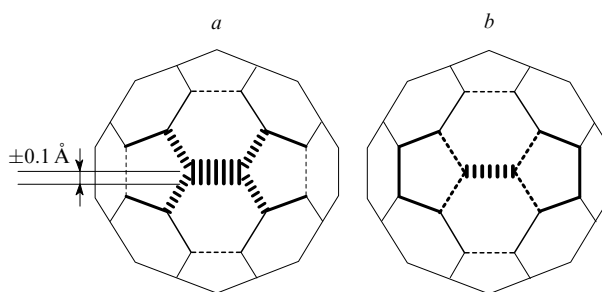


Рис. 25. Удлинение (штриховые линии) и укорочение (сплошные линии) длин связей в молекуле фуллерена при σ - (*a*) и π -присоединении (*b*).

Модуль изменения длины связи пропорционален толщине линии (показан масштаб).

фрагмента η^2 -ML (где M — атом переходного металла, L — его лиганды) при этом существенно слабее, чем в σ -аддуктах, включая $C_{60}CR_2$ -производные. Следует отметить, что геометрические искажения фрагмента C_{60} как в σ -, так и в π -производных локализованы в непосредственном окружении координированной связи 6/6, т.е. фуллереновое ядро «плохо проводит» влияние присоединенных фрагментов. Структурные данные по химически модифицированным производным C_{70} пока слишком немногочисленны для получения достоверных корреляций.

Более глубокая химическая модификация фуллерена может приводить к раскрытию и перестройке углеродного каркаса. Получена молекула дикетопроизводного открытого фуллерена с одиннадцатичленным циклом, допускающим проникновение внутрь малых молекул, таких как H_2 .²²³ Другой путь модификации фуллерена, связанный со вскрытием углеродного каркаса, включает 1,2-присоединение, в результате которого образуется фуллерен с двумя избыточными атомами углерода, содержащий четырехчленный карбоцикл.⁵⁰ Примером может служить комплекс кобальта состава σ, η^2, σ - $C_{64}H_4CoCr$, в котором скелет фуллерена вскрыт с внедрением C_4H_4 -фрагмента.²²⁴

Кристаллические упаковки в химически модифицированных производных фуллерена подчиняются тем же общим закономерностям, что и в молекулярных комплексах. При наличии внешнего фрагмента малого размера (например, атома кислорода) образуется упаковка, аналогичная упаковке в структуре чистого C_{60} . Ковалентно связанный экзополиэдрический фрагмент с размерами, меньшими ван-

дер-ваальсова диаметра фуллереновой сферы, играет роль «разбавляющего» компонента в обычных структурных мотивах из $(C_{60})_{\infty}$ (см. табл. 4). Так, в кристалле карбенового моноаддукта $C_{60}C(COOEt)_2 \cdot CHCl_3$ ($\rho = 0.81$)²²⁵ присутствует упаковка типа трехмерный каркас с МКЧ = 8 (где МКЧ понимается применительно к фуллереновой субъединице, а не ко всей молекуле), а 3-бензилоксикарбонил-(60)фуллерено[1,2-*d*]изоксазол, в котором к фуллерену присоединен более объемный пятичленный изоксазольный цикл, содержит гексагональные слои сфер C_{60} с МКЧ = 6.²²⁶ Экзополiezдрические фрагменты большого размера вместе с сольватными молекулами приводят к образованию более разреженных упаковок вплоть до изолированного расположения фуллереновых остовов, как, например, в гексааддукте $C_{60}[C(COOEt)_2]_6$.²¹⁹ Наличие фрагментов, присоединенных к фуллереновому каркасу, препятствует ротационной разупорядоченности, вследствие чего обычно повышается точность определения структуры.

IX. π -Производные

По химическим свойствам фуллерены как π -лиганды можно отнести скорее к полиалкенам, чем к ароматическим углеводородам. Химически не модифицированный бакминстерфуллерен служит исключительно лигандом η^2 -типа, способным координировать по связям 6/6 несколько атомов металла. Как и в случае σ -связывания, η^2 -присоединение металла к одной связи 6/6 в бакминстерфуллерене активирует пять таких же связей, расположенных по вершинам октаэдра в фуллереновом каркасе (T_h -симметрия, см. рис. 22, *f*). Удлинение ключевой связи 6/6 при π -присоединении меньше, чем при σ -координации (см. рис. 24). Присоединение второй π -координированной группировки атомов происходит, как правило, в *транс*-положение по отношению к первой. Максимальное количество присоединяемых таким образом металлосодержащих группировок ML_n равно 6 (в случае платины), причем атомы платины располагаются по вершинам октаэдра.²²⁷

Наличие близко расположенных двойных связей позволяет фуллеренам выступать в роли полидентатных $\eta^2:\eta^2$ - и $\eta^2:\eta^2:\eta^2$ -лигандов в комплексах с кластерами металлов платиновой группы (рис. 26). Аналогичные тридентатные функции ареновых лигандов проявляются, например, в $C_6H_6Os_3(CO)_9$.²²⁸ Структурно исследована серия комплексов осмия и рутения с C_{60} , в которых три атома металла, образующие кластер, координированы тремя двойными связями, находящимися в одном шестичленном цикле.²²⁹ Получены также комплексы, в которых бакминстерфуллерен служит монодентатным η^2 -лигандом при трехъядерном карбонильном кластере осмия.²³⁰ В серии родственных комплексов, описанных в работе²³¹, трехъядерная группировка атомов осмия в зависимости от остального лигандного окружения включает фуллерен в качестве $\eta^2:\eta^2:\eta^2$ -, $\sigma:\eta^2:\sigma$ - или $\eta^2:\eta^2$ -лиганда.

Всего в CSD имеется 30 структур, в которых фуллерен π -координирован с одним атомом металла, 10 π -комплексов — с двумя атомами металла, 14 — с тремя, 2 — с четырьмя, 9 — с пятью и 6 — с шестью атомами металла. Известны примеры π -комплексов, содержащих два фуллереновых лиганда при одной кластерной группировке Rh_6 ²³² и даже при одном атоме металла (Mo или W, см. рис. 26, *e*).²³³ В продукте окисления воздухом π -комплекса $(\eta^2-C_{60})Ir(o-C_2B_{10}H_{10}CH_2PPh_2)(Bu^iNC)_2$, содержащего в одной молекуле фрагменты карборана и фуллерена, методом РСА зафиксировано внедрение молекулы O_2 по одной из связей металл-углерод. В образующемся пятичленном пероксидном металлоцикле присутствует σ -связь Ir—C длиной 2.24 Å (рис. 27).⁵¹

η^2 -Присоединение фрагмента ML к фуллереновому ядру сопровождается перераспределением длин связей C—C, аналогичным наблюдаемому при σ,σ -координации, но слабее выраженным. При образовании π -комплекса длина координирующей связи 6/6 возрастает в среднем до 1.48 Å (против

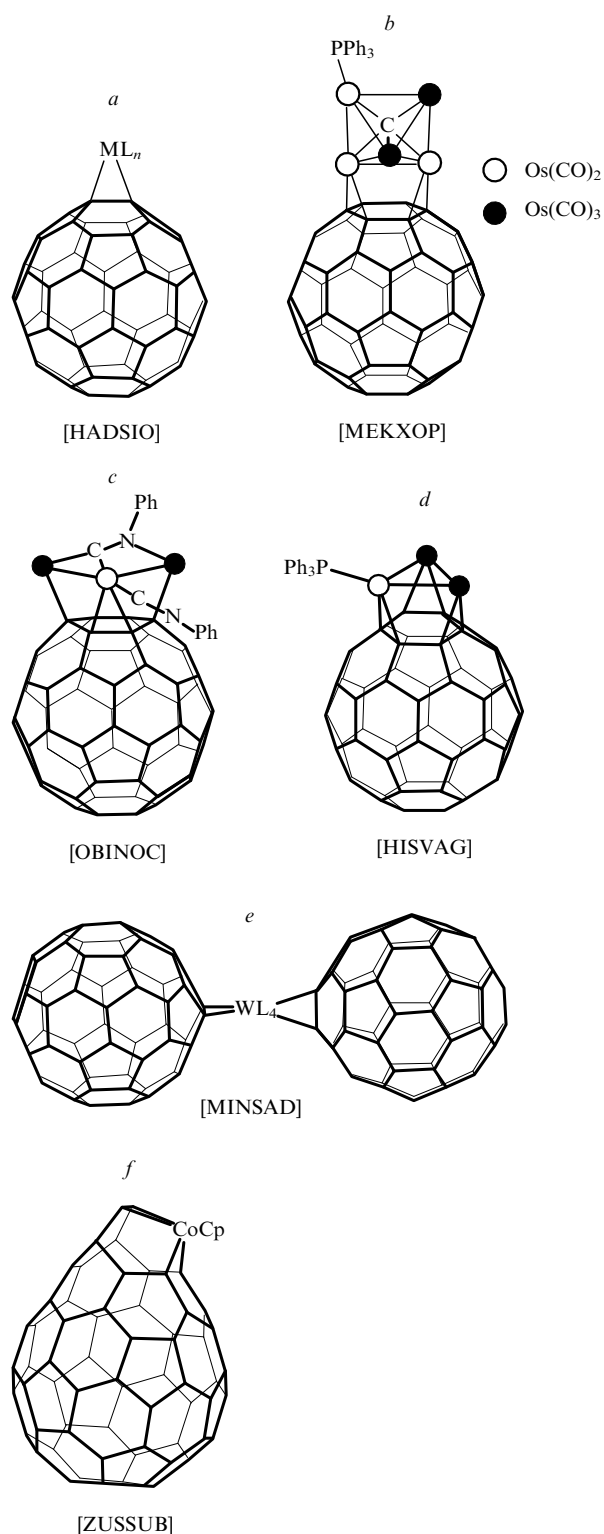


Рис. 26. Типы координации фуллерен – металл. *a* — η^2 , *b* — $\eta^2:\eta^2$, *c* — $\sigma:\sigma:\eta^2$, *d* — $\eta^2:\eta^2:\eta^2$, *e* — «сэндвич», *f* — гомофуллереновый лиганд; приведены коды структур по CSD.

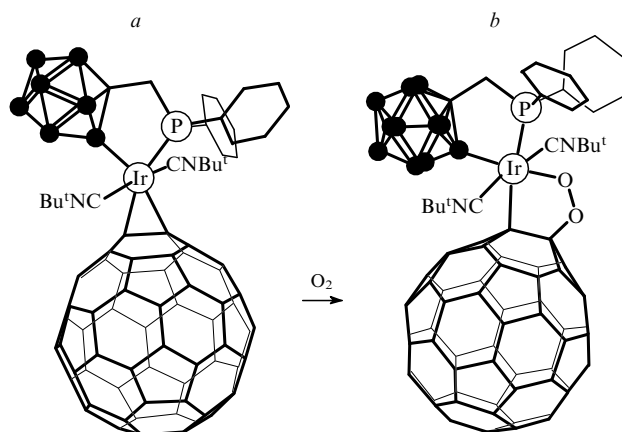


Рис. 27. Строение молекулы карборан-фуллеренового π -комплекса иридия η^2 -C₆₀Ir(*o*-C₂B₁₀H₁₀CH₂PPh₂)₂(Bu^tNC)₂·4 PhMe (*a*) и продукта его окисления воздухом (*b*) (данные PCA).⁵¹

1.60 Å в C₆₀X₂). Соседние с ней связи типа 5/6 удлиняются до 1.49 Å. Наблюдается также некоторое перераспределение прилегающих связей (см. рис. 25). Как и в случае σ -производных, влияние η^2 -координации на соседние связи быстро затухает с удалением от координированной связи и практически не затрагивает «тыльной» половины фуллеренового остова.

Исследована серия однотипных моноядерных комплексов фуллеренов с иридием (fullerene)·[Ir(CO)Cl(PPh₃)₂]_n, *n* = 1, 2 (fullerene = C₆₀, C₆₀O, C₇₀, C₇₀O, C₈₄). Координация атома иридия в них близка к симметричной тригонально-бипирамидальной. Геометрические параметры всех этих комплексов приведены в табл. 6. Фуллереновый лиганд занимает в координационной сфере иридия больше пространства, чем трифенилфосфин (валентный угол P—Ir—P меньше 120°, см. табл. 6).

Пентакоординированный фуллереновый фрагмент C₆₀R₅, в котором присоединенные группы расположены вокруг одного пятичленного цикла, является электронным аналогом пентазамещенного цикlopentadiена и проявляет способность к η^5 -координации. Структурно исследована таллиевая соль C₆₀Ph₅,²³⁸ родственная моноциклопентадиенильным комплексам щелочных металлов с преимущественно ионным связыванием металл—лиганд η^5 -типа (длина связи Tl—C составляет 2.83–2.89 Å). Атом таллия дополнительно координирован атомом кислорода сольватной молекулы ТГФ на расстоянии 3.16 Å. Описан также комплекс родия C₆₀Me₅Rh(CO)₂, в котором фуллереновый остов C₆₀Me₅ выполняет роль настоящего η^5 -лиганда при атоме металла²³⁹ со связывающими расстояниями Rh—C 2.12–2.27 Å.

Фуллерен C₇₀, как и в случае σ -присоединения, в большинстве π -комплексов присоединяет внешние атомы металла по связи типа *b*, а в комплексах с кластерами или

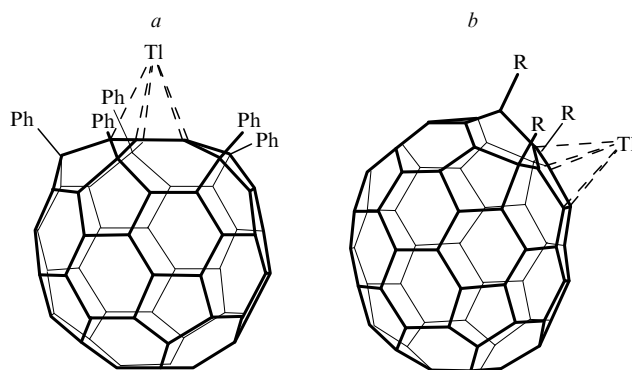


Рис. 28. Примеры η^5 -координации фуллерен—металл. *a* — C₆₀Ph₅Tl·2.5 THF, Tl—C = 2.83–2.89 Å (см.²³⁸), *b* — C₇₀(C₆H₄CF₃)₃ Tl·C₆H₄Cl₂, Tl—C = 2.84–3.08 Å (R = *p*-C₆H₄CF₃).²⁴⁰

несколькими отдельными атомами металла — по связям *b* и *d* (см. рис. 1, *b*). Известно одно производное состава C₇₀(C₆H₄CF₃)₃Tl·*o*-C₆H₄Cl₂, в котором фрагмент C₇₀(C₆H₄CF₃)₃ выступает в качестве аниона, подобного цикlopentadiенильному.²⁴⁰ Структуры η^5 -координированных производных C₆₀ и C₇₀ схематически представлены на рис. 28.

Фуллерен C₈₄ симметрии D_{2d} в структурно исследованном комплексе C₈₄·Ir(CO)Cl(PPh₃)₂ присоединен по связи типа 6/6, расположенной на пересечении двух плоскостей симметрии. Длина координирующей связи увеличена до 1.45 Å, сферические эксцессы ее атомов углерода — до 21 и 18°.³³

Чрезвычайно интересны структура и химические свойства металлокомплексов фуллеренов, в которых атомы металла связаны с сильно модифицированным «вскрытым» углеродным каркасом с участием присоединенных функциональных групп. Так, в соединении C₆₀C₄H₄CoCr·C₇H₈ атом кобальта координирован бисгомофуллереновым лигандом по (η^2 , σ , σ)-типу (см. рис. 26, *f*).⁸² В данном соединении углеродный каркас вскрыт с образованием одиннадцатичленного цикла.

Крупные и стерически нежесткие молекулы π -комплексов фуллеренов часто образуют несколько сольватов разного состава с одним и тем же растворителем, как, например, в случае комплекса C₆₀[Ir(CO)Cl(PPhMe₂)₂]₂ и бензола (рис. 29).²³⁵ В одном из сольватов состава C₆₀[Ir(CO)Cl(PPhMe₂)₂]·C₆H₆ (ρ = 2.21) фуллереновые остовы изолированы друг от друга, а во втором сольвате состава C₆₀[Ir(CO)Cl(PPhMe₂)₂]·2 C₆H₆ (ρ = 2.45) они образуют разделенные колонки.

Кристаллические упаковки в π -комплексах фуллеренов, как и упаковки других производных, могут быть описаны в терминах мотивов из фуллереновых сфер. Особенностью данного класса является то, что в π -комплексах нефуллереновая часть, как правило, относительно велика. Это часто приводит к образованию ажурных или изолированных моти-

Таблица 6. Геометрические параметры координационного окружения атома иридия в π -комплексах (η^2 -fullerene)·Ir(CO)Cl(PPh₃)₂.

Фуллерен	Ir—C, Å	Ir—CO, Å	Ir—Cl, Å	Ir—P, Å	P—Ir—P, град	Cl—Ir—CO, град	Ссылки
C ₆₀	2.190	1.923	2.401	2.384	113.4	179.7	234
C ₆₀ /2	2.171	1.852	2.410	2.330	109.8	175.8	235
C ₆₀ O	2.172	1.840	2.396	2.386	113.5	179.0	176
C ₇₀	2.182	1.834	2.362	2.384	114.9	178.8	236
C ₇₀ /2	2.176	1.838	2.366	2.356	104.2	176.1	237
C ₇₀ O	2.234	1.845	2.355	2.364	114.5	178.7	178
C ₈₄	2.197	1.824	2.418	2.376	114.7	178.4	33

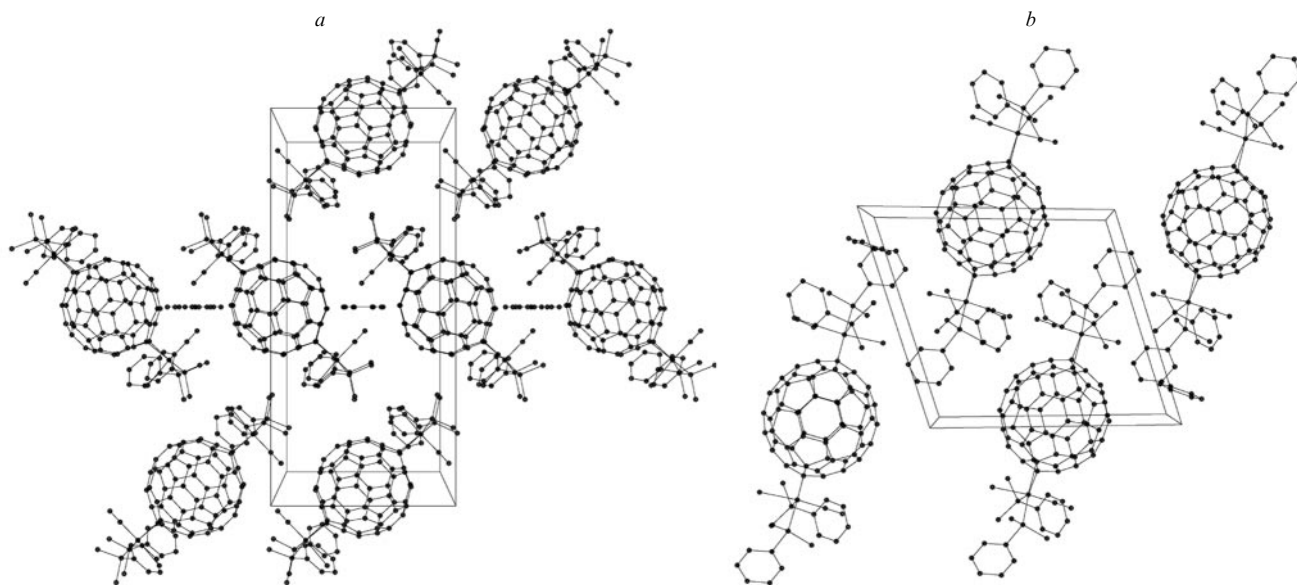


Рис. 29. Упаковка молекул в кристаллах $C_{60} \cdot [Ir(CO)Cl(PPhMe_2)_2] \cdot C_6H_6$ (a) и $C_{60} \cdot [Ir(CO)Cl(PPhMe_2)_2] \cdot 2 C_6H_6$ (b).²³⁵

вов. Исключением являются бинарные π -комплексы с палладием и платиной состава $C_{60}M_n$, отнесенные в этом обзоре к фуллеридам.

Х. Эндоэдральные соединения

Особое место среди производных фуллеренов занимают эндоэдральные фуллерены, внутри углеродного каркаса которых присутствуют «гости»: атомы металлов или неметаллов (в том числе инертных газов) либо малые кластеры. Закономерности образования таких соединений рассмотрены в обзоре²⁴¹. Эндоэдральные металлофуллерены (ЭМФ) впервые зафиксированы методом масс-спектрометрии одновременно с «полыми» фуллеренами,²⁴² а затем выделены в микрограммовых количествах.²⁴³ Однако их структурные исследования затруднены высокой реакционной способностью и наличием изомеров (см. ниже).

Нагревание «полых» фуллеренов C_n в атмосфере инертного газа А под давлением позволяет получить примесные количества эндоэдральных[§] производных $A@C_n$.²⁴⁴ Соединения C_{60} с 3He (см.²⁴⁵) и ^{129}Xe (см.²⁴⁶) охарактеризованы спектрами ЯМР. Для C_{70} этим методом были также получены соединения $A_2@C_{70}$ ($A = He$ (см.²⁴⁷) и Ne (см.²⁴⁸)) с двумя атомами инертного газа в полости фуллеренового каркаса. Соотношение продуктов $A@C_{70}$ и $A_2@C_{70}$ указывает на «классический» механизм реакции синтеза, включающий разрыв связи $C-C$ с последующим замыканием углеродной клетки. Рентгеноструктурный анализ твердого раствора $Kr@C_{60}$ в кристаллическом $C_{60} \cdot NiOEP \cdot 2 C_6H_6$ показал, что атом криптона находится в центре фуллеренового каркаса на расстоянии $3.54 \text{ \AA}$ от атомов углерода (на $0.2 \text{ \AA}$ меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов). По результатам уточнения заселенности позиции криптона содержание $Kr@C_{60}$ в монокристалле составило 9%.²⁴⁹ Соединения $X@C_{60}$ (где $X = Li$ (см.²⁵⁰), N (см.²⁵¹) и P (см.²⁵²)) получены ионной бомбардировкой пленки C_{60} в вакууме и охарактеризованы спектрами ЭПР. Показано, что в двух последних соединениях атом элемента пятой группы не связан со стенками углеродной сферы и находится в квадруплетном электронном состоянии (с тремя неспаренными электронами).

Обычным методом синтеза эндоэдральных металлофуллеренов является плазменная возгонка графита с примесью оксида соответствующего металла (1–2 ат.%) в атмосфере гелия (10–100 Торр). В масс-спектрах продуктов перегонки наряду с C_{60}^+ и C_{70}^+ присутствуют ионы MC_n^+ ($n = 60–100$) с преобладанием MC_{60}^+ и MC_{82}^+ .²⁴¹ Экстракцией полярными органическими растворителями либо CS_2 с последующим хроматографическим разделением получают $M@C_{82}$, $M@C_{84}$ и $M_2@C_{80}$, умеренно устойчивые на воздухе, тогда как индивидуальные $M@C_{60}$ труднее выделить ввиду их высокой реакционной способности. В настоящее время получены ЭМФ свыше 20 металлов, преимущественно лантаноидов, в количествах до нескольких миллиграммов.^{253–256}

Структурные исследования ЭМФ (как и «полых» высших фуллеренов) осложняются изомерией их углеродного каркаса.²⁵³ Квантово-химические расчеты ЭМФ выявили существенный перенос заряда с атома металла на углеродный остов, стабилизирующий более симметричные изомеры вплоть до нарушения правила изолированных пятиугольников.²⁵⁷ Расчеты с оптимизацией геометрии монопядерных металлофуллеренов $M@C_n$ предсказывают смещение атома

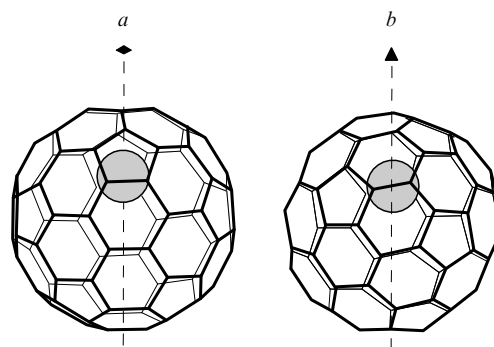


Рис. 30. Строение эндоэдральных металлофуллеренов с изомерными углеродными каркасами C_{82} симметрии C_{2v} (a) и C_{30} (b) (расчетные данные).²⁵³

§ Для обозначения эндоэдральной компоненты используют символ @.

металла из центра полости к ее стенке с появлением внутри-полиэдрических связывающих контактов $M \cdots C$, составляющих $\sim 2.5 \text{ \AA}$, а также значительный дипольный момент молекулы (4–5 Д). Результаты квантово-химических расчетов и спектроскопических исследований показали легкость миграции атомов металла внутри углеродного каркаса, что может дополнительно осложнять структурные исследования.^{19, 253, 257, 258}

Наиболее изучены моноядерные производные $Ln@C_{82}$,²⁵⁶ которые по спектроскопическим данным получены в виде смеси изомеров симметрии C_{2v} (изомер I, содержание 70–80%) и C_{3v} (изомер II, содержание 20–30%) (рис. 30). В производных некоторых металлов зафиксированы также изомеры III (Er, Dy, Tm, Ca) и IV (Ca).^{256, 259} Поэтому, чтобы избежать статической разупорядоченности, процесс получения чистых металлофуллеренов для структурных исследований должен включать трудоемкое хроматографическое разделение смеси изомеров.

Экспериментальные структурные данные для большинства эндоэдральных фуллеренов получены методами XAFS-спектроскопии^{260–264} и порошковой рентгеновской дифракции на синхротронном излучении. Положение и форма края полосы поглощения в рентгеновских спектрах (XANES) подтверждают внутримолекулярный перенос электрона с атома-«гостя» металла на углеродную оболочку кластера. В EXAFS-исследованиях $Y@C_{82}$ (см.²⁶¹) и $La@C_{82}$ (см.²⁶²) были впервые установлены сдвиг атома металла из центра фуллереновой полости и его координация с атомами углерода. Моноядерные эндоэдральные фуллерены на основе актиноидов (Th, U и др.)²⁶⁵ имеют углеродный остов $C_{82}–C_{84}$; по данным метода XANES заряд иона металла в них равен 3+.

Систематические дифракционные исследования, проведенные авторами работ^{85, 264–270}, позволили определить методом максимальной энтропии (MEM) основные черты кристаллической и молекулярной структуры серии поликристаллических ЭМФ. Во всех случаях было объективно выявлено вхождение атомов металла в полость углеродного каркаса. Сообщалось также, что в биядерном $Sc_2@C_{66}$ геометрия углеродной оболочки, в согласии с квантово-химическими расчетами, не удовлетворяет правилу изолированных пятиугольников.¹⁵ В сильно разупорядоченной кристаллической структуре $Sc_2C_2@C_{84}$ (см.²⁷¹) внутри углеродной оболочки обнаружен карбидный кластер с атомами углерода на расстоянии $1.42(6) \text{ \AA}$ друг от друга. Значения расстояний металл–металл в биядерных $La_2@C_{80}$ ($3.90–3.94 \text{ \AA}$)²⁷¹ и $Sc_2@C_{84}$ ($3.91 \text{ \AA}$)²⁶⁸ свидетельствуют об отсутствии связи металл–металл, тогда как в $Sc_2@C_{66}$ внутри полости меньшего размера обнаружена связь $Sc–Sc$ $2.89 \text{ \AA}$.¹⁵ В то же время в сольвате трехъядерного $Sc_3@C_{82}$ с толуолом (1:1) из-за вероятной ротационной разупорядоченности молекул ЭМФ найдены аномально короткие расстояния $Sc–Sc$ $2.3(3) \text{ \AA}$ (см.²⁷⁰) (против $3.20–3.30 \text{ \AA}$ в металлическом скандии²⁷²), не согласующиеся с результатами квантово-химического расчета.²⁵⁷ Представленные в работах^{15, 85, 270, 272} оценки заряда эндоэдральных фрагментов интегрированием электронной плотности, также вызывают возражения как выходящие за пределы точности метода порошковой рентгенографии. Однако в целом в данных исследованиях ЭМФ получена важная структурная информация на полуквантовом уровне.

Опубликованы результаты монокристалльного PCA серии эндоэдральных фуллеренов $M_3N@C_n$ ($M = Sc, Er; n = 78, 80, 68$) с плоскими треугольными металл-нитридными кластерами внутри углеродной оболочки.^{16, 273–275} Эти соединения были синтезированы плазменным методом в динамической атмосфере, содержащей N_2 , и кристаллизованы в виде молекулярных комплексов (1:1) с октаэтилпорфирином

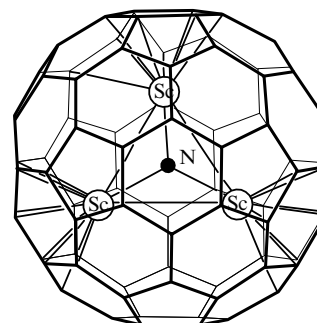


Рис. 31. Строение молекулы $Sc_3N@C_{80}$ (данные PCA).²⁷³ Расстояния $Sc–N$ $2.00–2.01$, $Sc–C$ $2.15–2.73$, $Sc–Sc$ $3.48 \text{ \AA}$.

кобальта CoOEP и сольватными молекулами растворителя. В их структурах обнаружены короткие межмолекулярные контакты $Co \cdots C$ (фуллерен) $2.71–2.78 \text{ \AA}$ и сильная ротационная разупорядоченность как углеродных каркасов, так и внутренних плоскотригональных фрагментов-«гостей» M_3N . В работах^{273–275} установлены строение высокосимметричных углеродных оболочек C_{78} (D_{3h}) и C_{80} (I_h), стабилизированных переносом заряда от атомов металла, и геометрия фрагмента M_3N (рис. 31), а также отмечена лабильность связывания $M \cdots C$ с углеродным каркасом. Теми же авторами получено и структурно охарактеризовано диметоксисилиленовое производное $Sc_3N@C_{80}Dmxy$, в котором фуллереновый скелет химически модифицирован с внешней стороны посредством $[4+2]$ -циклоприсоединения по связи типа 5/6 с удлинением этой связи до $1.63 \text{ \AA}$. В этом соединении эндоэдральная группировка также разупорядочена.²⁷⁶ Обнаружено, что в случае остова C_{78} атомы металла, в согласии с расчетными данными,²⁷⁷ располагаются преимущественно над связями 6/6 в пирациленовых фрагментах, а в случае C_{80} , углеродный скелет которого не имеет таких фрагментов, наблюдается более сильная разупорядоченность группировки M_3N . Эндоэдральный фуллерен меньшего размера, выделенный и исследованный PCA в составе аналогичного комплекса, по-видимому, имеет углеродный скелет C_{68} , нарушающий правило изолированных пятиугольников. Как фуллереновый каркас, так и внутривнутриэдрическая группировка сильно разупорядочены;¹⁶ стехиометрия ЭМФ доказана методом масс-спектрометрии.

Кристаллическая структура молекулярного комплекса $Er_2@C_{82} \cdot CoOEP \cdot (C_6H_6)_2 \cdot x \cdot (CHCl_3)_x$ исследована в работе²⁷⁸. Показано, что углеродный остов в этом металлофуллерене представляет собой изомер симметрии C_s , а атомы эрбия разупорядочены по многочисленным позициям. Позднее был выделен и исследован в составе аналогичного комплекса второй изомер того же эндоэдрального металлофуллерена с углеродным остовом симметрии C_{3v} и также сильно разупорядоченным металлическим ядром.²⁷⁹

Несольватированные ЭМФ при комнатной температуре имеют разупорядоченную ГЦК-решетку,²⁸⁰ изоморфную высокотемпературным модификациям C_{60} и C_{70} . Медленное охлаждение монокристалла $La@C_{82}$ приводит к ориентационному упорядочению эллипсоидальных молекул ЭМФ с переходами в ромбоэдрическую ($180–150 \text{ K}$) и метастабильную триклинную модификации ($150–20 \text{ K}$). При быстром охлаждении ромбоэдрического полиморфа образуется разупорядоченная простая кубическая фаза, стабильная ниже 132 K .²⁸⁰ В сильно разупорядоченных сольватах $M@C_{82} \cdot 1.5 CS_2$ молекулы сероуглерода занимают пустоты ОЦК-решетки; при 150 K зафиксирован магнитный фазовый переход, который можно объяснить ориентационным упорядочением металлосодержащих фуллереновых остовов.²⁸¹

Эндоэдральные производные фуллеренов, как и чистые фуллерены, могут полимеризоваться под давлением.²⁸²

По данным метода порошковой рентгеновской дифракции моноклинные толуольные сольваты $M@C_{82} \cdot PhMe$ изоморфны аналогичным сольватам «пустых» высших фуллеренов $C_{82} \cdot PhMe$ и $C_{76} \cdot x PhMe$.³¹ Мотив расположения фуллереновых остовов в них совпадает с найденным ранее для сольватов (1 : 1) бакминстерфуллерена C_{60} с *n*-пентаном, дихлорэтаном и другими растворителями⁸⁴ (см. рис. 6), а межмолекулярные электростатические взаимодействия стабилизируют упаковку молекул «голова к хвосту».²⁶⁷ В кристаллах $M_3N@C_{80} \cdot CoOEP \cdot Solv$ обнаружены зигзагообразные цепочки, подобные цепочкам в молекулярных комплексах C_{60} и C_{70} с металлопорфиринами (см. рис. 8). Ближайшие расстояния между центрами фуллереновых остовов в исследованных ЭМФ лежат в интервале 11.00–11.22 Å.

XI. Заключение

Характерные черты кристаллохимии фуллеренов в основном определяются присутствием в них крупных кластеров углерода, форма которых близка к сферической, и преобладанием невалентных межмолекулярных взаимодействий. Данные структурных исследований различных производных фуллеренов, включая химически модифицированные и эндоэдральные, показывают характерную разупорядоченность углеродного полиэдра (уменьшающуюся с понижением температуры), склонность к образованию молекулярных кристаллов и разнообразие кристаллических фаз. Наблюдаемые мотивы ротационной разупорядоченности молекул C_n в кристалле удается описать в рамках модели «резиновой полости», предполагающей их нахождение в неглубоких минимумах потенциальной энергии. Во всех рассмотренных классах соединений наблюдаются сходные мотивы расположения фуллереновых остовов, определяемые в первую очередь долей занимаемого ими объема в общем объеме кристалла. Нефуллереновые молекулы и экзополлиэдрические фрагменты заполняют пустоты в таких мотивах, выступающих в роли лабильной ван-дер-ваальсовой матрицы.

Кулоновское притяжение (в ионных фуллеридах) и специфическое межмолекулярное связывание стабилизируют кристаллическую упаковку производных фуллеренов, повышая степень ее упорядоченности и точность дифракционного исследования соответствующих кристаллических структур. В ряде работ отмечены слабые ян-теллеровские искажения моно- и дианионов бакминстерфуллерена C_{60} , а также повышенная склонность анионных фуллереновых каркасов к полимеризации. В результате химического связывания молекул фуллеренов друг с другом возникают димеры и тримеры, а также бесконечные цепочечные, слоевые и каркасные мотивы из углеродных остовов.

В эндоэдральных фуллеренах наличие атомов-«гостей» внутри фуллеренового остова способно как стабилизировать кристаллическую упаковку (ввиду поляризации углеродных кластеров), так и усиливать их разупорядочение (за счет различных положений атомов и/или их динамических переходов внутри каркаса). В эндоэдральных металлофуллеренах, в соответствии с квантово-химическими и спектроскопическими данными, наблюдается внутримолекулярный перенос электронов металл → каркас, стабилизирующий более симметричные изомеры углеродной оболочки. Появление таких новых степеней свободы, как дипольный момент молекулы и магнитные моменты атомов-«гостей», увеличивает число возможных типов упорядочения и соответствующих им фазовых переходов.

Для химически модифицированных фуллеренов (как в σ -, так и в π -производных) типично присоединение к связи 6/6, которое сопровождается ее удлинением и однотипными

искажениями углеродного остова, локализованными в ближайшем окружении экзополлиэдрически координированных атомов. Для молекул C_{70} предпочтительна координация по стереохимически напряженной связи 6/6 (тип *b*), атомы углерода которой наиболее «пирамидализованы». Для некоторых производных C_{60} и C_{70} также установлено присоединение по связям 5/6 с разрывом этих связей и образованием «приоткрытых» гомофуллереновых каркасов. По сравнению с кристаллами немодифицированных фуллеренов функционализированные производные фуллеренов обычно лучше упорядочены ввиду несферической формы их молекул.

Многократное присоединение (как по σ , σ -, так и по η^2 -типу) экзополлиэдрических фрагментов, не взаимодействующих друг с другом, протекает по наиболее удаленным связям 6/6 вплоть до образования (в случае C_{60}) гексааддуктов с октаэдрическим окружением фуллеренового остова. Для экзополлиэдрических кластеров характерна многоцентровая координация атомов переходного металла, соединенных связями $M-M$ по 6-атомной грани углеродного полиэдра, тогда как π -координация σ -модифицированного фуллерена одиночным атомом металла может также проходить по типам η^5 - и, возможно, η^6 -связывания. При многократном σ -присоединении относительно небольших экзополлиэдрических фрагментов X образуются «бинарные» производные C_nX_m ($n = 60, 70$; $X = H, O, F, Cl, Br, Me, CF_3$). При небольшом числе m (до 5–6) присоединенные фрагменты X обычно группируются в определенной части углеродного остова, тогда как углубление химической модификации сопровождается распределением X по фуллереновой полусфере ($C_{60}F_{18}$ и его аналоги) либо по всей сфере ($C_{60}Br_{24}$, $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{48}$). Глубокая химическая модификация фуллеренов приводит к сильным искажениям их полиэдрических каркасов и может сопровождаться раскрытием углеродной клетки.

Настоящий обзор структурных данных — результат работ по фуллереновой тематике, проведенных авторами со второй половины 1990-х годов. Мы благодарны всем коллегам, предоставившим нам кристаллы синтезированных ими соединений, а также познакомившим с результатами собственных структурных исследований, нередко до их появления в печати. Особую признательность хотелось бы выразить члену-корреспонденту РАН М.Ю.Антипину (ИНЭОС РАН, Москва), профессорам Г.Саито (University of Kyoto, Japan), О.Кашино и И.Кубозоно (Okayama University, Japan), Р.Н.Любовской (ИПФХ РАН, Черноголовка), М.В.Коровову, О.В.Болталиной (Химический факультет МГУ, Москва), Дж.Ховард (University of Durham, UK) и Р.Тейлору (University of Sussex, UK), а также к.х.н. Д.В.Коняреву (ИПФХ РАН, Черноголовка). Интересная и полезная информация получена нами благодаря участию в регулярных международных конференциях IWFAC (International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters») в Санкт-Петербурге.

Обзор написан при финансовой поддержке Российской программы «Фуллерены и атомные кластеры» и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-03-33225).

Литература

1. *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology*. (Eds K.M.Kadish, R.S.Ruoff). Wiley, New York, 2000
2. О.А.Дяченко, А.Гража. *Fullerene Sci. Technol.*, **7**, 317 (1999)
3. Д.В.Конярев, Р.Н.Любовская. *Успехи химии*, **68**, 23 (1999)
4. Н.Ф.Гольдшлегер, А.П.Моравский. *Успехи химии*, **66**, 353 (1997)
5. B.Sundqvist. *Adv. Phys.*, **48**, 1 (1999)
6. A.L.Balch, M.M.Olmstead. *Chem. Rev.*, **98**, 2123 (1998)
7. E.Osawa. *Kagaku (Kyoto)*, **25**, 854 (1970)

8. Д.А.Бочвар, Е.Г.Гальперн. Докл. АН СССР, **209**, 610 (1973)
9. H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl, R.E.Smalley. *Nature (London)*, **318**, 162 (1985)
10. W.Kraetschmer, L.D.Lamb, K.Fostiropoulos, D.R.Huffman. *Nature (London)*, **347**, 354 (1990)
11. J.C.Gallucci, C.W.Doecke, L.A.Paquette. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1343 (1986)
12. H.Prinzbach, A.Weller, P.Landenberger, F.Wahl, J.Worth, L.T.Scott, M.Gelmont, D.Olevano, B.von Issendorff. *Nature (London)*, **407**, 60 (2000)
13. C.Piskotti, J.Yarger, A.Zetl. *Nature (London)*, **393**, 771 (1998)
14. D.Bakowies, W.Thiel. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3704 (1991)
15. C.-R.Wang, T.Kai, T.Tomiyama, T.Yoshida, Y.Kobayashi, E.Nishibori, M.Takata, M.Sakata, H.Shinohara. *Nature (London)*, **408**, 426 (2000)
16. M.M.Olmstead, H.M.Lee, J.C.Duchamp, S.Stevenson, D.Marcu, H.C.Dorn, A.L.Balch. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 900 (2003)
17. A.Rassat, I.Laszlo, P.W.Fowler. *Chem. Eur. J.*, **9**, 644 (2003)
18. P.W.Fowler, D.E.Manolopoulos. *Nature (London)*, **355**, 428 (1992)
19. S.Nagase, K.Kobayashi, T.Akasaka, T.Wakahara. In *Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology*. (Eds K.M.Kadish, R.S.Ruoff). Wiley, New York, 2000. P. 395
20. M.D.Diener, J.M.Alford. *Nature (London)*, **393**, 668 (1998)
21. V.I.Kovalenko, A.R.Khamatgalimov. *Chem. Phys. Lett.*, **377**, 263 (2003)
22. R.D.Johnson, G.Meijer, D.S.Bethune. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8983 (1990)
23. K.Hedberg, L.Hedberg, D.S.Bethune, C.A.Brown, H.C.Dorn, R.D.Johnson, M.De Vries. *Science*, **254**, 410 (1991)
24. R.Tycko, R.C.Haddon, G.Dabbagh, S.H.Glarum, D.C.Douglas, A.M.Mujce. *J. Phys. Chem. B*, **95**, 518 (1991)
25. K.Hedberg, L.Hedberg, M.Buhl, D.S.Bethune, C.A.Brown, R.D.Johnson. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5314 (1997)
26. H.B.Burgi, P.Venugopalan, D.Schwarzenbach, F.Diederich, C.Thilgen. *Helv. Chim. Acta*, **76**, 2155 (1993)
27. R.H.Michel, M.M.Kappes, P.Adelmann, G.Roth. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 1651 (1994)
28. F.Diederich, R.L.Whetten, C.Thilgen, R.Ettl, I.Chao, M.M.Alvarez. *Science*, **254**, 1768 (1991)
29. F.H.Hennrich, R.H.Michel, A.Fischer, S.R.Schneider, S.Gilb, M.M.Kappes, D.Fuchs, M.Burk, K.Kobayashi, S.Nagase. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1732 (1996)
30. C.-R.Wang, T.Sugai, T.Kai, T.Tomiyama, H.Shinohara. *Chem. Commun.*, 557 (2000)
31. H.Kawada, Y.Fujii, H.Nakao, Y.Murakami, T.Watanuki, H.Suematsu, K.Kikuchi, Y.Achiba, I.Ikemoto. *Phys. Rev., B*, **51**, 8723 (1995)
32. T.J.S.Dennis, M.Hulman, H.Kuzmany, H.Shinohara. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5411 (2000)
33. A.L.Balch, A.S.Ginwalla, J.W.Lee, B.C.Noll, M.M.Olmstead. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2227 (1994)
34. G.Y.Sun. *Chem. Phys. Lett.*, **367** (1–2), 26 (2003)
35. N.Tagmatarchis, D.Arcon, M.Prato, H.Shinohara. *Chem. Commun.*, 2992 (2002)
36. V.Mordkovich, Y.Shiratori, H.Hiraoka, Y.Takeuchi. *Phys. Solid State*, **44**, 603 (2002)
37. C.Brown, L.Cristofolini, K.Kordatos, K.Prassides, C.Bellavia, R.Gonzalez, M.Keshavarz, F.Wudl, A.Cheetham, J.Zhang, W.Andreoni, A.Curioni, A.Fitch, P.Pattison. *Chem. Mater.*, **8**, 2548 (1996)
38. K.-C.Kim, F.Hauke, A.Hirsch, P.D.W.Boyd, E.Carter, R.S.Armstrong, P.A.Lay, C.A.Reed. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4024 (2003)
39. P.A.Cox. *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*. Oxford University Press, Oxford, 1981
40. M.J.Hardie, R.Torrens, C.L.Raston. *Chem. Commun.*, 1854 (2003)
41. M.V.Korobov, E.B.Stukalin, A.L.Mirakyan, I.S.Neretin, Y.L.Slovokhotov, A.V.Dzyabchenko, A.I.Ancharov, B.P.Tolochko. *Carbon*, **41** (14), 2743 (2003)
42. A.L.Litvinov, D.V.Konarev, A.Y.Kovalevsky, I.S.Neretin, Y.L.Slovokhotov, P.Coppens, R.N.Lyubovskaya. *Cryst. Eng. Commun.*, **4**, 618 (2002)
43. D.V.Konarev, I.S.Neretin, G.Saito, Y.L.Slovokhotov, A.Otsuka, R.N.Lyubovskaya. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3886 (2003)
44. D.V.Konarev, I.S.Neretin, Y.L.Slovokhotov, A.L.Litvinov, A.Otsuka, R.N.Lyubovskaya, G.Saito. *Synth. Met.*, **131**, 87 (2002)
45. D.V.Konarev, A.Y.Kovalevsky, X.Li, I.S.Neretin, A.L.Litvinov, N.V.Drichko, Y.L.Slovokhotov, P.Coppens, R.Lyubovskaya. *Inorg. Chem.*, **41**, 3638 (2002)
46. D.V.Konarev, I.S.Neretin, Y.L.Slovokhotov, R.N.Lyubovskaya, D.S.Yufit, J.A.K.Howard. *Cryst. Growth Des.*, (in the press) (2004)
47. D.V.Konarev, I.S.Neretin, G.Saito, Y.L.Slovokhotov, A.Otsuka, R.N.Lyubovskaya. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1794 (2004)
48. T.Takenobu, D.H.Chi, S.Margadonna, K.Prassides, Y.Kubozono, A.N.Fitch, K.Kato, Y.Iwasa. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1897 (2003)
49. S.I.Troyanov, A.A.Popov, N.I.Denisenko, O.V.Boltalina, L.N.Sidorov, E.Kemnitz. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 2395 (2003)
50. E.Nakamura, K.Tahara, Y.Matsuo, M.Sawamura. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2834 (2003)
51. W.Qian, S.-C.Chuang, R.B.Amador, T.Jarrososon, M.Sander, S.Pieniazek, S.I.Khan, Y.Rubin. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2066 (2003)
52. A.V.Usatov, E.V.Martynova, F.M.Dolgushin, A.S.Peregudov, M.Y.Antipin, Y.N.Novikov. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1**, 29 (2003)
53. S.Liu, Y.-J.Lu, M.M.Kappes, J.A.Ibers. *Science*, **254**, 408 (1991)
54. W.I.F.David, R.M.Ibberson, T.J.S.Dennis, J.P.Hare, K.Prassides. *Europhys. Lett.*, **18**, 219 (1992)
55. W.I.F.David, R.M.Ibberson, J.C.Matthewman, K.Prassides, T.J.S.Dennis, J.P.Hare, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *Nature (London)*, **353**, 147 (1991)
56. А.Уэллс. *Структурная неорганическая химия*. Мир, Москва, 1987
57. H.-B.Burgi, E.Blanc, D.Schwarzenbach, S.Liu, Y.Lu, M.M.Kappes, J.A.Ibers. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 640 (1992)
58. J.L.de Boer, S.Vansmaalen, V.Petricke, M.Dusek, M.A.Verheijen, G.Meijer. *Chem. Phys. Lett.*, **219**, 469 (1994)
59. E.V.Skokan, I.V.Arkhangel'skii, N.A.Zhukova, Y.A.Velikodnyi, N.B.Tamm, N.V.Chelovskaya. *Carbon*, **41**, 1387 (2003)
60. J.N.Hawkins, T.A.Lewis, S.D.Loren, A.Meyer, J.R.Heath, R.J.Saykally, F.J.Hollander. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 775 (1991)
61. A.P.Isakina, A.I.Prokhvatilov, M.A.Strzhemechny, K.A.Yagotintsev. *Low Temp. Phys.*, **27**, 1037 (2001)
62. J.F.Armbruster, H.A.Romberg, P.Schweiss, P.Adelmann, M.Knupfer, J.Fink, R.H.Michel, J.Rockenberger, F.Hennrich, H.Schreiber, M.M.Kappes. *Z. Phys. B*, **95**, 469 (1994)
63. R.Almairac, D.Tranqui, J.P.Lauriat, J.Lapasset, J.Moret. *Solid State Commun.*, **106**, 437 (1998)
64. А.И.Китайгородский. *Молекулярные кристаллы*. Наука, Москва, 1971
65. Y.L.Slovokhotov, I.V.Moskaleva, V.I.Shilnikov, E.F.Valeev, Y.N.Novikov, A.I.Yanovsky, Y.T.Struchkov. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **8**, 117 (1996)
66. R.Ceolin, V.Agafonov, D.Andre, A.Dworkin, H.Szwarc, J.Dugue, B.Keita, L.Nadjo, C.Fabre, A.Rassat. *Chem. Phys. Lett.*, **208**, 259 (1993)
67. M.Jansen, G.Waidmann. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 14 (1995)
68. M.Barrio, D.O.Lopez, J.L.Tamarit, P.Espeau, R.Ceolin, H.Allouchi. *Chem. Mater.*, **15**, 288 (2003)
69. R.S.Ruoff, R.Malhotra, D.L.Huestis, D.S.Tse, D.C.Lorents. *Nature (London)*, **362**, 140 (1993)
70. *Справочник химика. Т. 3.* (Под ред. Б.П.Никольского). Химия, Москва; Ленинград, 1964
71. V.N.Bezmel'nitsin, A.V.Eletskii, E.V.Stepanov. *J. Phys. Chem. B*, **98**, 6665 (1994)
72. М.Коробов, А.Миракьян, Н.Авраменко, Р.С.Руофф. Докл. АН, **349**, 346 (1996)
73. A.Smith, E.Walter, M.V.Korobov, O.L.Gurvich. *J. Phys. Chem. B*, **100**, 6775 (1996)

74. M.Korobov, A.L.Mirakyan, N.V.Avramenko, G.Olofsson, A.L.Smith, R.S.Ruoff. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1339 (1999)
75. N.Sivaraman, R.Dhamodaran, I.Kaliappan, T.G.Srinivasan, P.R.V.Rao, C.K.Mathews. *Fullerene Sci. Technol.*, **2**, 233 (1994)
76. M.Ramm, P.Luger, W.Duczek, J.C.A.Boyens. *Cryst. Res. Technol.*, **31**, 43 (1996)
77. G.Oszlanyi, G.Bortel, G.Faigel, S.Pekker, M.Tegze. *Solid State Commun.*, **89**, 417 (1994)
78. M.Ramm, P.Luger, M.Strumpel, G.Beurskens, J.Averdung, J.Mattay. *Z. Kristallogr.*, **213**, 69 (1998)
79. R.E.Douthwaite, M.L.H.Green, S.J.Heyes, M.J.Rosseinsky, J.F.C.Turner. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1367 (1994)
80. M.F.Meidine, P.B.Hitchcock, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1534 (1992)
81. T.Ishii, N.Aizawa, M.Yamashita, H.Matsuzaka, T.Kodama, K.Kikuchi, I.Ikemoto, Y.Iwasa. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4407 (2000)
82. M.M.Olmstead, D.A.Costa, K.Maitra, B.C.Noll, S.L.Phillips, P.M.V.Calcar, A.L.Balch. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7090 (1999)
83. N.V.Avramenko, A.L.Mirakyan, I.S.Neretin, Y.L.Slovokhotov, M.V.Korobov. *Thermochim. Acta*, **344**, 23 (2000)
84. R.M.Fleming, A.R.Kortan, B.Hessen, T.Siegrist, F.A.Thiel, P.Marsh, R.C.Haddon, R.Tycko, G.Dabbagh, M.L.Kaplan, A.M.Mujsc. *Phys. Rev., B*, **44**, 888 (1991)
85. E.Nishibori, M.Takata, M.Sakata, M.Inakuma, H.Shinohara. *Chem. Phys. Lett.*, **298**, 79 (1998)
86. M.V.Korobov, A.L.Mirakyan, N.V.Avramenko, E.F.Valeev, I.S.Neretin, Y.L.Slovokhotov, A.L.Smith, G.Oloffson, R.S.Ruoff. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3712 (1998)
87. J.D.Crane, P.B.Hitchcock, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1764 (1992)
88. D.V.Konarev, E.F.Valeev, Y.L.Slovokhotov, R.N.Lyubovskaya. *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 1865 (1997)
89. R.A.Assink, J.E.Schirber, D.A.Loy, B.Morosin, G.A.Carlson. *J. Mater. Res.*, **7**, 2136 (1992)
90. Л.И.Буравов, О.А.Дьяченко, С.В.Коновалихин, Н.Д.Куш, И.П.Лаврентьев, Н.Г.Спицына, Г.В.Шилов, Э.Б.Ягубский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 262 (1994)
91. С.В.Коновалихин, О.А.Дьяченко, Г.В.Шилов, Н.Г.Спицына, К.В.Ван, Э.Б.Ягубский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1480 (1997)
92. D.V.Konarev, E.F.Valeev, Y.L.Slovokhotov, Y.M.Shul'ga, R.N.Lyubovskaya. *J. Chem. Res.*, **442**, 2647 (1997)
93. D.V.Konarev, I.S.Neretin, Y.L.Slovokhotov, E.I.Yudanova, N.V.Drichko, Y.M.Shul'ga, B.P.Tarasov, L.L.Gumanov, A.S.Batsanov, J.A.K.Howard, R.N.Lyubovskaya. *Chem. Eur. J.*, **7**, 2605 (2001)
94. J.L.Atwood, M.J.Barnes, M.G.Gardiner, C.L.Raston. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1449 (1996)
95. A.Izuoka, T.Tachikawa, T.Sugawara, Y.Suzuki, M.Konno, Y.Saito, H.Shinohara. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1472 (1992)
96. O.Ermer, C.Robke. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10077 (1993)
97. С.И.Троянов, Э.Кемниц. *Журн. неорг. химии*, **46**, 1704 (2001)
98. M.M.Olmstead, A.S.Ginwalla, B.C.Noll, D.S.Tinti, A.L.Balch. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7737 (1996)
99. M.M.Olmstead, K.Maitra, A.L.Balch. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 231 (1999)
100. D.Konarev, V.Semkin, R.Lyubovskaya, A.Graja. *Synth. Met.*, **88**, 225 (1997)
101. D.V.Konarev, A.Y.Kovalevsky, P.Coppens, R.N.Lyubovskaya. *Chem. Commun.*, 2357 (2000)
102. A.Otsuka, G.Saito, A.A.Zakhidov, K.Yakushi. *Synth. Met.*, **85**, 1459 (1997)
103. E.M.Veen, P.M.Postma, H.T.Jonkman, A.L.Spek, B.L.Feringa. *Chem. Commun.*, 1709 (1999)
104. K.Tashiro, T.Aida, J.-Y.Zheng, K.Kinbara, K.Saigo, S.Sakamoto, K.Yamaguchi. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9477 (1999)
105. J.-Y.Zheng, K.Tashiro, Y.Hirabayashi, K.Kinbara, K.Saigo, T.Aida, S.Sakamoto, K.Yamaguchi. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 1858 (2001)
106. D.Sun, F.S.Tham, C.A.Reed, L.Chaker, M.Burgess, P.D.W.Boyd. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10704 (2000)
107. D.R.Evans, N.L.P.Fackler, Z.Xie, C.E.F.Rickard, P.D.W.Boyd, C.A.Reed. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8466 (1999)
108. T.Ishii, R.Kanehama, N.Aizawa, M.Yamashita, H.Matsuzaka, K.Sugiura, H.Miyasaka, T.Kodama, K.Kikuchi, I.Ikemoto, H.Tanaka, K.Marumoto, S.Kuroda. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2975 (2001)
109. T.Andersson, K.Nilsson, M.Sundahl, G.Westman, O.Wennerstrom. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 604 (1992)
110. I.S.Neretin, Y.L.Slovokhotov. In *IWFAC-2003. (Abstracts of Reports)*. St. Petersburg, 2003. P. 37
111. A.Marucci, P.Launois, R.Moret, A.Penicaud. *Eur. Phys. J. B*, **26**, 29 (2002)
112. A.Penicaud, A.Perez-Benitez, R.V.Gleason, E.P.Munoz, R.Escudero. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10392 (1993)
113. K.Himmel, M.Jansen. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1183 (1998)
114. H.Brumm, M.Jansen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627**, 1433 (2001)
115. K.Himmel, M.Jansen. *Chem. Commun.*, 1205 (1998)
116. C.Janiak, S.Muhle, H.Hemling, K.Kohler. *Polyhedron*, **15**, 1559 (1996)
117. T.F.Fassler, A.Spieckermann, M.E.Spahr, R.Nesper. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **36**, 486 (1997)
118. C.A.Reed, R.D.Bolskar. *Chem. Rev.*, **100**, 1075 (2000)
119. L.Echegoyen, L.E.Echegoyen. *Acc. Chem. Res.*, **31**, 593 (1998)
120. P.M.Allemand, K.C.Khemani, A.Koch, F.Wudl, K.Holczer, S.Donovan, G.Gruner, J.D.Thompson. *Science*, **253**, 301 (1991)
121. V.Buntar, H.W.Weber, M.Ricco. *Solid State Commun.*, **98**, 175 (1995)
122. P.Paul, Z.Xie, R.Bau, P.D.W.Boyd, C.A.Reed. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4145 (1994)
123. A.M.Panich, H.M.Vieth, P.K.Ummat, W.R.Datars. *Physica B*, **327**, 102 (2003)
124. S.E.Canton, A.J.Yench, E.Kukk, J.D.Bozek, M.C.A.Lopes, G.Snell, N.Berrah. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 045502 (2002)
125. Q.Zhu, O.Zhou, J.E.Fischer, A.R.McGhie, W.J.Romanow, R.M.Strongin, M.A.Cichy, A.B.Smith. *Phys. Rev., B*, **47**, 13948 (1993)
126. P.W.Stephens, L.Mihaly, P.L.Lee, R.L.Whetten, S.M.Huang, R.Kaner, F.Deiderich, K.Holczer. *Nature (London)*, **351**, 632 (1991)
127. O.Zhou, J.E.Fischer, N.Coustel, S.Kycia, Q.Zhu, A.R.McGhie, W.J.Romanow, J.P.M.Junior, A.B.Smith, D.E.Cox. *Nature (London)*, **351**, 462 (1991)
128. R.M.Fleming, M.J.Rosseinsky, A.P.Ramirez, D.W.Murphy, J.C.Tully, R.C.Haddon, T.Siegrist, R.Tycko, S.H.Glarum, P.Marsh, G.Dabbagh, S.M.Zahurak, A.V.Makhija, C.Hampton. *Nature (London)*, **352**, 701 (1991)
129. T.Shiroka, M.Ricco, F.Barbieri, E.Zannoni, M.Tomaselli. *Phys. Solid State*, **44**, 521 (2002)
130. A.F.Hebard, M.J.Rosseinsky, R.C.Haddon, D.W.Murphy, S.H.Glarum, T.T.M.Palstra, A.P.Ramirez, A.R.Kortan. *Nature (London)*, **350**, 600 (1991)
131. R.M.Fleming, A.P.Ramirez, M.J.Rosseinsky, D.W.Murphy, R.C.Haddon, S.M.Zahurak, A.V.Makhija. *Nature (London)*, **352**, 787 (1991)
132. K.Tanigaki, T.W.Ebbesen, S.Saito, J.Mizuki, J.S.Tsai, Y.Kubo, S.Kuroshima. *Nature (London)*, **352**, 222 (1991)
133. Z.Iqbal, R.H.Baughman, B.L.Ramakrishna, S.Khare, N.S.Murthy, H.J.Bornemann, D.E.Morris. *Science*, **254**, 826 (1991)
134. J.H.Schön, C.Kloc, B.Batlogg. *Science*, **293**, 2432 (2001)
135. M.Beasley, H.Kroemer, H.Kogelnik, D.Monroe, S.Datta. *Report of the Investigation Committee on the Possibility of Scientific Misconduct in the Work of Hendrik Schön and coauthors*. Lucent Technologies, <http://www.lucint.com/press/0902/020925.bla.html>
136. K.Tanigaki, I.Hirosawa, T.Manako, J.S.Tsai, J.Mizuki, T.W.Ebbesen. *Phys. Rev., B*, **49**, 12307 (1994)
137. T.Yildirim, L.Barbedette, J.E.Fischer, G.M.Bendele, P.W.Stephens, C.L.Lin, C.Goze, F.Rachdi, J.Robert, P.Petit, T.T.M.Palstra. *Phys. Rev., B*, **54**, 11981 (1996)
138. S.Margadonna, E.Aslanis, W.Z.Li, K.Prassides, A.N.Fitch, T.C.Hansen. *Chem. Mater.*, **12**, 2736 (2000)

139. A.R.Kortan, N.Kopylov, S.Glarum, E.M.Gyorgy, A.P.Ramirez, R.M.Fleming, F.A.Thiel, R.C.Haddon. *Nature (London)*, **355**, 529 (1992)
140. A.R.Kortan, N.Kopylov, S.Glarum, E.M.Gyorgy, A.P.Ramirez, R.M.Fleming, O.Zhou, F.A.Thiel, P.L.Trevor, R.C.Haddon. *Nature (London)*, **360**, 566 (1992)
141. E.Ozdas, A.R.Kortan, N.Kopylov, A.P.Ramirez, T.Siegrist, K.M.Rabe, H.E.Bair, S.Schuppler, P.H.Citrin. *Nature (London)*, **375**, 126 (1995)
142. D.Claves, Y.Ksari-Habiles, G.Chouteau, P.Touzain. *Solid State Commun.*, **106**, 431 (1998)
143. D.Claves, A.Hamwi. *Solid State Commun.*, **113**, 357 (1999)
144. Z.Sun, X.H.Chen, T.Takenobu, Y.Iwasa. *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 8919 (2000)
145. J.Arvanitidis, K.Papagelis, S.Margadonna, K.Prassides, A.Fitch. *Nature (London)*, **425**, 599 (2003)
146. H.Nagashima, Y.Kato, H.Yamaguchi, E.Kimura, T.Kawanishi, M.Kato, Y.Saito, M.Haga, K.Itoh. *Chem. Lett.*, 1207 (1994)
147. H.Nagashima, A.Nakaoka, Y.Saito, M.Kato, T.Kawanishi, K.Itoh. *Chem. Commun.*, 377 (1992)
148. V.A.Chernov, V.N.Ivanova, A.N.Kozhevnikova, G.A.Mardezhova, S.G.Nikitenko, A.A.Nikiforov. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **359**, 250 (1995)
149. B.H.Иванова. *Журн. структ. химии*, **41**, 164 (2000)
150. M.Knupfer, D.M.Poirier, J.H.Weaver. *Phys. Rev., B*, **49**, 8464 (1994)
151. M.S.Denning, I.D.Watts, S.M.Moussa, P.Durand, M.J.Rosseinsky, K.Tanigaki. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5570 (2002)
152. X.H.Chen, D.H.Chi, Z.Sun, T.Takenobu, Z.S.Liu, Y.Iwasa. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5729 (2000)
153. M.S.Denning, T.J.S.Dennis, M.J.Rosseinsky, H.Shinohara. *Chem. Mater.*, **13**, 4753 (2001)
154. G.-W.Wang, K.Komatsu, Y.Murata, M.Shiro. *Nature (London)*, **387**, 583 (1997)
155. D.V.Konarev, S.S.Khasanov, I.I.Vorontsov, G.Saito, M.Y.Antipin, A.Otsuka, R.N.Lyubovskaya. *Chem. Commun.*, 2548 (2002)
156. Y.Iwasa, K.Tanoue, T.Mitani, A.Izuoka, T.Sugawara, T.Yagi. *Chem. Commun.*, 1411 (1998)
157. M.Kunitake, S.Uemura, O.Ito, K.Fujiwara, Y.Murata, K.Komatsu. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41** (6), 969 (2002)
158. K.Komatsu, K.Fujiwara, Y.Murata. *Chem. Commun.*, 1583 (2000)
159. A.V.Rakhmanina, V.Agafonov, H.Allouchi, R.Ceolin, A.V.Dzyabchenko, V.M.Senyavin, H.Szwarc, V.A.Davydov, L.S.Kashevarova. *JETP Lett.*, **66**, 120 (1997)
160. X.Chen, S.Yamanaka, K.Sako, Y.Inoue, M.Yasukawa. *Chem. Phys. Lett.*, **356**, 291 (2002)
161. V.A.Davydov, L.S.Kashevarova, A.V.Rakhmanina, V.Agafonov, H.Allouchi, R.Ceolin, A.V.Dzyabchenko, V.M.Senyavin, H.Szwarc. *Phys. Rev., B*, **58**, 14786 (1998)
162. X.A.Chen, S.Yamanaka. *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 501 (2002)
163. B.Narymbetov, V.Agafonov, V.A.Davydov, L.S.Kashevarova, A.V.Rakhmanina, A.V.Dzyabchenko, V.I.Kulakov, R.Ceolin. *Chem. Phys. Lett.*, **367**, 157 (2003)
164. L.A.Chernozatonskii, N.R.Serebryanaya, B.N.Mavrin. *Chem. Phys. Lett.*, **316**, 199 (2000)
165. L.Marques, J.L.Hodeau, M.Nunez-Regueiro, M.Perroux. *Phys. Rev., B*, **54**, 12633 (1996)
166. S.Margadonna, C.M.Brown, A.Lappas, K.Prassides, K.Tanigaki, K.D.Knudsen, T.L.Bihan, M.Mezouar. *J. Solid State Chem.*, **145**, 471 (1999)
167. P.W.Stephens, G.Bortel, G.Faigel, M.Tegze, A.Janossy, S.Pekker, G.Oszlanyi, L.Forro. *Nature (London)*, **370**, 636 (2001)
168. D.V.Konarev, S.S.Khasanov, A.Otsuka, G.Saito. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8520 (2002)
169. W.E.Broderick, K.W.Choi, W.C.Wan. *Proc.-Electrochem. Soc.*, **97**, 1102 (1997)
170. A.Honnorscheid, R.E.Dinnebier, M.Jansen. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **58**, 482 (2002)
171. A.V.Soldatov, G.Roth, A.Dzyabchenko, D.Johnels, S.Lebedkin, C.Meingast, B.Sundqvist, M.Haluska, H.Kuzmany. *Science*, **293**, 680 (2001)
172. U.Wedig, H.Brumm, M.Jansen. *Chem. Eur. J.*, **8** (12), 2769 (2002)
173. K.Balasubramanian. *Chem. Phys. Lett.*, **182**, 257 (1991)
174. G.B.M.Vaughan, P.A.Heiney, D.E.Cox, A.R.McGhie, D.R.Jones, R.M.Strongin, M.A.Cichy, A.B.Smith. *Chem. Phys.*, **168**, 185 (1992)
175. W.Bensch, H.Werner, H.Bartl, R.Schlogl. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 2791 (1994)
176. A.L.Balch, D.A.Costa, J.W.Lee, B.C.Noll, M.M.Olmstead. *Inorg. Chem.*, **33**, 2071 (1994)
177. A.L.Balch, D.A.Costa, B.C.Noll, M.M.Olmstead. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 8926 (1995)
178. A.L.Balch, D.A.Costa, M.M.Olmstead. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2449 (1996)
179. R.Bini, J.Ebenhoch, M.Fanti, P.W.Fowler, S.Leach, G.Orlandi, C.Ruchardt, J.P.B.Sandall, F.Zerbetto. *Chem. Phys.*, **232**, 75 (1998)
180. J.Nossal, R.K.Saini, A.K.Sadana, H.F.Bettinger, L.B.Aleman, G.E.Scuseria, W.E.Billups, M.Saunders, A.Khong, R.Weisemann. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8482 (2002)
181. A.D.Darwish, A.G.Avent, R.Taylor, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2051 (1996)
182. O.V.Boltalina, M.Buhl, A.Khong, M.Saunders, J.M.Street, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1475 (1999)
183. L.E.Hall, D.R.McKenzie, M.I.Attalla, A.M.Vassallo, R.L.Davis, J.B.Dunlop, D.J.H.Cockayne. *J. Phys. Chem. B*, **97**, 5741 (1993)
184. Q.Zhu, D.E.Cox, J.E.Fischer, K.Kniaz, A.R.McGhie, O.Zhou. *Nature (London)*, **355**, 712 (1992)
185. P.R.Birkett, C.Christides, P.B.Hitchcock, H.W.Kroto, K.Prassides, R.Taylor, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1407 (1993)
186. O.V.Boltalina, A.Y.Lukonin, J.M.Street, R.Taylor. *Chem. Commun.*, 1601 (2000)
187. H.Selig, C.Lifshitz, T.Peres, J.E.Fischer, A.R.McGhie, W.J.Romanow, J.P.McCauley, A.B.Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5475 (1991)
188. R.Taylor. *J. Fluorine Chem.*, **125**, 359 (2004)
189. I.S.Neretin, K.A.Lyssenko, M.Y.Antipin, Y.L.Slovokhotov, O.V.Boltalina, P.A.Troshin, A.Y.Lukonin, L.N.Sidorov, R.Taylor. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3273 (2000)
190. I.V.Goldt, O.V.Boltalina, L.N.Sidorov, E.Kemnitz, S.I.Trojanov. *Solid State Sci.*, **4**, 1395 (2002)
191. O.V.Boltalina, B.de La Vaissiere, P.W.Fowler, P.B.Hitchcock, J.P.B.Sandall, P.A.Troshin, R.Taylor. *Chem. Commun.*, 1325 (2000)
192. O.V.Boltalina, P.B.Hitchcock, P.A.Troshin, J.M.Street, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2410 (2000)
193. P.B.Hitchcock, R.Taylor. *Chem. Commun.*, 2078 (2002)
194. A.G.Avent, B.W.Clare, P.B.Hitchcock, D.L.Kepert, R.Taylor. *Chem. Commun.*, 2370 (2002)
195. S.I.Trojanov, P.A.Troshin, O.V.Boltalina, I.N.Ioffe, L.N.Sidorov, E.Kemnitz. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2285 (2001)
196. И.С.Неретин, К.А.Лысенко, М.Ю.Антипин, Ю.Л.Словохотов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 695 (2002)
197. O.V.Boltalina, J.M.Street, R.Taylor. *Chem. Commun.*, 1827 (1998)
198. X.W.Wei, A.D.Darwish, O.V.Boltalina, P.B.Hitchcock, J.M.Street, R.Taylor. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2989 (2001)
199. O.V.Boltalina, V.Y.Markov, P.A.Troshin, A.D.Darwish, J.M.Street, R.Taylor. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 787 (2001)
200. A.A.Tuinman, A.A.Gakh, J.L.Adcock, R.N.Compton. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5885 (1993)
201. G.Olah, I.Bucsi, C.Lambert, R.Aniszfeld, N.J.Trivedi, D.K.Sensharma, G.K.S.Prakash. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9385 (1991)
202. P.R.Birkett, A.G.Avent, A.D.Darwish, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1230 (1993)
203. H.Al-Matar, A.K.Abdul-Sada, A.G.Avent, P.W.Fowler, P.B.Hitchcock, K.M.Rogers, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 53 (2002)

204. H.Al-Matar, P.B.Hitchcock, A.G.Avent, R.Taylor. *Chem. Commun.*, 1071 (2000)
205. P.R.Birkett, A.G.Avent, A.D.Darwish, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **3**, 457 (1997)
206. P.R.Birkett, R.Taylor, N.K.Wachter, M.Carano, F.Paolucci, S.Roffia, F.Zerbetto. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4209 (2000)
207. A.D.Darwish, A.G.Avent, A.K.Abdul-Sada, R.Taylor. *Chem. Commun.*, 1374 (2003)
208. A.A.Tuinman, P.Mukherjee, J.L.Adcock, R.L.Hettich, R.N.Compton. *J. Phys. Chem. B*, **96**, 7584 (1992)
209. P.R.Birkett, A.G.Avent, A.D.Darwish, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 683 (1995)
210. A.D.Darwish, P.de Guio, R.Taylor. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **10**, 261 (2002)
211. G.Waidmann, M.Jansen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 623 (1997)
212. S.I.Troyanov, E.Kemnitz. *Eur. J. Org. Chem.*, 3916 (2003)
213. I.Lamparth, C.Maichle-Mossmar, A.Hirsch. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1607 (1995)
214. G.Schick, M.Levitus, L.Kvetko, B.A.Johnson, I.Lamparth, R.Lunkwitz, B.Ma, S.I.Khan, M.A.Garcia-Garibay, Y.Rubin. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3246 (1999)
215. A.F.Kiely, R.C.Haddon, M.S.Meier, J.P.Selegue, C.P.Brock, B.O.Patrick, G.-W.Wang, Y.Chen. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7971 (1999)
216. P.Seiler, A.Herrmann, F.Diederich. *Helv. Chim. Acta*, **78**, 344 (1995)
217. J.M.Hawkins, A.Meyer, T.A.Lewis, S.Loren, F.J.Hollander. *Science*, **252**, 312 (1991)
218. M.D.Westmeyer, T.B.Rauchfuss, A.K.Verma. *Inorg. Chem.*, **35**, 7140 (1996)
219. P.Timmerman, H.L.Anderson, R.Faust, J.F.Nierengarten, T.Habicher, P.Seiler, F.Diederich. *Tetrahedron*, **52**, 4925 (1996)
220. K.Fujiwara, K.Komatsu. *Chem. Commun.*, 1986 (2001)
221. T.Habicher, J.F.Nierengarten, V.Gramlich, F.Diederich. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 1916 (1998)
222. H.Isobe, A.Ohbayashi, M.Sawamura, E.Nakamura. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2669 (2000)
223. Y.Rubin, T.Jarrosson, G.W.Wang, M.D.Bartberger, K.N.Houk, G.Schick, M.Saunders, R.J.Cross. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 1543 (2001)
224. M.J.Arce, A.L.Viado, Y.-Z.An, S.I.Khan, Y.Rubin. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3775 (1996)
225. E.F.Paulus, C.Bingel. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **51**, 143 (1995)
226. H.Irtinger, A.Weber, T.Escher. *Liebigs Ann. Chem.*, 1845 (1996)
227. P.J.Fagan, J.C.Calabrese, B.Malone. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9408 (1991)
228. M.P.Gomez-Sal, B.F.G.Johnson, J.Lewis, P.R.Raithby, A.H.Wright. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1682 (1985)
229. H.Song, K.Lee, J.T.Park, M.-G.Choi. *Organometallics*, **17**, 4477 (1998)
230. J.T.Park, H.Song, J.-J.Cho, M.-K.Chung, J.-H.Lee, I.-H.Suh. *Organometallics*, **17**, 227 (1998)
231. H.Song, K.Lee, M.-G.Choi, J.T.Park. *Organometallics*, **21**, 1756 (2002)
232. K.Lee, H.Song, B.Kim, J.T.Park, S.Park, M.-G.Choi. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2872 (2002)
233. X.Jin, X.Xie, K.Tang. *Chem. Commun.*, 750 (2002)
234. A.L.Balch, V.J.Catalano, J.W.Lee. *Inorg. Chem.*, **30**, 3980 (1991)
235. A.L.Balch, J.W.Lee, B.C.Noll, M.M.Olmstead. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10984 (1992)
236. A.L.Balch, V.J.Catalano, J.W.Lee, M.M.Olmstead, S.R.Parkin. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8953 (1991)
237. A.L.Balch, J.W.Lee, M.M.Olmstead. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 1356 (1992)
238. M.Sawamura, H.Iikura, E.Nakamura. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 12850 (1996)
239. M.Sawamura, Y.Kuninobu, E.Nakamura. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12407 (2000)
240. M.Sawamura, H.Iikura, A.Hirai, E.Nakamura. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8285 (1998)
241. H.Shinohara. *Rep. Prog. Phys.*, **63**, 843 (2000)
242. J.Heath, S.C.O'Brien, Q.Zhang, Y.Liu, R.F.Curl, H.W.Kroto, F.K.Tittel, R.E.Smalley. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7779 (1985)
243. Y.Chai, T.Guo, C.Jin, R.E.Haufler, L.P.F.Chibante, J.Fure, L.Wang, J.M.Alford, R.E.Smalley. *J. Phys. Chem. B*, **95**, 7564 (1991)
244. M.Saunders, R.J.Cross, H.A.Jimenez-Vazquez, R.Shimshi, A.Khong. *Science*, **271**, 1693 (1996)
245. E.Shabtai, A.Weitz, R.C.Haddon, R.E.Hoffman, M.Rabinovitz, A.Khong, R.J.Cross, M.Saunders, P.C.Cheng, L.T.Scott. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6389 (1998)
246. M.S.Syamala, R.J.Cross, M.Saunders. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6216 (2002)
247. A.Khong, H.A.Jimenez-Vazquez, M.Saunders, R.J.Cross, J.Laskin, T.Peres, C.Lifshitz, R.Strongin, A.B.Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6380 (1998)
248. J.Laskin, T.Peres, C.Lifshitz, M.Saunders, R.J.Cross, A.Khong. *Chem. Phys. Lett.*, **285**, 7 (1998)
249. H.M.Lee, M.M.Olmstead, T.Suetsuna, H.Shimotani, N.Dragoe, R.J.Cross, K.Kitazawa, A.L.Balch. *Chem. Commun.*, 1352 (2002)
250. E.E.B.Campbell, R.Tellmann, N.Krawez, I.V.Hertel. *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 1763 (1997)
251. A.Weidinger, M.Waiblinger, B.Pietzak, T.A.Murphy. *Appl. Phys. A*, **66**, 287 (1998)
252. C.Knapp, N.Weiden, K.Kass, K.P.Dinse, B.Pietzak, M.Waiblinger, A.Weidinger. *Mol. Phys.*, **95**, 999 (1998)
253. H.Shinohara. In *Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology*. (Eds K.M.Kadish, R.S.Ruoff). Wiley, New York, 2000. P. 357
254. K.Yamamoto, H.Funasaka, T.Takahashi, T.Akasaka, T.Suzuki, Y.Maruyama. *J. Phys. Chem. B*, **98**, 12831 (1994)
255. T.Akasaka, S.Okubo, M.Kondo, Y.Maeda, T.Wakahara, T.Kato, T.Suzuki, K.Yamamoto, K.Kobayashi, S.Nagase. *Chem. Phys. Lett.*, **319**, 153 (2000)
256. K.Kikuchi, K.Akiyama, K.Sakaguchi, T.Kodama, H.Nishikawa, I.Ikemoto, T.Ishigaki, Y.Achiba, K.Sueki, H.Nakahara. *Chem. Phys. Lett.*, **319**, 472 (2000)
257. K.Kobayashi, S.Nagase. *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 45 (1999)
258. K.Kobayashi, S.Nagase. *Chem. Phys. Lett.*, **282**, 325 (1998)
259. T.J.S.Dennis, H.Shinohara. *Appl. Phys. A*, **66**, 243 (1998)
260. S.Iida, Y.Kubozono, Y.Slovokhotov, Y.Takabayashi, T.Kanbara, T.Fukunaga, S.Fujiki, S.Emura, S.Kashino. *Chem. Phys. Lett.*, **338**, 21 (2001)
261. C.H.Park, B.O.Wells, J.DiCarlo, Z.X.Shen, J.R.Salem, D.S.Bethune, C.S.Yannoni, R.D.Johnson, M.S.de Vries, C.Booth, F.Bridges, P.Pianetta. *Chem. Phys. Lett.*, **213**, 196 (1993)
262. M.Nomura, Y.Nakao, K.Kikuchi, Y.Achiba. *Physica B*, **208/209**, 539 (1995)
263. H.Gieffers, F.Nessel, S.I.Gyory, M.Stecker, G.Wortmann, Y.S.Grushko, E.G.Alekseev, V.S.Kozlov. *Carbon*, **37**, 721 (1999)
264. Y.Kubozono, T.Inoue, Y.Takabayashi, S.Fujiki, S.Kashino, T.Akasaka, T.Wakahara, M.Inakuma, H.Kato, T.Sigai, H.Shinohara, S.Emura. *J. Synchrotron Radiat.*, **8**, 551 (2001)
265. K.Akiyama, K.Sueki, H.Haba, K.Tsukada, M.Asai, T.Yaita, Y.Nagame, K.Kikuchi, M.Katada, H.Nakahara. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **255**, 155 (2003)
266. E.Nishibori, M.Takata, M.Sakata, H.Tanaka, M.Hasegawa, H.Shinohara. *Chem. Phys. Lett.*, **330**, 497 (2000)
267. M.Takata, B.Umeda, E.Nishibori, M.Sakata, Y.Saito, M.Ohno, H.Shinohara. *Nature (London)*, **377**, 46 (1995)
268. M.Takata, E.Nishibori, B.Umeda, M.Sakata, E.Yamamoto, H.Shinohara. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 3330 (1997)
269. E.Nishibori, M.Takata, M.Sakata, A.Taninaka, H.Shinohara. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2998 (2001)
270. M.Takata, E.Nishibori, M.Sakata, M.Inakuma, E.Yamamoto, H.Shinohara. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 2214 (1999)
271. C.R.Wang, T.Kai, T.Tomiyama, T.Yoshida, Y.Kobayashi, E.Nishibori, M.Takata, M.Sakata, H.Shinohara. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 397 (2001)
272. Б.Ф.Ормонт. В кн. *Структуры неорганических веществ*. ГИТТЛ, Москва; Ленинград, 1950. С. 278

273. S.Stevenson, G.Rice, T.Glass, K.Harich, F.Cromer, M.R.Jordan, J.Craft, E.Hadju, R.Bible, M.M.Olmstead, K.Maitra, A.J.Fisher, A.L.Balch, H.C.Dorn. *Nature (London)*, **401**, 55 (1999)
274. M.M.Olmstead, A.de Bettencourt-Dias, J.C.Duchamp, S.Stevenson, H.C.Dorn, A.L.Balch. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12220 (2000)
275. M.M.Olmstead, A.de Bettencourt-Dias, J.C.Duchamp, S.Stevenson, D.Marcu, H.C.Dorn, A.L.Balch. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 1223 (2001)
276. H.M.Lee, M.M.Olmstead, E.Iezzi, J.C.Duchamp, H.C.Dorn, A.L.Balch. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 3494 (2002)
277. J.M.Campanera, C.Bo, M.M.Olmstead, A.L.Balch, J.M.Poblet. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 12356 (2002)
278. M.M.Olmstead, A.de Bettencourt-Dias, S.Stevenson, H.C.Dorn, A.L.Balch. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4172 (2002)
279. M.M.Olmstead, H.M.Lee, S.Stevenson, H.C.Dorn, A.L.Balch. *Chem. Commun.*, 2688 (2002)
280. T.Watanuki, A.Fujuwara, I.Ishii, Y.Mashuoka, H.Suematsu, K.Ohwada, H.Nakao, Y.Fujii, T.Kodama, K.Kikuchi, Y.Achiba. In *Electronic Properties of Novel Materials — Science and Technology of Molecular Nanostructures. (Proceedings of Conference)*. (Eds H.Kuzmany, J.Fink, M.Mehring, S.Roth). American Institute of Physics, Melville, NY, 1999. P. 124
281. C.J.Nuttall, Y.Inada, K.Nagai, Y.Iwasa. *Phys. Rev., B*, **62**, 8592 (2000)
282. S.G.Buga, V.D.Blank, B.A.Kulnitskiy, N.R.Serebryanaya, M.Klaeser, G.Liu, S.Lebedkin. *Synth. Met.*, **121**, 1093 (2001)

CRYSTAL CHEMISTRY OF FULLERENES

I.S.Neretin, Yu.L.Slovokhotov

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135–5085*

The current state of the diffraction studies of fullerene derivatives is considered. The crystal structures of individual fullerenes and their derivatives determined experimentally by single crystal X-ray diffraction are surveyed. Data of powder X-ray diffraction and EXAFS are presented for the classes of compounds poorly characterised by single crystal diffraction. The encountered patterns of laying of the fullerene spheres are described. The most typical structural patterns are shown. Possible reasons for the rotational disorder which hampers structural studies of fullerenes are discussed. The model of «gum cavity», which allows one to predict qualitatively the mutual arrangement of different orientations of the disordered molecule, is formulated. Bond length redistribution on σ - and π -derivatisation of the carbon cage is analysed using data from the Cambridge Structural Database. The factors influencing the packing of molecules in the crystal and the quality of diffraction patterns obtained are discussed.

Bibliography — 282 references.

Received 15th December 2003