

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 542.943:546.26+548.75

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ФУЛЛЕРИТОВ C_{60} И C_{70} , ИССЛЕДОВАННЫЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2010 г. В. И. Ладьянов*, В. В. Аксенова**, Р. М. Никонова*

*Российская академия наук, Физико-технический институт, Ижевск

**Удмуртский государственный университет, Ижевск

E-mail: las@pti.udm.ru

Поступила в редакцию 24.08.2009 г.

Методом инфракрасной спектроскопии исследованы особенности процесса окисления фуллеритов C_{60} и C_{70} . Показано, что для фуллерита C_{60} присутствие остаточного толуола снижает температуру начала окисления, при этом форма толуола (“сольватная” или “несольватная”) определяющего значения не имеет. Обнаружен низкочастотный сдвиг валентных колебаний С—О—С фуллерена C_{70} , обусловленный локальными стерическими напряжениями.

Открытая больше 20-ти лет назад новая аллотропная модификация углерода – фуллерен до сих пор вызывает интерес как основа для формирования всевозможных соединений и комплексов, обладающих интересными физико-химическими свойствами. По химической активности фуллерены являются типичными акцепторами, легко вступающими в реакции нуклеофильного или циклического присоединения. Первыми производными фуллеренов, которые привлекли внимание исследователей, были озониды и эпоксиды [1]. Благодаря экспериментальным исследованиям и квантово-механическим расчетам в последнее десятилетие удалось установить структурные особенности оксидов самых доступных фуллеренов – C_{60} и C_{70} . При окислении C_{60} может образовывать два изомера $C_{60}O$: [6,6]-закрытый эпоксид и [5,6]-открытый оксидааннулен [2]. Для фуллерена C_{70} с более низкой симметрией таких изомеров шесть: два [6,6]-закрытых эпоксида и четыре [5,6]-открытых оксидааннулена [3]. При определенных условиях в присутствии кислорода фуллерены могут образовывать также и полимеры, в которых молекулы фуллеренов соединены ковалентными связями через “кислородный мостик” [4]. С учетом того, что фуллерены легко окисляются уже при незначительном нагреве или воздействии УФ-излучения [5], становится очевидной необходимость изучения их поведения в различных окислительных средах. При этом причиной окисления может быть также кислород, физически и химически адсорбированный кристаллами фуллеренов – фуллеритами. При специально проведенном тестировании установлено [5], что образцы фуллерита C_{60} за короткое время пребывания в аналитической лаборатории адсорбируют молекулярный кислород и могут содер-

жать до 1 мас. % оксидов, окисляясь при обычном освещении.

По оценкам методом ЯМР на ядрах ^{13}C в [6] установлено, что при нормальных условиях молекулярный кислород занимает в кристаллической решетке C_{60} около 1% пустот. В работе [7] анализ спектра газовой эфузии показал, что в процессе нагрева C_{60} происходит эвакуация кислорода, адсорбированного на поверхности или по границам зерен, O_2 в октаэдрических и O_2 в тетраэдрических порах соответственно при 80, 150 и 200°C. Методами ЭПР- и масс-спектрометрии при исследовании фуллерита C_{60} , интеркалированного молекулярным кислородом, в [8] показано, что в диапазоне от 100 до 200°C общее количество выделяющегося газа (O_2 , CO , CO_2) уменьшается, и затем от 200 до 300°C исчезает кислород из газовой фазы, которая состоит из оксидов углерода в результате окисления фуллерита кислородом из его октапор. На воздухе в температурном интервале от 200 до 400°C могут образовываться оксиды и димеры фуллерена C_{60} разной структуры (C_{120}O , C_{120}O_2), причем самым стабильным из них является C_{120}O_2 [9].

Ранее было установлено [10], что при медленной кристаллизации C_{60} из раствора толуола образуется низкотемпературный (разрушающийся при ~80–90°C) кристаллосольват $\text{C}_{60} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$. При этом взаимодействие фуллерена с растворителем осуществляется в основном за счет дисперсионных ван-дер-ваальсовых сил. Нарушение симметрии C_{60} , связанное с наличием в его кристаллической решетке молекул растворителя, приводит к разрешению некоторых запрещенных по симметрии колебаний, и в ИК-спектре появляются дополнительные полосы поглощения. Кроме того, в спектре могут наблюдаться сдвиги

фундаментальных полос и их расщепление, вызванные взаимодействием молекул фуллерена и растворителя. Наиболее чувствительна к нарушению симметрии при взаимодействии с переносом заряда мода при 1429 см^{-1} [11].

Получение оксидов и полимеров на основе C_{70} в отличие от C_{60} требует других подходов [12–14]. По-видимому, это связано с особенностями строения молекулы C_{70} и наличием дополнительного “экваториального пояса” из гексагонов. Эллипсоидальная форма C_{70} приводит к уменьшению по сравнению с C_{60} стерических напряжений в направлении от “полюса” к “экватору”. Уменьшение кривизны поверхности молекулы приводит к изменениям в перекрытии атомных π -орбиталей как лежащих в плоскости поверхности молекулы, так и располагающихся по нормали к ней [15, 16]. Вследствие этого наблюдается более существенная делокализация двойных связей, что показано экспериментально методом ядерного магнитного резонанса (на ядрах ^1H и ^{13}C), а также теоретически в работах [17, 18]. В “полюсных чащах” молекулы C_{70} в полном соответствии с ее симметрией распределение двойных и одинарных связей и их длины аналогичны имеющимся в молекуле C_{60} . В то же время экваториальные шестичленные кольца бензоподобны и непохожи на все другие гексагоны C_{60} и C_{70} [18]. Несмотря на отсутствие полной аналогии экваториальных гексагонов плоскостным ароматическим структурам (отклонения от плоскости составляет 10° [17]), активность “экваториальных” связей $\text{C}=\text{C}$ значительно ниже, чем “полюсных”.

Согласно проведенным в [18] квантово-механическим расчетам, реакционная активность двойных связей в C_{70} понижается в направлении от полюсов к экватору. Поэтому, если у молекулы C_{60} в силу особенностей электронной структуры все 30 двойных связей $\text{C}=\text{C}$ активны и участвуют как в окислительно-восстановительных реакциях, так и в реакциях присоединения, то у молекулы C_{70} лишь 10 наиболее активных связей $\text{C}=\text{C}$ (по пять в каждой из “полюсных крышек”) [19]. В соответствии с этим наиболее стабильны эпоксиды, образованные при разрыве двойных связей по “полюсам” [1, 14]. Однако, с другой стороны, по мнению авторов [20], квантово-химическая оценка зон с разной химической активностью фуллеренов C_{60} и C_{70} показывает, что “экваториальный пояс” из гексагонов в C_{70} является областью наибольшей активности. Отмеченное должно приводить к различиям в окислительном процессе фуллеритов C_{60} и C_{70} .

Поскольку наиболее эффективная методика получения фуллеренов предполагает использование органических растворителей, то при изучении процессов окисления фуллеритов важно

определить роли адсорбированного кислорода и остаточного растворителя в зависимости от условий кристаллизации из раствора. Сольватные взаимодействия, комплексы с переносом заряда, образованные фуллеритом с интеркалированными молекулами, – все это также представляет интерес при исследовании окислительных процессов. Основной метод исследования кристаллосольватов – метод рентгеновской дифракции. Однако рентгеноструктурный анализ дает представление лишь о структуре кристаллов фуллерита. Вместе с тем остаточный растворитель в фуллерите не всегда образует регулярные структуры [6], поэтому дополнительную информацию о присутствии растворителя и характере его взаимодействия с молекулами фуллеренов может дать инфракрасная спектроскопия. Устанавливая образование или разрушение химических связей, ИК-спектроскопия позволяет, в частности, при исследовании процессов окисления фуллеренов выявить эпоксидные и карбонильные связи между атомами углерода молекулы фуллерена и кислородом.

Несмотря на многочисленные исследования оксидов фуллерена C_{60} и, в меньшей степени, C_{70} , в литературе практически отсутствуют данные по их сравнительному анализу. В связи с этим цель настоящей работы – изучение особенностей процесса окисления фуллеритов C_{60} и C_{70} и влияния на него растворителя, содержащегося в разной форме (сольватной и несольватной).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на порошковых образцах C_{60} (99.95 мас. %) и C_{70} (98 мас. %), полученных в Институте металлоорганической химии РАН, ЗАО “Фуллерен. центр” (г. Н. Новгород). Для выявления роли кристаллосольватов в окислении получали образцы с разной скоростью кристаллизации: из раствора толуола при комнатной температуре (“медленная” кристаллизация) и в ротационном испарителе (“быстрая” кристаллизация). Отжиги проводили на воздухе в закрытых корундовых тиглях при 200, 220, 225 и 285°C . Исследования проводили на ИК-фурье-спектрометре ФСМ 1202 с разрешением 1 см^{-1} (14 сканов). Для получения ИК-спектров пропускания изготавливали таблетки с KBr (в соотношении 1 : 250).

С учетом результатов работ [7–9] для исследования особенностей процесса окисления C_{60} был выбран температурный интервал (100 – 400°C), в котором наиболее интенсивны процессы эффузии кислорода из фуллерита и его взаимодействие с ним.

Поскольку при кристаллизации из раствора толуола C_{70} образует два типа кристаллосольватов с температурами распада при 150 и 200°C [10], то

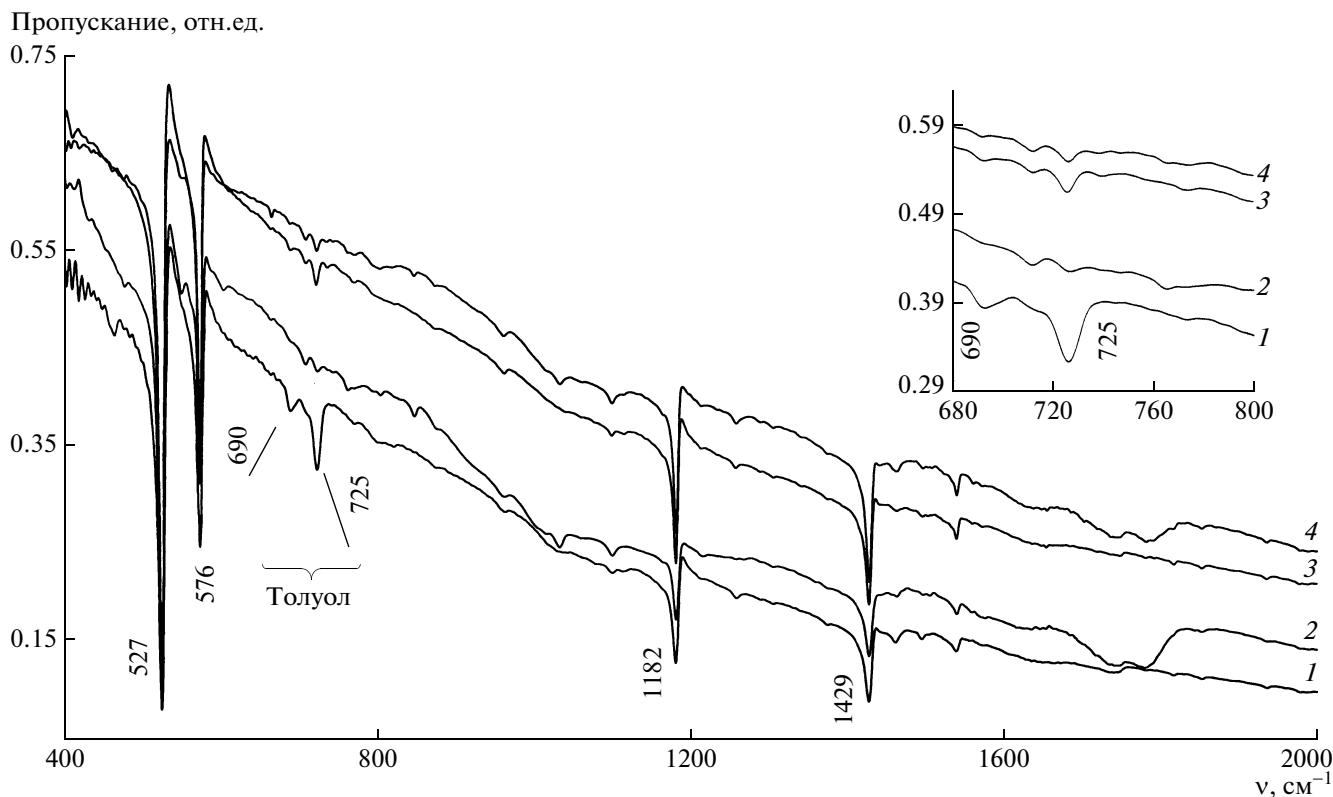


Рис. 1. Влияние остаточного растворителя на окисление фуллерита C_{60} ; 1, 2 – “медленная” кристаллизация, 3, 4 – “быстрая” кристаллизация; 1, 3 – исходные образцы, 2, 4 – после отжига при 225°C.

получить “бессольватный” C_{70} можно лишь перекристаллизацией из газовой фазы (сублимацией). Учитывая это, для сравнения с данными для C_{60} в настоящей работе также исследовали образцы сольватного фуллерита C_{70} , полученного кристаллизацией при комнатной температуре из раствора толуола. Аналогично C_{60} отжиги проводили в таких же условиях на воздухе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Окисление фуллерита C_{60} . На рис. 1 приведены полученные после перекристаллизации (как “медленной”, так и “быстрой”) ИК-спектры C_{60} . Они характеризуются появлением полос поглощения, относящихся к колебаниям, запрещенным по симметрии. Однако сдвига основных полос поглощения ни фуллерена C_{60} (при 527, 576, 1182 и 1429 cm^{-1}), ни толуола не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии (или незначительности) донорно-акцепторного взаимодействия, связанного с переносом заряда между ними. Неизменность положения остаточных полос поглощения толуола (690 и 725 cm^{-1}) показывает, что “молекулы-гости” ($C_6H_5CH_3$) в кристаллической решетке фуллерита C_{60} не подвергаются деформации [21, 22].

Проведенные исследования показали, что отжиг на воздухе при 200°C в течение 2 ч исходного (при отсутствии толуола) и “сольватного” (полученного кристаллизацией при комнатной температуре) C_{60} не приводит к значительному окислению фуллеренов, о чем свидетельствует отсутствие изменений в ИК-спектре. При увеличении температуры до 290°C для фуллерита C_{60} без сольватов ИК-спектр не изменяется, а у кристалло-сольватного C_{60} уже при 225°C отмечено появление дополнительных слабых полос поглощения при 552, 849, 1032 cm^{-1} , сильного дуплета 1740 и 1778 cm^{-1} и широкого континуума 1000–1200 cm^{-1} (рис. 2). Повышение температуры нагрева “сольватного” C_{60} до 295°C в условиях воздуха в течение 2 ч привело практически к полному разрушению молекул фуллеренов (рис. 2). Уменьшение температуры начала окисления для образца с толуолом однозначно указывает на влияние растворителя на процесс окисления, что согласуется с данными [6].

Широкий континуум 1000–1200 cm^{-1} свидетельствует о присутствии смесей оксидов $C_{60}O_n$, где $n = 1–6, 9$ [23]. Это могут быть эпоксиды и аксиоаннулены и даже димеры $C_{120}O$ и $C_{120}O_2$, поскольку “фурановый мостик” также содержит функциональную группу C—O—C. О возможно-

Пропускание, отн. ед.

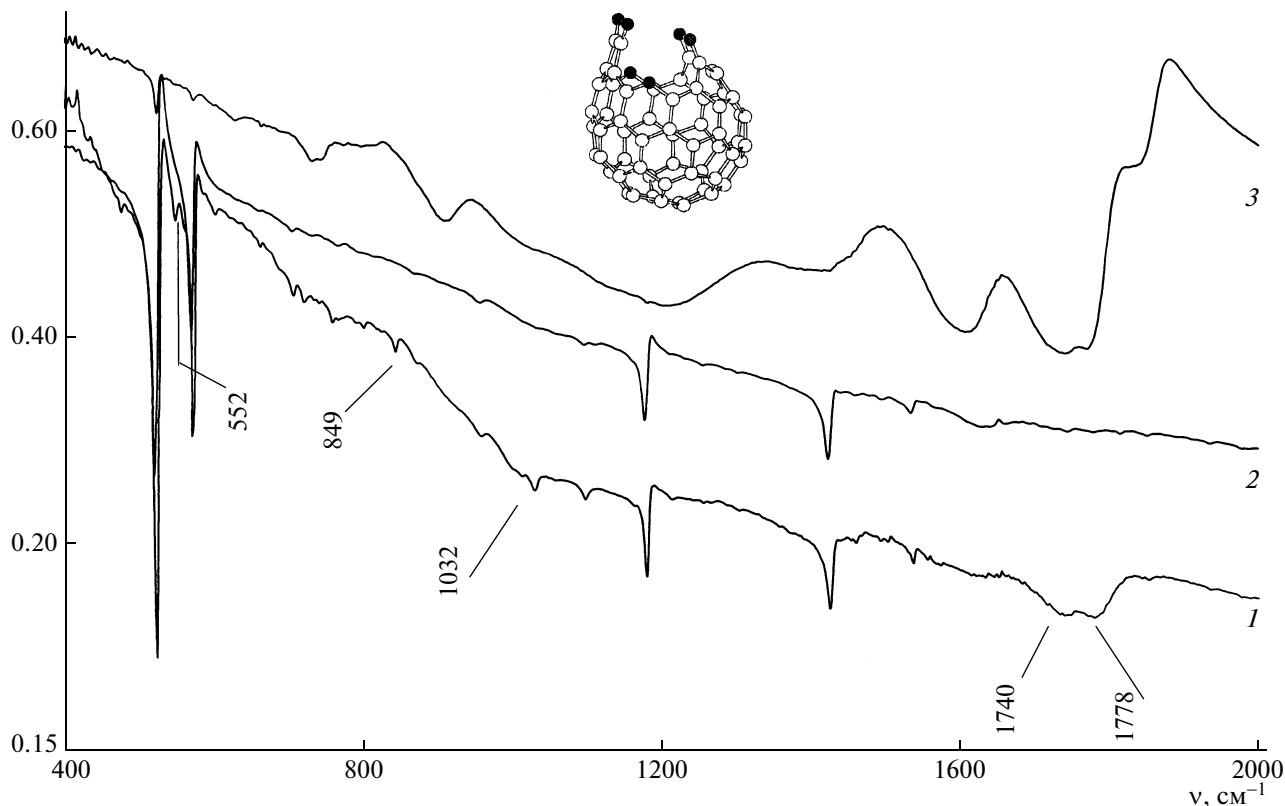


Рис. 2. Влияние формы остаточного растворителя на окисление фуллерита C_{60} ; 1 – “сольватный” C_{60} после отжига при 225°C , 2 – “несольватный” C_{60} после отжига при 290°C , 3 – “сольватный” C_{60} после отжига при 295°C ; вверху – деструкция молекулы C_{60} при окислении [23].

сти твердофазного синтеза димеров при термолизе при 200°C и даже при 40°C (в ротационном испарителе при низком вакууме) сообщается в [24–26]. Поглощение при 1032 cm^{-1} обычно относят к симметричным валентным колебаниям $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ [25, 27], т.е. к возможным продуктам окисления фуллерена. По-видимому, полоса при 1032 cm^{-1} соответствует колебаниям [6,6]-закрытого эпоксида, как наиболее стабильного соединения [1, 2]. Поглощение при 849 cm^{-1} также обусловлено колебаниями “фuranового мостика” [25]. Полоса при 552 cm^{-1} авторами [25] предположительно отнесена к колебаниям мостиковой группы, хотя и не связывается с колебаниями структур, содержащих функциональную группу $\text{C}-\text{O}$. Учитывая, что полоса расположена в области радиальных колебаний углеродных сфер фуллеренов, поглощение при 552 cm^{-1} можно отнести к колебаниям димеров. Полосы поглощения в диапазоне волновых чисел 1600 – 1800 cm^{-1} соответствуют колебаниям карбонильных фрагментов, относящихся к разным стадиям разрушения фуллереновых каркасов [27–31]. Таким образом, спектр окисленного фуллерита (рис. 2, спектр 1) содержит полосы поглощения, соответствующие эпоксидам, оксидо-

аннуленам и димерам (область спектра 1000 – 1200 cm^{-1}) и карбонилам, образованным на концах разорванных связей $\text{C}-\text{C}$ каркаса молекулы фуллерена (1600 – 1800 cm^{-1}).

Важно отметить, что дополнительный нагрев при 400°C в условиях динамического вакуума предварительно окисленных (на воздухе) образцов фуллерита (как “сольватного”, так и “несольватного”) C_{60} приводит к завершению процессов окисления с образованием оксидов углерода (из ИК-спектра исчезают полосы поглощения, относящиеся к колебаниям функциональных групп $\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$). При этом на начальном этапе, кроме приповерхностного кислорода, в процессе окисления участвует и молекулярный кислород, адсорбированный в порах кристаллической решетки фуллерита. При повышении температуры и увеличении скорости эффузии оксидов углерода происходит дальнейшее разрушение каркасов окисленных молекул, и далее процесс окисления происходит уже не в объеме, а на поверхности за счет притока кислорода извне.

Для исследования влияния толуола на окисление в зависимости от формы, в которой он содержится в фуллерите, были приготовлены дополнительные образцы, в которых толуол введен в виде сольватного растворителя в фуллерит C_{60} (спектр 3). Сравнение спектров 1 и 3 показывает, что введение толуола в качестве растворителя не оказывает существенного влияния на окисление фуллерита, что свидетельствует о том, что толуол не входит в состав окисленных фракций.

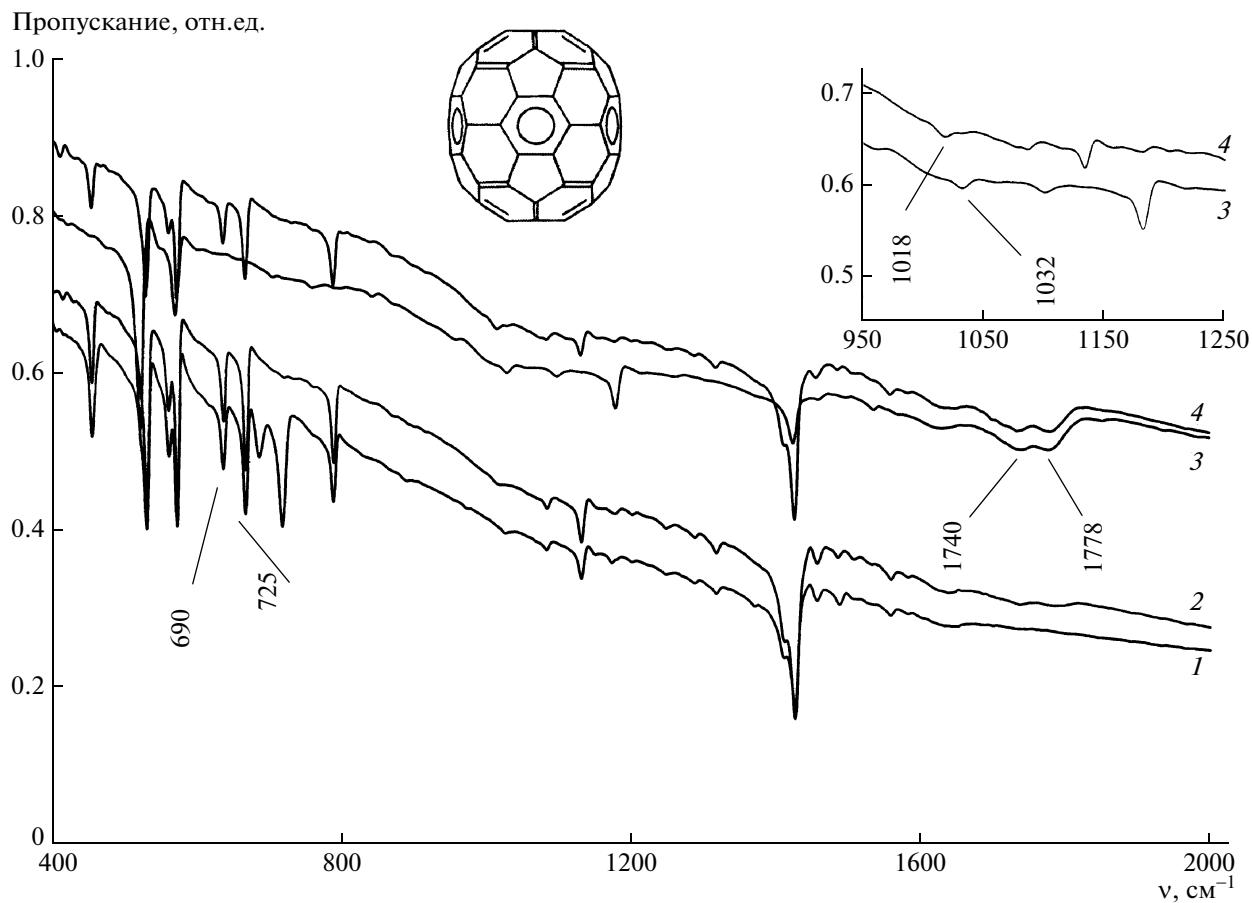


Рис. 3. Влияние температуры отжига на окисление фуллерита C_{70} ; 1 – до нагрева; 2 – после отжига при 200°C ; 3 и 4 – C_{60} и C_{70} после отжига при 250°C соответственно; вверху – делокализация гексагонов в молекуле C_{70} [18].

тельные образцы C_{60} , перекристаллизованные в ротационном испарителе (неравновесные условия кристаллизации при 96°C и низком давлении). В таких условиях в отличие от кристаллизации при комнатной температуре, низкотемпературный кристаллосольват $C_{60} \cdot C_6H_5CH_3$ не образуется [10]. Однако в ИК-спектре присутствуют полосы поглощения растворителя при 690 и 725 cm^{-1} . Это указывает, по-видимому, на “запаивание” остаточного растворителя в нанополостях внутри “спекшихся” кристаллитов. Полученные данные согласуются, в частности, с результатами [6] исследования фуллеритов, образующихся при неравновесных условиях кристаллизации выше температуры существования сольватов. Отжиг в течение 2 ч на воздухе при 200°C как образца C_{60} , полученного “медленной” кристаллизацией, так и “быстро” закристаллизованного не выявил окисления. Увеличение температуры нагрева обоих образцов до 225°C привело к появлению на ИК-спектрах “эфирных” полос (1000 – 1200 cm^{-1}) и полос поглощения карбонильных групп (1600 – 1800 cm^{-1}), что свидетельствует не только об обра-

зовании оксидов C_{60} , но и о начале разрушения фуллереновых каркасов (рис. 1 и 2).

В процессе нагрева образцов C_{60} с толуолом обнаружено, что из “сольватного” фуллерита (“медленная” кристаллизация) остаточный толуол удаляется полностью уже при 200°C . В то же время у “несольватного” C_{60} (с “запаянным” в кристаллите толуолом) при значительно меньшем содержании растворителя в исходном (неотожженном) образце даже после отжига при 220°C интенсивность полос поглощения толуола в ИК-спектре уменьшается незначительно (рис. 1).

Полученные данные показывают, что присутствие толуола в любой форме снижает температуру начала процесса окисления фуллеритов C_{60} . Скорость удаления остатков растворителя при нагревании в “сольватном” фуллерите выше (благодаря его “рыхлой” структуре), чем в “несольватном” (где толуол находится в порах микрокристаллов).

Окисление фуллерита C_{70} . Инфракрасный спектр исходного фуллерита выявляет сильные полосы поглощения толуола (960 и 725 cm^{-1}), которые исчезают из спектра уже при отжиге 200°C (рис. 3).

При этом признаков окисления в ИК-спектре не наблюдается как в области одинарных, так и в области двойных связей углерод–кислород. Небольшое повышение температуры до 225°C приводит к заметному поглощению в области карбонилов (1740 и 1778 см⁻¹), что свидетельствует о начале разрушения каркасов молекулы C₇₀. Отжиг при 250°C ускоряет процесс разрушения молекул и образования двойных связей C=O. При 285°C наблюдается отсутствие характерных для C₇₀ полос поглощения, что свидетельствует об окончательном разрушении молекул фуллерена (при этом спектр имеет аналогичный вид со спектром C₆₀, представленным на рис. 2, спектр 3). В ИК-спектре окисленного C₇₀ не отмечено заметного поглощения при 849 см⁻¹, соответствующего “кислородному мостику” в димерной структуре. Это позволяет предположить, что в случае C₇₀ широкая полоса при 1000–1200 см⁻¹ может быть отнесена исключительно к смеси оксидов без заметного вклада димеров.

В отличие от окисленного C₆₀ в ИК-спектре C₇₀ наблюдается низкочастотный сдвиг валентных колебаний C–O–C – “эфирной” полосы поглощения (1032 см⁻¹ → 1018 см⁻¹) (рис. 3). Наличие сдвига, прежде всего, позволяет сделать вывод о том, что в случае окисления C₇₀ в условиях отжига на воздухе эпоксидные связи образуются не в “полюсной” области, идентичной поверхности молекулы C₆₀, а в области “экваториального пояса”. Кроме того, причиной подобного сдвига являются, по-видимому, более существенные локальные деформации, порождающие стерические напряжения при образовании связи C–O–C, вызванные меньшей кривизной поверхности молекулы C₇₀ по сравнению с C₆₀ [32]. Изменения в валентных углах, обусловленные стерическими напряжениями, приводят к некоторому перераспределению вкладов s- и p-орбиталей в отдельные связи гибридизованных атомов углерода, вследствие чего происходит сдвиг полосы поглощения [33].

Таким образом, результаты проведенных исследований особенностей процесса окисления фуллеритов C₆₀ методом ИК-спектроскопии показали, что присутствие толуола в фуллерите значительно снижает температуру начала окисления. При этом на интенсивность окислительного процесса форма присутствия толуола (“свободная” в межкристаллитных порах или в виде кристаллосольватов) не влияет. По-видимому, основной вклад вносят дефекты кристаллической решетки и “внутренний” молекулярный кислород, дифундировавший в процессе перекристаллизации и содержащийся в растворителе. По данным ИК-спектроскопии существенного взаимодействия между молекулами фуллерена и толуола в кристаллосольвате не обнаружено. Широкий континуум в ИК-спектре, проявляющийся в интервале 1000–1200 см⁻¹, свидетельствует о присутствии смесей оксидов (эпоксидов и оксидааннуленов C₆₀O_n), а также, вероятно, димеров C₁₂₀O и C₁₂₀O₂. При этом поглощение при 1032 см⁻¹ связано с валентным колебанием C–O–C [6,6]-закрытого эпоксида. Показано также, что удаление толуола при нагревании происходит легче из “медленно” перекристаллизованного фуллерита C₆₀ (вследствие “рыхлой” структуры “сольватной” формы), чем из более “плотного” “несольватного” фуллерита. При окислении “сольватного” фуллерита C₇₀ наблюдается низкочастотный сдвиг валентных колебаний C–O–C – “эфирной” полосы поглощения (1032 см⁻¹ → 1018 см⁻¹), связанный с большими стерическими напряжениями каркаса молекулы C₇₀ по сравнению с C₆₀ и свидетельствующий о высокой химической активности “экваториального пояса” молекулы C₇₀.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума УрО РАН (проект № 09-T-1008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heymann D., Weisman R.B. // Comp. Rend. Crimie. 2006. V. 9. P. 1107.
2. Weisman R.B., Heymann D., Bachilo S.M. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 9720.
3. Heymann D., Bachilo S.M., Weisman R.B. // Ibid. 2002. V. 124. P. 6317.
4. Smith A.B., Tokuyama H., Strongin R.M. et al. // Ibid. 1995. V. 117. P. 9359.
5. Taylor R., Barrow M., Drewello T. // Chem. Commun. 1998. P. 2497.
6. Скокан Е.В. Автореф. дисс. ... докт. хим. наук. М., 2005.
7. Itoh T., Nitta S., Nonomura S. // J. Phys. Chem. Solids. 1997. V. 58. № 11. P. 1741.
8. Шульга Ю.М., Куликов А.В., Мартыненко В.М., и др. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 8. С. 1479.
9. Gromov A., Lebedkin S., Hill W.E., Krätschmer W. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 4997.
10. Eremina M.A., Lad'yanov V.I., Nikanova R.M. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V.82. № 13. P. 2207.
11. Конырев Д.В., Любовская Р.Н. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 1. С. 23.
12. Al-Jafari M.S., Barrow M.P., Taylor R., Drewello T. // Intern. J. Mass Spectrometry. 1999. Т. 184. L1.
13. Kudo T., Akimoto Y., Shinoda K. et al. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 4383.
14. Bezmelnitsin V.N., Eletskii A.V., Schepetov N.G. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1997. P. 683.
15. Lin Y.-T., Sheu J.-H., Lee S.-L. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 345. P. 228.
16. Azami S.M., Pooladi R., Sheikhi M.H. // J. Mol. Struct: THEOCHEM. 2009. V. 901. P. 153.

17. *Hedberg K., Hedberg L., Bühl M. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 5314.
18. *Meier M.S., Wang Guan-Wu, Haddon R.C. et al.* // *Ibid.* 1998. V. 120. P. 2337.
19. *Eklund P.C., Rao A.M., Zhou P. et al.* // *Thin Solid Films.* 1995. V. 257. P. 185.
20. *Шека Е.Ф.* // Журн. структур. химии. 2006. Т. 47. № 4. С. 613.
21. *Swietlik R., Byszewski P., Kowalska E.* // *Chem. Phys. Lett.* 1996. V. 254. P. 73.
22. *Antonova K.T., Marchewka M.K., Kowalska E., Byszewski P.* // *Vibrational Spectroscopy.* 1998. V. 16. P. 31.
23. *Kepert D.L., Clare B.W.* // *Inorganica Chimica Acta.* 2002. V. 327. P. 41.
24. *Lebedkin S., Ballenweg S., Gross J. et al.* // *Tetrahedron Letters.* 1995. V. 36. № 28. P. 4971.
25. *Krause M., Dunsch L., Seifert G. et al.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998. V. 94. № 16. P. 2287.
26. *Tsyboulski D., Heymann D., Bachilo S.M. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 7350.
27. *Wohlers M., Werner H., Herein D. et al.* // *Syntetic Metals.* 1996. V. 77. P. 299.
28. *Cuesta A., Jamond M., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D.* // *Carbon.* 1996. V. 34. № 10. P. 1239.
29. *Nisha J.A., Sridharan V., Hariharan J. et al.* // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 4503.
30. *Zhai Run-Sheng, Das A., Hsu Chien-Kui et al.* // *Carbon.* 2004. V. 42. P. 395.
31. *Cataldo F.* // *Ibid.* 2002. V. 40. P. 1457.
32. *Сидоров Л.Н., Юровская М.А. и др.* Фуллерены. М.: Изд-во “Экзамен”, 2005. 688 с.
33. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.