

Эндоэдральные высшие металлофуллерены: структура и свойства

А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко

АЙРАТ РАИСОВИЧ ХАМАТГАЛИМОВ — кандидат химических наук, младший научный сотрудник отдела физико-химических исследований Института органической и физической химии (ИОФХ) им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН. Область научных интересов: электронное строение фуллеренов, квантовая химия.

ВАЛЕРИЙ ИГНАТЬЕВИЧ КОВАЛЕНКО — доктор химических наук, заведующий лабораторией оптической спектроскопии ИОФХ им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, профессор Казанского государственного технологического университета. Область научных интересов: физическая химия сложных молекулярных систем — фуллеренов, дендримеров, калликсаренов, природных полимеров.

420088 Казань, ул. Акад. Арбузова, 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, тел. (8432) 73-22-83, факс (8432) 73-22-53, E-mail koval@iopc.knc.ru

Значительным событием в области химии углерода стало открытие в XX столетии новой устойчивой его формы — фуллеренов, молекулы которых состоят из 60 и более углеродных атомов и имеют шарообразную форму. Углеродная клетка фуллеренов пустая, диаметр молекулярной полости может варьировать от 0,7 до 1,0 нм при переходе, например, от C_{60} к C_{96} . Естественно, возникла идея — попытаться внедрить в эту полость какой-либо атом, атомы или даже малые молекулы, что и было осуществлено. К настоящему времени известно множество фуллеренов, содержащих в молекулярной полости различные атомы. Это так называемые эндоэдральные фуллерены. В последнее время стали все чаще применять термин «эндофуллерены» (см., например, [1]). Молекулы эндофуллеренов могут включать атомы азота, фосфора, гелия, но больше всего получено фуллеренов с атомами металлов в молекулярной полости [1–11]. Среди них металлы 1-й группы (Li, Na, K, Cs), 2-й группы (Ca, Sr, Ba), 3-й группы (Sc, Y, La, U), элементы семейства лантаноидов и некоторые металлы 4-й группы (Zr, Hf). Синтезированы также эндоэдральные фуллерены, содержащие до четырех атомов металла в одной полости, например, металлофуллерены $Sc_n@C_{82}$ ($n = 1–4$), и даже включающие небольшие молекулы, такие как $Sc_3N@C_{78}$, $Sc_3N@C_{80}$, $ErSc_2N@C_{80}$, $Sc_2C_2@C_{80}$ [1–10].

Как видно из приведенных примеров, для обозначения эндоэдральных фуллеренов используется символ @, ставший привычным для пользователей электронной почты. Так, запись $M@C_{82}$ обозначает, что атом металла M расположен внутри молекулы фуллерена C_{82} . Наряду с этой системой обозначения ИЮПАК рекомендует также применять аббревиатуру от слова *incarcerane* (от лат. *заключенный*), тогда формула $La@C_{82}$ будет эквивалентна $iLaC_{82}$ [11]. Надо сказать, что этот способ обозначения не получил широкого распространения.

Эндоэдральные фуллерены как вещества с новыми необычными свойствами вызывают широкий интерес не только в физике и химии, но и в различных междисциплинарных областях [1]. Так, для биохимиков и медиков направления исследования фуллеренов связаны, например, с перспективами использования эн-

доэдральных металлофуллеренов с радиоактивной меткой не только в технологии материалов, но и в биологической и медицинской науке. Оценена возможность применения металлофуллеренов как контрастирующих агентов для получения изображения в ЯМР томографии — наиболее используемой технологии для диагностики заболеваний человека [2].

Одной из существенных особенностей структуры эндоэдральных металлофуллеренов является их суператомный характер. Убедительно показано, что атом (ион) металла, находящийся внутри углеродной клетки, передает валентные электроны на π -электронную оболочку углеродного остова молекулы фуллерена [1–6, 12, 13], поэтому металлофуллерен может рассматриваться как положительно заряженный ион металла, окруженный отрицательно заряженной углеродной клеткой. В свете таких представлений металлофуллерены становятся важным объектом для исследований в области бионеорганической химии, а именно для изучения возможности и эффективности введения таких фуллеренов в различные биологические материалы. Одно при этом следует иметь в виду, что фуллерены, и эндоэдральные в том числе, — это прежде всего антропогенные молекулы, относящиеся к числу ксенобиотиков — веществ, чужеродных для человека и животных. Пока еще точно не установлено, как влияют на организм эти молекулы.

В ряде обзоров (см., например [1–7]) подробно освещены вопросы получения и экстракции эндоэдральных металлофуллеренов, их структура, электронные и магнитные свойства, перспективы применения. Предлагаемый обзор отражает общую картину в области исследования эндоэдральных металлофуллеренов с позиции их электронной структуры, непосредственно определяющей наиболее важное свойство фуллеренов — их стабильность.

Основные положения в области химии фуллеренов и эндоэдральных металлофуллеренов

Углеродный каркас молекулы фуллерена C_n включает в себя двенадцать пентагонов и $(n/2 - 10)$ гексагонов. Очевидно, что в таком случае возможно существование очень большого количества изомеров. Дей-

ствительно, для фуллерена C_{60} , состоящего из 12 пентагонов и 20 гексагонов, известно 1812 топологических изомеров. Однако для подавляющего большинства синтезированных и выделенных фуллеренов строение подчиняется правилу изолированных пентагонов, согласно которому в молекуле фуллерена каждый пентагон должен быть окружен пятью гексагонами. Это правило является следствием значительной резонансной дестабилизации пенталенового фрагмента с восьмью π -электронами [14, 15], обуславливающим нестабильность такого фуллерена. Топология и симметрия фуллеренов, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, теоретически рассчитаны и описаны в Атласе фуллеренов [16]. Вместе с тем, на основании расчетов авторы предполагают возможность существования фуллеренов, которые могут оказаться стабильными, несмотря на несоблюдение данного правила [17–22]. Более того, уже получены фуллерены, строение которых не подчиняется этому правилу, например, эндоэдральные фуллерены $Sc_2@C_{66}$ и $Sc_3N@C_{68}$ [20, 23].

Эндоэдральные металлофуллерены могут быть синтезированы двумя принципиально различными методами, это а) введение атома элемента в уже существующий фуллерен и б) синтез эндоэдрального фуллерена, например из графита, с добавками какого-либо элемента. Второй метод имеет сходство с синтезом «пустых» фуллеренов (без атомов внутри углеродной клетки). В настоящее время для получения значительных количеств металлофуллеренов обычно проводят непосредственный их синтез, реализуемый двумя способами: в электрическом дуговом разряде постоянного тока металл-графитового стержня, служащего положительным электродом, и так называемым способом лазерной печи, который заключается в испарении металл-графитового стержня под действием лазера при высокой температуре (порядка 1000 °C). В полость уже существующей молекулы фуллерена удалось пока ввести атомы инертных газов — гелия, аргона, криптона, ксенона (благодаря небольшому размеру их атомов) [7], а также атомы азота и фосфора [24]. Существует также редко применяемый способ имплантации иона металла. Этим способом были получены, например, эндоэдральные фуллерены со щелочными металлами и $Cu@C_{60}$ [2, 7, 25].

В связи с перспективой применения эндоэдральных металлофуллеренов в качестве основы для изготовления различных материалов наиболее важная проблема в исследовании данных молекулярных систем касается их стабильности. Основанием для изучения этого вопроса являются необычная структура и свойства этих «суператомов» — необходимо знать их структурные особенности и свойства, чтобы иметь возможность предсказывать стабильность эндоэдральных металлофуллеренов.

Характерно то, что многие высшие фуллерены (с числом атомов углерода более семидесяти) нестабильны и до настоящего времени не были получены. Вместе с тем достаточно часто эти фуллерены можно выделить в виде эндоэдральных металлофуллеренов. Причины нестабильности «пустых» фуллеренов и стабильности соответствующих металлофуллеренов пока не выяснены.

Для оценки стабильности фуллеренов предлагают различные критерии. Так, предлагалось разделить

фуллерены на два класса: к первому классу были отнесены фуллерены C_{60} и C_{70} , имеющие большую энергетическую щель между верхней заполненной и низшей вакантной молекулярными орбиталями (ВЗМО—НВМО), а ко второму классу — фуллерены, имеющие либо малую энергетическую щель ВЗМО—НВМО, либо обладающие радикальной структурой с одним (или более) неспаренным электроном [26]. Аналогичное разделение было проведено в ходе электрохимических исследований фуллеренов [27]. Иными словами, в качестве индикатора стабильности предлагается использовать энергетическую щель ВЗМО—НВМО. Действительно, большая разница энергий между этими граничными орбиталями означает высокую стабильность молекулы и ее низкую реакционную способность. Однако, как оказалось, этот критерий не всегда достаточен для предсказания стабильности фуллеренов. Поэтому Аихара в дополнение к параметру T (энергетическая щель ВЗМО—НВМО, соотношенная с количеством сопряженных атомов) [28], ввел другие параметры для оценки стабильности фуллеренов, к которым он отнес энергию резонанса связи (BRE), представляющую собой вклад данной π -связи в молекуле в топологическую энергию резонанса [29], а также энергии локализации, по сути являющиеся теплотами гидратации или протонирования данного фуллерена [30]. Проводя оценку степени стабильности молекул по параметрам T и BRE, Аихара [29] обнаружил, что фуллерены, имеющие значения BRE менее $-0,100|\beta|$ и небольшие или нулевые значения T , должны быть нестабильными. Кроме того, расчеты по этим критериям показали, что некоторые высшие фуллерены должны быть стабильными, как и C_{60} , хотя до сих пор они не выделены. В частности, в рамках данной концепции не было объяснено, почему нельзя выделить фуллерены C_{72} и C_{74} или изомеры 1 и 20 фуллерена C_{84} (см. ниже таблицу).

Таким образом, критерии, предложенные для описания стабильности фуллеренов, в большинстве случаев не позволяют полностью объяснить нестабильность некоторых фуллеренов. По-видимому, необходим еще анализ локальной стабильности, т.е. устойчивости субструктур, комбинация которых составляет молекулу фуллерена. Синтез фуллеренов, по нашему мнению, идет по пути отбора стабильных субструктур, однако во всех известных исследованиях теоретические расчеты принимают во внимание усредненную по всем субструктурам молекулу. Очевидно, в этом и заключается недостаток существующего подхода к изучению стабильности фуллеренов [31].

С точки зрения электронного строения фуллерены являются π -системами [16], и в них имеет место строгая корреляция длин и порядков связей. Распределение электронной плотности прямо связано с симметрией молекул фуллеренов. Например, альтернирование одинарных и двойных связей в гексагонах и наличие только одинарных связей в пентагонах в молекуле C_{60} строго согласуется с симметрией I_h (рис. 1а). В молекуле C_{70} (рис. 1б) в соответствии с ее симметрией D_{5h} наряду с простыми и двойными связями на экваториальном поясе располагаются пять гексагонов, в которых должна реализовываться существенная делокализация π -связей [32, 33], что находится в согласии с экспериментальными данными [34].

Экспериментально полученные фуллерены и эндоэдральные металлофуллерены (ЭМФ)

Отсутствие ссылок (прочерк) означает, что до настоящего времени фуллерен не был выделен и идентифицирован. Нумерация изомеров и их симметрия приведены согласно [16].

Фуллерен	«Пустые» молекулы	ЭМФ	Фуллерен	«Пустые» молекулы	ЭМФ
C ₆₀ (I _h)	[1–6]	[2, 10, 25]	C ₈₄ 1 (D ₂)	—	—
C ₇₀ (D _{5h})	[1–6]	[2, 3, 7]	2 (C ₂)	—	—
C ₇₂ (D _{6d})	—	[18, 21, 36–38]	3 (C _s)	—	—
C ₇₄ (D _{3h})	—	[26, 37–42]	4 (D _{2d})	[30, 61, 68, 70]	—
C ₇₆ 1 (D ₂)	[48–50]	[36, 39, 41, 48]	5 (D ₂)	[30, 61, 68, 70]	—
2 (T _d)	—	—	6 (C _{2v})	—	—
C ₇₈ 1 (D ₃)	[49, 51]	—	7 (C _{2v})	—	[40, 75]
2 (C _{2v})	[49, 51]	—	8 (C ₂)	—	—
3 (C _{2v})	[49, 51]	—	9 (C ₂)	—	—
4 (D _{3h})	—	—	10 (C _s)	—	[40, 75, 76]
5 (D _{3h})	—	[8]	11 (C ₂)	[30, 68, 69, 74]	—
C ₈₀ 1 (D _{5d})	[8, 52]	—	12 (C ₁)	—	—
2 (D ₂)	[8, 52]	—	13 (C ₂)	—	—
3 (C _{2v})	—	—	14 (C _s)	?* [68, 74]	—
4 (D ₃)	—	—	15 (C _s)	? [68, 74]	—
5 (C _{2v})	—	—	16 (C _s)	[30, 68, 69, 74]	—
6 (D _{5h})	—	[8, 53–5]	17 (C _{2v})	—	—
7 (I _h)	—	[8, 9, 53–59]	18 (C _{2v})	—	—
C ₈₂ 1 (C ₂)	—	—	19 (D _{3d})	[30, 61, 68, 71]	—
2 (C _s)	—	—	20 (T _d)	—	—
3 (C ₂)	[12, 13, 60, 61]	—	21 (D ₂)	—	—
4 (C _s)	—	—	22 (D ₂)	[30, 61, 68, 72, 73]	—
5 (C ₂)	—	[62, 63]	23 (D _{2d})	[30, 61, 68, 72, 73]	[18, 40, 55, 75–77]
6 (C _s)	—	[64]	24 (D _{6h})	[30, 61, 68, 71]	—
7 (C _{3v})	—	—		—	—
8 (C _{3v})	—	[65]		—	—
9 (C _{2v})	—	[2, 66, 67]		—	—

* Знаком «?» отмечены изомеры фуллерена C₈₄, являющиеся согласно их симметрии и энергетическим характеристикам наиболее вероятными по стабильности кандидатами для выделенных, но не идентифицированных изомеров [68, 74].

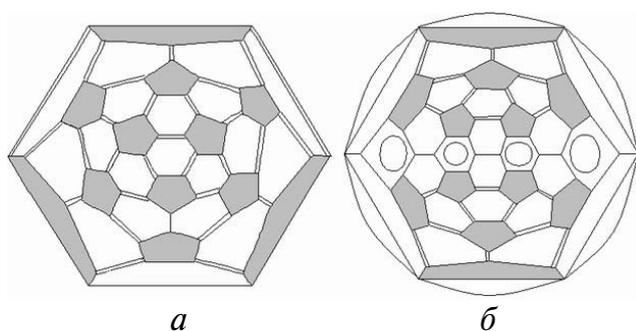


Рис. 1. Диаграммы Шлегеля фуллеренов C₆₀ (а) и C₇₀ (б).

Здесь и далее одиночная линия — простая связь, двойная линия — двойная связь, кружок — делокализованные в гексагоне π-связи; пентагоны выделены серым цветом

Анализ локальной симметрии [32, 35], коррелирующей с распределением простых, двойных и делокализованных в гексагоне π-связей в молекулах фуллеренов, позволяет идентифицировать ряд входящих в фуллереновую оболочку субструктур с характерными электронными особенностями, подобными их ароматическим аналогам: нафталину, индацену, пирену, перилену, кораннулену, коронену и т.п. Эти субструктуры сохраняют особенности своего электронного строения независимо от того, какому фуллерену они принадлежат.

Стабильные «пустые» фуллерены

В приведенной таблице представлены изомеры различных фуллеренов, экспериментально полученные в виде «пустых» молекул, и эндоэдральных металлофуллеренов. Из данных таблицы прослежива-

ется очевидная тенденция, когда в виде эндоэдральных фуллеренов существуют одни изомеры, а в виде «пустых» молекул — другие. Проанализируем структуру фуллеренов, стабильных в виде «пустых» молекул, и посмотрим, существуют ли они в виде эндоэдральных фуллеренов.

Наиболее стабильными и, следовательно, доступными являются фуллерены C_{60} (I_h) и C_{70} (D_{5h}) [1–6]. Их структура достаточно хорошо изучена (см. рис. 1). Однако соответствующих им металлофуллеренов известно лишь очень небольшое число. Это вызвано тем, что эти металлофуллерены нестабильны как на воздухе, так и в типичных для фуллеренов растворителях, например в толуоле и сероуглероде, а также из-за проблем, связанных с их экстракцией [2, 3, 36]. Некоторые из металлофуллеренов все же были получены и экстрагированы такими растворителями, как пиридин и анилин, например $M@C_{60}$, $M = Ca, La, Y, Ba, Ce, Pr, Nd, Gd$ [2].

Следующие в ряду фуллеренов — первые представители высших фуллеренов C_{72} (D_{6d}) и C_{74} (D_{3h}), так называемые «пропавшие», до настоящего времени в виде «пустых» молекул не были выделены [37, 43–47]. Далее в ряду высших фуллеренов число изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, увеличивается, но лишь некоторые из них к настоящему времени получены и выделены. Так, из двух изомеров фуллерена C_{76} [16] выделен только один — изомер 1 (D_2) [48–50], из пяти изомеров фуллерена C_{78} изолировано три — изомеры 1 (D_3), 2 (C_{2v}), 3 (C'_{2v}) [49, 51], из семи изомеров фуллерена C_{80} получено два изомера (1 (D_2), 2 (D_{5d})) [8, 52], из девяти изомеров фуллерена C_{82} выделен только один изомер 3 (C_2) [12, 13, 60, 61]. Из двадцати четырех изомеров фуллерена C_{84} выделено только десять изомеров, из них изомеры 4 (D_{2d}), 5 (D_2), 11 (C_2), 16 (C_s), 19 (D_{3d}), 22 (D_2), 23 (D_{2d}) и 24 (D_{6h}) полностью идентифицированы, а у остальных определена лишь симметрия (C_2 и C_s) [30, 61, 68–74].

Как показывает структурный анализ, все стабильные фуллерены представляют собой структуры с закрытой электронной оболочкой; основными субструктурами являются кораннуленовая (рис. 2а), характерная для наиболее стабильного фуллерена C_{60} , и индаценовая (рис. 2б), присутствующая во втором по стабильности фуллерене C_{70} . В некоторых случаях возможно присутствие короненовых субструктур (рис. 2в), что определяется формой и размером фуллереновой полости [74].

Из таблицы видно, что в большинстве случаев для фуллеренов, стабильных в виде «пустых» молекул, их

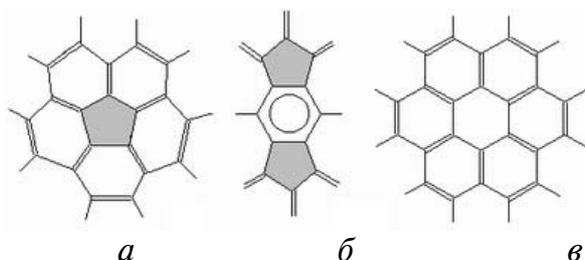


Рис. 2. Субструктуры, наиболее часто встречающиеся в фуллеренах:

а — кораннулен, б — индацен, в — коронен

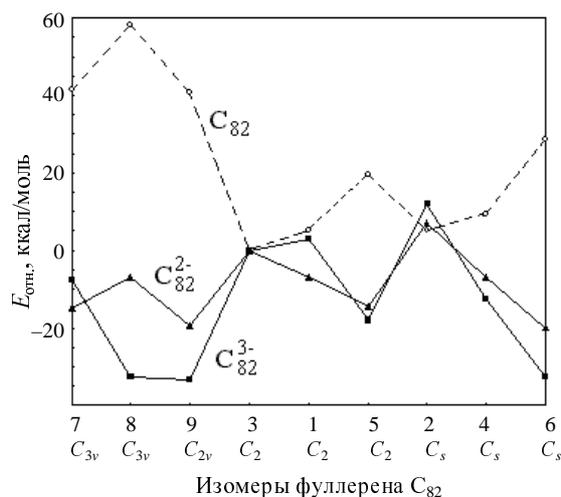


Рис. 3. Относительные энергии изомеров нейтрального фуллерена C_{82} , дианионов C_{82}^{2-} и трианионов C_{82}^{3-} [12, 13]

эндоэдральные аналоги не известны. Ранее предполагалось, что атом металла при синтезе попадает в полость наиболее стабильных изомеров «пустого» фуллерена. Однако было показано [2, 12, 13, 27, 68, 78], что структура металлофуллерена не всегда совпадает со структурой стабильного изомера фуллерена. Очевидно, что синтез металлофуллерена предопределяет стабилизацию нестабильного (если бы он был «пустым») изомера из-за переноса электронов от атома металла к углеродной оболочке фуллерена. При этом кардинально меняется характер относительной стабильности изомеров, определяемой из расчетов полных энергий фуллеренов.

На рис. 3 представлены расчетные значения полных энергий молекул девяти изомеров фуллерена C_{82} в нейтральном состоянии и в виде анионов C_{82}^{2-} и C_{82}^{3-} относительно изомера 3 (как самого стабильного в нейтральном состоянии и единственного экспериментально полученного изомера) [12, 13]. Из рисунка видно, что появление отрицательного заряда в C_{82} сильно влияет на относительную стабильность изомеров. Так, если изомер 3 (C_2) наиболее стабилен в виде нейтральной молекулы C_{82} , то при акцептировании электронов он сильно дестабилизируется и становится одним из наиболее нестабильных изомеров, находящихся в состоянии анионов C_{82}^{2-} и C_{82}^{3-} . И наоборот, изомеры 9 (C_{2v}), 6 (C_s) и 5 (C_2), которые согласно расчетам нестабильны в виде нейтральной молекулы C_{82} , становятся стабильными в виде аниона C_{82}^{2-} , а изомеры 9 (C_{2v}), 8 (C_{3v}) и 6 (C_s) стабильны для C_{82}^{3-} , причем изомер 9 оказывается наиболее стабильным в виде анионов C_{82}^{2-} и C_{82}^{3-} [12, 13]. Поэтому можно утверждать, что расчет относительных энергий отрицательно заряженных фуллереновых клеток позволяет предсказывать наиболее предпочтительного кандидата эндоэдрального металлофуллерена $M@C_{82}$ среди его изомеров.

Итак, в эндоэдральных металлофуллеренах при акцептировании электронов стабилизируются часто те изомеры, которые не удается получить в виде «пустых» фуллеренов.

Фуллерены, нестабильные в виде «пустых» молекул

Как мы уже отмечали (см. таблицу), для группы фуллеренов, которые не были получены в виде «пустых» молекул, наблюдается обратная картина — существует множество соответствующих им эндоэдральных металлофуллеренов. Так, известны и изучены эндоэдральные аналоги фуллеренов C_{72} и C_{74} : $Ca@C_{72}$, $La@C_{72}$, $La_2@C_{72}$, $Ca@C_{74}$, $Sc@C_{74}$, $Sc_2@C_{74}$ и т.д. [2, 18, 26, 37–42]. Однако выделить фуллерены C_{72} и C_{74} в чистом виде так и не удается, хотя их можно обнаружить в масс-спектре экстрактов сажи [37, 43, 44], т.е. можно говорить о том, что они становятся стабильными, когда имеют атом(ы) металла внутри оболочки. Кроме того, опубликованы данные о возможности существования фуллеренов C_{72} и C_{74} в восстановленной форме [26]. Это объясняется тем, что анионы C_{72}^{2-} и C_{74}^{2-} имеют значительную энергетическую щель ВЗМО—НВМО.

В работах [17, 18] для объяснения причины стабилизации металлофуллерена $Ca@C_{72}$ были привлечены даже структуры, не подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов, которые, согласно расчетам, оказались стабильнее, чем структура симметрии D_{6h} (единственная, которая удовлетворяет этому правилу [16]). Отметим, однако, что сравнение проводилось с такой структурой, симметрия которой неожиданно была понижена от D_{6h} до C_s . По этой причине выводы работы [17] следует рассматривать весьма осторожно.

При анализе структуры фуллерена C_{74} (рис. 4) отмечается присутствие трех эквивалентных индаценовых субструктур, показанных на рис. 2а. Наиболее привлекает внимание наличие двух феноленильных субструктур, располагающихся на оси C_3 (рис. 4). Этот имеющий неспаренный электрон фрагмент по существу является свободным радикалом, поэтому фуллерен C_{74} , как было показано, представляет собой бирадикал с открытой электронной оболочкой и по этой причине он нестабилен [45, 79, 80].

Таким образом, наличие пары электронодефицитных и реакционноспособных радикальных субструктур не позволяет выделить фуллерен C_{74} в чистом виде (однако известны его полимерные формы). Синтез же металлофуллеренов ведет к стабилизации структуры благодаря донированию атомом (атомами) металла недостающих электронов на оболочку углеродного остова. В результате оболочка становится закрытой, что и позволяет получить и выделить в таком виде фуллерен C_{74} .

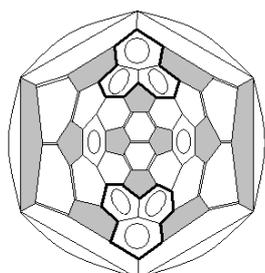


Рис. 4. Диаграмма Шлегеля фуллерена C_{74}

Жирной линией выделены феноленил-радикальные субструктуры

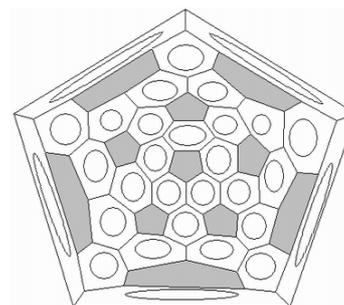


Рис. 5. Диаграмма Шлегеля фуллерена C_{80} , изомер 7 (I_h)

Фуллерен C_{74} — простейший представитель фуллеренов, в котором реализуется электронная структура с радикальными субструктурами, и поэтому он представляет собой характерный пример нестабильности фуллеренов, вызванной именно этой причиной [46]. С увеличением размера молекулы фуллерена ситуация может усложниться из-за появления субструктур конденсированных гексагонов с делокализованными π -связями. Так, в фуллерене C_{80} особое внимание привлекает изомер 7 (I_h) как первый высший фуллерен после C_{60} , молекула которого имеет самую высокую симметрию усеченного икосаэдра I_h . Однако, в отличие от C_{60} — самого стабильного из фуллеренов, этот изомер фуллерена C_{80} не удается выделить в виде «пустой» молекулы. Еще раз отметим, что из семи изомеров C_{80} получено только два изомера: изомеры 1 (D_{5d}) и 2 (D_2) [8, 52], в то же время в виде металлофуллеренов получены изомеры 6 (D_{5h}) [8, 53–55] и 7 (I_h) [8, 9, 53–59] (см. таблицу). Согласно расчетам [81–84], именно изомер 7 (I_h) является самым нестабильным изомером. Однако он становится самым стабильным в состоянии аниона, а более стабильные в нейтральном состоянии изомеры 1 (D_{5d}) и 2 (D_2), наоборот, дестабилизируются при акцептировании электронов. Анализ показывает [85], что распределение связей в изомерах C_{80} 1 (D_{5d}) и 2 (D_2) сходно с распределением связей в фуллеренах C_{60} и C_{70} , так как они имеют закрытую электронную оболочку. В следующих изомерах появляются радикальные субструктуры, сходные со структурой феноленил-радикала (см. рис. 4), предполагающие присутствие в них неспаренных электронов. И, наконец, в изомере 7 (I_h) все конденсированные гексагоны имеют делокализованные π -связи (рис. 5) и, вероятно, представляют собой необычную радикальную структуру, аналогов которой пока не обнаружено. Несомненно, что чем больше неспаренных электронов содержит фуллереновая оболочка, тем менее стабильной будет эта структура.

Наибольшее число эндоэдральных металлофуллеренов, причем самых стабильных, получено на основе фуллерена C_{82} (по этой причине число 82 иногда называют «волшебным числом» для металлофуллеренов [9]). Согласно правилу изолированных пентагонов, фуллерен C_{82} может иметь девять изомеров: три изомера симметрии C_2 (изомеры 1, 3 и 5), три изомера симметрии C_s (изомеры 2, 4 и 6), два изомера симметрии C_{3v} (изомеры 7 и 8) и один изомер симметрии C_{2v} (изомер 9) [16]. Из них, как уже отмечалось, выделен лишь один — изомер 3 [12, 13, 60, 61]. В то же время в виде эндоэдральных металлофуллеренов были получены изомеры 5 [62, 63], 6 [64], 8 [65] и 9 [2, 66, 67] (см. таблицу).

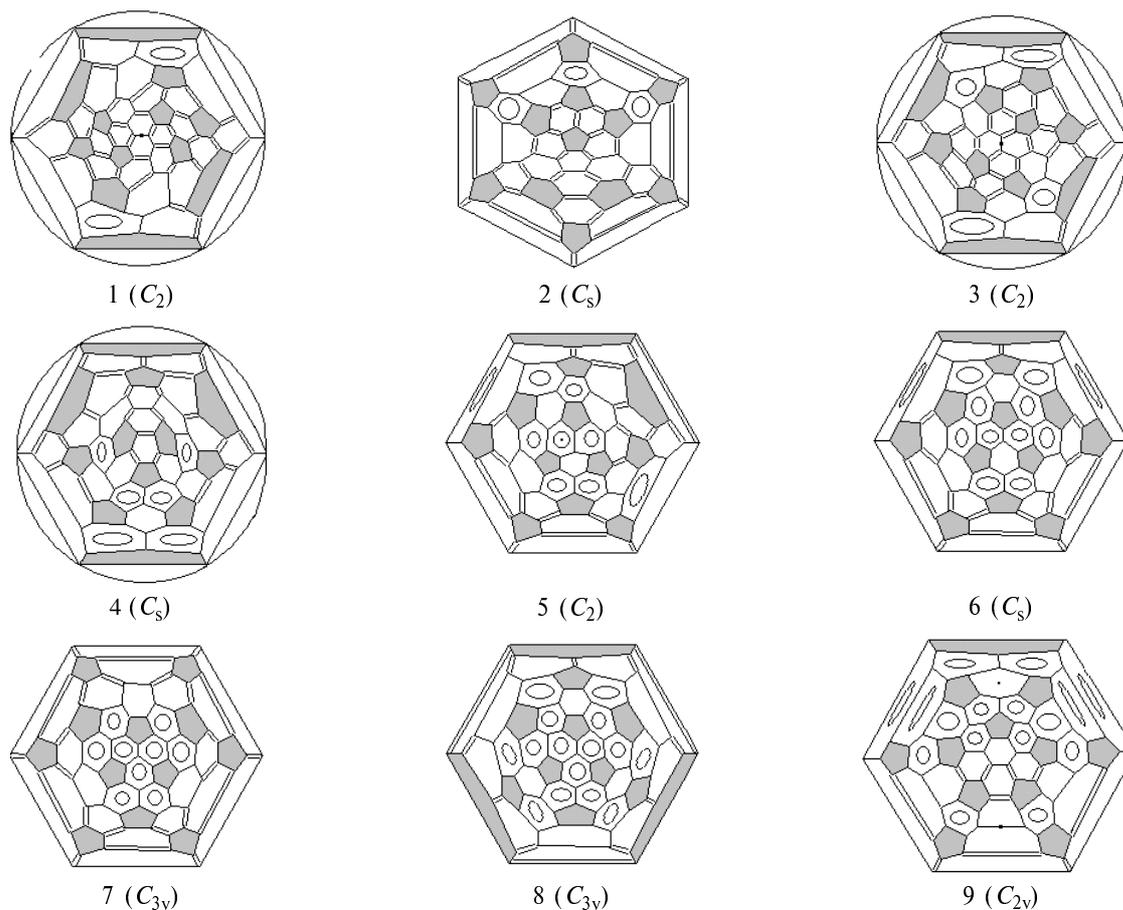


Рис. 6. Распределение связей в молекулах изомеров фуллерена C_{82}

Анализ распределения связей в фуллерене C_{82} показывает (рис. 6), что изомеры 1 (C_2), 2 (C_s), 3 (C_2) и 4 (C_s) имеют 2, 3, 4 и 2, соответственно, индаценовых субструктур (см. рис. 2б), подобно тому, как это имеет место в фуллерене C_{70} . Распределение двойных и простых связей удовлетворяет требованиям симметрии, следовательно, эти изомеры могут быть достаточно устойчивыми [80]. Действительно, согласно расчетам [12, 13, 79], именно они обладают самой низкой энергией (изомеры 1 и 2 «проигрывают» около 5 ккал/моль, а изомер 4 — порядка 10 ккал/моль наиболее устойчивому изомеру 3 (C_2) — единственному выделенному изомеру фуллерена C_{82}). Все эти изомеры фуллерена C_{82} имеют закрытую электронную оболочку. Можно полагать, что они, в принципе, могут быть выделены экспериментально. Наиболее сложная структура, состоящая из конденсированных гексагонов с делокализованными π -связями, у изомеров 5 (C_2), 6 (C_s), 7 (C_{3v}), 8 (C_{3v}), 9 (C_{2v}). Все они включают в себя субструктуры, которые подобно феналенильной могут быть радикальными [79, 86]. Существование аналогичных π -электронных сопряженных областей, состоящих из гексагонов, в девяти изомерах фуллерена C_{82} было обнаружено также путем расчета порядка связи по Полингу [87].

Среди 24 возможных изомеров фуллерена C_{84} подобное распределение связей имеет только изомер 10 (C_s) [88]: в его структуре также присутствуют радикальные субструктуры, и согласно расчетам [68] он является одним из наиболее нестабильных изомеров

фуллерена C_{84} и, соответственно, не был выделен экспериментально. В то же время он существует в виде эндоэдральных металлофуллеренов [40, 75, 76].

Таким образом, в эндоэдральных фуллеренах валентные электроны атома металла, находящегося внутри молекулярной полости, переходят на фуллереновую оболочку, в результате образуется своеобразная ионная пара [89, 90], причем перенос трех электронов предпочтителен, если $M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu$, тогда как атомы $Sc, Eu, Sm, Yb, Tm, Ca, Sr, Ba$ донируют по два электрона на фуллереновую оболочку [1–6, 91, 92]. По-видимому, донированные электроны переносятся именно на субструктуры конденсированных гексагонов радикального характера. Однако, как будет показано далее, существенной делокализации электронов по углеродной сферической оболочке при этом не происходит. Важно, что в результате этого переноса электронная оболочка фуллерена становится закрытой, и это дает основание говорить, что эндоэдральный атом (атомы) металла при синтезе стабилизирует молекулу соответствующего изомера фуллерена и позволяет выделить данный изомер.

Основываясь на приведенных данных, можно предположить, что при синтезе фуллерена в электрической дуге постоянного тока около иона металла «фиксируется» субструктура, которая не могла бы существовать без него и «дополнительных» электронов, превращающих электронную оболочку этой субструктуры в закрытую. Остальная часть фуллереновой обо-

лочки, имеющая стабильные субструктуры, формируется до или после возникновения пары металл—радикальная субструктура. Синтез фуллеренов происходит в жестких условиях (при высокой температуре) и в этом случае можно допустить образование фуллеренов, не подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, причем есть расчеты, указывающие на стабильность фуллеренов, синтезируемых в таких условиях [21, 93]. Их получение также хорошо вписывается в предложенную схему: сначала образуется пара металл—субструктура, не подчиняющаяся правилу изолированных пентагонов, которая, возможно, стабилизируется за счет донированных электронов от атома металла, последующее присоединение к этой паре остальной фуллереновой части дает фуллерен, не подчиняющийся указанному правилу.

Положение атома(ов) металла внутри фуллереновой клетки

Один из основных вопросов, изучаемых в рамках исследований структуры эндоэдральных металлофуллеренов, — выяснение особенностей положения атомов внутри фуллереновой оболочки. Как оказалось, не всегда атомы металла находятся в центре фуллереновой сферы, более того, иногда они способны к перемещениям внутри сферы [2, 67, 94].

Как уже отмечалось, молекула эндоэдрального фуллерена представляет собой ионную пару, состоящую из положительного заряженного ядра металла и окружающей его отрицательно заряженной углеродной оболочки. Повидимому, распределение заряда на внешней оболочке будет определять положение катиона металла внутри молекулярной полости фуллерена.

В случае симметричного распределения электронной плотности атом металла вероятнее всего будет располагаться в центре полости. Рассмотрим это на примере фуллерена C_{74} . Хотя недостаток экспериментальных данных не позволяет в настоящий момент достаточно уверенно судить о положении атома металла внутри углеродной клетки (например, согласно расчетам молекулы $Ca@C_{74}$ [44], атом Ca находится не в центре молекулы, противоположные результаты были получены в случае $La@C_{74}$ и $Gd@C_{74}$ [95], здесь атом металла находится в центре углеродной клетки), тем не менее для прояснения этого вопроса информация о распределении электронной плотности может оказаться полезной.

Электронная плотность в фуллеренах C_{74} и C_{74}^{2-} [45] симметрично сконцентрирована на феналенильных субструктурах и вдоль экваториального пояса, состоящего из трех индациновых субструктур (см. рис. 4). В соответствии с таким распределением электронной плотности и электростатической природой взаимодействия между катионом металла и анионом углеродной оболочки катион металла, например Sc^{2+} , вероятнее всего должен располагаться в центре сферы фуллерена C_{74} . Согласно расчетам [45], расстояние между парой феналенильных субструктур составляет 7,51 Å, а экваториальный диаметр молекулы — 7,87 Å. В случае, когда внутри фуллереновой сферы находятся два атома металла, расстояния $Sc—Sc$ и $Sc—C$, рассчитанные для $Sc_2@C_{74}$ [40], составляют 3,43 и 2,32 Å, соответственно. Найденные значения хорошо согласуются с результатами, полученными при синхротронном рентгеновском исследовании и в расчетах,

использующих комбинацию методов Ритвелда и максимальной энтропии, для $Sc_2@C_{84}$ (~4,01 и 2,4 Å, соответственно) [96] и для $Sc_2@C_{66}$ (~2,87 Å в димере $Sc—Sc$) [20]. Эти данные с учетом симметричного распределения электронной плотности в анионе углеродной оболочки позволяют предположить, что два атома металла, вероятно, будут вращаться в экваториальной плоскости симметрии σ_h с сохранением симметрии D_{3h} , как это было показано, например, для фуллеренов $M@C_{82}$ [2, 4, 96, 97].

В случае фуллерена с несимметричным (низкосимметричным) распределением электронной плотности атом металла будет находиться в нецентральной позиции, при этом он будет смещен к области углеродной сферической клетки с наиболее высокой электронной плотностью, что и было обнаружено, например, для эндоэдральных металлофуллеренов $M@C_{82}$. Результаты расчетов эндоэдральной структуры C_{2v} в рамках теории функционала плотности также показали [98], что атом металла находится не в центре углеродной сферы. Аналогичные результаты были получены и в работах [67, 97], что также подтверждено релятивистскими расчетами в рамках теории функционала плотности [99].

Расчет оптимизированных структур наиболее стабильных изомеров $Ca@C_{82}$ [изомеры 9 (C_{2v}), 6 (C_s), 5 (C_2), 7 (C_{3v}) и для сравнения 3 (C_2)] и наиболее стабильных изомеров $La@C_{82}$ [изомеры 9 (C_{2v}), 8 (C_{3v}), 6 (C_s) и для сравнения 3 (C_2)] показал, что во всех структурах атом металла находится не в центре углеродной полости [12, 13]. Причиной этого является электростатическое взаимодействие между атомом металла и углеродной оболочкой, которое играет доминирующую роль и в стабилизации эндоэдральной структуры, и в определении положения атома металла. Однако, почему атом металла находится именно в этом месте углеродной полости, а не в другом, объяснено не было.

При анализе рассчитанных и экспериментально обнаруженных ранее [13, 62, 66, 100, 101] топологий атомов металла внутри молекул изомеров фуллерена C_{82} было обнаружено [79, 87], что эндоэдральные ионы металла расположены вблизи конденсированных гексагонов, идентифицированных как радикальные субструктуры, (рис. 6 и 7) [79]. Это свидетельствует о том, что переход электронов с эндоэдрального атома металла на фуллереновую оболочку не сопровождается их делокализацией по поверхности сфероидальной молекулы. Электронная плотность на этих субструктурах выше, чем на остальной части фуллереновой сферы и, следовательно, именно к ним смещен катион металла.

Заключение

Даже из такого краткого обзора можно увидеть, что первостепенное значение имеют не столько итоги исследований эндоэдральных металлофуллеренов и их приложения в различных областях знаний, сколько понимание сущности этого нового объекта и возможность прогнозирования его поведения в различных системах.

Существование стабильных эндоэдральных металлофуллеренов выдвигает задачу изучения свойств этих, так сказать, постоянно действующих ионов. Фактически речь идет о совершенно новом типе за-

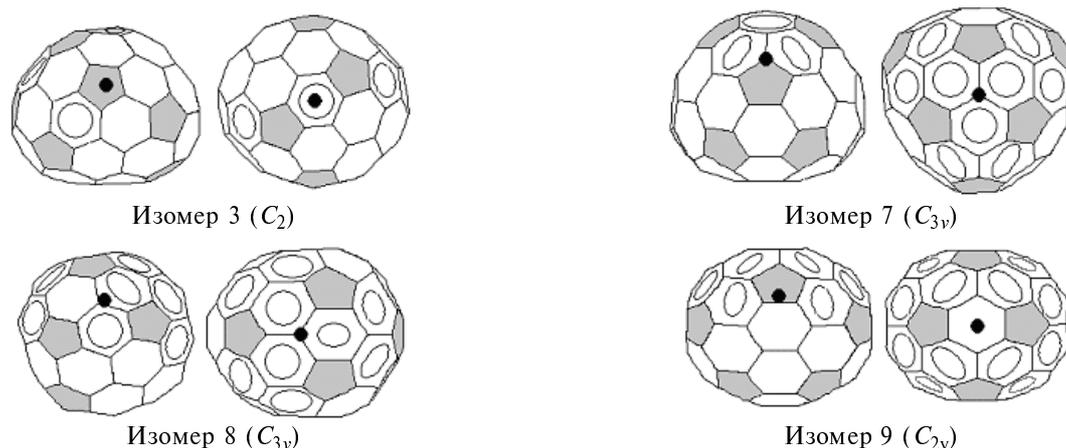


Рис. 7. Положение эндодрального атома металла [13] относительно конденсированных гексагонов с делокализованными π -связями [79] в молекулах изомеров фуллерена C_{82} (две проекции)

ряженных частиц — анионах фуллерена, содержащих внутри молекулярной полости противоион. В свою очередь катион может быть представлен как единственным атомом, так и двумя или тремя атомами и даже молекулами типа нитрида скандия Sc_3N или карбида Sc_2C_2 . Очевидно, что фуллереновая оболочка характеризуется сложной картиной распределения электронной плотности как снаружи, так и внутри ее, определяемой геометрической структурой данного фуллерена. Объем молекулярной полости фуллерена достаточен для размещения в ней катиона (катионов) металла. Следовательно, для понимания поведения таких своеобразных молекулярных ионов в биологических, да и других системах, необходимо знать характер распределения избыточного отрицательного заряда на фуллереновой сфероидальной оболочке, его лабильность, если такая имеется, положение катиона в фуллереновой сфере, состояние электронной внутренней оболочки, ее взаимодействие с катионом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kobayashi K., Nagase S. In: «Endofullerenes. A New Family of Carbon Clusters». Eds. T. Akasaka, S. Nagase. Dordrecht-Boston-London: Kluwer Academic Publ., 2002, p. 99—119.
2. Shinohara H. Rep. Prog. Phys., 2000, v. 63, p. 843—892.
3. Liu S., Sun S. J. Organometal. Chem., 2000, v. 599, p. 74—86.
4. Shinohara H. In: «Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology». Eds. K.M. Kadish, R.S. Ruoff. New York—Chichester—Weinheim—Brisbane—Singapore—Toronto: Wiley—Interscience, 2000, p. 357—393.
5. Nagase S., Kobayashi K., Akasaka T., Wakahara T. In: «Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology». Eds. K.M. Kadish, R.S. Ruoff. New York—Chichester—Weinheim—Brisbane—Singapore—Toronto: Wiley—Interscience, 2000, p. 395—436.
6. Неретин И.С., Словохотов Ю.Л. Успехи химии, 2004, т. 73, № 5, с. 492—525.
7. Saunders M., Cross R.J. In: «Endofullerenes. A New Family of Carbon Clusters». Eds. T. Akasaka, S. Nagase. Dordrecht-Boston-London: Kluwer Academic Publ., 2002, p. 1—12.
8. Campanera J., Bo C., Olmstead M., Balch A., Poblet J. J. Phys. Chem. A., 2002, v. 106, p. 12356—12364.
9. Olmstead M., Bettencourt-Dias A., Duchamp J., Stevenson S., Dorn H., Balch A. J. Am. Chem. Soc., 2000, v. 122, p. 12220—12226.
10. Campbell E.E.B. In: «Endofullerenes. A New Family of Carbon Clusters». Eds. T. Akasaka, S. Nagase. Dordrecht-Boston-London: Kluwer Academic Publ., 2002, p. 67—98.
11. Powell W.H., Cozzi F., Moss G.P., Thilgen C., Hwu R.J.-R., Yerin A. Pure Appl. Chem., 2002, v. 74, p. 629—695.
12. Nagase S., Kobayashi K., Akasaka T. J. Comput. Chem., 1998, v. 19, p. 232—239.
13. Kobayashi K., Nagase S. Chem. Phys. Lett., 1998, v. 282, p. 325—329.
14. Schmalz T.G., Seitz W.A., Klein D.J., Hite G.E. Ibid., 1986, v. 130, p. 203—207.
15. Albertazzi E., Domene C., Fowler P.W., Heine T., Seifert G., Van Alsenoy C., Zerbetto F. Phys. Chem. Chem. Phys., 1999, v. 1, p. 2913—2918.
16. Fowler P.W., Manolopoulos D.E. An Atlas of Fullerenes. Oxford: Clarendon Press, 1995, 256 p.
17. Kobayashi K., Nagase S., Yoshida M., Osawa E. J. Am. Chem. Soc., 1997, v. 119, p. 12693—12695.
18. Kobayashi K., Nagase S. Chem. Phys. Lett., 1999, v. 302, p. 312—316.
19. Kobayashi K., Nagase S. Ibid., 2002, v. 362, p. 373—379.
20. Takata M., Nishibori E., Sakata M., Wang C.R., Shinohara H. Ibid., 2003, v. 372, p. 512—518.
21. Slanina Z., Kobayashi K., Nagase S. Ibid., 2003, v. 372, p. 810—814.
22. Slanina Z., Ishimura K., Kobayashi K., Nagase S. Ibid., 2004, v. 384, p. 114—118.
23. Olmstead M.M., Lee H.M., Duchamp J.C., Stevenson S., Marciu D., Dorn H.C., Balch A.L. Angew. Chem. Int. Ed., 2003, v. 42, № 8, p. 900—903.
24. Pietzak B., Weidinger A., Dinse K.-P., Hirsch A. In: «Endofullerenes. A New Family of Carbon Clusters». Eds. T. Akasaka, S. Nagase. Dordrecht-Boston-London: Kluwer Academic Publ., 2002, p. 13—66.
25. Huang H., Ata M., Yoshimoto Y. Chem. Commun. 2004, p. 1206—1207.
26. Diener M.D., Alford J.M. Nature, 1998, v. 393, p. 668—671.
27. Anderson M., Dorn H., Stevenson S. Carbon, 2000, v. 38, p. 1663—1670.
28. Aihara J. Theor. Chem. Acc., 1999, v. 102, p. 134—138.
29. Aihara J. Phys. Chem. Chem. Phys., 2000, v. 2, p. 3121—3125.
30. Mizorogi N., Aihara J. Ibid., 2003, v. 5, p. 3368—3371.
31. Kovalenko V.I., Semyashova M.V. Chemistry and Comput. Simulation. Butlerov Commun., 2000, № 3, p. 41—43.
32. Kovalenko V.I., Semyashova M.V. Abstr. 4th Workshop «Fullerenes and Atomic clusters» (IWFAC'99), St. Petersburg, 1999, p. 234.
33. Коваленко В.И. Сб. «Структура и динамика молекулярных систем». Вып. 4, ч. 2, Йошкар-Ола: Изд. Мар. ГТУ, 1997, с. 88—91.

34. *Buhl M., Hirsch A.* Chem. Rev., 2001, v. 101, № 5, p. 1153.
35. *Коваленко В.И.* Тез. докл. VI Всеросс. конф. «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик-99. Казань—Москва—Йошкар-Ола, 1999, с. 111.
36. *Lian Y., Shi Z. e.a.* Carbon, 2000, v. 38, p. 2117—2121.
37. *Stevenson S., Burbank P. e.a.* J. Phys. Chem. A., 1998, v. 102, p. 2833—2837.
38. *Елецкий А.В.* Успехи физ. наук, 2000, т. 170, № 2, с. 113.
39. *Kuran P., Krause M., Bartl A., Dunsch L.* Chem. Phys. Lett., 1998, v. 292, p. 580—586.
40. *Nagase S., Kobayashi K.* Ibid., 1997, v. 276, p. 55—61.
41. *Oku T., Narita I. e.a.* Diamond and Related Materials, 2002, v. 11, p. 935—939.
42. *Okazaki T., Lian Y., Gu Z., Suenaga K., Shinohara H.* Chem. Phys. Lett., 2000, v. 320, p. 435—440.
43. *Hatakeyama R., Hirata T. e.a.* Thin Solid Films, 1998, v. 316, p. 51.
44. *Wan T.S.M., Zhang H.W. e.a.* J. Am. Chem. Soc., 1998, v. 120, p. 6806—6807.
45. *Kovalenko V.I., Khamatgalimov A.R.* Chem. Phys. Lett., 2003, v. 377, № 3—4, p. 263—268.
46. *Хаматгалимов А.Р., Коваленко В.И.* Сб. «Структура и динамика молекулярных систем». Вып.10, ч. 3, Казань: УНИ-ПРЕСС, 2003, с. 186—189.
47. *Kovalenko V.I., Khamatgalimov A.R.* Abstr. 6th Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters» (IWFAC'2003), St. Petersburg, 2003, p. 273.
48. *Wang C.R., Georgi P. e.a.* Current Applied Physics, 2002, v.2, p. 141.
49. *Sun G., Kertesz M.* J. Phys. Chem. A., 2000, v. 104, p. 7398.
50. *Fujitsuka M., Watanabe A. e.a.* J. Ibid., 1997, v. 101, p. 4840.
51. *Uhlik F., Slanina Z., Osawa E.* Eur. Phys. J. D., 2001, v. 16, p. 349—352.
52. *Furche F., Ahlrichs R.* J. Chem. Phys., 2001, v. 114, № 23, p. 10362—10367.
53. *Cao B., Hasegawa M. e.a.* J. Am. Chem. Soc., 2001, v. 123, p. 9679—9680.
54. *Duchamp J.C., Demortier A. e.a.* Chem. Phys. Lett., 2003, v. 375, p. 655—659.
55. *Ioffe I.N., Ievlev A.S. e.a.* International Journal of Mass Spectrometry, 2002, v. 213, p. 183—189.
56. *Akiyama K., Sueki K. e. a.* Chem. Phys. Lett., 2000, v. 317, p. 490—496.
57. *Alvarez M.M., Gillan E.G., e. a.* J. Phys. Chem., 1991, v. 95, p. 10561.
58. *Alvarez L., Pichler T. e. a.* Phys. Review, 2002, v. B 66, p. 035107-1—035107-7.
59. *Stevenson S., Rice G., Glass T.* Nature, 1999, v. 401, p. 55.
60. *Sun G., Kertesz M.* J. Phys. Chem. A., 2001, v. 105, p. 5468—5472.
61. *Chen Z., Cioslowski J. e.a.* Theor. Chem. Acc., 2001, v. 106, p. 364—368.
62. *Dennis T.J.S., Shinohara H.* Appl. Phys., 1998, v. A 66, p. 243—247.
63. *Hino S., Umishita K. e.a.* Chem. Phys. Lett., 2001, v. 337, p. 65—71.
64. *Olmstead M.M., Bettencourt-Dias A., Dorn H.C., Balch A.L.* J. Am. Chem. Soc., 2002, v. 124, p. 4172—4173.
65. *Pichler T., Knupfer M. e.a.* Appl. Phys. A., 1998, v. 66, p. 281.
66. *Nishibori E., Takata M., Sakata M., Inakuma M., Shinohara H.* Chem. Phys. Lett., 1998, v. 298, p. 79—84.
67. *Nishibori E., Takata M. e.a.* Ibid., 2000, v. 330, p. 497—502.
68. *Sun G., Kertesz M.* J. Phys. Chem. A., 2001, v. 105, p. 5212.
69. *Azamar-Barrios J.A., Dennis T.J.S. e.a.* J. Phys. Chem. A, 2001, v. 105, p. 4627—4632.
70. *Dennis T.J.S., Kai T., Asato K. e. a.* J. Phys. Chem. A, 1999, v. 103, p. 8747.
71. *Tagmatarchis N., Avent A.G., Prassides K., Dennis T.J.S., Shinohara H.* Chem. Commun., 1999, p. 1023.
72. *Kikuchi K., Nakahara N., Wakabayashi T. e. a.* Nature, 1992, v. 357, p. 142.
73. *Manolopoulos D.E., Fowler P.W., Taylor R. e. a.* J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1992, v. 88, p. 3117.
74. *Хаматгалимов А.Р., Аристов И.В., Карманова Ю.В., Коваленко В.И.* Тез. докл. XI Всеросс. конф. «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик-2004, Москва—Йошкар-Ола—Уфа—Казань, 28 июня—02 июля 2004, с. 265.
75. *Krause M., Hulman M., Kuzmany H. e. a.* J. Mol. Struct., 2000, v. 521, p. 325—340.
76. *Hulman M., Inakuma M., Shinohara H., Kuzmany H.* Synthetic Metals, 1999, v. 103, p. 2565—2566.
77. *Wang C.R., Kai T., Tomiyama T. e. a.* Angew. Chem. Int. Ed., 2001, v. 40, № 2, p. 397—399.
78. *Aihara J. J.* Phys. Chem. A., 2002, v. 106, p. 11371—11374.
79. *Коваленко В.И., Хаматгалимов А.Р., Шамов А.Г.* Сб. «Структура и динамика молекулярных систем». Вып. 8, ч. 3, Йошкар-Ола: изд. МарГТУ, 2001, с. 254—258.
80. *Коваленко В.И., Хаматгалимов А.Р.* Сб. «Структура и динамика молекулярных систем». Вып.9, ч. 1, Уфа: изд. ИФМК УНЦ РАН, 2002, с. 245—248.
81. *Kobayashi K., Nagase S., Akasaka T.* Chem. Phys. Lett., 1995, v. 245, p. 230—236.
82. *Sun M.-L., Slanina Z., Lee S.-L., Uhlik F., Adamowicz L.* Ibid., 1995, v. 246, p. 66—72.
83. *Sun G., Kertesz M.* Ibid., 2000, v. 328, p. 387—395.
84. *Cioslowski J., Rao N., Moncrieff D. J.* Am. Chem. Soc., 2000, v. 122, p. 8265—8270.
85. *Коваленко В.И., Мухаметшафикова Л.Р.* Сб. «Структура и динамика молекулярных систем». Вып. 9, ч. 1, Уфа: изд. ИФМК УНЦ РАН, 2002, с. 249—252.
86. *Kovalenko V.I., Khamatgalimov A.R., Semyashova M.V.* Abstr. 5th Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters» (IWFAC'2001), St. Petersburg, 2001, p. 133.
87. *Narita S., Yokogama K., Morikawa T., Shibuya T.* J. Mol. Struct. (Theochem), 2002, v. 587, p. 49—56.
88. *Коваленко В.И., Семьяшова М.В., Чачков Д.В.* Тез. докл. VII Всеросс. конф. «Структура и динамика молекулярных систем». Москва—Казань—Йошкар-Ола, 2000, с. 74.
89. *Соколов В.И., Станкевич И.В.* Успехи химии, 1993, т. 62, № 5, с. 455—473.
90. *Cioslowski J., Raghavachari K.* J. Chem. Phys., 1993, v. 98, № 11, p. 8734—8741.
91. *Akiyama K., Sueki K., Kodama T. e. a.* J. Phys. Chem. A., 2000, v. 104, p. 7224—7226.
92. *Ding J., Weng L.-T., Yang S.* Ibid., 1996, v. 100, p. 11120—11121.
93. *Slanina Z., Zhao X., Deota P., Osawa E.* In: «Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology». Eds. K.M. Kadish, R.S. Ruoff. New York—Chichester—Weinheim—Brisbane—Singapore—Toronto: Wiley — Interscience, 2000, p. 283—330.
94. *Sato W., Sueki K., Kikuchi K. e. a.* Phys. Rev. Lett., 1998, v. 80, p. 133—136.
95. *Lu J., Zhang X., Zhao X.* Appl. Phys. A., 2000, v. 70, p. 461—464.
96. *Takata M., Nishibori E., Umeda B., Sakata M., Yamamoto E., Shinohara H.* Phys. Rev. Lett., 1997, v. 78, p. 3330.
97. *Takata M., Nishibori E., Sakata M., Shinohara H.* Structural Chemistry, 2003, v. 14, № 1, p. 23—38.
98. *Lu J., Zhang X., Zhao X., Nagase S., Kobayashi K.* Chem. Phys. Lett., 2000, v. 332, p. 219—224.
99. *Amamiya S., Okada S., Suzuki S., Nakao K.* Synth. Met., 2001, v. 121, p. 1137—1138.
100. *Nagase S., Kobayashi K., Akasaka T.* Bull. Chem. Soc. Jpn., 1996, v. 69, p. 2131—2142.
101. *Takata M., Nishibori E., Sakata M., Inakuma M., Yamamoto E., Shinohara H.* Phys. Rev. Lett., 1999, v. 83, p. 2214—2217.