

**В.И. Коваленко, А.Р. Хаматгалимов**

**Строение  
и стабильность высших  
фуллеренов**

Москва  
2019

УДК 546.26-386(043)  
С83

Издание не подлежит продаже

**Ответственный редактор**  
*доктор химических наук В.И. Коваленко*

С83 **Коваленко В.И., Хаматгалимов А.Р.** Строение и стабильность высших фуллеренов / В.И. Коваленко, А.Р. Хаматгалимов; Ин-т органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук». – М.: 2019. – 212 с.

**ISBN 978-5-907036-31-4**

Монография посвящена изучению природы стабильности высших фуллеренов, раскрытию связи между особенностями строения молекул высших фуллеренов и возможностью их получения. Предложен новый подход к моделированию структуры и стабильности высших фуллеренов, в основе которого лежит детальный анализ основных особенностей строения молекул фуллеренов. Разработанный подход совместно с учетом стабильности составляющих молекулу фуллерена субструктур является пионерским, способствующим более глубокому пониманию особенностей электронного строения фуллеренов.

Монография может быть использована в различных научных коллективах, занимающихся химией фуллеренов и их производных, специалистами в области физической химии наноструктурных объектов, а также в качестве учебного пособия для студентов и аспирантов, изучающих физико-химические основы нанообъектов.

© Коваленко В.И., Хаматгалимов А.Р., 2019  
© Институт органической и физической химии  
им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное  
подразделение Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки «Федеральный  
исследовательский центр «Казанский научный  
центр Российской академии наук», 2019

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> . . . . .	<b>5</b>
<b>ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ ФУЛЛЕРЕНОВ</b> . . . . .	<b>9</b>
1.1. Строение фуллеренов и правило изолированных пентагонов . . . . .	10
1.2. Особенности геометрической и электронной структур фуллеренов . . . . .	13
1.3. Ароматичность фуллеренов . . . . .	17
1.4. Производные фуллеренов. . . . .	21
1.4.1. Эндоэдральные фуллерены. . . . .	21
1.4.2. Экзоэдральные фуллерены . . . . .	24
1.5. Критерии стабильности фуллеренов. . . . .	27
<b>ГЛАВА 2. НОВЫЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ СТРУКТУРЫ И СТАБИЛЬНОСТИ ВЫСШИХ ФУЛЛЕРЕНОВ</b> . . . . .	<b>38</b>
2.1. Основные принципы нового подхода к моделированию структуры и стабильности высших фуллеренов . . . . .	38
2.2. Методические особенности квантово-химических исследований электронного строения и стабильности высших фуллеренов. . . . .	49
<b>ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И СТАБИЛЬНОСТЬ ВЫСШИХ ФУЛЛЕРЕНОВ.</b> . . . .	<b>59</b>
3.1. Структуры и результаты квантово-химических расчетов для изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, в ряду высших фуллеренов $C_{60}$ – $C_{86}$ . . . . .	61
3.1.1. Фуллерены $C_{60}$ и $C_{70}$ – наиболее стабильные фуллерены. . . . .	61
Эндоэдральные фуллерены $C_{60}$ и $C_{70}$ . . . . .	62
3.1.2. Фуллерены $C_{72}$ и $C_{74}$ - характерные представители двух типов нестабильности фуллеренов. . . . .	63
Фуллерен $C_{72}$ . . . . .	65
Эндоэдральные фуллерены $C_{72}$ . . . . .	68
Фуллерен $C_{74}$ . . . . .	69
Эндоэдральные фуллерены $C_{74}$ . . . . .	72
Экзоэдральные фуллерены $C_{74}$ . . . . .	73
3.1.3. Фуллерен $C_{76}$ . . . . .	74
Эндоэдральные фуллерены $C_{76}$ . . . . .	77
Экзоэдральные фуллерены $C_{76}$ . . . . .	77
3.1.4. Фуллерен $C_{78}$ . . . . .	78
Эндоэдральные фуллерены $C_{78}$ . . . . .	82
Экзоэдральные фуллерены $C_{78}$ . . . . .	84
3.1.5. Фуллерен $C_{80}$ . . . . .	85
Эндоэдральные фуллерены $C_{80}$ . . . . .	89
Экзоэдральные фуллерены $C_{80}$ . . . . .	90
3.1.6. Фуллерен $C_{82}$ . . . . .	91
Эндоэдральные фуллерены $C_{82}$ . . . . .	96
Экзоэдральные фуллерены $C_{82}$ . . . . .	99
3.1.7. Фуллерен $C_{84}$ . . . . .	100
Эндоэдральные фуллерены $C_{84}$ . . . . .	108
Экзоэдральные фуллерены $C_{84}$ . . . . .	111
3.1.8. Фуллерен $C_{86}$ . . . . .	114
Эндоэдральные фуллерены $C_{86}$ . . . . .	119
Экзоэдральные фуллерены $C_{86}$ . . . . .	119
3.2. Обобщенный прогноз возможности получения высших фуллеренов. . . . .	120

3.3. Стабилизация высших фуллеренов с открытой электронной оболочкой и предсказание их региоселективности в реакциях радикального присоединения . . . . .	127
<b>ГЛАВА 4. СТРУКТУРА ФУЛЛЕРЕНОВ, НЕ ПОДЧИНЯЮЩИХСЯ ПРАВИЛУ ИЗОЛИРОВАННЫХ ПЕНТАГОНОВ . . . . .</b>	<b>151</b>
4.1. Структура изомера 4348 ( $C_{2v}$ ), не подчиняющегося правилу изолированных пентагонов, фуллерена $C_{66}$ и эндоэдрального металлофуллерена $Sc_2@C_{66}$ . . . . .	156
4.2. Структура цепочки трех пентагонов в изомере 4169 ( $C_s$ ) фуллерена $C_{66}$ , не подчиняющегося правилу изолированных пентагонов . . . . .	160
4.3. Структура изомеров 6140 ( $D_3$ ) и 6275 ( $D_3$ ), не подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, фуллерена $C_{68}$ и эндоэдрального металлофуллерена $Sc_3N@C_{68}$ . . . . .	163
4.4. Структура изомеров 22010 ( $C_2$ ) и 24095 ( $C_1$ ), не подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, фуллерена $C_{78}$ . . . . .	167
<b>5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ . . . . .</b>	<b>176</b>
<b>6. ПРИЛОЖЕНИЕ. Атлас фуллеренов <math>C_{72}</math>-<math>C_{86}</math>, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов . . . . .</b>	<b>178</b>

---

## ВВЕДЕНИЕ

Исследования молекулярного строения и электронной структуры фуллеренов уже более тридцати лет являются предметом живейшего интереса современной науки. С одной стороны, это объясняется тем, что появилась совершенно новая – **молекулярная** – форма существования углерода; эти замкнутые углеродные кластеры, имеющие внутримолекулярную полость, оказались способными заключать **внутри** себя отдельные атомы, несколько атомов и даже малые молекулы, а **снаружи** участвовать в реакциях присоединения. Все это ново и необычно с точки зрения теоретической химии и фундаментальной науки вообще.

С другой стороны, физико-химические свойства этих молекулярных систем предполагают широкие потенциальные возможности их практического использования при создании новых материалов. Возможное практическое применение фуллеренов в качестве допирующих добавок различных материалов (в т.ч. сверхпроводящих и ферромагнитных), в молекулярных электронных устройствах, катализаторах, в качестве лекарственных средств, источников тока, молекулярных сит, устройств для аккумуляции газов и преобразователей солнечной энергии обуславливает огромную важность исследования данных объектов.

В последнее время публикуется около тысячи работ в год, посвященных исследованиям фуллеренов. Однако, несмотря на ряд замечательных открытий в этой области, ощущается недостаток глубоких и полных исследований как теоретического характера, так и практических.

Следует отметить еще один аспект в изучении молекулярной и электронной структуры фуллеренов. На настоящий момент наиболее распространены и изучены являются фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , которые вполне доступны для исследовательских и практических целей: для них сегодня имеется значительный объем структурно-химической информации. В отличие от них исследования высших фуллеренов, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, характеризуются значительно меньшим количеством доступных данных. Информация о характере распределения связей в высших фуллеренах и влиянии геометрической и электронной структуры на их стабильность будет, несомненно, полезна для предсказания их реакционной способности и свойств.

Основные проблемы в исследовании электронной структуры высших фуллеренов, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, связаны с их малой доступностью, трудностями при разделении и идентификации изомеров, и, соответственно, с малым объемом полученных экспериментальных данных. Однако результаты последних исследований свойств углеродных наноматериалов достаточно оптимистичны.

Характерно то, что многие высшие фуллерены не могут быть получены в чистом виде, т.е. в виде пустых молекул. Тем не менее достаточно часто эти фуллерены можно выделить в виде так называемых эндодральных металлофуллеренов, т.е. их получают таким образом, что внутри углеродной оболочки находится один или несколько атомов металла. Эти новые вещества с

необычными свойствами привлекают в последнее время широкий интерес не только в физике и химии, но и в различных междисциплинарных областях. Так, например, захват радиоактивных атомов внутрь фуллереновой клетки потенциально позволяет применять металлофуллерены не только в науке и технологии материалов, но и в биологической и даже медицинской науке. Также оценено возможное применение металлофуллеренов, в частности с атомами гадолиния, как контрастирующих агентов для получения изображения в ЯМР томографии, которая является одной из наиболее часто используемых технологий для диагностики заболеваний человека.

Другим достаточно распространенным способом стабилизации является получение экзоэдральных фуллеренов, т.е. когда функционализацию проводят с внешней стороны углеродного каркаса. Число полученных таким образом производных фуллеренов очень велико, что связано и с тем фактом, что к подобной функционализации способны и стабильные фуллерены. Действительно, подавляющее число опубликованных работ посвящены именно производным наиболее стабильного фуллерена  $C_{60}$  и в меньшем количестве  $C_{70}$ .

Еще одним широко исследуемым в настоящий момент классом молекул являются высшие фуллерены, не подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов. Исследования подобных фуллеренов являются одними из наиболее актуальных, поскольку как собственно фуллерены экспериментально они до сих пор не получены, но тем не менее успешно стабилизируются в виде различных производных.

Причины нестабильности высших фуллеренов (как подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, так и не подчиняющихся этому правилу) в виде пустых молекул и стабильности их эндоэдральных и экзоэдральных производных пока не объяснены. Для решения этого вопроса предлагались разнообразные критерии для оценки стабильности различных фуллеренов, однако они не всегда удачно объясняют вышеописанную ситуацию, что в значительной мере усложняет их использование для обсуждения и/или предсказания результатов экспериментов.

Весьма успешно в исследованиях структуры высших фуллеренов применяются методы квантовой химии, поэтому квантово-химические исследования фуллеренов являются наиболее активно развивающейся областью. Трудно пока найти наиболее тесно связанные объект и метод исследования, чем фуллерены и квантовая химия – это сочетание наиболее часто встречается в современной научной литературе, что показывает, что применение квантово-химических методов в исследовании электронной структуры и стабильности фуллеренов является перспективным и актуальным.

В большинстве своем теоретические исследования методами квантовой химии дают оценку стабильности фуллеренов по двум параметрам: минимальная относительная полная энергия и максимальная энергетическая щель ВЗМО – НВМО в ряду молекул всех изомеров данного фуллерена  $C_n$ . Другими словами, речь идет об интегральных характеристиках молекулы данного изомера, без детализации особенностей геометрических и электронных особенностей строения данной молекулы. Фактически значительная часть информации, получаемой в расчетах, остается вне поля зрения

исследователя. Отчасти это обусловлено существенными затратами времени (и терпения) на обработку и анализ обширного объема данных о длинах связей, валентных и диэдральных углах, распределении электронной плотности и т.п.

Разрабатываемый нами полуэмпирический подход существенно облегчает такой анализ. Пользуясь разумными допущениями, основанными на детальном изучении надежных экспериментальных данных фуллеренов, удастся еще до проведения расчетов дать предполагаемую структурную формулу исследуемой молекулы фуллерена, то есть показать распределение простых, двойных и делокализованных связей. После этого анализ геометрии и электронного строения данной молекулы по результатам квантово-химических расчетов существенно упрощается. При этом выявляются характерные фрагменты молекул фуллеренов, в дальнейшем они будут называться **субструктурами**. Оказалось, что они мало зависят от своего окружения в молекуле, то есть особенности их электронного строения в основном сохраняются независимо от того, молекуле какого фуллерена они принадлежат. Наши исследования показали работоспособность этого подхода: были проанализированы все изомеры, которые подчиняются правилу изолированных пентагонов (ПИП), в ряду от  $C_{70}$  и до  $C_{86}$ , а также некоторые изомеры, не удовлетворяющие этому правилу. Было обнаружено полное согласие с известными опубликованными экспериментальными данными, в первую очередь с результатами монокристалльного рентгеноструктурного анализа, а также с некоторыми данными ядерного магнитного резонанса. Предсказательная сила разработанного подхода была проверена неоднократно: была предсказана стабильность ПИП изомера  $C_{84}$ , который был получен двумя годами позже. Существенно, что нам удалось в ряду упомянутых выше фуллеренов определить те, которые не могут быть получены в виде пустых молекул, причем указана причина их нестабильности. В основном это касается обширной группы фуллеренов, имеющих открытую электронную оболочку, названных **радикал-фуллеренами**. В настоящее время продолжается поиск границ применимости нашего подхода от малых фуллеренов  $C_n$ , где  $n < 60$ , до гигантских, где  $n > 100$ .

В связи с изложенным выше основной целью этой монографии является выявление природы стабильности высших фуллеренов, раскрытие связи между особенностями строения молекул высших фуллеренов с возможностью их получения.

Представляемая читателю монография вобрала в себя результаты исследований молекулярной структуры фуллеренов, выполненных авторами в течение последних 20 лет. Естественно, что на различных этапах нашей работы в ней участвовали аспиранты и студенты Казанского национального исследовательского университета и Казанского (Приволжского) федерального университета. Мы с удовольствием назовем их вместе с теми исследователями, кто своими советами и критическими замечаниями помогал авторам в работе.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить за прочтение, полезные советы и критические замечания по основным материалам монографии

профессора Соколова В.И. (ИНЭОС РАН),  
профессора Халилова Л.М. (ФГБУН ИНК РАН),  
профессора Храпковского Г.М. (КНИТУ),  
доцента Горюнкова А.А. (МГУ им. М.В. Ломоносова),  
доцента Хатымова Р.В. (ФГБУН ИФМК УНЦ РАН),  
доцента Сабирова Д.Ш. (ФГБУН ИНК РАН),

а также выражают свою благодарность коллегам, принимавшим участие в разных этапах исследований:

Звереву В.В., Добрынину А.Б. (ИОФХ им. А.Е. Арбузова – ОСП ФИЦ «Казанский научный центр РАН»),

Шамову А.Г. (КНИТУ),

Чачкову Д.В. (ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН).

Авторы благодарны аспирантам (ныне кандидатам химических наук) Казанского национального исследовательского технологического университета Королеву С.С. и Туктамышевой Р.А., а также студентам Казанского национального исследовательского технологического университета и Казанского (Приволжского) федерального университета Семьяшовой М.Ю., Хабибуллиной Э.Ю., Лужецкому А.В., Гимрановой Г.Х., Закировой Г.В., Архипову А.А., Архипову Ал.А., Муксиновой Ж.З., Багаутдинову Д.С., Сорокиной В.С., Ульяновой М.А., Несмелову С.В., Зяблицких Т.В., Гафиятовой А.А., Фасхутдинову М.Р., Матказиной Р.Р., Митрошкиной М.В. и Гайнуллиной А.А. за помощь в проведении исследований.

Представленные в настоящем научном труде результаты были получены в исследованиях, поддержанных грантом Американского фонда гражданских исследований и развития (CRDF) «Фундаментальные исследования и высшее образование (BRHE)» «Теоретическое исследование стабильности высших фуллеренов и их эндоэдральных аналогов» (2006–2008 гг.), грантом Президента РФ по поддержке молодых ученых «Стабильность и структура высших фуллеренов» (2008–2009 гг.) и грантами Российского фонда фундаментальных исследований «Новый подход к моделированию структуры высших фуллеренов» (12-03-00409а, 2012–2014 гг.), «Радикальные субструктуры в молекулах высших фуллеренов: теория и практика» (16-03-00992а, 2016–2018 гг.), «Стабильность и реакционная способность фуллеренов: теоретические основы» (18-29-19110мк, 2018–2021 гг.).

Сознавая сложность и многогранность обсуждаемой проблемы, авторы с благодарностью примут критику и советы.



---

# ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ ФУЛЛЕРЕНОВ

Долгие годы считалось, что углерод может существовать в виде двух аллотропных кристаллических структур – в виде алмаза и графита. Однако в сентябре 1985 г. ученые Гарольд У. Крото (Англия, Сассекский университет), Джеймс Р. Хит, Шон К. О'Брайен, Ричард Э. Смолли и Роберт Ф. Керл в университете Райса (США, штат Техас) в результате исследования масс-спектров паров графита, полученных при лазерном облучении, открыли фуллерен [1], названный по фамилии известного американского архитектора Бакминстера Фуллера (1895–1983), сконструировавшего купол павильона США на выставке в Монреале в 1967 году, сходный по очертаниям с новой молекулой. За это открытие трое из них, Г. Крото (1939–2016), Р. Смолли (1943–2005) и Р. Керл (1933) стали лауреатами Нобелевской премии 1996 года.

Фуллереном называют новую аллотропную форму углерода, где атомы в молекулах расположены в вершинах пятичленных и шестичленных циклов (или гексагонах и пентагонах согласно принятой для фуллеренов номенклатуре), образующих поверхность сферы или сфероида. В отличие от графита и алмаза, структура которых представляет собой периодическую решетку атомов, фуллерен  $C_n$  является молекулярной формой.

Это открытие имело предысторию: самая первая работа, описывающая молекулу  $C_{60}$ , была опубликована еще в 1970 году на японском языке в журнале «Кагаку», где Э. Осава высказал предположение о ее стабильности [2]; на следующий год в его совместной книге с З. Йошидой появилось более детальное обсуждение возможных ароматических свойств этой молекулы [3]. Теоретическое исследование, правильно описавшее строение молекулы  $C_{60}$  (в то время гипотетической), было выполнено нашими отечественными учеными Д.А. Бочваром и Е.Г. Гальперн в 1972 году [4]. Несколько раньше (1966 г.) Д. Джонс предположил, что внедрение в графитовый слой, состоящий из правильных шестичленных циклов, дефектов в виде пятичленных циклов может превратить этот плоский слой в полую замкнутую оболочку. Однако результаты этих работ казались на тот момент слишком необычными. Краткий курс истории открытия фуллеренов и обзор исторических аспектов, связанных с их открытием, приведены в [5].

Некоторое время фуллерен был доступен в весьма малых количествах, достаточных лишь для спектральных исследований. Связано это было с тем, что фуллерены выделяли из сажи, получаемой при лазерном облучении твердых графитовых образцов, содержащей лишь следовые количества фуллеренов. Следующий существенный шаг был сделан в 1990 году, когда группе ученых под руководством В. Кречмера [6] удалось получить фуллерен в заметных количествах при испарении графита с помощью электрической дуги в атмосфере гелия. Сажа, образующаяся в этом процессе, содержала небольшую долю фуллеренов, которые и были из нее проэкстрагированы бензолом. Описанный способ получения фуллеренов является сегодня наиболее распространенным.

Синтез фуллеренов в электрической дуге – не единственный метод получения фуллеренов. Так, был разработан метод, в котором используется

радиочастотная печь, позволяющая получать значительные количества фуллеренов при относительно низких температурах (2700 °C) [7]. Существуют методы прямого синтеза из ароматических молекул-прекурсоров для тех фуллеренов и их производных, которые нельзя получить по методу Кречмера-Хаффмана. Такой подход позволяет получить требуемый фуллерен почти со 100%-ным выходом продукта [8-10]. Однако подобные схемы синтеза фуллерена не получили пока широкого распространения.

## 1.1. СТРОЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ И ПРАВИЛО ИЗОЛИРОВАННЫХ ПЕНТАГОНОВ

В соответствии с приведенным выше определением, фуллерены построены из пентагонов и гексагонов, в вершинах которых лежат атомы углерода. Однако существуют также фуллерены, содержащие и иные структурные элементы, так, например, экспериментально полученный фуллерен  $C_{62}$  содержит в своей структуре четырехчленный цикл (тетрагон) [11], а экспериментально полученный фуллерен  $C_{68}$  в виде экзоэдрального производного  $C_{68}Cl_6$  включает семичленный цикл (гептагон) [12].

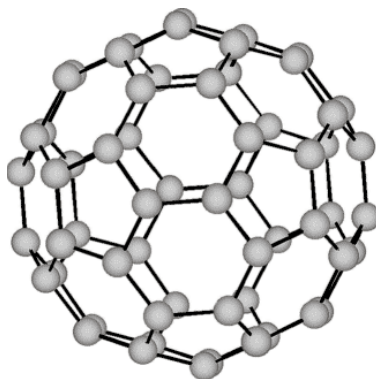


Рисунок 1.1. Модель молекулы фуллерена  $C_{60}$

Наиболее устойчивыми или стабильными фуллеренами являются бакминстерфуллерен  $C_{60}$  (Рисунок 1.1) и фуллерен  $C_{70}$ , которые по этой причине являются самыми распространенными и изученными. Эти фуллерены, как и все фуллерены, число атомов углерода в которых превышает шестьдесят, принято называть высшими фуллеренами. В последние годы возрос интерес также к фуллеренам меньшего размера, во всех молекулах которых встречаются структуры с различным числом сопряженных пентагонов, например,  $C_{20}$ ,  $C_{28}$  и т.д. [13-16]. Однако мы остановимся лишь на одном классе фуллеренов, а именно высших, в силу значительных их различий между собой как в структуре, так и в проявляемых свойствах.

Молекулы фуллеренов построены полностью в соответствии с теоремой Эйлера, определяющей число многоугольников для плоских и замкнутых

поверхностей, из которой следует, что для образования замкнутой поверхности необходимо двенадцать пятиугольников (пентагонов) и сколь угодно много шестиугольников (гексагонов). Исключение составляет ситуация с одним шестиугольником, поскольку топологический анализ показывает, что невозможно в этом случае сформировать замкнутый многоугольник [17]. Число гексагонов  $H$  для каждой отдельной сферической молекулы можно рассчитать по следующей формуле:

$$H = \frac{n}{2} - 10 \quad (1.1)$$

где  $n$  – общее число атомов в молекуле. Отсюда видно, что число атомов углерода в фуллеренах  $C_n$  всегда четное.

Очевидно, что возможность разнообразного сочетания взаимных положений двенадцати пентагонов и  $H$  гексагонов в каркасе фуллерена подразумевает вероятность существования очень большого количества изомеров. Так, для фуллерена  $C_{60}$ , состоящего из 12 пентагонов и 20 гексагонов, известно 1812 топологических изомеров без учета энантиомеров [17].

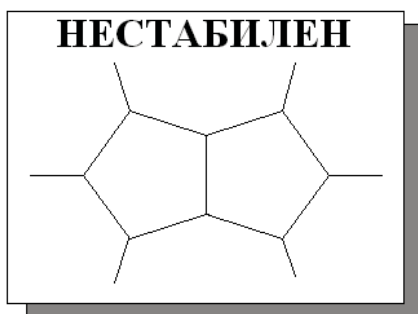


Рисунок 1.2. Правило изолированных пентагонов

С точки зрения стабильности фуллерены были разделены на два типа: фуллерены, подчиняющиеся и не подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов (правило ИП) [18-20], которое гласило, что **наиболее стабильными являются те фуллерены, в которых нет смежных пентагонов; то есть каждый пентагон окружен пятью гексагонами и имеет общие ребра только с гексагонами, а структуры, в которых пентагоны имеют общую связь, подобно пенталену (Рисунок 1.2), нестабильны.** Это эмпирическое правило возникло вследствие анализа структуры полученных фуллеренов, и до сих пор оно рассматривается многими авторами как постулат, хотя это не так, что будет показано далее. Действительно, строение ряда синтезированных и выделенных фуллеренов подчиняется правилу ИП. Тем не менее существуют и теоретические, и экспериментальные работы, подтверждающие возможность существования различных *производных фуллеренов* (эндоэдральных и экзоэдральных), несмотря на несоблюдение правила ИП [21-30].

В ряду фуллеренов, начиная с  $C_{20}$ , этому правилу первым удовлетворяет фуллерен  $C_{60}$ , единственный изомер которого с симметрией  $I_h$  и является са-

мым стабильным из известных сегодня фуллеренов; следующий по стабильности фуллерен  $C_{70}$  также удовлетворяет этому правилу. Общее число фуллеренов, структура молекул которых подчиняется правилу ИП, начиная от  $C_{60}$  до  $C_{94}$ , достигает трехсот, однако из них сегодня экспериментально получены не более тридцати [31]. Соответствие этому правилу означает лишь большую стабильность данного фуллерена по сравнению с другими изомерами и совершенно не указывает на возможность его практического синтеза. Так, следующие высшие фуллерены  $C_{72}$  и  $C_{74}$ , которые имеют по одному изомеру, подчиняющихся правилу ИП, с симметрией  $D_{6d}$  и  $D_{3h}$ , соответственно, до сих пор не были выделены и их структура не была экспериментально охарактеризована, подобно их предшественникам – фуллеренам  $C_{60}$  и  $C_{70}$  [32-37].

Возможность получения фуллерена в чистом виде определяется его стабильностью: и термодинамической, и кинетической, т.е. имеет два аспекта – время и энергия. Как было показано в [38], временной фактор, выраженный как *устойчивость*, является более общим. В конечном счете и термодинамическая, и кинетическая стабильность отражают особенности строения молекул фуллеренов. Учитывая условность и размытость понятия «стабильность фуллерена», необходимо уточнить, что подразумевается авторами данной монографии под термином «стабильный (или устойчивый) фуллерен». ***Стабильным называется такой фуллерен, который удается синтезировать, изолировать и идентифицировать при нормальных условиях.*** Другими словами, время их жизни может измеряться минутами. Наиболее полно условия стабильности удовлетворяют фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , которые могут существовать годами, их производят сегодня сотнями тонн, тогда как в большинстве своем высшие фуллерены получают в миллиграммовых количествах. Отсюда вытекает понятие терминов «*нестабильность*», «*нестабильный фуллерен*», под которыми мы понимаем невозможность получения какого-либо фуллерена, обусловленную особенностями строения его молекулы, при ***существующих*** методах синтеза.

Все остальные фуллерены, подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов, можно подразделить на две группы: в первую входят фуллерены, которые пока не получены, вторую составляют фуллерены, которые не могут быть получены вследствие их нестабильности, обусловленной структурными особенностями их молекул [31, 39]. Очевидно, что первая группа будет пополняться благодаря настойчивости исследователей, однако, очень важно знать, какие фуллерены и почему именно они составляют первую и вторую группу.

Количество изомеров, подчиняющихся правилу ИП, фуллерена  $C_n$  будет увеличиваться с ростом  $n$ : если у фуллерена  $C_{76}$  правилу изолированных пентагонов подчиняются два изомера симметрии  $D_2$  и  $T_d$ , то следующий фуллерен  $C_{78}$  имеет уже пять таких изомеров ( $2 C_{2v}$ ,  $D_{3h}$ ,  $D_{3h}$ ,  $D_3$ ), фуллерен  $C_{80}$  – семь изомеров ( $D_{5d}$ ,  $D_2$ ,  $2 C_{2v}$ ,  $D_3$ ,  $D_{5h}$ ,  $I_h$ ), фуллерен  $C_{82}$  – девять изомеров ( $3 C_2$ ,  $3 C_s$ ,  $2 C_{3v}$ ,  $C_{2v}$ ), фуллерен  $C_{84}$  – двадцать четыре изомера и фуллерен  $C_{86}$  – девятнадцать; топология (а именно взаимное расположение пентагонов и гексагонов) и симметрия фуллеренов, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, теоретически рассчитаны и описаны в Атласе фуллеренов [17].

Трехмерная сфероподобная форма молекул фуллеренов затрудняет анализ и обсуждение их структурных деталей. Поэтому для удобства описания фуллеренов были предложены двумерные модели – диаграммы Шлегеля, сопоставляемые с реальной 3D-структурой [5].

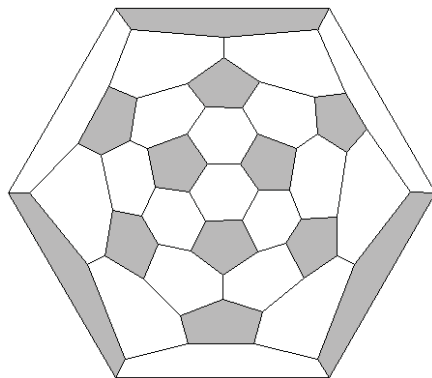


Рисунок 1.3. Диаграмма Шлегеля фуллерена  $C_{60}$

Суть этих диаграмм заключается в том, что дальний от наблюдателя гексагон (или пентагон) трехмерной молекулы мысленно растягивают для получения плоской фигуры, полагая, что эта модель молекулы фуллерена составлена из «эластичных» связей (Рисунок 1.3). Пентагоны для наглядности здесь и далее выделены серым цветом.

## 1.2. ОСОБЕННОСТИ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУР ФУЛЛЕРЕНОВ

Как уже говорилось выше, наиболее стабильными являются фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Таким образом, подробный анализ этих молекул позволит выявить структурные параметры, ответственные за их стабильность.

Структура молекул фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  была изучена методами рентгеноструктурного анализа (РСА) [40, 41], газофазной дифракции электронов (газовой электронографии) [42, 43],  $^{13}\text{C}$  ЯМР высокого разрешения [44], нейтронографией [45] и многочисленными квантово-химическими расчетами [например, 46, 47]. Методы рентгеноструктурного анализа и ЯМР относятся в настоящее время к наиболее информативным экспериментальным методам исследования структуры фуллеренов.

Идентификацию фуллеренов обычно проводят, используя следующую методологию. Методом масс-спектрометрии выясняют, какой именно фуллерен синтезирован, поскольку молекулы, полученные испарением графита, имеют массы, кратные двадцати четырем: например, 720, 840, 912, 936, 984, 1008, что соответствует молекулам  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$ . Затем смесь фуллеренов разделяют на индивидуальные молекулярные фракции с помощью жидкостной хроматографии на колонках и жидкостной хроматографии высокого давления (ЖХВД). Методом ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  получают спектр, в котором по

количеству полос можно судить о числе эквивалентных атомов в молекуле, по интенсивности пиков об их соотношении, по числу вариантов спектров для молекул с равными массами о количестве изомеров. Так, спектр фуллере-на  $C_{60}$  дает один сигнал (Рисунок 1.4), что говорит об эквивалентности всех шестидесяти атомов в молекуле и предполагает высшую симметрию, ранее неизвестную для молекул, – симметрию усеченного икосаэдра  $I_h$ .

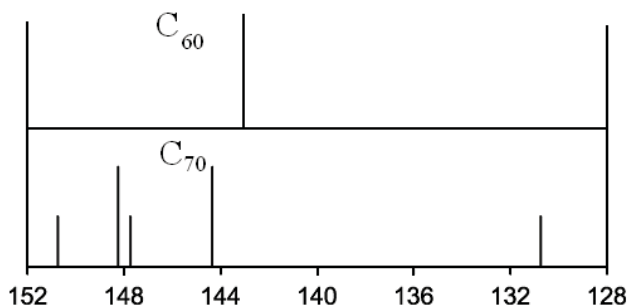


Рисунок 1.4.  $^{13}C$  ЯМР спектры фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$

Спектр  $^{13}C$  ЯМР фуллере-на  $C_{70}$  состоит из пяти пиков (Рисунок 1.4), следовательно, здесь имеется пять групп атомов, эквивалентных друг другу; интенсивности пиков соотносятся как 10:20:10:20:10, свидетельствуя о количестве атомов углерода в каждой группе, что позволяет приписать молекуле  $C_{70}$  симметрию  $D_{5h}$ .

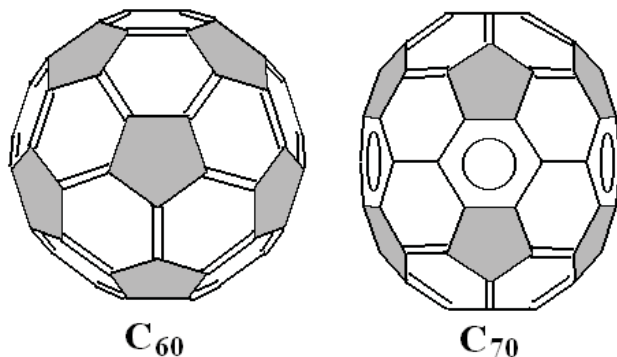


Рисунок 1.5. Распределение простых, двойных и делокализованных  $\pi$ -связей в фуллеренах  $C_{60}$  ( $I_h$ ) и  $C_{70}$  ( $D_{5h}$ )

Было обнаружено, что в молекуле  $C_{60}$  все двадцать гексагонов и двенадцать пентагонов являются плоскими и в них имеет место чередование «двойных», общих для пары соседних гексагонов, часто обозначаются как связь (6,6), и простых (одиночных) связей, общих для пары соседних гексагона и пентагона, которые обозначаются как связь (5,6) [2, 42, 48], что подтверждает также региоселективным характером реакций присоединения. При этом

длина «двойных» связей согласно РСА варьирует в пределах 1.37-1.41Å, а «простых» – 1.43-1.47Å [42] (Рисунок 1.5 и Таблица 1.1). Учитывая это разделение между двумя типами связей, в дальнейшем мы будем использовать термины двойная или простая (одионочная) связь без кавычек, хотя длины связей в фуллеренах отличаются от общепринятых значений в классической органической химии из-за того, что «глобальная» ароматичность молекул фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  невелика [49]. Некоторые различия в длинах связей объясняются экспериментальными особенностями измерения в каждом методе. Так, например, в экспериментах по газофазной дифракции электронов длина связи представляет собой межатомное расстояние, усредненное по всем занятым колебательным состояниям при данной температуре. В методе рентгеноструктурного анализа в кристаллах длина связи соответствует расстоянию между центроидами электронной плотности вокруг ядер.

**Таблица 1.1. Измеренные и рассчитанные длины связей (Å) в молекуле фуллерена  $C_{60}$ . Воспроизведено из [49] с разрешения Copyright © 2001, American Chemical Society**

Метод	связь (5,6)	связь (6,6)
ЯМР	1.450	1.400
Нейтроннография	1.444	1.391
Газовая электронография	1.458	1.401
Рентгеноструктурный анализ	1.467	1.355
HF (STO-3G)	1.465	1.376
HF (7s3p/4s2p)	1.453	1.369
LDF (11s6p)	1.430	1.390
HF (tzp)	1.448	1.370
MP2	1.446	1.406

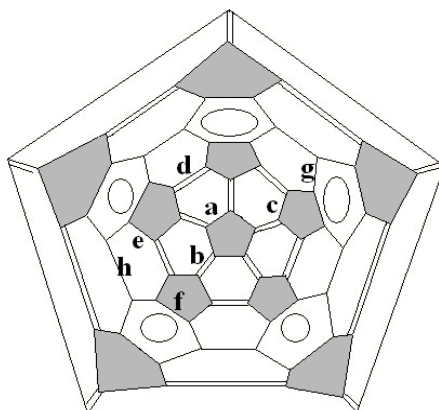


Рисунок 1.6. Диаграмма Шлегеля фуллерена  $C_{70}$  ( $D_{5h}$ ). Простые связи – одна линия, двойные – две линии, гексагоны с делокализованной связью обозначены кружками. Буквенные обозначения – см. Табл. 1.2

В фуллерене  $C_{70}$  наряду с простыми и двойными связями на экваториальном поясе присутствуют пять гексагонов с делокализованными  $\pi$ -связями (Рисунок 1.6) [49, 50], что согласуется как с теоретическими, так и с экспе-

риментальными исследованиями [43] (Таблица 1.2). Также было показано [51], что в отличие от фуллерена  $C_{60}$ , в фуллерене  $C_{70}$  гексагоны и пентагоны становятся неплоскими, причем наиболее сильные отклонения (значения двугранных углов в циклах достигают  $13^\circ$ ) наблюдаются в гексагонах с делокализованными  $\pi$ -связями, находящимися на экваториальном поясе молекулы; в гексагонах с альтернированием двойных и простых связей и в пентагонах эта деформация невелика ( $\sim 5^\circ$  и  $\sim 1^\circ$ , соответственно).

**Таблица 1.2. Измеренные и рассчитанные длины связей (Å) в молекуле фуллерена  $C_{70}$ . Воспроизведено из [43] с разрешения Copyright © 1997, American Chemical Society**

Метод	Связь*							
	a	b	c	d	e	f	g	h
Газовая электронография	1.461	1.388	1.453	1.386	1.468	1.425	1.405	1.538
Твердотельная электронография	1.464	1.370	1.470	1.370	1.460	1.470	1.390	1.410
Нейтроннография	1.460	1.382	1.449	1.396	1.464	1.420	1.415	1.477
Рентгеноструктурный анализ	1.458	1.380	1.459	1.370	1.460	1.430	1.407	1.476
NF/dzp	1.451	1.375	1.446	1.361	1.457	1.415	1.407	1.475
BP86/tzp	1.454	1.401	1.450	1.395	1.449	1.441	1.424	1.471

\* Расположение связей указано на Рисунке 1.6.

Более пятидесяти лет известна корреляция длин и порядков связей ароматических систем [52], показано, что наблюдается тенденция в сторону укорочения длин связей с повышением порядка связи (электронной плотности), хотя и отмечена невысокая корреляция экспериментальных данных с теоретическим уравнением Коулсона (пунктирная линия на графике 1.7) [52]. Этот график был дополнен данными о длинах и порядках связей в фуллеренах  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , взятых из работы [53], оказалось, что в дополненном графике [54] вся совокупность точек неплохо укладывается на две параллельные прямые (Рисунок 1.7).

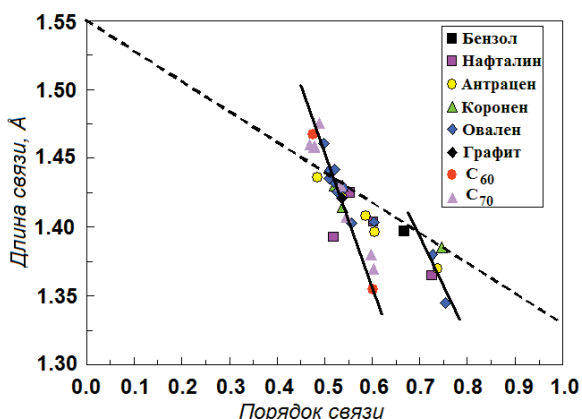


Рисунок 1.7. Корреляционная диаграмма «порядок  $\pi$ -связи – длина  $\pi$ -связи» для ароматических полициклов и фуллеренов [54]



На первой из них фуллерены находятся совместно с ароматическими системами, в которых углеродные атомы не имеют связей С-Н; на второй же, параллельно «фуллереновой», располагаются точки, относящиеся к внешним связям ароматических молекул, которые несут водородные атомы (Схема 1.1).

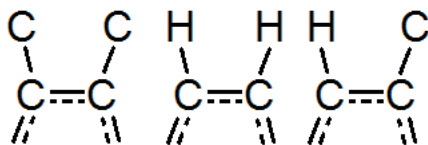


Схема 1.1

Стабильность фуллерена  $C_{60}$  определяется высокой симметрией молекулы и планарностью пентагонов и гексагонов, следовательно, равномерным распределением напряжения по молекуле: весьма характерно, что этот фуллерен, имеющий напряжение 0.41 эВ/атом, самый стабильный, тогда как изомер 1 ( $D_2$ ) фуллерена  $C_{84}$  с напряжением 0.40 эВ/атом нестабилен и до сих пор не получен [55].

Стабильность фуллерена  $C_{70}$  также связана с относительно равномерным распределением напряжения по молекуле (0.38 эВ/атом) и небольшим отклонением в планарности гексагонов с альтернированием связей и пентагонов. Все пять гексагонов с делокализацией  $\pi$ -связей, образующие экваториальный пояс молекулы, существенно деформированы [51], однако это не влияет на стабильность фуллерена  $C_{70}$ .

### 1.3. АРОМАТИЧНОСТЬ ФУЛЛЕРЕНОВ

В химии фуллеренов аналогии с классическими ароматическими системами проводились постоянно. Еще до того, как была изучена химия  $C_{60}$ , его называли «первым примером сферической ароматической молекулы» [1, 56] и часто ставили в один ряд с бензоидными структурами: бензолом, нафталином, антраценом, короненом – в силу сходства их структуры и свойств. В 1970 г. японские ученые З. Йошида и Э. Осава в ходе расчетов молекулы бакминстерфуллерена ввели определение нового класса сопряженных молекул, который они назвали суперароматическим [2, 3]. Этот вывод, однако, не получил подтверждения в работе Д.А. Бочвара и Е.Г. Гальперн [4]. На основании квантово-химических расчетов они показали, что в молекуле  $C_{60}$  имеются два типа связей, порядки которых заметно отличаются друг от друга, и впервые привели структурную формулу  $C_{60}$  с правильной расстановкой простых и двойных связей [4].

Следует отметить, что термин «ароматичность» давно используется в органической химии. В работах [57-58] представлено обобщение исторического развития некоторых наиболее важных критериев ароматичности. Однако толкование термина «ароматичность» всегда было неоднозначным и зависело от того, делался ли основной акцент на химические свойства или на структуру и электронное строение. Так, анализ химических свойств

бакминстерфуллерена показывает, что его вряд ли целесообразно относить к ароматическим соединениям. Действительно, в отличие от классических ароматических систем отсутствие атомов водорода приводит к невозможности характерных ароматических реакций замещения, сохраняющих сопряженную  $\pi$ -систему. С другой стороны, фуллерены демонстрируют богатую химию реакций циклоприсоединения, нуклеофильного, радикального присоединения и пр., которые протекают преимущественно по двойным связям и редко по одиночным, что находится в резком контрасте с полициклическими ароматическими углеводородами [20]. Это только один пример общей проблемы оценки ароматичности фуллеренов.

Наличие в фуллерене простых и двойных связей также отличает их от бензола, где электроны полностью делокализованы и длины связей одинаковы. В фуллерене  $C_{70}$ , как было показано выше, наряду с гексагонами на полюсах молекулы с альтернированием простых и двойных связей присутствуют также пять гексагонов – так называемый экваториальный пояс (Рисунок 1.6), – в которых разность между длинами связей существенно меньше ( $0.02 \text{ \AA}$ ). Соответственно, выравнивание длин связей приводит к появлению делокализации связей, что соответствует геометрическому критерию ароматичности, согласно которому ароматичные соединения характеризуются длиной связи, средней между типичными простыми и двойными связями [49, 50].

Авторами [58] был предложен структурный критерий НОМА (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity – модель ароматичности в приближении гармонического осциллятора), который принимает во внимание два эффекта, понижающих ароматичность: разницы длин альтернирующих связей и их отклонение от оптимальных.

$$\text{НОМА} = 1 - \alpha(R_{\text{opt}} - R_{\text{av}})^2 - (\alpha/N) \sum (R_{\text{av}} - R_i)^2, \quad (1.2)$$

где  $R_{\text{opt}}$  – стандартное межатомное расстояние для ароматической молекулы с полной делокализацией  $\pi$ -электронов,  $R_i$  – длина данной связи в ароматической молекуле,  $R_{\text{av}}$  – средняя длина связей данной ароматической молекулы,  $N$  – число связей, взятых при суммировании;  $\alpha$  – эмпирическая константа, выбранная в шкале НОМА (НОМА = 0 для гипотетических структур Кекуле в ароматических системах и НОМА = 1 для систем со всеми связями, равными оптимальному значению  $R_{\text{opt}}$ ) [58].

Данный критерий может использоваться как для всей молекулы, так и для некоторого фрагмента при описании локальной ароматичности внутри молекулы [49]. Так, отрицательные значения НОМА в пентагонах фуллерена  $C_{60}$  и в пентагонах полярных шапок фуллерена  $C_{70}$  (Рисунок 1.8) согласуются с их антиароматичной природой. Напротив, высокие положительные значения НОМА в пяти гексагонах с делокализованными связями фуллерена  $C_{70}$  показывают их большую ароматичность по сравнению с другими гексагонами, причем даже в пентагонах, прилегающих к ним, судя по положительным значениям, проявляется их слабоароматическая природа.

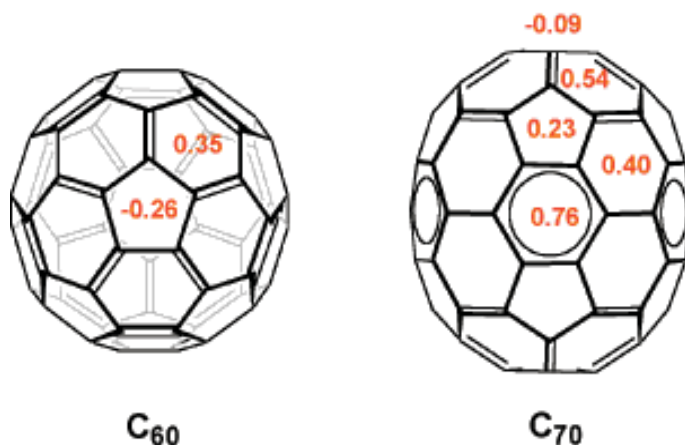


Рисунок 1.8. Значения НОМА в пентагонах и гексагонах фуллерена  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Воспроизведено из [49] с разрешения Copyright © 2001, American Chemical Society

Наряду со структурными критериями, описанными выше, ароматичность фуллеренов и, как следствие, их стабилизацию могли бы характеризовать энергетические критерии, оценивающие энергетический выигрыш в результате циклической делокализации связи, и критерии, оценивающие реакционную способность молекулы. К ним относятся, например, энергия локализации, представляющая собой реакционную способность данного атома в  $\pi$ -электронной системе [60], топологическая резонансная энергия (TRE), энергии резонанса связи (BRE, вклад данной  $\pi$ -связи в фуллеренах в TRE), энергетическая щель между высшей занятой (ВЗМО) и низшей вакантной (НВМО) молекулярными орбиталями, химическая жесткость [61]. Однако, они оценивают в основном усредненную ароматичность молекулы без учета различных по величине значений делокализации  $\pi$ -электронов в ее фрагментах. Отдельно структурные, энергетические и критерии реакционной способности являются недостаточными для описания невысокой ароматичности фуллеренов [58]. Добавим, что эти критерии имеют также свои недостатки. Так, проблемы в определении резонансных энергий состоят в трудностях выделения вклада делокализации связи в гексагонах и пентагонах в полную энергию молекулы [49].

Помимо структурных и энергетических аспектов, делокализация имеет прямое влияние на магнитные свойства и отражается в характерных изменениях диамагнитной восприимчивости и химических сдвигов ЯМР [49]. Наличие некоторых субструктур может определять магнитное поведение всей молекулы, указывая на большое влияние ароматичности, ограниченной в пределах одного гексагона. Например, экваториальный пояс из пяти гексагонов с делокализованными  $\pi$ -связями фуллерена  $C_{70}$ . Влияние локальной ароматичности хорошо демонстрируется в разработанной М. Саундерсом методике введения атома гелия  $^3\text{He}$  внутрь фуллереновой оболочки и изучение его ЯМР спектров [62]. Экранирование электронной оболочкой

фуллерена эндодрального атома гелия  ${}^3\text{He}@C_n$ , как оказалось, весьма чувствительно к различиям электронного строения фуллеренов и их изомеров. Так, например, если для  ${}^3\text{He}@C_{60}$  химический сдвиг составляет -6.36 м.д., то для  ${}^3\text{He}@C_{70}$  он становится равным -28.81 м.д. Все известные высшие фуллерены располагаются между ними. Эти данные также подтверждаются теоретическими расчетами химических сдвигов  $\text{He}@C_n$  [63-65]. Очевидно, что согласно этим данным,  $C_{70}$  имеет заметно отличающуюся от  $C_{60}$  электронную структуру, проявляющуюся именно в наличии пяти гексагонов с делокализованными связями. Несмотря на неплохое согласие рассчитанных и экспериментально полученных химических сдвигов ядер  ${}^3\text{He}$ , в течение продолжительного времени объяснение этому дано не было. Однако учет субструктур с делокализованными связями привел к более определенной интерпретации  ${}^3\text{He}$  ЯМР спектров в фуллеренах. На основании заключения об ароматичности экваториального пояса  $C_{70}$  максимально высокий для фуллеренов химический сдвиг объяснялся высоким уровнем экранирования атома гелия пятью гексагонами с делокализованными  $\pi$ -связями [59]. В случае других высших фуллеренов с низкой симметрией локальные субструктуры, подобно экваториальному поясу в  $C_{70}$ , должны также влиять на их магнитное поведение.

Присоединение аддендов к фуллереновому каркасу неизбежно изменяет его  $\pi$  систему и, следовательно, его магнитные свойства. Действительно, при образовании аддуктов фуллерена  $C_{60}$  химический сдвиг  ${}^3\text{He}@C_{60}$  смещается к высоким полям, доходя до -9 м.д., тогда как аддукты  $C_{70}$  имеют небольшой низкополюсный сдвиг. Т.е. данные  ${}^3\text{He}$  ЯМР указывают, что присоединение заместителей к  $C_{60}$  повышает его ароматичность, а в случае фуллерена  $C_{70}$ , напротив, способствует уменьшению его ароматичности. На основании результатов РСА некоторых моноаддуктов  $C_{60}$  и относительной реакционной способности их региоизомеров, было показано, что 6,6 присоединение сопровождается частичной делокализацией электронной плотности фуллереновой оболочки, что ведет к высокополюсному смещению химического сдвига сигнала эндодрального атома гелия ( $\Delta\delta \sim -3$  м.д.); присоединение с раскрытием связи 5,6 возмущает  $\pi$ -электронную систему  $C_{60}$  меньше ( $\Delta\delta \sim -0.5$  м.д.) [66].

Изменение ароматичности происходит также в анионных формах фуллеренов. В целом, доступные экспериментальные и теоретические данные предлагают, что степень ароматичности существенно увеличивается в  $C_{60}$  и  $C_{70}$  и уменьшается, соответственно, после образования гексаанионов. Так, если нейтральный фуллерен  $C_{60}$  имеет химический сдвиг -6.36 м.д., то у соответствующего гексааниона  $C_{60}^{6-}$  он составляет уже -48.7 м.д. И наоборот, изменение химического сдвига  $C_{70}$  приводит к слабому антиароматическому характеру  $C_{70}^{6-}$  (8.2 м.д.) [67]. Таким образом, несмотря на значительные усилия по развитию критериев ароматичности, существуют проблемы в оценке ароматичности молекул фуллеренов. По нашему мнению, большее значение в этом аспекте приобретают исследования делокализации в гексагонах, поскольку именно она определяет особенности электронной структуры молекулы.

## 1.4. ПРОИЗВОДНЫЕ ФУЛЛЕРЕНОВ

Производные фуллеренов можно разделить на две большие группы (Рисунок 1.9). В первую входят так называемые эндоэдральные производные, возможность существования которых обусловлена наличием в молекуле фуллеренов достаточно большой по размеру внутренней полости. Вторую группу производных составляют экзоэдральные производные, представляющие собой продукты химических реакций присоединения, в результате которых адденд присоединяется к внешней поверхности молекулы.

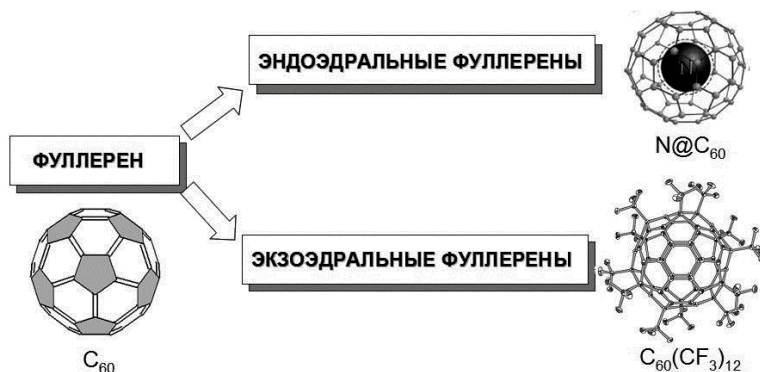


Рисунок 1.9. Классификация производных фуллеренов на примере фуллерена C<sub>60</sub>.

### 1.4.1. ЭНДОЭДРАЛЬНЫЕ ФУЛЛЕРЕНЫ

Молекулярная полость фуллерена значительна, ее диаметр зависит от размера молекулы, он нарастает от 0.7 до 1.0 нм при переходе, например, от C<sub>60</sub> к C<sub>96</sub>. Естественно, возникла идея попытаться внедрить в эту полость какой-либо атом, группы атомов или даже малые молекулы, что и было осуществлено уже через несколько дней после открытия фуллерена. К настоящему времени известно множество фуллеренов, содержащих в молекулярной полости различные атомы (азот, фосфор, гелий), кластеры и небольшие молекулы (H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HF, CH<sub>4</sub>), но больше всего получено фуллеренов с атомами металлов в молекулярной полости [68-81]. 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 (Ti, Zr, Hf) и 8 групп (Pt). Синтезированы также эндоэдральные фуллерены, содержащие до четырех атомов металла в одной полости, например, металлофуллерены Sc<sub>n</sub>@C<sub>82</sub> (n = 1–4), и даже включающие кластеры и потому часто называемые как кластерфуллерены. К ним относятся, например, фуллерены, содержащие кластеры металлов с азотом (Sc<sub>3</sub>N, ErSc<sub>2</sub>N), карбиды металлов (Sc<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, Lu<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, UCU, Er<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, TiTb<sub>2</sub>C), сульфиды металлов (Sc<sub>2</sub>S, Y<sub>2</sub>S, Dy<sub>2</sub>S) и наибольшие на настоящий момент кластеры с оксидами металлов Sc<sub>4</sub>O<sub>2</sub> и Sc<sub>4</sub>O<sub>3</sub> [68-81].

Хотя на начальных стадиях исследований эндоэдральных металлофуллеренов существовали сомнения в эндоэдральной природе новых соединений, многочисленные эксперименты, проведенные разнообразными методами, в т.ч. масс-спектрометрия, монокристалльный рентгеноструктурный анализ, спектроскопия ЯМР, сканирующая туннельная микроскопия [82], синхротронная рентгеновская дифракция [83] и пр., доказали, что атом(ы) металла действительно находятся внутри углеродной клетки.

Для обозначения эндоэдральных фуллеренов используется символ @. 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  $iLaC_{82}$  [84]. Надо сказать, что этот способ обозначения не получил широкого распространения.

Эндоэдральные металлофуллерены могут быть синтезированы двумя принципиально различными методами: а) введением атома элемента в уже существующий фуллерен и б) синтезом эндоэдрального фуллерена в электрической дуге, 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 несколькими методами, основными из которых являются электрический дуговой разряд постоянного тока металл-графитового стержня и испарение 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 небольшим размерам их атомов), а также атомы азота, лития, фосфора [85]. Существует также редко применяемый способ имплантации металла. Этим способом были получены, например, эндоэдральные фуллерены со щелочными металлами и  $Cu@C_{60}$  [67]. Более подробно про методы синтеза эндоэдральных фуллеренов см., например, 70, 71, 77.

В ряде обзоров (см., например, [68-78, 86-88]) подробно освещены вопросы получения и экстракции эндоэдральных металлофуллеренов, их структура, электронные и магнитные свойства, перспективы применения. Однако первостепенное значение в исследовании данных молекулярных систем имеют не столько итоги исследований в связи с их приложениями в различных областях знаний и перспективах их применения в качестве основы для изготовления различных материалов, сколько возможность прогнозирования их поведения в различных системах. И, в первую очередь, это касается стабильности (как самих фуллеренов, так и их производных – эндоэдральных фуллеренов), поскольку, как будет показано далее, достаточно частой картиной является то, что в виде эндоэдральных фуллеренов существуют одни изомеры, а в виде пустых молекул – другие, т.е. при акцептировании электронов фуллереновой оболочкой стабилизируются именно те изомеры, которые не удастся получить в виде пустых фуллеренов.

Основанием для изучения этого вопроса являются необычная структура и свойства этих молекулярных систем, знание которых необходимо для возможности предсказания их стабильности. Фактически речь идет о совершен-

но новом типе заряженных 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 кластерами типа нитрида скандия  $\text{Sc}_3\text{N}$  или карбида  $\text{Sc}_2\text{C}_2$ . Очевидно, что объем молекулярной полости фуллеренов достаточен для размещения атомов и атомных кластеров. Следовательно, для понимания поведения таких своеобразных молекулярных ионов необходимо знать характер распределения избыточного отрицательного заряда на фуллереновой оболочке, его лабильность, если такая имеется, положение катиона в фуллереновой сфере, состояние электронной внутренней оболочки, ее взаимодействие с катионом.

Одной из существенных особенностей структуры эндоэдральных металлофуллеренов, как было сказано выше, является их «суператомный» характер с положительно заряженным ядром (катионом) и отрицательно заряженной углеродной оболочкой. Однако основное внимание при описании электронной структуры эндоэдральных металлофуллеренов уделялось величине заряда, а не пространственному его распределению [89]. Так, было показано, что «перенос» трех электронов характерен для катионов металлов Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu, тогда как катионы Sc, Eu, Sm, Yb, Tm, Ca, Sr, Ba «донируют» два электрона на фуллереновую оболочку [68, 69]. В случае карбидов металлов  $\text{M}_2\text{C}_2$  и кластеров  $\text{M}_3\text{N}$  предполагается появление на фуллереновой оболочке дополнительного заряда из четырех и шести электронов, соответственно [90, 91].

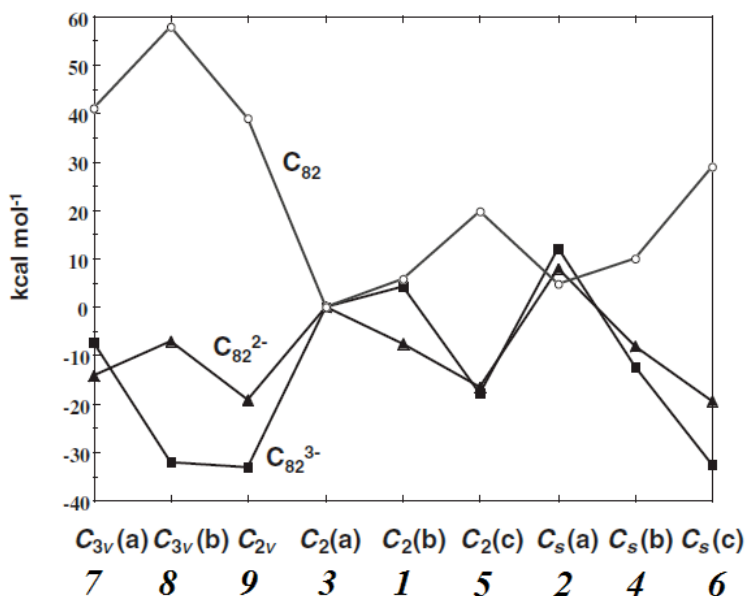


Рисунок 1.10. Энергии девяти изомеров фуллерена  $\text{C}_{82}$  и их анионов  $\text{C}_{82}^{2-}$  и  $\text{C}_{82}^{3-}$  относительно экспериментально выделенного изомера 3 ( $\text{C}_2$ ). Воспроизведено из [98] с разрешения Copyright © 1998, Elsevier Science B.V.

Необходимо особо подчеркнуть, что во многих работах [например, 69, 93] предполагается, что фуллерены обладают закрытой электронной оболочкой. Так, на верхнем энергетическом уровне фуллерена  $C_{82}$  находятся два спаренных электрона, а электронная структура  $La@C_{82}$  имеет открытую электронную оболочку [92, 93]. Связано это, по-видимому, с тем фактом, что ранее предполагалось, что атом металла при синтезе попадает в полость наиболее стабильных изомеров фуллерена в виде пустых молекул. Так, например, при квантово-химическом исследовании эндоэдрального металлофуллерена  $La_2@C_{80}$ , авторы первоначально оптимизировали два изомера, в которых атомы металла были помещены в наиболее стабильные и экспериментально полученные изомеры 1 ( $D_{5d}$ ) и 2 ( $D_2$ ) [94]. Однако было показано [69, 95, 96], что структура металлофуллерена не всегда совпадает со структурой стабильного изомера фуллерена, так как при внедрении металла появление дополнительных электронов на углеродной оболочке фуллерена изменяет электронное состояние молекулы фуллерена. Действительно, дальнейшие исследования эндоэдральных структур для всех изомеров показали, что изомеры 6 ( $D_{5h}$ ) и 7 ( $I_h$ ) являются энергетически более выгодными [90, 97]. При этом кардинально меняется характер относительной стабильности изомеров.

На Рисунке 1.10 представлены расчетные значения относительных полных энергий молекул девяти изомеров фуллерена  $C_{82}$  в нейтральном состоянии и в виде анионов  $C_{82}^{2-}$  и  $C_{82}^{3-}$  [98]; видно, что появление отрицательного заряда в  $C_{82}$  сильно влияет на относительную стабильность изомеров. Так, 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 и для  $C_{82}^{2-}$ , и для  $C_{82}^{3-}$  [98] даже при высоких температурах от 1000К до 1300К [99]. Вышесказанное позволяет утверждать, что расчет относительных полных энергий отрицательно заряженных фуллереновых клеток возможен для предсказания наиболее предпочтительных изомеров для соответствующих эндоэдральных металлофуллеренов [100].

## 1.4.2. ЭКЗОЭДРАЛЬНЫЕ ФУЛЛЕРЕНЫ

Вторым наиболее распространенным типом производных фуллеренов являются их экзоэдральные аддукты, представляющие собой продукты химических реакций присоединения, в результате которых адденд ковалентно связывается с атомами углерода на внешней поверхности молекулы. Образование экзоэдральных производных определяется реакционной способностью фуллеренов. Так, для фуллерена  $C_{60}$  Хирш сформулировал три основных правила, согласно которым основными реакциями с участием фуллеренов являются реакции присоединения [20, 101]:

1. Общая связь двух гексагонов (6,6 связь) короче, нежели общая связь гексагона и пентагона (5,6 связь), т.е. связь 6,6 имеет характер двойной связи, а связь 5,6 – простой.



2. Атом углерода в гибридизации  $sp^2$  вызывает высокую стерическую напряженность молекулы.

3. Молекула фуллерена  $C_{60}$  представляет собой электроотрицательную молекулу, которая может быть легко восстановлена, но окислена с большим трудом.

Реакции присоединения фуллеренов подробно описаны в монографиях, обзорах и многочисленных статьях, см., например, [20, 102, 103]. Наиболее изученными являются реакции циклоприсоединения и нуклеофильного присоединения, наиболее реакционноспособными в них являются двойные связи 6,6, реже связи 5,6. Существенный прогресс в последнее десятилетие был достигнут в радикальных гетерогенных реакциях перфторалкилирования фуллеренов [102-105].

На сегодняшний день имеется несколько схем получения экзоэдральных производных высших фуллеренов. Из них наиболее популярны высокотемпературные гетерогенные синтезы твердого фуллерена и газообразных перфторалкильных радикалов. Так, например, в методе получения экзоэдральных производных, используемом группой Болталиной-Страуса (Университет штата Колорадо, США), синтез осуществляется при температурах около 400-550 °С в проточном трубчатом реакторе, через который медленно пропускают поток газообразного  $CF_3I$  над поверхностью фуллеренового порошка (Рисунок 1.11а).

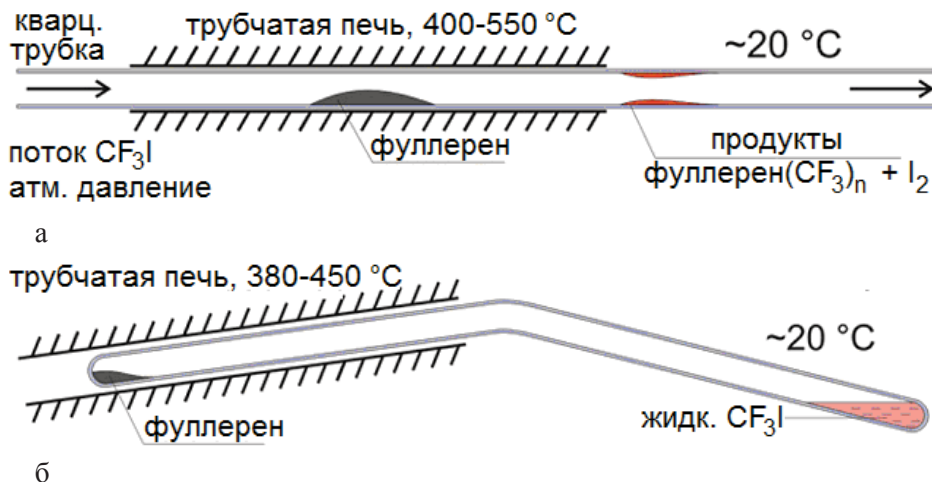


Рисунок 1.11. Реакторы получения трифторметильных производных высших фуллеренов при взаимодействии твердого фуллерена с газообразным  $CF_3I$  при высокой температуре: (а) – проточный реактор; (б) – запаянная стеклянная (380-450 °С) или кварцевая (~ 550 °С) ампула. Воспроизведено из [102] с разрешения Copyright © 2015, American Chemical Society

По второму способу, используемому группой Троянова (МГУ им. М.В. Ломоносова), реакцию проводят в запаянной стеклянной или кварцевой ампуле в том же интервале температур (Рисунок 1.11б).

При образовании полиаддуктов фуллеренов вследствие наличия в молекуле нескольких реакционных центров чаще всего возникает смесь региоизомеров, отличающихся как расположением аддендов на поверхности

фуллеренового каркаса, так и симметрией всей молекулы. Причем, как выяснилось, изомеризационные процессы в фуллеренах могут затрагивать не только присоединенные адденды, но и сам углеродный каркас [106].

Можно увидеть определенную схему радикального присоединения, то есть положения, по которым с наибольшей вероятностью происходит перфторалкилирование или галогенирование исходных молекул высших фуллеренов, и факторы, оказывающие влияние на региоселективность [104, 105]:

- галогенирование протекает предпочтительно в орто-положения гексагонов, тогда как присоединение перфторалкильных аддендов вследствие большого их размера  $CF_3$  и  $C_2F_5$  происходит в пара-положения;

- влияние пирамидализации углеродных атомов фуллеренового каркаса на присоединение перфторалкильных групп и атомов хлора. Так, присоединение радикала проходит по атому углерода, принадлежащего смежным пентагону и двум гексагонам (P2H), с большей пирамидалностью. И, наоборот, атомы углерода, принадлежащие трем смежным гексагонам (3H), с меньшей степенью пирамидалности в реакциях радикального присоединения не участвуют.

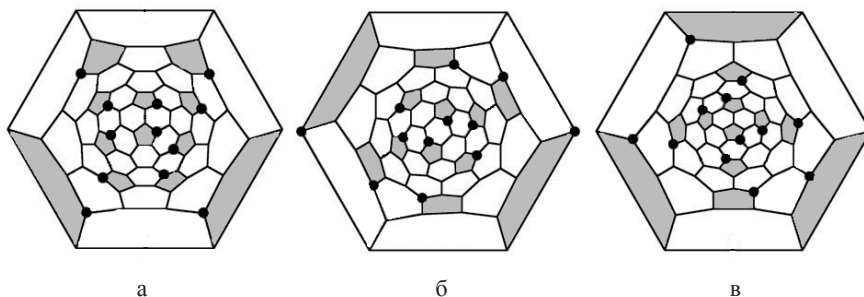


Рисунок 1.12. Диаграммы Шлегеля молекул экзоэдральных производных фуллерена  $C_{84}23(C_1)(C_2F_5)_{12}$  (а),  $22(D_2)(C_2F_5)_{12}$  (б),  $4(D_2)(CF_3)_{12}$  (в) с указанными положениями присоединения аддендов согласно [107]

Как уже говорилось выше, нестабильные изомеры удается получить в виде их различных производных. Так, из двадцати четырех изомеров фуллерена  $C_{84}$ , подчиняющихся правилу изолированных пентагонов [17], в виде различных экзоэдральных производных были выделены и охарактеризованы перфторалкильные и хлорпроизводные изомеров  $4(D_{2d})$ ,  $5(D_2)$ ,  $11(C_2)$ ,  $16(C_s)$ ,  $18(C_{2v})$ ,  $22(D_2)$  и  $23(D_{2d})$  [107-109]. На Рисунке 1.12 приведены диаграммы Шлегеля с указанием мест присоединения аддендов  $C_2F_5$  и  $CF_3$  в экзоэдральных производных  $C_{84}(23)(C_2F_5)_{12}$  (а),  $C_{84}(22)(C_2F_5)_{12}$  (б) и  $C_{84}(4)(CF_3)_{12}$  (в) согласно [107].

Таким образом, авторы работ по продуктам радикального присоединения к высшим фуллеренам, подчиняющимся правилу изолированных пентагонов, констатируют, что положение аддендов на фуллереновой оболочке имеет некую закономерность, однако не связывают это с геометрическими и электронными характеристиками молекул изомеров высших фуллеренов, вовлеченных в реакции радикального присоединения.

## 1.5. КРИТЕРИИ СТАБИЛЬНОСТИ ФУЛЛЕРЕНОВ

Проблема прогнозирования относительной стабильности и возможности существования фуллеренов имеет уже более чем сорокалетнюю историю, начиная с уже упоминавшихся работ Е. Осава с сотр. [2, 3] и Д.А. Бочвара и Е.Г. Гальперн [4]. В 1987 г. Г. Крото сформулировал несколько простых эмпирических правил, выполнение которых необходимо для стабилизации углеродных клеток [18]:

1. В стабильных кластерах углерода (фуллеренах) каждый атом имеет координационное число 3.

2. Более стабильны кластеры, содержащие только пяти- и шестичленные циклы (пентагоны и гексагоны, соответственно).

3. Пятичленные циклы в углеродных кластерах должны быть изолированными (правило изолированных пентагонов).

4. Более симметричные кластеры углерода являются более стабильными, что приводит к равномерному распределению кривизны поверхности кластера.

5. Необходимо наличие закрытой электронной оболочки для стабильного кластера.

Подобные правила были также предложены в 1988 г. Шмальцом с сотр. [19] при расчетах более чем 30 фуллеренов. Все последующие разрабатываемые критерии стабильности фуллеренов можно условно разделить на две группы: критерии, зависящие от электронной структуры, и критерии стабильности, связанные с геометрическими параметрами молекулы.

К первой группе критериев для предсказания стабильных фуллеренов можно отнести вышеупомянутые энергетические критерии ароматичности, оценивающие энергетический выигрыш и, как следствие стабилизацию, в результате циклической делокализации. Это, например, резонансная стабилизация [110], которую авторы относили к «электронным эффектам»; была также использована теория молекулярных орбиталей Хюккеля и резонансная теория для идентификации стабильных структур [111]. Тэйлор при выборе наиболее стабильных структур идентифицировал структуры с наибольшим количеством гексагонов, содержащих альтернирующие простые и двойные связи [48].

Динер и Элфорд предложили разделить фуллерены на два класса с точки зрения их стабильности [112]. Стабильные фуллерены имеют большую энергетическую щель между верхней заполненной и нижней вакантной молекулярными орбиталями (ВЗМО–НВМО), к ним были отнесены фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Второй класс составляют нестабильные фуллерены, имеющие либо малую энергетическую щель, либо обладающие радикальной структурой с неспаренными электронами. Аналогичное разделение было также предложено и по результатам электрохимических исследований фуллеренов [95]. Действительно, большая разность энергий между граничными орбиталями означает высокую стабильность молекулы и ее низкую реакционную способность, т.к. энергетически невыгодно добавлять электроны на высоконаходящуюся НВМО и отдавать электроны с низколежащей ВЗМО. Однако анализ литературных данных показал, что этот параметр не всегда достаточен для предсказания стабильности фуллеренов [113, 114]. Так, по мере увеличения размера молекул соотношение гексагонов к пентагонам увеличивается, но энергетическая щель между

граничными орбиталями должна уменьшаться (высокоароматический графит вообще не имеет запрещенной зоны). Поэтому для оценки кинетической стабильности фуллеренов Аихара предложил соотнести величину энергетической щели ВЗМО–НВМО с числом атомов углерода в фуллерене  $C_n$  (критерий  $T$ ) и дополнить рядом других параметров: например, энергией резонанса связи, которая представляет собой вклад данной  $\pi$ -связи в молекуле в топологическую энергию резонанса [61]. Предполагая, что значения этих параметров представляют собой меру стабильности молекулы, Аихара показал [61], что некоторые фуллерены должны быть стабильны. Однако, не было объяснено, почему нельзя выделить фуллерен  $C_{72}$  или изомеры 1 ( $D_2$ ) и 20 ( $T_d$ ) фуллерена  $C_{84}$ , хотя все они удовлетворяют приведенным критериям (см. Таблицу 1.3).

**Таблица 1.3. ВЗМО–НВМО [106], критерии  $T$  [61, 114] и  $BRE_{\min}$  (все в  $|\beta|$ ) [61, 96] для некоторых фуллеренов**

	ВЗМО–НВМО	$T$	$BRE_{\min}$
$C_{60}$ ( $I_h$ )	0.7566	45.40	0.082
$C_{70}$ ( $D_{5h}$ )	0.5293	37.05	0.052
$C_{72}$ ( $D_{6d}$ )	0.7023	50.57	0.0845
$C_{74}$ ( $D_{3h}$ )	0.1031	7.63	-0.0053
$C_{82}$ изомер 1 ( $C_2$ )	0.1495	12.26	-0.060
изомер 2 ( $C_2$ )	0.3313	27.17	0.009
изомер 3 ( $C_2$ )	0.2568	21.06	-0.040
изомер 4 ( $C_2$ )	0.2450	20.09	-0.031
изомер 5 ( $C_2$ )	0.1300	10.66	-0.117
изомер 6 ( $C_2$ )	0.0683	5.60	-0.162
изомер 7 ( $C_{3v}$ )	0.0000	0.00	-0.241
изомер 8 ( $C_{3v}$ )	0.0467	3.83	-0.188
изомер 9 ( $C_{2v}$ )	0.0160	1.31	-0.227
$C_{84}$ изомер 1 ( $D_2$ )	0.6143	51.60	0.0819
изомер 20 ( $T_d$ )	0.6962	58.48	0.0771
изомер 24 ( $D_{6h}$ )	0.5293	44.46	0.0351

Ко второй группе критериев предлагали отнести «геометрический» или «стерический» фактор, учитывающий окружение различного числа гексагонов в фуллерене («индекс соседей») [110]. Было высказано предположение, что на стабильность всех углеродных кластеров влияет число ближайших соседних контактов, кривизна поверхности клетки и число смежных пентагонов [115]. Так, в [116] были проведены расчеты всех возможных 1812 изомеров фуллерена  $C_{60}$ , в том числе и не подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, и обнаружено, что три сопряженных гексагона существенно увеличивают общую энергию молекулы. Авторы объясняют это появлением локальной плоскостности, что в свою очередь подразумевает возникновение высокого напряжения в другой части поверхности фуллерена. Очевидный тезис о влиянии локальных напряжений на стабильность фуллерена согласуется со многими другими авторами, в частности Хэддон [117] утверждал, что локальное напряжение является важным фактором в стабильности и реакционной способности фуллеренов, однако количественно оценить эту роль (кроме величины относительной полной энергии) авторам не удалось.

По мнению авторов [110], между двумя группами критериев существует конкуренция: так, например, наличие короненовых субструктур за счет эффек-

та резонансной стабилизации приводит к высокой термодинамической стабильности, однако стерические факторы понижают общую энергию системы.

Таким образом, критерии, предложенные ранее для описания стабильности фуллеренов, зачастую не способны полностью объяснить нестабильность некоторых фуллеренов. Более того, в ряде случаев наблюдается несоответствие предложенных критериев экспериментальным данным. По-видимому, необходим детальный анализ структуры молекул фуллеренов с точки зрения устойчивости субструктур, комбинация которых составляет молекулу фуллерена. Синтез фуллеренов, полагают, идет согласно механизму «снизу-вверх» [118]. В то же время синтез фуллеренов возможен и по механизму типа «сверху-вниз», когда образование молекулы происходит в результате сворачивания графенового листа в пучке электронов [119] или в космосе [120]. По-видимому, пока еще не настало время судить о тонкостях получения фуллеренов. Важно подчеркнуть, что ряд изомеров, которые не удается получить в чистом виде, легко получают в виде, например, эндоэдральных фуллеренов. Напомним, что процесс получения фуллерена из графита проходит в плазме электрической дуги, где присутствуют электроны, катионы металла и т.п. [121]. Можно представить себе, что при этом формируется фрагмент фуллереновой молекулы в виде аниона, который присоединяет к себе катион металла, после чего замыкается фуллереновая оболочка. Другими словами, образуется ионная пара – предшественник эндоэдрального фуллерена. В пользу такого предположения свидетельствует тот факт, что в подавляющем большинстве случаев процесс получения фуллеренов в электрической дуге проходит в атмосфере гелия, однако вероятность получения эндоэдрального фуллерена  $\text{He}@C_n$  весьма мала [122]. Очевидно, что для этого нет движущей силы, которая удержала бы атом гелия около растущей молекулы, в отличие от формирования ионной пары. Хорошо известно, что атомы гелия удается ввести в уже полученные фуллереновые молекулы, но в весьма жестких условиях (600-650 °С, 2-3 тыс. атм.) [62, 64, 123, 124].

В этой главе дано в общих чертах представление о принципах строения фуллеренов и особенностях их геометрической и электронной структуры; приведены сведения об ароматичности фуллеренов и их сопоставлении с классическими ароматическими системами; представлена классификация производных фуллеренов и описаны методы получения и структура эндоэдральных фуллеренов и экзоэдральных производных. Однако имеющиеся проблемы в исследовании взаимосвязи структуры и стабильности высших фуллеренов требуют разработки нового подхода, связывающего особенности строения молекул высших фуллеренов с возможностью их получения, основные принципы которого будут представлены в следующей главе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kroto, H. W.  $C_{60}$ : buckminsterfullerene / H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley // *Nature*. – 1985. – V. 318. – P. 162-163.
2. Osawa, E. Superaromaticity / E. Osawa // *Kagaku*. – 1970. – V. 25. – P. 854-863.
3. Yoshida, Z. Aromaticity / Z. Yoshida, E. Osawa. – *Chemical Monograph Series 22*. Kyoto: Kagaku-dojin, 1971. – P. 174-8.

4. Бочвар, Д. А. О гипотетических системах: карбододекаэдре, s-икосаэдрани и карбо-s-икосаэдре / Д. А. Бочвар, Е. Г. Гальперн // Докл. АН СССР. – 1973. – Т. 209. – № 3. – С. 610-612.
5. Кац, Е. А. Фуллерены, углеродные нанотрубки и нанокластеры: Родословная форм и идей / Е. А. Кац. – Москва: Изд-во ЛКИ, 2008. – 296с.
6. Krätschmer, W. Solid  $C_{60}$ : a new form of carbon / W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman // Nature. – 1990. – V. 347. – P. 354-358.
7. Peters, G. A new fullerene synthesis / G. Peters, M. Jansen // Angew. Chem. Int. Ed. – 1992. – V.31. – P. 223-224.
8. Scott, L. T. A rational chemical synthesis of  $C_{60}$  / L. T. Scott, M. H. Boorum, B. J. McMahon, S. Hagen, J. Mack, J. Blank, H. Wegner, A. de Meijere // Science. – 2002. – V. 295. – P. 1500-1503.
9. Otero, G. Fullerenes from aromatic precursors by surface-catalysed cyclodehydrogenation / G. Otero, G. Biddau, C. Sánchez-Sánchez, R. Caillard, M. F. López, C. Rogero, F. J. Palomares, N. Cabello, M. A. Basanta, J. Ortega, J. Méndez, A. M. Echavarren, R. Pérez, B. Gómez-Lor, J. A. Martín-Gago // Nature. – 2008. – V. 454 – P. 865-869.
10. Amsharov, K. Synthesis of a higher fullerene precursor—an “unrolled”  $C_{84}$  fullerene / K. Amsharov, M. Jansen // Chem. Commun. – 2009. – P. 2691-2693.
11. Qian, W.  $C_{62}$ , a non-classical fullerene incorporating a four-membered ring / W. Qian, M. D. Bartberger, S. J. Pastor, K. N. Houk, C. L. Wilkins, Y. Rubin // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – V. 122. – P. 8333-8334.
12. Tan, Y.-Z. Carbon arc production of heptagon-containing fullerene68 / Y.-Z. Tan, R.-T. Chen, Z.-J. Liao, J. Li, F. Zhu, X. Lu, S.-Y. Xie, J. Li, R.-B. Huang, L.-S. Zheng // Nature Comm. – 2011. – V. 2. – No. 1. – DOI: 10.1038/ncomms1431.
13. Zhang, B. L. The geometry of small fullerene cages:  $C_{20}$  to  $C_{70}$  / B. L. Zhang, C. Z. Wang, K. M. Ho, C. H. Xu, C. T. Chan // J. Chem. Phys. – 1992. – V. 97. – No. 7. – P. 5007-5011.
14. Guo, T. Uranium stabilization of  $C_{28}$ : a tetravalent fullerene / T. Guo, M. D. Diener, Y. Chai, M. J. Alford, R. E. Haufler, S. M. McClure, T. Ohno, J. H. Weaver, G. E. Scuseria, R. E. Smalley // Science. – 1992. – V. 257. – P. 1661-1664.
15. Slanina, Z.  $C_{36}$  fullerenes and quasi-fullerenes: computational search through 598 cages / Z. Slanina, X. Zhao, E. Osawa // Chem. Phys. Lett. – 1998. – V. 290. – P. 311-315.
16. Lu, X. Curved Pi-conjugation, aromaticity, and the related chemistry of small fullerenes ( $<C_{60}$ ) and single-walled carbon nanotubes / X. Lu, Z. Chen // Chem. Rev. – 2005. – V. 105. – P. 3643-3696.
17. Fowler, P. W. An Atlas of Fullerenes / P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos. – Mineola, New York: Dover Publ. Inc., 2006. – 392 p.
18. Kroto, H. W. The stability of the fullerenes  $C_n$ , with  $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$  and  $70$  / H. W. Kroto // Nature. – 1987. – V. 329. – P. 529-531.
19. Schmalz, T. Elemental carbon cages / T. Schmalz, W. Seitz, D. Klein // J. Am. Chem. Soc. – 1988. – V. 110. – P. 1113-1127.
20. Hirsch, A. Fullerenes. Chemistry and reactions / A. Hirsch, M. Brettreich. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. RGA, 2005. – 423 p.

21. Kobayashi, K. Bonding features in endohedral metallofullerenes. Topological analysis of the electron density distribution / K. Kobayashi, S. Nagase // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – V. 302. – P. 312-316.
22. Kobayashi, K. Endohedral metallofullerenes. Are the isolated pentagon rule and fullerene structures always satisfied? / K. Kobayashi, S. Nagase, M. Yoshida, E. Osawa // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – P. 12693-12694.
23. Beavers, C. M. Large metal ions in a relatively small fullerene cage: the Structure of  $Gd_3N@C_2(22010)-C_{78}$  departs from the isolated pentagon rule / C. M. Beavers, M. N. Chaur, M. M. Olmstead, L. Echegoyen, A. L. Balch // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 11519-11524.
24. Takata, M. Sc<sub>2</sub> dimer in IPR-violated  $C_{66}$  fullerene: a covalent bonded metallofullerenes / M. Takata, E. Nishibori, M. Sakata, C. R. Wang, H. Shinohara // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 372. – P. 512-518.
25. Wang, C.  $C_{66}$  fullerene encaging a scandium dimer / C. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Shinohara // *Nature.* – 2000. – V. 408. – P. 426-427.
26. Ichikawa, T. Isolation and characterization of a new isomer of  $Ca@C_{72}$  / T. Ichikawa, T. Kodama, S. Suzuki, R. Fujii, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, Y. Achiba // *Chem. Lett.* – 2004. – V. 33. – P. 1008-1009.
27. Beavers, C. M.  $Tb_3N@C_{84}$ : an improbable, egg-shaped endohedral fullerene that violates the isolated pentagon rule / C. M. Beavers, T. Zuo, J. C. Duchamp, K. Harich, H. C. Dorn, M. M. Olmstead, A. L. Balch // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 11352-11353.
28. Zuo, T. New egg-shaped fullerenes: non-isolated pentagon structures of  $Tm_3N@C_5(51365)-C_{84}$  and  $Gd_3N@C_5(51365)-C_{84}$  / T. Zuo, K. Walker, M. M. Olmstead, F. Melin, B. C. Holloway, L. Echegoyen, H. C. Dorn, M. N. Chaur, C. J. Chancellor, C. M. Beavers, A. L. Balch, A. J. Athans // *Chem. Commun.* – 2008. – P. 1067-1069.
29. Olmstead, M.  $Sc_3N@C_{68}$ : folded pentalene coordination in an endohedral fullerene that does not obey the isolated pentagon rule / M. Olmstead, H. M. Lee, J. C. Duchamp, S. Stevenson, D. Marciu, H. C. Dorn, A. L. Balch // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – V. 42. – No. 8. – P. 900-902.
30. Shi, Z. Isolation and characterization of  $Sc_2C_2@C_{68}$ : a metal-carbide endofullerene with a non-IPR carbon cage / Z. Shi, X. Wu, C.-R. Wang, X. Lu, H. Shinohara // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – P. 2107-2111.
31. Коваленко, В. И. Закономерности молекулярного строения стабильных фуллеренов / В. И. Коваленко, А. П. Хамагалимов // *Усп. хим.* – 2006. – Т. 75. – № 11. – С. 1094-1102.
32. Diederich, F. Beyond  $C_{60}$ : the higher fullerenes / F. Diederich, R. Whetten // *Acc. Chem. Res.* – 1992. – V. 25. – P. 119-126.
33. Cioslowski, J. Standard enthalpies of formation of fullerenes and their dependence on structural motifs / J. Cioslowski, N. Rao, D. Moncrieff // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 8265-8270.
34. Станкевич, И. В. Достижения химии фуллеренов / И. В. Станкевич, В. И. Соколов // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2004. – С. 1749-1770.
35. Wan, T. S. M. Production, isolation, and electronic properties of missing fullerenes:  $Ca@C_{72}$  and  $Ca@C_{74}$  / T. S. M. Wan, H. W. Zhang, T. Nakane, Z.

Xu, M. Inakuma, H. Shinohara, K. Kobayashi, S. Nagase // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120. – P. 6806-6807.

36. Stevenson, S. La<sub>2</sub>@C<sub>72</sub>: metal-mediated stabilization of a carbon cage / S. Stevenson, P. Burbank, K. Harich, Z. Sun, H.C. Dorn, P. H. M. Van Loosdrecht, M. S. de Vries, J. R. Salem, C.-H. Kiang, R. D. Johnson, D. S. Bethune // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – V. 102. – P. 2833-2837.

37. Hatakeyama, R. High yield production of C<sub>74</sub> using an arc-discharge plasma / R. Hatakeyama, T. Hirata, H. Ishida, T. Hayashi, N. Sato // *Thin Solid Films.* – 1998. – V. 316. – P. 51-55.

38. Pascal, R. Stability and its manifestation in the chemical and biological worlds / R. Pascal, A. Pross // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51. – P. 16160-16165.

39. Хаматгалимов, А. Р. Эндодраальные высшие металлофуллерены: структура и свойства / А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко // *Росс. хим. журнал.* – 2004. – Т. 48. – № 5. – С. 28-36.

40. Liu, S. The structure of the C<sub>60</sub> molecule: X-Ray crystal structure determination of a twin at 110 K / S. Liu, Y. J. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers // *Science.* – 1991. – V. 254. – P. 408-410.

41. Balch, A. L. (η<sup>2</sup>-C<sub>70</sub>)Ir(CO)Cl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: the synthesis and structure of an organometallic derivative of a higher fullerene / A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee, M. M. Olmstead, S. R. Parkin // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113. – P. 8953-8955.

42. Hedberg, K. Bond lengths in free molecules of Buckminsterfullerene, C<sub>60</sub>, from gas-phase electron diffraction / K. Hedberg, L. Hedberg, D. S. Bethune, C. A. Brown, H. C. Dorn, R. D. Johnson, M. de Vries // *Science.* – 1991. – V. 254. – P. 410-412.

43. Hedberg, K. Molecular structure of free molecules of the fullerene C<sub>70</sub> from gas-phase electron diffraction / K. Hedberg, L. Hedberg, M. Buhl, D. S. Bethune, C. A. Brown, R. D. J. Johnson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – P. 5314-5329.

44. Johnson, R. D. Fullerene structure and dynamics: a magnetic resonance potpourri / R. D. Johnson, D. S. Bethune, C. S. Yannoni // *Acc. Chem. Res.* – 1992. – V. 25. – P. 169-175.

45. David, W. I. F. Crystal structure and bonding of ordered C<sub>60</sub> / 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.* – 1991. – V. 353. – P. 147-149.

46. Scuseria, G. E. Ab initio theoretical predictions of the equilibrium geometries of C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub>H<sub>60</sub> and C<sub>60</sub>F<sub>60</sub> / G. E. Scuseria // *Chem. Phys. Lett.* – 1991. – V. 176. – P. 423-427.

47. Scuseria, G. E. The equilibrium structure of C<sub>70</sub>. An ab initio Hartree-Fock study / G. E. Scuseria // *Chem. Phys. Lett.* – 1991. – V. 180. – P. 451-456.

48. Taylor, R. Rationalization of the most stable isomer of a fullerene C<sub>n</sub> / R. Taylor // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* – 1992. – V. 2. – P. 3-4.

49. Bühl, M. Spherical aromaticity of fullerenes / M. Bühl, A. Hirsch // *Chem. Rev.* – 2001. – V. 101. – No. 5. – P. 1153-1183.

50. Baker, J. Structure and properties of C<sub>70</sub> / J. Baker, P. W. Fowler, P. Lazzeretti, M. Malagoli, R. Zanasi // *Chem. Phys. Lett.* – 1991. – V. 184. – No. 1-3. – P. 182-186.



51. Зверев, В. В. Анализ структуры фуллерена  $C_{70}$  квантово-химическими методами / В. В. Зверев, В. И. Коваленко // *Ж. физ. хим.* – 2006. – Т. 80. – № 1. – С. 110-116.
52. Стрейтвизер, Э. Теория молекулярных орбит / Э. Стрейтвизер. – Москва: Мир, 1965. – 435 с.
53. Taylor, R.  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{78}$ , and  $C_{84}$ : numbering,  $\pi$ -bond order calculations and addition pattern considerations / R. Taylor // *Chem. Soc. Perkin Trans.* – 1993. – V. 2. – P. 813-824.
54. Kovalenko, V. I. Electronic structure and stability of higher fullerenes / V. I. Kovalenko, A. R. Khamatgalimov // In «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials» (Eds. T. N. Veziroglu, S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Schur, A. P. Shpak, B. Baranowski, V. V. Scorokhod, A. Kale), NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology, 2007. – P. 437-441.
55. Khamatgalimov, A. R. Unusual pentagon and hexagon geometry of three isomers (No 1, 20, and 23) of fullerene  $C_{84}$  / A. R. Khamatgalimov, A. V. Luzhetskii, V. I. Kovalenko // *Int. J. Quant. Chem.* – 2008. – V. 108. – P. 1334-1339.
56. Haddon, R. C. Electronic structure and bonding in icosahedral  $C_{60}$  / R. C. Haddon, L. E. Brus, K. Raghavachari // *Chem. Phys. Lett.* – 1986. – V. 125. – No. 5-6. – P. 459-464.
57. Chen, Z. Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an aromaticity criterion / Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. V. R. Schleyer // *Chem. Rev.* – 2005. – V. 105. – P. 3842-3888.
58. Krygowski, T. M. Aromaticity: a theoretical concept of immense practical importance / T. M. Krygowski, M. K. Cyranski, Z. Czarnocki, G. Hafelinger, A. R. Katritzky // *Tetrahedron.* – 2000. – V. 56. – P. 1783-1796.
59. Коваленко, В. И. Делокализация связей гексагонов в фуллеренах / В. И. Коваленко, М. В. Семьяшова // *Chem. Comput. Simulation. Butlerov Commun.* – 2000. – V. 3. – P. 41-43.
60. Fujine, K. Localization energies for graphite and fullerenes / K. Fujine, T. Ishida, J. Aihara // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2001. – V. 3. – P. 3917-3919.
61. Aihara, J. Correlation found between the HOMO-LUMO energy separation and the chemical reactivity at the most reactive site for isolated-pentagon isomers of fullerene / J. Aihara // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2000. – V. 2. – P. 3121-3125.
62. Saunders, M. Probing the interior of fullerenes by  $^3\text{He}$  NMR spectroscopy of endohedral  $^3\text{He}@C_{60}$  and  $^3\text{He}@C_{70}$  / M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, R. J. Cross, S. Mroczkowski, D. I. Freedberg, F. A. L. Anet // *Nature* – 1994. – V. 367. – P. 256-258.
63. Chen, Z. Endohedral chemical shifts in higher fullerenes with 72-86 carbon atoms / Z. Chen, J. Cioslowski, N. Rao, D. Moncrieff, M. Bühl, A. Hirsch, W. Thiel // *Theor. Chem. Acc.* – 2001. – V. 106. – P. 364-368.
64. Bühl, M. Ab initio helium NMR chemical shifts of endohedral fullerene compounds  $\text{He}@C_n$  ( $n=32-180$ ) / M. Bühl, W. Thiel // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – V. 233. – P. 585-589.
65. Bühl, M. The relation between endohedral chemical shifts and local aromaticities in fullerenes / M. Bühl // *Chem. Eur. J.* – 1998. – V. 4. – No. 4. – P. 734-739.

66. Saunders, M. Noble gas atoms inside fullerenes / M. Saunders, R. J. Cross, H. A. Jiménez-Vázquez, R. Shimshi, A. Khong // *Science* – 1996. – V. 271. – P. 1693-1697.

67. Shabtai, E.  $^3\text{He}$  NMR of  $\text{He}@C_{60}^{6-}$  and  $\text{He}@C_{70}^{6-}$ . New Records for the Most Shielded and the Most Deshielded  $^3\text{He}$  Inside a Fullerene / 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.* – 1998. – V. 120. – P. 6389-6393.

68. Kobayashi, K. Structures and electronic properties of endohedral metallofullerenes: theory and experiment / K. Kobayashi, S. Nagase // *Endofullerenes. A new family of carbon clusters*; eds. T. Akasaka, S. Nagase. – Dordrecht – Boston – London: Kluwer Academic Publ., 2002. – P. 99-119.

69. Shinohara, H. Endohedral metallofullerenes / H. Shinohara // *Rep. Prog. Phys.* – 2000. – V. 63. – P. 843-892.

70. Liu, S. Recent progress in the studies of endohedral metallofullerenes / S. Liu, S. Sun // *J. Organometal. Chem.* – 2000. – V. 599. – P. 74-86.

71. Popov, A. A. Endohedral fullerenes / A. A. Popov, S. Yang, L. Dunsch // *Chem. Rev.* – 2013. – V. 113. – P. 5989-6113.

72. Lu, X. Carbide cluster metallofullerenes: structure, properties, and possible origin / X. Lu, T. Akasaka, S. Nagase // *Acc. Chem. Res.* – 2013. – V. 46. - No. 7. – P. 1627-1635.

73. Lu, X. Recent progress in the chemistry of endohedral metallofullerenes / X. Lu, L. Bao, T. Akasaka, S. Nagase // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50. – P. 14701-14715.

74. Jin, P. Carbon atoms trapped in cages: Metal carbide clusterfullerenes / P. Jin, C. Tang, Z. Chen // *Coord. Chem. Rev.* – 2014. – V. 270-271. – P. 89-111.

75. Yang, S. When metal clusters meet carbon cages: endohedral clusterfullerenes / S. Yang, T. Wei, F. Jin // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – V. 46. – P. 5005-5058.

76. Mu, L. Encapsulation of platinum in fullerenes: is that possible? / L. Mu, S. Yang, R. Feng, X. Kong // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – P. 6035-6038.

77. Endohedral fullerenes. From fundamentals to applications / Eds. S. Yang, C.-R. Wang. – New Jersey – London – Singapore – Beijing – Shanghai – Hong Kong – Taipei – Chennai: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2014. – 447 p.

78. Popov, A.A. Endohedral fullerenes: electron transfer and spin / Popov, A. A. // *Nanostructure Science and Technology*; ed. D. J. Lockwood. – Springer International Publishing AG, 2017. – 328 p.

79. Wang, L. Third-order nonlinear optical properties of endohedral fullerene  $(\text{H}_2)_2@C_{70}$  and  $(\text{H}_2\text{O})_2@C_{70}$  accompanied by the prospective of novel  $(\text{HF})_2@C_{70}$  // L. Wang, Ye J.-T., H.-Q. Wang, H.-M. Xie, Y.-Q. Qiu // *J. Phys. Chem. C* – 2018. – V. 122. – No. 12. – P. 6835-6845.

80. Bloodworth, S. First synthesis and characterization of  $\text{CH}_4@C_{60}$  / S. Bloodworth, G. Sitinova, S. Alom, S. Vidal, G. R. Bacanu, S. J. Elliott, M. E. Light, J. M. Herniman, G. J. Langley, M. H. Levitt, R. J. Whitby // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2019. – V. 58. – P. 5038-5043.

81. Jin, P. Exohedral functionalization of endohedral metallofullerenes: interplay between inside and outside // P. Jin, Y. Li, S. Magagula, Z. Chen // *Coord. Chem. Rev.* – 2019. – V. 388. – P. 406-439.
82. Shinohara, H. Direct STM imaging of spherical endohedral Sc<sub>2</sub>@C<sub>84</sub> fullerenes / H. Shinohara, N. Hayashi, H. Sato, Y. Saito, X.-D. Wang, T. Hazhizume, T. Sakurai // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – P. 13438-13440.
83. Takata, M. Confirmation by X-ray diffraction of the endohedral nature of the metallofullerene Y@C<sub>82</sub> / M. Takata, B. Umeda, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Salto, M. Ohno, H. Shinohara // *Nature.* – 1995. – V. 377. – P. 46-49.
84. Powell, W. H. Nomenclature for the C<sub>60</sub>-I<sub>h</sub> and C<sub>70</sub>-D<sub>5h</sub> (6) fullerenes: (IUPAC recommendations 2002) / W. H. Powell, F. Cozzi, G. P. Moss, C. Thilgen, R. J.-R. Hwu, A. Yerin // *Pure Appl. Chem.* – 2002. – V. 74. – P. 629-695.
85. Pietzak, B. Group V endohedral fullerenes: N@C<sub>60</sub>, N@C<sub>70</sub> and P@C<sub>60</sub> / B. Pietzak, A. Weidinger, K.-P. Dinse, A. Hirsch // *Endofullerenes. A new family of carbon clusters*; eds. T. Akasaka, S. Nagase. – Dordrecht – Boston – London: Kluwer Academic Publ., 2002. – P. 13-66.
86. Akasaka, T. Structural and electronic properties of endohedral metallofullerenes / T. Akasaka, X. Lu // *Chem. Record.* – 2012. – V. 12. – P. 256-269.
87. Lu, X. Current status and future developments of endohedral metallofullerenes / X. Lu, L. Feng, T. Akasaka, S. Nagase // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41. – P. 7723-7760.
88. Rodriguez-Forteza, A. Endohedral metallofullerenes: a unique host-guest association / A. Rodriguez-Forteza, A. L. Balch, J. M. Poblet // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40. – P. 3551-3563.
89. Yang, S. Electron transfer and localization in endohedral metallofullerenes: Ab initio density functional theory calculations / S. Yang, M. Yoon, C. Hicke, Z. Zhang, E. Wang // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 78. – P. 115435-1-115435-5.
90. Popov, A. A. Structure, stability, and cluster-cage interactions in nitride clusterfullerenes M<sub>3</sub>N@C<sub>2n</sub> (M=Sc, Y; 2n=68-98): a Density Functional Theory study / A. A. Popov, L. Dunsch // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 11835-11849.
91. Valencia, R. Understanding the stabilization of metal carbide endohedral fullerenes M<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>82</sub> and related systems / R. Valencia, A. Rodríguez-Forteza, J. M. Poblet // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112. – P. 4550-4555.
92. Suzuki, T. Electrochemical properties of La@C<sub>82</sub> / T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Kato // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – P. 11006-11007.
93. Akasaka, T. La@C<sub>82</sub> Anion. An unusually stable metallofullerene / T. Akasaka, T. Wakahara, S. Nagase, K. Kobayashi, M. Waelchli, K. Yama-moto, M. Kondo, S. Shirakura, S. Okubo, Y. Maeda, T. Kato, M. Kako, Y. Nakadaira, R. Nagahata, X. Gao, E. V. Caemelbecke, K. M. Kadish // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 9316-9317.
94. Kobayashi, K. A theoretical study of C<sub>80</sub> and La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> / K. Kobayashi, S. Nagase, T. Akasaka // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – V. 245. – P. 230-236.
95. Anderson, M. R. Making connections between metallofullerenes and fullerenes: electrochemical investigations / M. R. Anderson, H. C. Dorn, S. A. Stevenson // *Carbon.* – 2000. – V. 38. – P. 1663-1670.

96. Aihara, J. Many reactive fullerenes tend to form stable metallofullerenes / J. Aihara // *J. Phys. Chem. A.* – 2002. – V. 106. – P. 11371-11374.
97. Fowler, P. W. Charging and equilibration of fullerene isomers / P. W. Fowler, F. Zerbetto // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – V. 243. – P. 36-41.
98. Kobayashi, K. Structures and electronic states of  $M@C_{82}$  ( $M=Sc, Y, La$  and lanthanides) / K. Kobayashi, S. Nagase // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – V. 282. – P. 325-329.
99. Slanina, Z. Computed temperature development of the relative stabilities of  $La@C_{82}$  isomers / Z. Slanina, K. Kobayashi, S. Nagase // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 388. – P. 74-78.
100. Rodríguez-Forteza, A. The maximum pentagon separation rule provides a guideline for the structures of endohedral metallofullerenes / A. Rodríguez-Forteza, N. Alegret, A. L. Balch, J. M. Poblet // *Nature Chem.* – 2010. – V. 2. – P. 955-961.
101. Hirsch, A. Principles of fullerene reactivity / A. Hirsch // *Topics. Curr. Chem.* – 1996. – V. 199. – P. 1-65.
102. Boltalina, O. V. Perfluoroalkylfullerenes / O. V. Boltalina A. A. Popov, I. V. Kuvychko, N. B. Shustova, S. H. Strauss // *Chem. Rev.* – 2015. – V. 115(2). – P. 1051-1106.
103. Сидоров, Л. Н. Фуллерены / Л. Н. Сидоров, М. А. Юровская, А. Я. Борщевский, И. В. Трушков, И. Н. Иоффе. – Москва: Изд-во «Экзамен», 2005. – 688 с.
104. Тамм, Н. Б. Исследования в области высших фуллеренов МГУ / Н. Б. Тамм, Л. Н. Сидоров, С. И. Троянов // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия.* – 2009. – Т.50. – № 6. – С. 411-427.
105. Горюнков, А. А. Трифторметил- и дифторметилпроизводные фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ : физико-химические основы синтеза, строение и свойства: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / Горюнков Алексей Анатольевич. – Москва, 2011. – 270 с.
106. Игнатьева, Д. В. Внешнесферные и скелетные перегруппировки в молекулах производных фуллеренов / Д. В. Игнатьева, И. Н. Иоффе, С. И. Троянов, Л. Н. Сидоров // *Усп. хим.* – 2011. – Т. 80 (7). – С. 663-678.
107. Tamm, N. B. Isolation and structural X-ray investigation of perfluoroalkyl derivatives of six cage isomers of  $C_{84}$  / N. B. Tamm, L. N. Sidorov, E. Kemnitz, S. I. Troyanov // *Chem. Eur. J.* – 2009. – V. 15. – P. 10486-10492.
108. Kareev, I. E.  $C_1-(C_{84}-C_2(11))(CF_3)_{12}$ : trifluoromethylation yields structural proof of a minor  $C_{84}$  cage and reveals a principle of higher fullerene reactivity / I. E. Kareev, I. V. Kuvychko, N. B. Shustova, S. F. Lebedkin, V. P. Bubnov, O. P. Anderson, A. A. Popov, O. V. Boltalina, S. H. Strauss // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 6204-6207.
109. Yang, S. X-ray crystallographic proof of the isomer  $D_2-C_{84}(5)$  as trifluoromethylated and chlorinated derivatives,  $C_{84}(CF_3)_{16}$ ,  $C_{84}Cl_{20}$ , and  $C_{84}Cl_{32}$  / S. Yang, C. Chen, T. Wei, N. B. Tamm, E. Kemnitz, S. I. Troyanov // *Chem. Eur. J.* – 2012. – V. 18. – P. 2217-2220.
110. Raghavachari, K. Isomers of  $C_{78}$ . Competition between electronic and steric factors / K. Raghavachari, C. M. Rohlfing // *Chem. Phys. Lett.* – 1993. – V. 208. – No. 5-6. – P. 436-440.

111. Liu, X. Favorable structures for higher fullerenes / X. Liu, T. G. Schmalz, D. J. Klein // *Chem. Phys. Lett.* – 1992. – V. 188. – No. 5-6. – P. 550-554.
112. Diener, M. D. Isolation and properties of small-bandgap fullerenes / M. D. Diener, J. M. Alford // *Nature*. – 1998. – V. 393. – P. 668-671.
113. Aihara, J. Reduced HOMO-LUMO gap as an index of kinetic stability for polycyclic aromatic hydrocarbons / J. Aihara // *J. Phys. Chem. A*. – 1999. – V. 103. – P. 7487-7495.
114. Aihara, J. Weighted HOMO-LUMO energy separation as an index of kinetic stability for fullerenes / J. Aihara // *Theor. Chem. Acc.* – 1999. – V. 102. – P. 134-138.
115. Cai, W. Structural analysis of carbon clusters by using a global optimization algorithm with Brenner potential / W. Cai, N. Shao, X. Shao, Z. Pan // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. – 2004. – V. 678. – P. 113-122.
116. Austin, S. J. Structural motifs and the stability of fullerenes / S. J. Austin, P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, G. Orlandi, F. J. Zerbetto // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – P. 8076-8081.
117. Haddon, R. C. Chemistry of the fullerenes: the manifestation of strain in a class of continuous aromatic molecules / R. C. Haddon // *Science*. – 1993. – V. 261. – P. 1545-1550.
118. Dunk, P. W. The smallest stable fullerene,  $M@C_{28}$  ( $M=Ti, Zr, U$ ): stabilization and growth from carbon vapor / P. W. Dunk, N. K. Kaiser, M. Mulet-Gas, A. Rodríguez-Fortea, J. M. Poblet, H. Shinohara, C. L. Hendrickson, A. G. Marshall, H. W. Kroto // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – P. 9380-9389.
119. Chuvilin, A. Direct transformation of grapheme to fullerene / A. Chuvilin, U. Kaiser, E. Bichoutskaia, N. A. Besley, A. N. Khlobystov // *Nature Chem.* – 2010. – V. 2. – No. 6. – P. 450-453.
120. Berné, O. Formation of buckminsterfullerene ( $C_{60}$ ) in interstellar space / O. Berné, A. G. G. M. Tielens // *PNAS*. – 2012. – V. 109. – No. 2. – P. 401-406.
121. Baronnet, J.-M. Plasma parameters of an argon DC arc with graphite electrodes / J.-M. Baronnet, E. A. Ershov-Pavlov, S. Megy // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1999. – V. 32. – P. 2552-2559.
122. Saunders, M. Stable compounds of Helium and Neon:  $He@C_{60}$  and  $Ne@C_{60}$  / M. Saunders, H. A. Jimenez-Vazquez, R. J. Cross, R. J. Poreda // *Science*. – 1993. – V. 259. – P. 1428-1430.
123. Rubin, Y. Insertion of helium and molecular hydrogen through the orifice of an open fullerene / Y. Rubin, T. Jarrosson, G.-W. Wang, M. D. Bartberger, K. N. Houk, G. Schick, M. Saunders, R. J. Cross // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 40. – P. 1543-1546.
124. Cross, R. J. Using cyanide to put noble gases inside  $C_{60}$  / R. J. Cross, A. Khong, M. Saunders // *J. Org. Chem.* – 2003. – V. 68. – P. 8281-8283.

## ГЛАВА 2. НОВЫЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ СТРУКТУРЫ И СТАБИЛЬНОСТИ ВЫСШИХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Как уже говорилось выше, предложенные ранее критерии стабильности зачастую не удовлетворяют всей совокупности имеющихся экспериментальных данных, что осложняет их использование для обсуждения и/или предсказания результатов экспериментов. Очевидно, что это связано с отсутствием детального анализа структуры молекул фуллеренов. Взаимное расположение гексагонов и пентагонов в конкретной молекуле фуллерена  $C_n$  создает набор локальных мотивов – субструктур фуллереновой оболочки, которые могут существовать и в других молекулах фуллеренов. Всесторонний анализ устойчивости таких субструктур, комбинация которых составляет молекулу фуллерена, позволит выработать приемлемые критерии стабильности молекул фуллеренов. Можно предполагать, что распределение электронной плотности в таких субструктурах будет в основном сохраняться в изомерах данного фуллерена  $C_n$ , равно как в фуллеренах с иным числом атомов  $n$ . Безусловно, речь здесь идет о «пустых» молекулах высших фуллеренов, а не их экзоэдральных или эндоэдральных производных. Также совершенно очевидно, что электронная оболочка фуллереновой молекулы предопределяет *неизменное* распределение электронной плотности; симметрия распределения электронной плотности предопределена симметрией молекулы фуллерена.

### 2.1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ НОВОГО ПОДХОДА К МОДЕЛИРОВАНИЮ СТРУКТУРЫ И СТАБИЛЬНОСТИ ВЫСШИХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Нами разработан новый подход к моделированию структуры и стабильности высших фуллеренов, связывающий особенности строения молекул высших фуллеренов с возможностью их получения [1-6]. Разработка нашего подхода началась с тщательного анализа структурных параметров молекул двух фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , самых стабильных и наиболее изученных из всех известных фуллеренов. Опираясь на результаты структурных экспериментальных методов [7, 8], была уточнена расстановка связей в них. Так, для  $C_{60}$  было выявлено, что пентагоны состоят только из простых связей, а в гексагонах имеет место чередование (альтернирование) двойных и простых связей (Рисунок 2.1а и в). Отметим попутно, что впервые правильная расстановка связей в молекуле  $C_{60}$  была теоретически определена еще в 1973 году [9] за 12 лет до (!) открытия бакминстерфуллерена. Что касается строения молекулы фуллерена  $C_{70}$ , то оказалось, что на полюсах молекулы были идентифицированы корануленовые субструктуры (как и в фуллерене  $C_{60}$ ), а на экваториальном поясе молекулы – пять  $s$ -индаценовых субструктур [10]. Эти субструктуры (корануленовые и  $s$ -индаценовые) при расстановке связей были рассмотрены в первую очередь как наиболее предпочтительные

при анализе строения молекул остальных фуллеренов, поскольку они принадлежат самым стабильным фуллеренам.

Предлагаемый полуэмпирический подход формирования структуры молекулы фуллерена состоит из трех этапов:

**1 этап.** *Создание структурной формулы молекулы фуллерена, принятой в органической химии.* Известно, что топология любой молекулы фуллерена  $C_n$  определяет только взаимное положение 12 пентагонов и  $n/2 - 10$  гексагонов [11], не конкретизируя какой тип связи существует между любой парой атомов углерода С-С в данной молекуле. Формирование общепринятой в органической химии формулы заключается в расстановке связей простых, двойных, а также делокализованных в гексагоне  $\pi$ -связей. Фактически, в рамках химической теории графов [12] речь идет о замене простого графа на химической псевдограф.

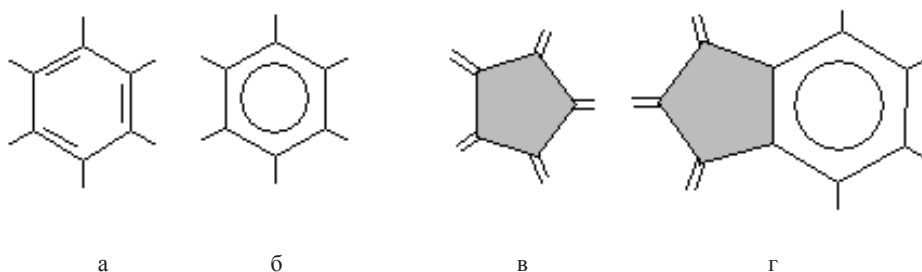


Рисунок 2.1 - Основные структурные элементы молекулы фуллерена: гексагон с альтернированием простых и двойных связей (а), гексагон с делокализацией  $\pi$ -связей (б), пентагон (в), пентагон, смежный с гексагоном с делокализованными  $\pi$ -связями (г)

При этом основными структурными элементами стали: гексагоны с альтернированием простых и двойных связей (Рисунок 2.1а), гексагоны с делокализацией  $\pi$ -связей (Рисунок 2.1б), пентагоны с простыми связями (Рисунок 2.1в) и пентагоны, смежные с гексагоном с делокализованными  $\pi$ -связями (Рисунок 2.1г).

Следует учитывать весьма важное условие: сохранение симметрии молекулы фуллерена при расстановке связей. В Атласе фуллеренов [11] приведены рассчитанные параметры спектров ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  для фуллеренов от  $C_{20}$  до  $C_{50}$  и для изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, от  $C_{60}$  до  $C_{100}$ : количество сигналов и их относительные интенсивности, определяемые симметрией данной молекулы. Точнее говоря, все атомы углерода в молекуле фуллерена  $C_n$  были распределены по группам эквивалентных атомов в ней. Анализ опубликованных данных показал, что не было ни одного экспериментально полученного спектра  $^{13}\text{C}$  ЯМР фуллеренов, который не удовлетворял бы этим расчетам. Следствием явилась возможность идентифицировать ряд изомеров фуллеренов только на основании  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектральных измерений. Таким образом, сохранение симметрии молекулы должно строго соблюдаться при расстановке связей.

**2 этап.** Выявление субструктур, то есть фрагментов молекулы фуллерена, которые характеризуются собственной геометрией и электронными параметрами. Анализ строения молекулы фуллерена как совокупности составляющих его субструктур оказался весьма плодотворным. Нами показано, что реализуется правило характеристичности субструктур, оно заключается в том, что субструктура сохраняет в основном свои геометрические и электронные характеристики независимо от того, какому фуллерену она принадлежит. Было показано, что фуллерены имеют лишь небольшую глобальную делокализацию  $\pi$ -связей [13] из-за кривизны фуллеренового каркаса, что ведет к сохранению свойств простых и двойных связей, поэтому фуллерены во ряде реакций ведут себя подобно олефинам [14]. Действительно, все субструктуры в молекулах фуллеренов связаны друг с другом (или отделены друг от друга) простыми связями, которые являются плохими проводниками, т.е. перенос электронной плотности через них ограничен. Наиболее характерными и часто встречающимися субструктурами наряду с вышеназванными корануленовой (Рисунок 2.2.а) и s-индаценовой (Рисунок 2.2.в), являются суманеновая, нафталиновая, короненовая, периленовая, а также феноленовая субструктуры (Рисунок 2.2) (названия субструктур соответствуют их предшественникам в органической химии). Нетрудно видеть, что все они отделены (или связаны) с остальной частью молекулы простыми связями.

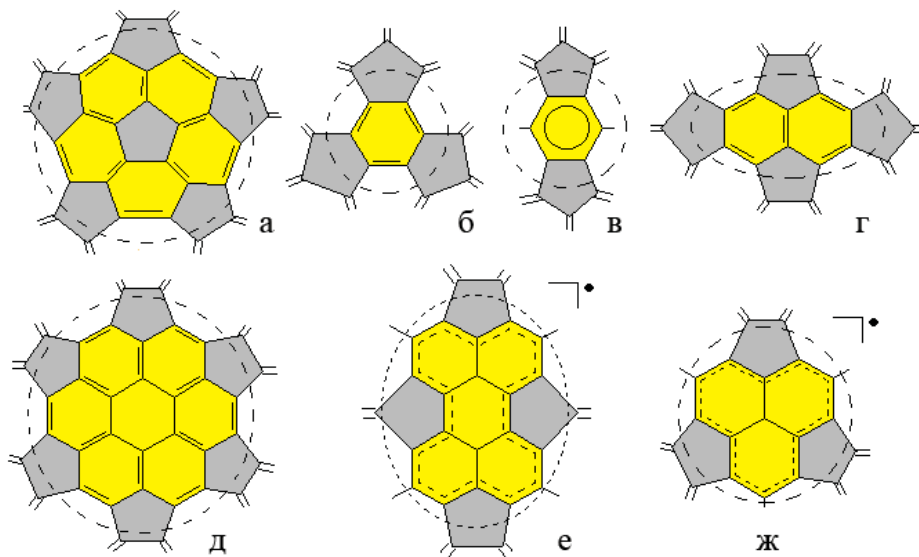
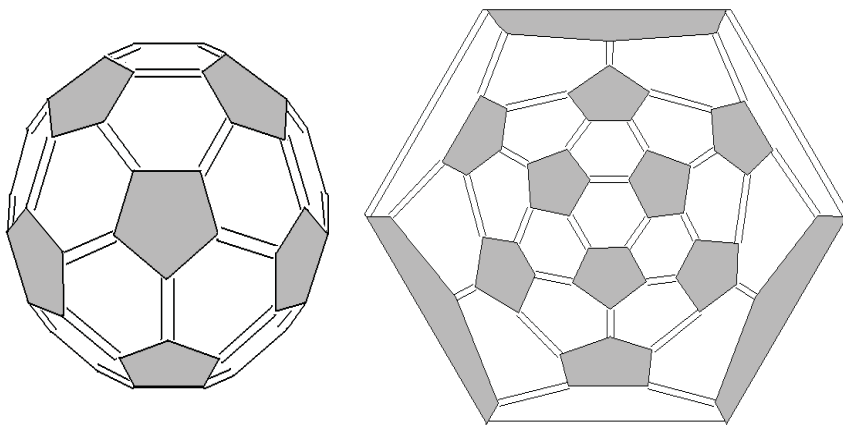
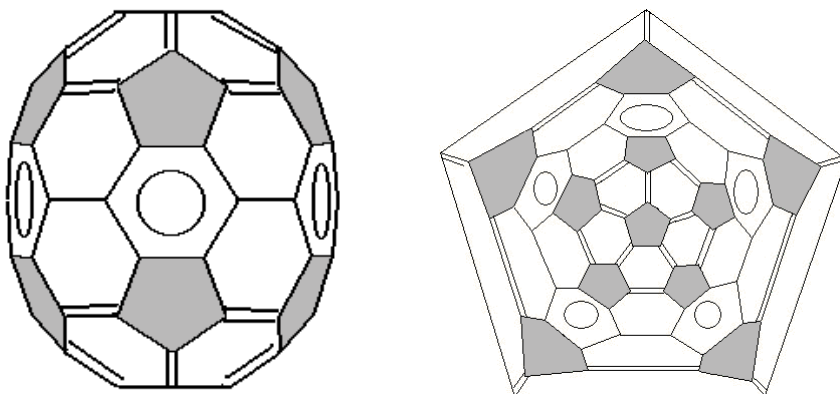


Рисунок 2.2. Основные субструктуры молекулы фуллерена: корануленовая (а), ее компонент – суманеновая (б), s-индаценовая (в), нафталиновая (г), короненовая (д), периленовая (е) и феноленил-радикальная (ж). Пунктирные круги пересекают простые связи вокруг субструктуры



Рисунок 2.3. 3D-модель и диаграмма Шлегеля фуллерена  $C_{60}$  ( $I_h$ )

Известные структуры наиболее доступных и стабильных фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , информация о которых явилась основой для предложенного подхода, полностью удовлетворяют вышеприведенным соображениям: пентагоны состоят из простых связей, а в гексагонах имеет место альтернирование простых и двойных связей. Двойные связи в  $C_{60}$  являются общими для пары гексагонов, тогда как простые связи являются общими в сочленении «гексагон-пентагон». В то же время, как видно, расположение связей не понижает симметрию молекулы  $I_h$  (Рисунок 2.3). Напомним, что уникальная стабильность фуллерена  $C_{60}$  определяется его высокой симметрией и, следовательно, равномерным распределением значительного напряжения (0.41 эВ/атом [15]) по молекуле, сравнимого, например, с напряжением изомера 1 ( $D_2$ ) фуллерена  $C_{84}$  (0.40 эВ/атом [15]), который нестабилен и до сих пор не получен [16].

Рисунок 2.4. 3D-модель и диаграмма Шлегеля фуллерена  $C_{70}$  ( $D_{5h}$ )

В молекуле  $C_{70}$  появление десяти дополнительных атомов по сравнению с фуллереном  $C_{60}$  приводит к понижению симметрии до  $D_{5h}$  (Рисунок 2.4) тем не менее высокое напряжение в молекуле (0.38 эВ/атом [15]) распределено достаточно равномерно. Расположение связей на полюсах молекулы  $C_{70}$  аналогично фуллерену  $C_{60}$  – здесь также можно отметить наличие двух корануленовых субструктур. Однако требование выполнения вышеперечисленных правил расстановки связей приводит к появлению пяти гексагонов с делокализованными  $\pi$ -связями на экваториальном поясе – s-индаценовая субструктура (Рисунок 2.5г), поскольку два первых варианта (Рисунок 2.5, а и б) нарушают требование о том, что пентагоны состоят лишь из простых связей, как и требование о сохранении симметрии молекулы. Третий вариант (Рисунок 2.5в) нарушает валентность атома углерода. Единственный вариант, удовлетворяющий вышеперечисленным условиям (Рисунок 2.5г), образует в итоге структуру фуллерена  $C_{70}$  с пятью гексагонами с делокализованными  $\pi$ -связями на экваториальном поясе (Рисунок 2.4) [5, 6], что согласуется с экспериментальными данными [8]. Подобный вариант распределения связей снимает вопросы о возможности пятивалентного углерода в экваториальном поясе  $C_{70}$ , которая ранее рассматривалась в [16], а также указывает на ошибочность распределения связей в  $C_{70}$  [14]. Отметим также, что данные РСА подтверждают наличие делокализации в центральном гексагоне в производных s-индацена, а сама структура s-индацена имеет плоское строение [17, 18].

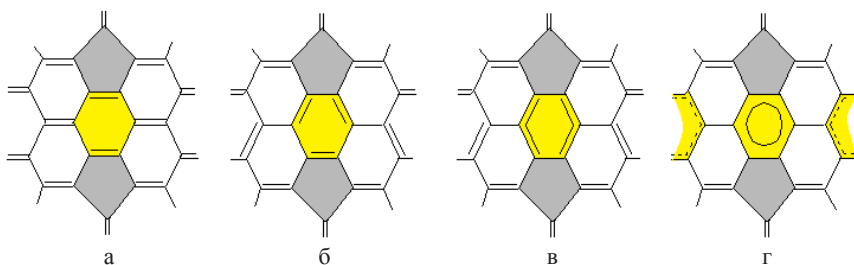


Рисунок 2.5. Варианты распределения связей в индаценовой субструктуре

Таким образом, исходя из правила о предпочтительности корануленовой (Рисунок 2.2а) и индаценовой (Рисунок 2.2в) субструктур, характерных для наиболее стабильных фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , начинать распределение типов связей в неизвестном фуллерене следует именно в них, строго соблюдая при этом симметрию молекулы.

Рассмотрим теперь короненовую субструктуру (Рисунок 2.2д), которая представляет собой семь симметрично расположенных гексагонов. Эта субструктура является плоской, тогда как оболочка фуллерена стремится быть сферообразной. Поэтому короненовая субструктура, как и подобные ей структуры, представляющие собой плоские фрагменты, состоящие только из гексагонов, по-видимому, будет являться также дестабилизирующей из-за избыточных локальных напряжений в молекуле.

Подчеркнем, что корануленовая субструктура имеет кривизну, хорошо вписывающуюся в сфероподобные молекулы фуллеренов  $C_n$  ( $n \geq 60$ ). Это хорошо

иллюстрирует проведенный квантово-химический расчет (B3LYP/6-31G\*) геометрических параметров (длин связей, валентных углов, сумм валентных углов, двугранных углов) ряда модельных структур, в которых напряженность молекулы последовательно увеличивается (структуры с шести- (коронен), пяти- (коранулен), четырех- и трехчленным центральным циклом, окруженным гексагонами (Рисунок 2.6)). Было показано, что коронен (Рисунок 2.6а) представляет собой плоскую структуру из семи симметрично конденсированных гексагонов, тогда как структуры б-г (Рисунок 2.6) – неплоские [19]. Обнаруженное альтернирование связей в гексагонах корануленовой и короненовой субструктур согласуется с ранее проведенными их теоретическими (B3LYP/6-31(d)) и экспериментальными (в т.ч. РСА) исследованиями [20-23].

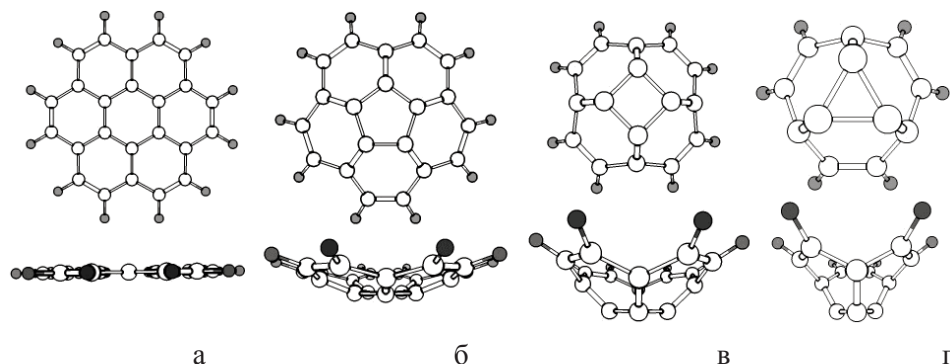



Рисунок 2.6. Равновесные структуры молекул с шести- (а), пяти- (б), с четырех- (в) и трехчленными (г) циклами, окруженные гексагонами [19]

Таблица 2.1. Оптимизированные геометрические характеристики структур с шести-, пяти-, четырех- и трехчленными циклами (B3LYP/6-31G\*) [19]

	а* <sup>1</sup> (D <sub>6h</sub> )	б (C <sub>5v</sub> )	в (C <sub>4v</sub> )	г (C <sub>3v</sub> )
Длины связей, Å				
СС <sup>*2</sup> <sub>центр</sub>	1.43	1.42	1.45	1.45
СС <sub>радиальн</sub>	1.43	1.38	1.37	1.37
СС <sub>бок</sub>	1.42	1.45	1.46	1.48
СС <sub>обод</sub>	1.37	1.39	1.38	1.38
СН	1.09	1.09	1.09	1.09
Суммы валентных углов Σ, град				
	360.00	354.07	332.17	298.88
Двугранные углы, град				
I* <sup>3</sup>	180.00	159.09	134.03	105.64
II	180.00	153.52	127.08	109.00

\*<sup>1</sup> – обозначение структур согласно Рисунку 2.6; \*<sup>2</sup> – обозначения связей на примере шестичленного цикла см. в шапке таблицы; \*<sup>3</sup> – I – двугранные углы между плоскостями двух гексагонов, II – двугранные углы между плоскостями гексагона и соответствующего центрального цикла.

При переходе от коронена к коранулену и далее к структурам с четырехчленным и трехчленным циклом наблюдается уменьшение сумм валентных углов при атоме углерода, находящегося в вершине цикла, и двугранных углов между плоскостями двух гексагонов I и между плоскостями гексагона и соответствующего центрального цикла II (см. Таблицу 2.1). Это ясно показывает, что локальные напряжения в наименьшей степени выражены в коранулене и коронене. Двугранные углы в окружающих гексагонах не приведены, поскольку, как видно из Рисунка 2.6, в коранулене и структурах с четырех- и трехчленным центральным циклом отмечается их деформация или искривление. Подобное искажение было обозначено [21] основным отличием молекулы коранулена  $C_{20}H_{10}$  от структуры коранулена в фуллерене  $C_{60}$ , где гексагоны и пентагоны являются плоскими. Аналогичные исследования серии полиэдров с четырех-, пяти-, шести- и семичленными циклами [24] привели к созданию модели оценки стабильности молекулы по взаимосвязи энергии связывания с геометрическими параметрами. Было показано [25], что стабильность углеродной клетки с треугольным кластером невозможна из-за большого  $\sigma$ -напряжения..

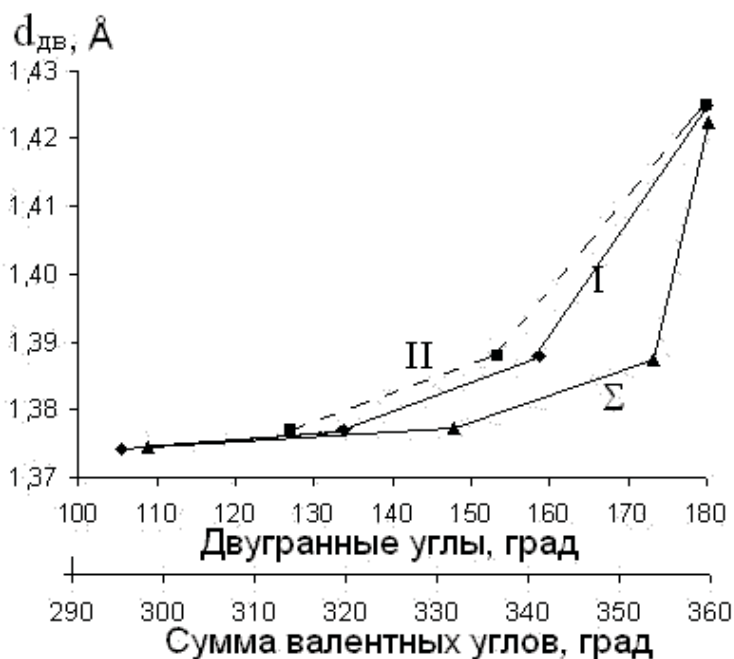


Рисунок 2.7. Зависимости между длиной двойной связи и значениями двугранных углов (I, II) и сумм валентных углов ( $\Sigma$ ) с шести-, пяти-, четырех- и трехчленными циклами [19].

Также при анализе взаимосвязи между длиной двойной связи ( $CC_{\text{радиальн}}$ ) и соответствующими значениями двугранных углов и суммы валентных углов в представленных структурах наблюдается явно выраженная корреляция (Рисунок 2.7): с уменьшением значений двугранных углов и суммы валентных углов (и, следовательно, увеличения локальных напряжений) происходит укорачивание радиальной двойной связи между двумя гексагонами.

В следующей субструктуре, периленовой, согласно симметрии  $C_{2v}$  возможны два варианта распределения связей (Рисунок 2.8), существенно меняющие характер электронной оболочки фуллерена: первый вариант (Рисунок 2.8а) характеризуется закрытой электронной оболочкой, второй вариант (Рисунок 2.8б), напротив, имеет открытую электронную оболочку. По-видимому, характер электронного распределения этой субструктуры будет зависеть от «окружения» субструктуры в каждом конкретном изомере фуллерена и может быть определен в результате квантово-химических расчетов.

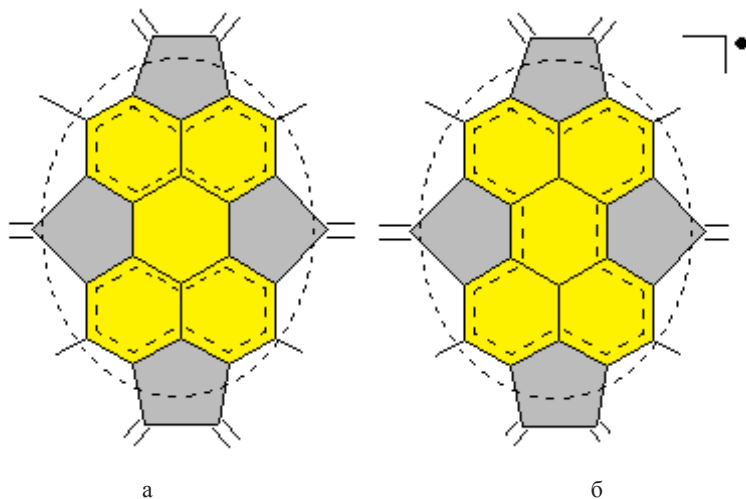


Рисунок 2.8. Периленовая субструктура с закрытой (а) и открытой (б) электронными оболочками. Пунктирные овалы указывают на простые связи, которые отделяют (связывают) перилен с остальной частью молекулы

**3 этап.** И, наконец, проведение квантово-химических расчетов данной молекулы. С одной стороны, такие расчеты позволяют оценить правильность расстановки связей и построения структурной формулы молекулы. С другой стороны, такие расчеты могли бы привести к тем же результатам и без первых двух этапов, но с огромными затратами времени и интеллектуальных усилий на обработку массивов расчетной информации.

Важным результатом априорного анализа особенностей структуры молекулы фуллерена является выявление радикальных субструктур, то есть выявление субструктур, которые могут иметь неспаренные электроны. Это означает, что квантово-химический расчет такой молекулы

следует проводить с учетом этого обстоятельства, не говоря уже о том, что оно является прямым указанием на вероятную нестабильность этого фуллерена. Если расстановка связей приводит к полному удовлетворению всех условий данного подхода, то это предполагает, что все валентные электроны в молекуле спарены (закрытая оболочка). Например, все атомы углерода в молекулах  $C_{60}$  ( $I_h$ ) и  $C_{70}$  ( $D_{5h}$ ) удовлетворяют всем требованиям подхода, но в структуре молекул фуллеренов  $C_{74}$  ( $D_{3h}$ ) и  $C_{76}$  ( $T_d$ ) сразу обнаруживаются несоответствия. Так, феноленильная субструктура (Рисунок 2.2ж) имеется в обеих этих молекулах: две в первой и четыре во второй, соответственно. **Все** они расположены симметрично на осях симметрии третьего порядка в обеих молекулах. Следовательно, они имеют формально валентность 3, любой другой вариант предполагает нарушение требования по сохранению симметрии молекулы. Это заставляет предполагать, что мы имеем дело с феноленил-радикалом (что хорошо согласуется с аналогами этой субструктуры [26-30]). Наши расчеты этих фуллеренов подтвердили ожидание радикального характера их молекул [30-36], равно как и особенности их поведения согласно экспериментальным данным [37-40].

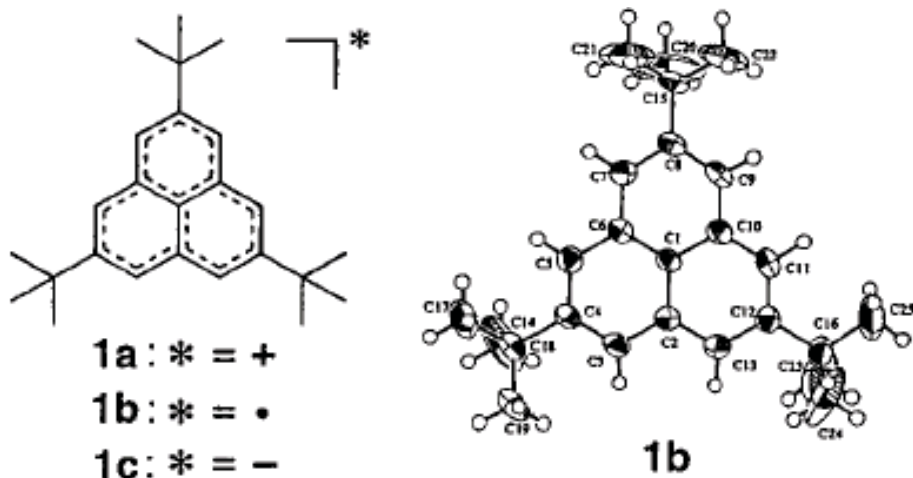


Рисунок 2.9. Молекулярная структура 2,5,8-трис(трет-бутил)феналенил-радикала. Воспроизведено из [27] с разрешения Copyright © 1999, American Chemical Society

Аналоги фуллереновых субструктур широко распространены в органической химии. Феналенильная субструктура не является исключением и имеет известный аналог: феналенил-радикал, который является нестабильным соединением. Однако его производное, а именно 2,5,8-трис(трет-бутил)феналенил-радикал (Рисунок 2.9) уже является стабильным кристаллическим соединением [27].

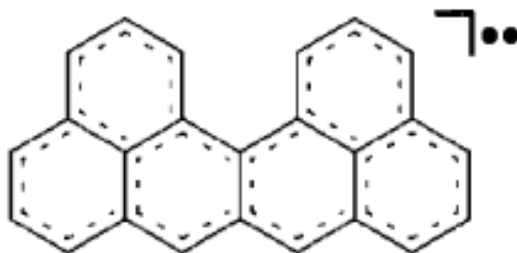


Рисунок 2.10. Структура ютрена. Воспроизведено из [29] с разрешения Copyright © 2015, Royal Society of Chemistry

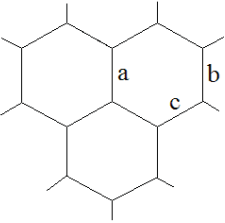
Здесь важно отметить, что кристаллизация этого производного происходит в виде centrosymmetric  $\pi$ -димера с поворотом молекул на  $60^\circ$  друг относительно друга для уменьшения стерических взаимодействий трет-бутильных групп. Подобная стабилизация в виде димеров хорошо объясняется предложенной их радикальной структурой, что также отмечалось в расчетах соединений, содержащих по два феноленил-радикальных фрагмента, показавших небольшой размер энергетической щели ВЗМО–НВМО, приводящий к синглетному бирадикальному характеру при обычных условиях и возбужденному триплетному бирадикалу [28]. Синглетный бирадикальный характер был также подтвержден рентгеновским кристаллографическим анализом, показывающим существование димерных пар с короткими контактами ( $3.1\text{\AA}$ ). Подобной бирадикальной структурой характеризуется также молекула ютрена (Рисунок 2.10), которая, согласно расчетам [29,30], имеет триплетную конфигурацию. Такие субструктуры, составленные из нескольких простых субструктур, например из четырех «сросшихся» феноленил-радикалов, могут встречаться в фуллеренах [30].

Согласно расчетам феноленил-подобных структур (Таблица 2.2), при акцептировании одного электрона системы стабилизируются, судя по значению ВЗМО–НВМО, и, наоборот, дестабилизируются, присоединяя второй электрон, который, очевидно, является избыточным [41]; результаты исследования вполне согласуются с результатами экспериментального исследования методом рентгеноструктурного анализа [27]. Причину такой стабилизации может раскрыть анализ корреляции длин и порядков  $\pi$ -связей в полициклических ароматических системах и фуллеренах [42] (см. Рисунок 1.7). Очевидно, что замещение части водородных атомов в феноленильном радикале понижает электронную плотность на периферии молекулы и ведет к некоторой стабилизации радикала. Продолжая эту аналогию, можно ожидать, что такого рода стабилизация будет иметь место и в фуллеренах.

Таким образом, предварительный анализ (до квантово-химических расчетов) и построение молекулярной структуры фуллерена в рамках предложенного подхода является весьма рациональным. К тому же наш опыт таких построений показал эффективность использования «молекулярного конструктора фуллеренов». Отметим, что пока еще ни разу не было «сбоя» в таком анализе, хотя, несомненно, границы применимости

этого подхода существуют, что является предметом наших дальнейших исследований.

**Таблица 2.2. Длины связей (Å), сродство к электрону (эВ) и ВЗМО–НВМО (эВ) для феноленил-подобных структур (B3LYP/6-31G\*) [36]**

	нейтральная	анион	дианион
<i>C<sub>13</sub>H<sub>9</sub> - феноленил</i>			
a*	1.43	1.45	1.47
b	1.39	1.39	1.42
c	1.42	1.43	1.42
Сродство к электрону	0.84	5.97	-
ВЗМО–НВМО	1.94	3.58	1.41
<i>C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - 2,5,8-триметилфеноленил</i>			
a	1.44	1.45	1.44-1.45
b	1.41	1.41	1.40-1.44
c	1.43-1.44	1.44	1.43-1.48
Сродство к электрону	0.59	5.18	-
ВЗМО–НВМО	1.80	3.29	1.35
<i>C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> - 2,5,8-трис(трет-бутил)феноленил</i>			
a	1.43	1.44	1.44-1.48
b	1.40-1.41	1.40	1.40-1.45
c	42	1.42	1.41-1.44
Сродство к электрону	0.91	5.29	-
ВЗМО–НВМО	1.92	3.56	1.06
<i>C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> - 2,5,8-трис(трет-бутил)феноленил (экспериментальные значения) [27]</i>			
a	1.41-1.42		
b	1.37-1.39		
c	1.41-1.42		

Таким образом, нами описаны основные субструктуры, встречающиеся в высших фуллеренах. Однако возможный набор субструктур не ограничивается «базовым», представленным в этой главе. С ростом числа атомов углерода и, соответственно, числа гексагонов в структуре молекул фуллеренов неизбежно будут появляться и иные субструктуры, но все их можно будет охарактеризовать с точки зрения характера электронной оболочки и наличия возможных избыточных локальных напряжений и, соответственно, влияния на устойчивость какого-либо изомера фуллерена. Их характерной чертой является то, что все они связаны с остальными фрагментами молекул посредством простых связей, по которым перенос электронной плотности ограничен (при этом в пентагонах будут только простые связи, а в гексагонах – либо альтернирование двойных и простых связей, либо (при



невозможности такой реализации) делокализованные  $\pi$ -связи). Поэтому субструктуры сохраняют особенности своего электронного строения независимо от того, какому фуллерену они принадлежат. Показательным примером их обособленности являются схемы токов, предложенные в [43, 44], которые хорошо демонстрируют различия гексагонов и пентагонов совместно с их окружением, выражающееся, как следствие, в их различной локальной ароматичности.

Действительно, проведенный подобным образом анализ распределения связей в высших фуллеренах  $C_{72}$  –  $C_{90}$ ,  $C_{104}$  [1-4, 30-36, 41, 42, 45-59], в том числе фуллеренах  $C_{66}$  и  $C_{68}$ , не подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, [60-64] подтвердил, что нестабильность фуллеренов может зависеть от двух наиболее важных факторов: *нестабильность, определяемая наличием в молекуле неспаренных электронов (т.е. открытой электронной оболочкой), и нестабильность, связанная с избыточной локальной напряженностью молекулы, обусловленной ее топологией.*

Представленные в следующих главах структурные формулы молекул фуллеренов с полным распределением всех типов связей (простых, двойных, делокализованных в гексагоне) являются фактически новой информацией, что позволяет разрабатывать пути химической модификации молекул фуллерена для получения различных производных. Подход позволяет также прогнозировать пути стабилизации высших фуллеренов. Так, например, причиной нестабильности фуллерена  $C_{74}$  является его бирадикальная структура [1, 2, 31], поэтому его стабилизация возможна путем превращения в структуру с закрытой электронной оболочкой (гидрирование, галогенирование, образование полимерной формы и т.п.) [33-36, 48].

## 2.2. МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И СТАБИЛЬНОСТИ ВЫСШИХ ФУЛЛЕРЕНОВ

В первой главе уже отмечались широкие возможности квантово-химических расчетов при решении конкретных задач изучения структуры фуллеренов. Приведенные примеры явно продемонстрировали важность этих исследований, так как они позволяют в ряде случаев разрешить спорные вопросы и сделать конкретные выводы, которые не могли быть сделаны на основе только экспериментальных исследований.

С помощью квантово-химических расчетов получают информацию о строении, физико-химических свойствах, реакционной способности органических соединений, в том числе интермедиатов и переходных состояний. Без квантово-химических расчетов не обходится ни одно серьезное исследование структуры молекул или установление связи свойств молекул с их строением [65], однако они ограничены вычислительными мощностями и точностью используемых методов. Тем не менее, развитие высокопроизводительной вычислительной техники нового поколения и сопутствующего

программного обеспечения сделало возможными (и уже почти рутинными) расчеты весьма сложных молекул. Точность такого рода расчетов вполне сопоставима с точностью, достигаемой в эксперименте [65, 66].

Не преследуя цели описания современных методов квантовой химии, отметим, что детально с современными достижениями квантовой химии и ее методами можно ознакомиться по многочисленным обзорам и монографиям [см. например, 65-73].

Одни из первых упрощенных расчетов углеродных кластеров проводились еще в 60-е гг., в частности Питцером и Клементи, и позже Хоффманом [см. 74]. Квантово-химические модели кластеров углерода, которые описаны в литературе, опубликованной до 1985 г., основывались на классических многогранниках – додекаэдре и усеченном икосаэдре. Следует упомянуть, что возможность существования высокосимметричной молекулы углерода  $C_{60}$  [9] впервые была предсказана также в результате квантово-химических расчетов. На кластеры углерода  $C_{20}$  и  $C_{60}$  была распространена  $\pi$ -электронная модель, которая хорошо зарекомендовала себя при описании плоских сопряженных углеводородов и их гетероаналогов [75].

Существует общепринятая схема квантово-химических расчетов фуллеренов [74]. Сначала генерируются все топологически возможные структуры, представляющие собой, по сути, различные варианты взаимных расположений пентагонов и гексагонов на поверхности фуллерена. Хотя существуют различные топологические алгоритмы, дающие одинаковые результаты [76], наиболее часто применяемыми являются данные, опубликованные в Атласе фуллеренов [11], в котором представлен наиболее популярный спиральный алгоритм генерации топологии фуллеренов.

Из набора всех возможных изомеров наиболее часто применяются для дальнейшего исследования изомеры фуллеренов, подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов. Как уже было упомянуто, структуры, в которых каждый пентагон окружен только гексагонами, будут иметь наиболее низкие значения относительных полных энергий, хотя возможны исключения из этого эмпирического правила в случае *производных* фуллеренов. Однако, даже если учитывать только структуры, подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов, в большинстве случаев несколько изомеров будут иметь относительно низкую энергию. Затем для понижения вычислительных затрат при первоначальной оценке проводят оптимизацию геометрии первоначально обычно методами молекулярной механики или полуэмпирическими методами [77]. Было показано, что и методы молекулярной механики (ММ3) [77], и полуэмпирические методы (MNDO, AM1, PM3) [78, 79] вполне адекватны для расчетов относительных энергий и NICS фуллеренов. Тем не менее далее структуры должны быть заново оптимизированы на более высоком уровне.

В последние годы стали широко использоваться методы теории функционала плотности (DFT), дающие квантово-механическое описание атомных и молекулярных систем в терминах электронной плотности, поскольку результаты во многих случаях близки к экспериментально получаемым величинам [67]. Своеобразный эмпирический подход состоит в применении так называемых «гибридных» функционалов, в которых использована

доля точно вычисляемой энергии и параметры для лучшего воспроизведения термодимических свойств набора молекул. Наиболее часто используемым методом функционала плотности является «гибридный» метод B3LYP (Becke's Three parameter hybrid method using the correlation functional of Lee, Yang, and Parr) [80, 81], который определяет обменный функционал как линейную комбинацию различных обменных вкладов: хартри-фоковского, локального и скорректированного по градиенту [70].

Выбор метода теории функционала плотности, в частности B3LYP, объясняется тем, что он является одним из наиболее часто используемых методов расчета электронной структуры фуллеренов, что позволяет легко сравнивать результаты различных исследовательских групп.

Так, в работе [78] оценка надежности полуэмпирических методов MNDO, AM1 и PM3 и метода функционала плотности B3LYP/6-31G\* была проведена на основе сравнения результатов их расчетов для структур 153 изомеров фуллеренов, и сообщалось, что относительные полные энергии воспроизводятся достаточно хорошо. При этом статистическая оценка этих данных показывает, что коэффициент квадратичной корреляции для высших фуллеренов лежит в пределах 0.86-0.92, а стандартные отклонения – 5.16-6.46 ккал/моль.

В работе [79] отмечается, что если расчеты относительных полных энергий изомеров фуллеренов, выполненных на полуэмпирическом уровне и методом DFT, согласуются между собой качественно, то структурные параметры оптимизированной полуэмпирическим методом геометрии количественно воспроизводятся в результате более затратного метода с применением функционала B3LYP. Так, сравнение длин связей для фуллерена C<sub>70</sub>, рассчитанных разными методами и определенных экспериментально, показало их хорошее согласие. Это означает, что все теоретические методы дают достаточно обоснованные параметры в случае высших фуллеренов, в частности, фуллерена C<sub>70</sub>. При этом указывается, что DFT-расчеты с функционалом B3LYP стали «де-факто стандартом» в расчете изомеров фуллеренов [79].

Было показано, что методы теории функционала плотности являются эффективным выбором для расчета структурных параметров высших фуллеренов [82, 83]. Так, расчет 16 фуллеренов различными методами показал малое отличие в длинах связей между методами HF, DFT (два функционала BP и B3LYP) и MP2. Авторы отмечают, что неэмпирический метод HF переоценивает длины двойных связей, тогда как MP2 и DFT дают сравнимые результаты, поэтому, по их мнению, лучшим выбором для определения структурных параметров фуллеренов являются расчеты методом DFT из-за меньших вычислительных затрат по сравнению с расчетами методами теории возмущений [82, 83]. Более того, как было показано для множества трифторметильных производных различных фуллеренов [84, 85], оптимизированные методом DFT структуры в точности соответствуют данным рентгеноструктурного анализа как для значений длин связей C-C самого углеродного каркаса, так и для расстояний F<sub>3</sub>C...CF<sub>3</sub> и F...F соседних CF<sub>3</sub>-групп, находящихся в *para*-положении одного гексагона. Кроме длин связей и расстояний между близкими контактами, корректно воспроизводятся и

торсионные (двугранные) углы F-C-C-C, определяющие конформации CF<sub>3</sub>-групп по отношению к молекуле фуллерена.

Особое внимание следует уделять тому, какой тип электронной оболочки имеют исследуемые объекты: открытую или закрытую, что, естественно, влияет на характер получаемых результатов. Выбор в каждом конкретном случае определяется структурой молекулы.

Таким образом, можно сделать некоторые общие выводы. В структурной химии фуллеренов сложилась довольно необычная ситуация. В настоящее время накоплен обширный материал экспериментальных и теоретических исследований электронной структуры фуллеренов и их эндодральных аналогов. Однако подавляющее большинство исследований выполнено для фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>: уже существует значительный массив экспериментальных данных о геометрических параметрах, таких как длины связей, валентные углы и т.д.; методами квантовой химии рассчитаны их электронные и структурные характеристики.

Для высших фуллеренов количество доступных данных значительно меньше. За исключением фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>, отсутствует традиционно принятая система обозначения связей в молекулах фуллеренов. Другими словами, сегодня пока отсутствует обобщение структурной информации, весьма полезной для химии фуллеренов – это локализация на фуллереновой оболочке простых, двойных и делокализованных π-связей. Очевидно, что этот пробел существенно затрудняет изучение реакционной способности фуллеренов, их стабильности. Фактически химия высших фуллеренов идет «наощупь» – никто не знает, по какой из позиций (связей) фуллереновой оболочки идет данная реакция и почему. Именно для решения этих проблем был разработан представленный выше новый подход к моделированию структуры и стабильности высших фуллеренов.

В то же время не прекращаются как экспериментальные [86], так и теоретические [87] попытки предсказать синтез «пустых» молекул. Такие усилия могут оказаться безуспешными, поскольку отсутствуют знания (данные), согласно которым тот или иной изомер молекулы фуллерена объективно не может быть получен. Хотя плодотворность применения квантово-химических методов для рассмотрения широкого круга вопросов, связанных с электронным строением фуллеренов, не вызывает сомнений, значительные трудности возникают при определении связи между электронной структурой и стабильностью фуллеренов. Было выполнено большое количество теоретических расчетов электронных структур фуллеренов и эндодральных металлофуллеренов, однако многие проблемы нуждаются в дополнительном анализе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хаматгалимов, А. Р. Строение и стабильность высших фуллеренов в ряду C<sub>60</sub>-C<sub>86</sub>: дис. ... докт. хим. наук: 02.00.04 / Хаматгалимов Айрат Раисович. – Казань, 2016. – 273 с.
2. Хаматгалимов, А. Р. Геометрическая и электронная структура молекул фуллеренов C<sub>72</sub>, C<sub>74</sub> и C<sub>82</sub>: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Хаматгалимов Айрат Раисович. – Казань, 2003. – 136 с.

3. Коваленко, В. И. Закономерности молекулярного строения стабильных фуллеренов / В. И. Коваленко, А. Р. Хаматгалимов // Усп. хим. – 2006. – Т. 75. – № 11. – С. 1094-1102.
4. Хаматгалимов, А. Р. Структура молекул нестабильных фуллеренов  $C_{72}$ – $C_{86}$ , подчиняющихся правилу изолированных пентагонов / А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко // Усп. хим. – 2016. – Т. 85. – № 8. – С. 836-853.
5. Коваленко, В. И. Пентагональная полюсная модель фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  / В. И. Коваленко // Сб. «Структура и динамика молекулярных систем». Вып. 4, ч. 2, Йошкар-Ола: Изд. Мар. ГТУ, 1997. – С. 88-91.
6. Коваленко, В. И. Делокализация связей гексагонов в фуллеренах / В. И. Коваленко, М. В. Семьяшова // Chem. Comput. Simulation. Butlerov Commun. – 2000. – V. 3. – P. 41-43. [https://www.researchgate.net/publication/267850960\\_HEXAGON\\_p-BOND\\_DELOCALIZATION\\_IN\\_FULLERENES](https://www.researchgate.net/publication/267850960_HEXAGON_p-BOND_DELOCALIZATION_IN_FULLERENES).
7. Hedberg, K. Bond lengths in free molecules of Buckminsterfullerene,  $C_{60}$ , from gas-phase electron diffraction / K. Hedberg, L. Hedberg, D. S. Bethune, C. A. Brown, H. C. Dorn, R. D. Johnson, M. de Vries // Science. – 1991. – V. 254. – P. 410-412.
8. Hedberg, K. Molecular structure of free molecules of the fullerene  $C_{70}$  from gas-phase electron diffraction / K. Hedberg, L. Hedberg, M. Buhl, D. S. Bethune, C. A. Brown, R. D. J. Johnson // J. Am. Chem. Soc. – 1997. – V. 119. – P. 5314-5329.
9. Бочвар, Д. А. О гипотетических системах: карбододекаэдре, s-икосаэдрани и карбо-s-икосаэдре / Д. А. Бочвар, Е. Г. Гальперн // Докл. АН СССР. – 1973. – Т. 209. – № 3. – С. 610-612.
10. Baker, J. Structure and properties of  $C_{70}$  / J. Baker, P. W. Fowler, P. Lazzeretti, M. Malagoli, R. Zanasi // Chem. Phys. Lett. – 1991. – V. 184. – No. 1-3. – P. 182-186.
11. Fowler, P. W. An Atlas of Fullerenes / P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos. – Mineola, New York: Dover Publ. Inc., 2006. – 392 p.
12. Garcia-Domenech, R. Some new trends in chemical graph theory / R. Garcia-Domenech, J. Galvez, J. V. de Julian-Ortiz, L. Pogliani // Chem. Rev. – 2008. – V. 108. – P. 1127-1169.
13. Bühl, M. Spherical aromaticity of fullerenes / M. Bühl, A. Hirsch // Chem. Rev. – 2001. – V. 101. – No. 5. – P. 1153-1183.
14. Hirsch, A. Fullerenes. Chemistry and reactions / A. Hirsch, M. Brettreich. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. RGA, 2005. – 423 p.
15. Tomanek, D. / C<sub>n</sub> Fullerenes [Электронный ресурс] // D. Tomanek, N. Frederick. – URL: <http://www.nanotube.msu.edu/fullerene/fullerene-isomers.html> (дата обращения: 06.09.2017).
16. Taylor, R. Rationalization of the most stable isomer of a fullerene  $C_n$  / R. Taylor // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1992. – V. 2. – P. 3-4.
17. Krief, P. s-Indacene-1,3,5,7(2H,6H)-tetraone ('Janus dione') and 1,3-dioxo-5,6-indane-dicarboxylic acid: Old and new 1,3-indandione derivatives / P. Krief, J. Y. Becker, A. Ellern, V. Khodorkovsky, O. Neilands, L. Shapiro // Synthesis – 2004. – V. 15. – P. 2509-2512.
18. Liskin, D. V. A dipseudoacid,  $C_{16}H_{18}O_6$  / D. V. Liskin, E. J. Valente // J. Mol. Struct. – 2008. – V. 878 (1-3). – P. 149.

19. Хаматгалимов, А. Р. Поиск оптимальных двугранных углов в фуллере: геометрия структур с шести-, пяти-, четырех- и трехчленными циклами, окруженными гексагонами / А. Р. Хаматгалимов, С. С. Королев, В. И. Коваленко // Вестн. Башкирск. ун-та. – 2008. – Т. 13. – № 3 (1). – С. 768-771.
20. Martin, J. M. L. The vibrational spectra of corannulene and coronene. A density functional study / J. M. L. Martin // Chem. Phys. Lett. – 1996. – V. 262. – P. 97-104.
21. Hedberg, L. Gas-phase molecular structure of corannulene,  $C_{20}H_{10}$ . An electron-diffraction study augmented by ab initio and normal coordinate calculations / L. Hedberg, K. Hedberg, P. Cheng, L. T. Scott // J. Phys. Chem. A. – 2000. – V. 104. – P. 7689-7694.
22. Petrukhina, M. A. X-ray quality geometries of geodesic polyarenes from theoretical calculations: What levels of theory are reliable? / M. A. Petrukhina, K. W. Andreini, J. Mack, L. T. Scott // J. Org. Chem. – 2005. – V. 70 (14). – P. 5713-5716.
23. Kataeva, O. Crystal growth, dynamic and charge transfer properties of new coronene charge transfer complexes / O. Kataeva, M. Khrizanforov, Y. Budnikov, D. Islamov, T. Burganov, A. Vandyukov, K. Lyssenko, B. Mahns, M. Nohr, S. Hampel, M. Knupfer // Cryst. Growth Des. – 2016. – V. 16 (1). – P. 331-338.
24. Gan, L.-H. General geometrical rule for stability of carbon polyhedra / L.-H. Gan, J. Liu, Q. Hui, S.-Q. Shao, Z.-H. Liu // Chem. Phys. Lett. – 2009. – V. 472. – P. 224-227.
25. Сидоров, Л. Н. Фуллерены / Л. Н. Сидоров, М. А. Юровская, А. Я. Борщевский, И. В. Трушков, И. Н. Иоффе. – Москва: Изд-во «Экзамен», 2005. – 688 с.
26. Morita, Y. Phenalenyls, cyclopentadienyls, and other carbon-centered radicals / Y. Morita, S. Nishida // In «Stable radicals: fundamentals and applied aspects of odd-electron compounds» (ed. R. G. Hicks). – John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, U.K, 2011.
27. Goto, K. A Stable neutral hydrocarbon radical: synthesis, crystal structure, and physical properties of 2,5,8-tris-tert-butyl-phenalenyl / K. Goto, T. Kubo, K. Yamamoto, K. Nakasuji, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, M. Kubota, T. Kobayashi, K. Yakusi, J. Ouyang // J. Am. Chem. Soc. – 1999. – V. 121. – P. 1619-1620.
28. Kubo, T. Synthesis and characterization of acetylene-linked bisphenalenyl and metallic-like behavior in its charge-transfer complex / T. Kubo, Y. Goto, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, A. Fuyuhiko, Y. Morita, K. Nakasuji // Chem. Asian J. – 2007. – V. 2. – P. 1370-1379.
29. Melle-Franco, M. Uthrene, a radically new molecule? / M. Melle-Franco // Chem. Commun. – 2015. – V. 51. – P.5387-5390.
30. Khamatgalimov, A. R. Ythrene: from the real radical fullerene substructure to hypothetical (yet?) radical molecules / A. R. Khamatgalimov, M. Melle-Franco, A. I. Gaynullina, V. I. Kovalenko // J. Phys. Chem. C. – 2019. – V. 123. – P. 1954-1959.
31. Kovalenko, V. I. Open-shell fullerene  $C_{74}$ : phenalenyl-radical substructures / V. I. Kovalenko, A. R. Khamatgalimov // Chem. Phys. Lett. – 2003. – V. 377. – No. 3-4. – P. 263-268.

32. Khamatgalimov, A. R. Stability of Isolated-Pentagon-Rule isomers of fullerene  $C_{76}$  / A. R. Khamatgalimov, V. I. Kovalenko // Fuller. Nanotub. Car. Nanostruct. – 2015. – V. 23. – No. 7. – P. 148-152.

33. Khamatgalimov, A. R. Stabilization of higher IPR fullerenes  $C_{74}$  ( $D_{3h}$ ) and  $C_{76}$  ( $T_d$ ) with open shell in radical addition reactions / A. R. Khamatgalimov, V. I. Kovalenko // Fuller. Nanotub. Car. Nanostruct. – 2017. – Vol. 25. – No. 2. – P. 128-132.

34. Khamatgalimov, A. R. Radical IPR fullerenes  $C_{74}$  ( $D_{3h}$ ) and  $C_{76}$  ( $T_d$ ): dimer, trimer, etc. Experiments and theory / A. R. Khamatgalimov, V. I. Kovalenko // J. Phys. Chem. C. – 2018. – V. 122. – P. 3146-3151.

35. Хаматгалимов, А. Р. Полимерные формы радикальных фуллеренов  $C_{74}$  ( $D_{3h}$ ) и  $C_{76}$  ( $T_d$ ) / А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко // Бутлеровск. сообщ. – 2018. – Т. 53. – № 1. – С. 63-70.

36. Khamatgalimov, A. R. Phenalenyl-like substructures in fullerene molecules / A. R. Khamatgalimov, A. A. Gaynullina, V. I. Kovalenko // J. Material Sci. Eng. – 2018. – Vol. 7. – P. 81.

37. Diener, M. D. Isolation and properties of small-bandgap fullerenes / M. D. Diener, J. M. Alford // Nature. – 1998. – V. 393. – P. 668-671.

38. Yeretzyan, C. Partial separation of fullerenes by gradient sublimation / C. Yeretzyan, J. B. Wiley, K. Holczer, T. Su, S. Nguyen, R. B. Kaner, R. L. Whetten // J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97. – P. 10097-10101.

39. Shustova, N. B. Trifluoromethyl derivatives of insoluble small-HOMO LUMO-gap hollow higher fullerenes. NMR and DFT structure elucidation of  $C_2$ -( $C_{74}$ - $D_{3h}$ )( $CF_3$ )<sub>12</sub>, Cs-( $C_{76}$ - $T_d$ (2))( $CF_3$ )<sub>12</sub>,  $C_2$ -( $C_{78}$ - $D_{3h}$ (5))( $CF_3$ )<sub>12</sub>, Cs-( $C_{80}$ - $C_{2v}$ (5))( $CF_3$ )<sub>12</sub>, and  $C_2$ -( $C_{82}$ - $C_2$ (5))( $CF_3$ )<sub>12</sub> / N. B. Shustova, I. V. Kuvycho, R. D. Bolskar, K. Seppelt, S. H. Strauss, A. A. Popov, O. V. Boltalina // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – V. 128. – P. 15793-15798.

40. Shustova, N. Discovering and verifying elusive fullerene cage isomers: structures of  $C_2$ -p11-( $C_{74}$ - $D_{3h}$ )( $CF_3$ )<sub>12</sub> and  $C_2$ -p11-( $C_{78}$ - $D_{3h}$ (5))( $CF_3$ )<sub>12</sub> / N. Shustova, B. S. Newell, S. M. Miller, O. P. Anderson, R. D. Bolskar, K. Seppelt, A. A. Popov, O. V. Boltalina, S. H. Strauss // Angew. Chem. Int. Ed. – 2007. – V. 46. – P. 4111-4114.

41. Хаматгалимов, А. Р. Геометрическая и электронная структура молекул фуллеренов  $C_{72}$ ,  $C_{74}$  и  $C_{82}$ : дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Хаматгалимов Айрат Раисович. – Казань, 2003. – 136 с.

42. Kovalenko, V. I. Electronic structure and stability of higher fullerenes / V. I. Kovalenko, A. R. Khamatgalimov // In «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials» (Eds. T. N. Veziroglu, S. Yu. Zaginichenko, D. V. Schur, A. P. Shpak, B. Baranowski, V. V. Scorokhod, A. Kale), NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology, 2007. – P. 437-441.

43. Fowler, P. W. Visualising aromaticity of bowl-shaped molecules / P. W. Fowler, A. Soncini // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – V. 13. – P. 20637-20643.

44. Soncini, A. Efficient mapping of ring currents in fullerenes and other curved carbon networks / A. Soncini, R. G. Viglione, R. Zanasi, P. W. Fowler, L. W. Jenneskens // C. R. Chimie. – 2006. – V. 9. – P. 1085-1093.

45. Хаматгалимов, А. Р. Эндоэдральные высшие металлофуллерены: структура и свойства / А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко // Росс. хим. журнал. – 2004. – Т. 48. – № 5. – С. 28-36.

46. Хаматгалимов, А. Р. Характерные причины нестабильности фуллеренов на примере  $C_{72}$  и  $C_{74}$  / А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко // Сб. «Структура и динамика молекулярных систем». Вып. 10, Т. 3, Казань: УНИПРЕСС, 2003. – С. 186-189.

47. Хаматгалимов, А. Р. Причины нестабильности изомера 4 ( $D_{3h}$ ) фуллерена  $C_{78}$  / А. Р. Хаматгалимов, С. С. Королев, В. И. Коваленко // Наночастицы в конденсированных средах: сб. науч. ст. - Минск: Изд. центр БГУ, 2008. – С. 54-59.

48. Хаматгалимов, А. Р. Стабилизация молекулы фуллерена  $C_{74}$  в виде гидридов фуллеренов  $C_{74}H_2$  / А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко // Вестн. Башкирск. ун-та. – 2008. – Т. 13. – № 3 (1). – С. 772-775.

49. Khamatgalimov, A. R. Electronic structure and stability of  $C_{80}$  fullerene IPR isomers / A. R. Khamatgalimov, V. I. Kovalenko // Fuller. Nanotub. Car. Nanostruct. – 2011. – V. 19. – No. 7. – P. 599-604.

50. Khamatgalimov, A. R. Electronic structure and stability of fullerene  $C_{82}$  IPR isomers / A. R. Khamatgalimov, V. I. Kovalenko // J. Phys. Chem. A. – 2011. – V. 115. – No. 44. – P. 12315-12320.

51. Хаматгалимов, А. Р. Деформация и термодинамическая нестабильность фуллеренового каркаса  $C_{84}$  / А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко // Ж. физ. химии. – 2010. – Т. 84. – № 4. – С. 721-726.

52. Khamatgalimov, A. R. 24 IPR isomers of fullerene  $C_{84}$ : cage deformation as geometrical characteristic of molecular local strains / A. R. Khamatgalimov, V. I. Kovalenko // Int. J. Quant. Chem. – 2012. – V. 112. – No. 4. – P. 1055-1065.

53. Коваленко, В. И. Электронное строение ряда изомеров фуллерена  $C_{84}$  и структура их перфторалкильных производных / В. И. Коваленко, Р. А. Туктамышева, А. Р. Хаматгалимов // Ж. физ. химии. – 2014. – Т. 88. – № 1. – С. 81-85.

54. Khamatgalimov, A. R. Electronic structure and stability of  $C_{86}$  fullerene Isolated-Pentagon-Rule isomers / A. R. Khamatgalimov, V. I. Kovalenko // Int. J. Quant. Chem. – 2011. – V. 111. – No. 12. – P. 2966-2971.

55. Туктамышева, Р. А. Электронное и геометрическое строение ряда изомеров фуллерена  $C_{90}$  и структура их хлорных и перфторалкильных полиаддуктов / Р. А. Туктамышева, А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко // Бутлеровск. сообщ. – 2014. – Т. 37. – № 1. – С. 1-12.

56. Туктамышева, Р. А. Теоретический анализ электронного состояния [ $C_{84}CF_3$ ] монорадикалов: IPR изомеры 22( $D_2$ ), 23( $D_{2d}$ ) и 4( $D_{2d}$ ) / Р. А. Туктамышева, А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко // Вестн. Каз. технолог. ун-та. – 2015. – № 11. – С. 62-66.

57. Khamatgalimov, A. R. Molecular structures of the open-shell IPR isomers of fullerene  $C_{90}$  / A. R. Khamatgalimov, V. I. Kovalenko // Fuller. Nanotub. Car. Nanostruct. – 2017. – Vol. 25. – No. 3. – P. 179-184.

58. Митрошкина, М. В. Строение молекул двух изомеров 234 ( $C_s$ ) и 258 ( $C_1$ ) высшего фуллерена  $C_{104}$  / М. В. Митрошкина, А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко // Бутлеровск. сообщ. – 2017. – Т. 49. – №1. – С. 28-33.



59. Гайнуллина, А. А. Структура и стабильность фуллерена  $C_{104}$ : изомеры 812 ( $D_2$ ) и 822 ( $D_{3d}$ ), подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов / А. А. Гайнуллина, А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко // Бутлеровск. сообщ. – 2017. – Т. 49. – № 3. – С. 75-83.
60. Хаматгалимов, А. Р. Структура фуллерена  $C_{66}$  и его эндоэдрального аналога  $Sc_2@C_{66}$  / А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко, Г. Г. Гимранова // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей. Вып. 13, Т. 2, Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2006. – С. 346-350.
61. Хаматгалимов, А. Р. Структура фуллерена  $C_{66}$ , не подчиняющегося правилу изолированных пентагонов, и эндоэдрального металлофуллерена  $Sc_2@C_{66}$ . Квантово-химические расчеты / А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко // Ж. физ. хим. – 2008. – Т. 82. – № 7. – С. 1315-1320.
62. Khamatgalimov, A. R. Stability of the non-IPR isomers 6140 ( $D_3$ ) and 6275 ( $D_3$ ) of fullerene  $C_{68}$  / A. R. Khamatgalimov, S. S. Korolev, A. A. Arkhipov, Al. A. Arkhipov, V. I. Kovalenko // Fuller. Nanotub. Car. Nanostruct. – 2008. – V. 16. – No. 5&6. – P. 542-545.
63. Хаматгалимов, А. Р. Структура изомера 4169 (Cs) фуллерена  $C_{66}$ , не подчиняющегося правилу изолированных пентагонов, и причины его стабилизации в виде производных / А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко // Бутлеровск. сообщ. – 2012. – Т. 32. – № 12. – С. 141-148.
64. Хаматгалимов, А. Р. Структура линейной комбинации трех пентагонов в изомере 4169 (Cs) фуллерена  $C_{66}$ , не подчиняющегося правилу изолированных пентагонов / А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко // Ж. физ. хим. – 2013. – Т. 87. – № 11. – С. 1884-1888.
65. Степанов, Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия / Н. Ф. Степанов. – Москва: Мир, 2001. – 519 с.
66. Минкин, В. И. Неклассические структуры органических соединений: нестандартная стереохимия и гиперкоординация / В. И. Минкин, Р. М. Миняев, Р. Хоффман // Усп. хим. – 2002. – Т. 71. – № 11. – С. 989-1014.
67. Степанов, Н. Ф. Квантовая химия сегодня / Н. Ф. Степанов, Ю. Ф. Новаковская // Рос. Хим. Ж. – 2007. – Т. 51. – № 5. – С. 5-17.
68. Бурштейн, К. Я. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии / К. Я. Бурштейн, П. П. Шарыгин. – Москва: Наука, 1989. – 104 с.
69. Кларк, Т. Компьютерная химия / Т. Кларк. – Москва: Мир, 1990. — 384 с.
70. Foresman, J. B. Exploring chemistry with electronic structure methods / J. B. Foresman, A. Frish. - Pittsburgh, PA, Gaussian Inc, 1996. – 304 p.
71. Geerlings, P. Conceptual density functional theory / P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker // Chem. Rev. – 2003. – V. 103. – P. 1793–1873.
72. Jensen, F. Introduction to computational chemistry / F. Jensen. – J. Wiley & Sons, 1999. – 429 p.
73. Rogers, D. W. Computational chemistry using the PC / D.W. Rogers. – J. Wiley & Sons, 2003. – 363 p.
74. Slanina, Z. Calculations of higher fullerenes and quasi-fullerenes / Z. Slanina, X. Zhao, P. Deota, E. Osawa // Fullerenes: Chemistry, Physics, and

Technology; eds. Kadish K. M., Ruoff R. S. – New York – Chichester – Weinheim – Brisbane – Singapore – Toronto: Wiley – Interscience, 2000. – P. 283-330.

75. Стрейтвизер, Э. Теория молекулярных орбит / Э. Стрейтвизер. – Москва: Мир, 1965. – 435 с.

76. Schwerdtfeger, P. The topology of fullerenes / P. Schwerdtfeger, L. N. Wirz, J. Avery // WIREs Comput. Mol. Sci. – 2015. – V. 5. – P. 96-145.

77. Murry, R. L. How accurate are molecular mechanics predictions for fullerenes? A benchmark comparison with Hartree-Fock Self-Consistent Field results / R. L. Murry, J. R. Colt, G. E. Scuseria // J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97. – P. 4954-4959.

78. Chen, Z. Performance of semiempirical methods in fullerene chemistry: relative energies and nucleus-independent chemical shifts / Z. Chen, W. Thiel // Chem. Phys. Lett. – 2003. – V. 367. – P. 15-25.

79. Zheng, G. Performance of the DFTB method in comparison to DFT and semiempirical methods for geometries and energies of  $C_{20}$ – $C_{86}$  fullerene isomers / G. Zheng, S. Irle, K. Morokuma // Chem. Phys. Lett. – 2005. – V. 412. – P. 210-216.

80. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98. – P. 5648-5652.

81. Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 37. – P. 785-789.

82. Shao, N. Search for lowest-energy fullerenes 2:  $C_{38}$  to  $C_{80}$  and  $C_{112}$  to  $C_{120}$  / N. Shao, Y. Gao, X. C. Zeng // J. Phys. Chem. C. – 2007. – V. 111. – No. 48. – P. 17671-17677.

83. Paulus, B. Electronic and structural properties of the cage-like molecules  $C_{20}$  to  $C_{36}$  / B. Paulus // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2003. – V. 5. – P. 3364-3367.

84. Kareev, I. E.  $C_1$ -( $C_{84}$ - $C_2(11)$ )( $CF_3$ )<sub>12</sub>: trifluoromethylation yields structural proof of a minor  $C_{84}$  cage and reveals a principle of higher fullerene reactivity / I. E. Kareev, I. V. Kuvychko, N. B. Shustova, S. F. Lebedkin, V. P. Bubnov, O. P. Anderson, A. A. Popov, O. V. Boltalina, S. H. Strauss // Angew. Chem. Int. Ed. – 2008. – V. 47. – P. 6204-6207.

85. Kareev, I. E. Synthesis and X-ray or NMR/DFT structure elucidation of twenty-one new trifluoromethyl derivatives of soluble cage isomers of  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{84}$ , and  $C_{90}$  / I. E. Kareev, A. A. Popov, I. V. Kuvychko, N. B. Shustova, S. F. Lebedkin, V. P. Bubnov, O. P. Anderson, K. Seppelt, S. H. Strauss, O. V. Boltalina // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – V. 130. – P. 13471-13489.

86. Amsharov, K. Synthesis of a higher fullerene precursor—an “unrolled”  $C_{84}$  fullerene / K. Amsharov, M. Jansen // Chem. Commun. – 2009. – P. 2691-2693.

87. Rehaman, A. Pocket and antipocket conformations for the  $CH_4@C_{84}$  endohedral fullerene / A. Rehaman, L. Gagliardi, P. Pyykkö // Int. J. Quant. Chem. – 2007. – V. 107. – P. 1162-1169.

---

## ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И СТАБИЛЬНОСТЬ ВЫСШИХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Стабильность или устойчивость высших фуллеренов остается до сих пор серьезной проблемой современной физической химии. Сопоставление опубликованных результатов экспериментальных работ и теоретических расчетов явно показывает существование корреляции между ними: экспериментально полученные фуллерены являются энергетически наиболее выгодными среди всех возможных изомеров данного ряда фуллеренов. Взаимное расположение пентагонов, которые задают кривизну поверхности молекулы фуллерена, наличие конденсированных гексагонов, электронные эффекты – все это вместе определяет полную энергию молекулы фуллерена и его стабильность или нестабильность. Это весьма обнадеживает, поскольку является хорошим тестом на стабильность. Поэтому, чтобы разобраться в том, какие фуллерены стабильны, а какие – нет, в первую очередь используются квантово-химические расчеты. Несмотря на различия в точности и предсказательной силе полуэмпирических и неэмпирических вычислений (с учетом корреляции и без ее учета, в минимальном или расширенном базисе), порядок относительной стабильности изомеров одного фуллерена сохраняется в большинстве случаев. Однако, сопоставление относительных величин полных энергий для какого-либо фуллерена  $C_n$ , имеющего, скажем,  $m$  изомеров, удовлетворяющих правилу изолированных пентагонов, позволяет лишь оценивать вероятность того, может ли быть выделен тот или иной изомер. В то же время для фуллеренов, имеющих только один изомер, подчиняющийся правилу изолированных пентагонов, приходится просто констатировать, что данный фуллерен (например,  $C_{60}$  или  $C_{70}$ ) имеет такую-то полную энергию.

До настоящего времени уже было опубликовано большое количество обзорных работ по фуллеренам [1-5], в которых были обобщены основные результаты в области структурных исследований фуллеренов, их функционализации, перспектив применения и т.д. Однако, как уже говорилось выше, к сожалению, пока нет удовлетворительных критериев оценки стабильности фуллеренов и возможности их получения. Отсутствие обоснованной теоретической базы для априорной оценки их стабильности часто приводит как теоретиков, так и экспериментаторов к ошибочным результатам. В качестве пары примеров можно привести теоретическое исследование эндодрального фуллерена  $C_{84}$  с молекулой метана внутри  $CH_4@C_{84}$ , изомер 20 ( $T_d$ ) [6], или экспериментальную попытку синтеза того же изомера фуллерена  $C_{84}$  [7]. Было убедительно показано, что синтез этого изомера не может быть удачным вследствие его нестабильности по причине значительных локальных напряжений в этой молекуле [8-10]. Поэтому, можно полагать, что обобщенный анализ электронной структуры уже полученных (выделенных и охарактеризованных) фуллеренов с этой точки зрения позволит выявить общие закономерности в их строении и, в частности, выявить субструктуры, которые не приводят к дестабилизации всей молекулы. Возможно, это позволит выявить изомеры, которые могут быть получены в будущем. Также

подобный анализ предоставит возможность выявить закономерности структуры нестабильных фуллеренов.

Здесь следует разъяснить, что понимается под терминами «получены», «экстрагированы», «выделены», «охарактеризованы» (идентифицированы). Если какая-либо молекула фуллерена наблюдается в масс-спектре фуллереновой сажи, это означает, что фуллерен *получен*; затем его переводят в раствор из сажи различными растворителями – *экстрагирован*; далее из смеси изомеров выделяют индивидуальные изомеры – *выделен*. Данный изомер данного фуллерена может быть *охарактеризован* или *идентифицирован* на основе экспериментальных данных, полученных методами монокристалльного рентгеноструктурного анализа, ядерного магнитного резонанса  $^{13}\text{C}$  и т.п., это могут быть малые количества, достаточные лишь для идентификации; и наконец, удастся выделить идентифицированный изомер фуллерена в количестве, достаточном для его дальнейшего использования (например, химических превращений, функционализации и т.д.).

Расширение круга уже полученных фуллеренов почти за треть века, начиная с открытия фуллеренов в 1985 году, основано на кропотливой и чрезвычайно дорогой по затраченным усилиям (человеческим, аппаратурным) работе. Тем не менее в интервале от  $\text{C}_{60}$  до  $\text{C}_{94}$  число полученных изомеров не дотягивает и до 10% от общего числа изомеров фуллеренов, удовлетворяющих правилу изолированных пентагонов (в интервале от  $\text{C}_{60}$  до  $\text{C}_{84}$  эта величина несколько меньше 30%) [11] (Рисунок 3.1).

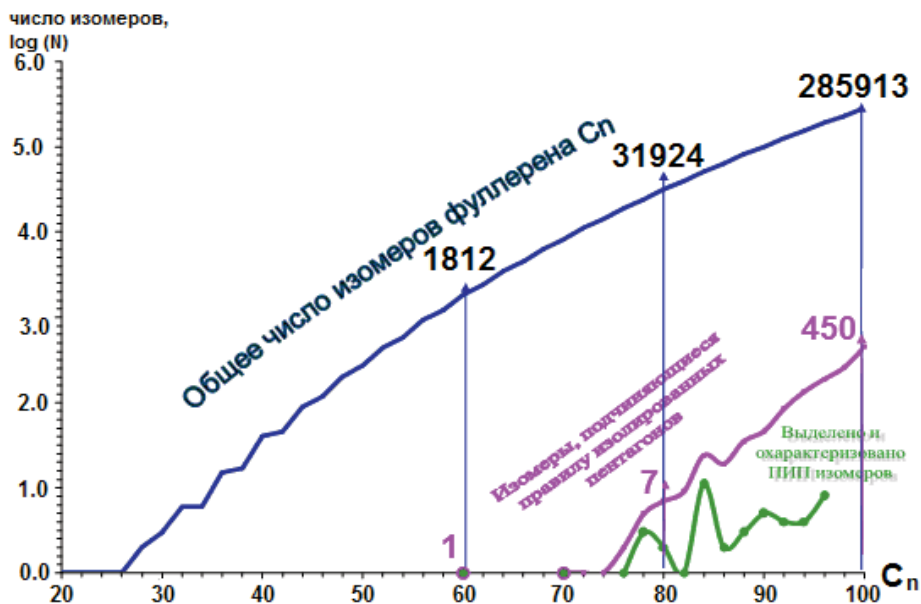


Рисунок 3.1. Общее число изомеров  $\text{C}_n$  (синяя кривая), число изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов (розовая кривая) и число экспериментально выделенных и охарактеризованных изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов (зеленая кривая)

Обозначенные выше проблемы можно разрешить, применяя предложенный подход к моделированию структуры фуллерена, который позволяет получить их полную структурную формулу с распределением всех типов связей, на основе которого становится возможным судить о причинах стабильности/нестабильности той или иной молекулы фуллерена [11-14]. В этой главе представлены результаты исследований молекул всех изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, в ряду фуллеренов от  $C_{60}$  до  $C_{86}$ , где квантово-химические расчеты подтверждают применимость априорного подхода и дают детальную структурную информацию.

### 3.1. СТРУКТУРЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ДЛЯ ИЗОМЕРОВ, ПОДЧИНЯЮЩИХСЯ ПРАВИЛУ ИЗОЛИРОВАННЫХ ПЕНТАГОНОВ, В РЯДУ ВЫСШИХ ФУЛЛЕРЕНОВ $C_{60}$ - $C_{86}$

#### 3.1.1 ФУЛЛЕРЕНЫ $C_{60}$ И $C_{70}$ – НАИБОЛЕЕ СТАБИЛЬНЫЕ ФУЛЛЕРЕНЫ

Согласно правилу изолированных пентагонов, первыми представителями фуллеренов, имеющими такие изомеры (по одному), являются фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$  [15]. Как уже говорилось выше, для фуллерена  $C_{60}$ , состоящего из 12 пентагонов и 20 гексагонов, известно 1812 изомеров, а для фуллерена  $C_{70}$ , состоящего из 12 пентагонов и 25 гексагонов, число изомеров равно 8149. Нумерация изомеров общепринятая, согласно Атласу фуллеренов [15], в котором приведены два типа нумерации: а) всех возможных изомеров фуллерена  $C_n$  и б) изомеров этого же фуллерена, удовлетворяющих правилу изолированных пентагонов. При этом изомеры типа б) всегда завершают общий список изомеров. Например, в списке изомеров фуллерена  $C_{80}$  от 1 до 31924 последние 7 изомеров от 31918 до 31924 подчиняются правилу изолированных пентагонов: им присваиваются номера, соответственно, от первого до седьмого. Единственными изомерами, подчиняющимися правилу изолированных пентагонов, как и единственными экспериментально полученными, являются изомеры 1812 ( $I_h$ )- $C_{60}$  и 8149 ( $D_{5h}$ )- $C_{70}$ . Именно эти два изомера были впервые зафиксированы в 1985 г. Г.У. Крото (Англия, Сассекский университет), Д.Р. Хитом, Ш.К. О`Брайеном, Р.Э. Смолли и Р.Ф. Керлом (США, штат Техас), а для фуллерена  $C_{60}$  была предложена и его структура [16]. Принято, при упоминании этих изомеров фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , не указывать их номера.

Результаты исследований структур фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  подробно были описаны в главе 1.2. Напомним лишь, что в структуре фуллерена  $C_{60}$  (Рисунок 3.2а) имеет место чередование двойных и простых связей [17] – он состоит из корануленовых субструктур (Рисунок 2.2а) и характеризуется равномерным распределением пентагонов по молекуле; в молекуле фуллерена

$C_{70}$  (Рисунок 3.2б) распределение связей на полюсах аналогично фуллерену  $C_{60}$  (наличие двух корануленовых субструктур), однако на экваториальном поясе молекулы наблюдаются пять гексагонов с делокализованными  $\pi$ -связями [3, 18, 19] – индаценовые субструктуры (Рисунок 2.2б).

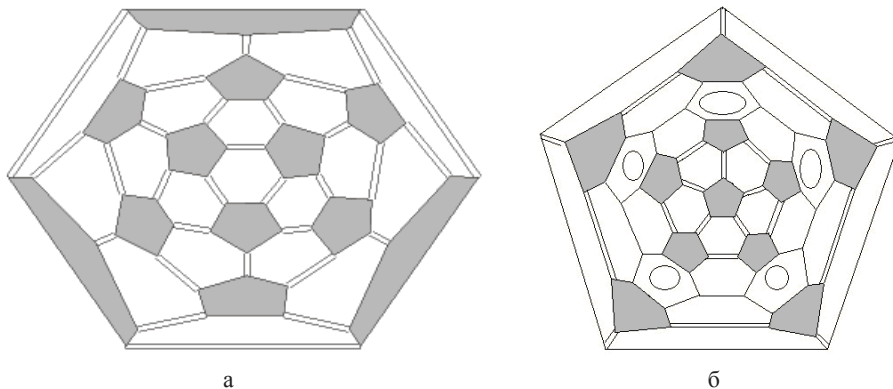


Рисунок 3.2. Диаграммы Шлегеля молекул фуллеренов  $C_{60}$  (а) и  $C_{70}$  (б)

Валентные углы в гексагонах фуллерена  $C_{60}$  равны  $120^\circ$ , а в пентагонах составляют  $108^\circ$ . Соответственно, сумма валентных углов при любом атоме углерода в молекуле фуллерена  $C_{60}$  равна  $348^\circ$ . Напомним, что все двугранные углы в гексагонах и в пентагонах равны нулю, поскольку эти циклы являются плоскими.

В фуллерене  $C_{70}$ , в отличие от фуллерена  $C_{60}$ , понижение симметрии приводит к некоторым искажениям геометрии молекулы: так, значения валентных углов в гексагонах будут лежать в интервале  $116.2$ - $121.5^\circ$ , а в пентагонах –  $106.9$ - $108.5^\circ$ . Но главное отличие заключается в незначительной деформации гексагонов и пентагонов фуллерена  $C_{70}$ , достигающей значений более  $10^\circ$  в гексагонах с делокализованными  $\pi$ -связями индаценовых субструктур на экваториальном ароматическом поясе молекулы. Только пентагоны на полюсах молекулы представляют собой плоские циклы с равными валентными углами  $108^\circ$ .

## ЭНДОЭДРАЛЬНЫЕ ФУЛЛЕРЕНЫ $C_{60}$ И $C_{70}$

Интересным фактом является то, что, несмотря на наибольшую стабильность фуллеренов  $C_{60}$  ( $I_h$ ) и  $C_{70}$  ( $D_{5h}$ ), соответствующих им металлофуллеренов известно лишь очень небольшое число [20-26]. Оказалось, 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 [22, 27]. Некоторые из металлофуллеренов все же были получены и экстрагированы такими растворителями, как пиридин и анилин, например  $M@C_{60}$ , где  $M = Ca, La, Y, Ba, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Er$  [21]. Небольшое (относительно других фуллеренов) число полученных эндоэдральных фуллеренов не объясняется малыми геометрическими размерами фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , поскольку их внутренний объем достато-

чен для заключения любого атома периодической системы. По-видимому, причиной является именно изменение электронной структуры при инкапсуляции эндоэдрального атома (-ов) [28].

Один из основных вопросов, изучаемых в рамках исследований структуры эндоэдральных металлофуллеренов, – выяснение особенностей положения и динамики атомов внутри фуллереновой оболочки. Связано это с тем, что положение эндоэдрального атома влияет на электронные свойства фуллерена. Как оказалось, не всегда атомы металла находятся в центре фуллереновой сферы, более того, иногда они способны к перемещениям внутри сферы [21, 29, 30]. По-видимому, распределение электронной плотности внешней оболочки будет определять положение катиона металла внутри молекулярной полости фуллерена. Так, симметричное распределение электронной плотности приводит к центральному положению эндоэдральных атомов в фуллеренах  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , что является их характерной особенностью.

Таким образом, в структуре наиболее стабильных фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  можно выделить две характерные субструктуры: корануленовую и индаценовую субструктуру. Кроме того, наиболее важным моментом в геометрии фуллеренов является то, что все циклы (гексагоны и пентагоны) в фуллерене  $C_{60}$  являются плоскими, тогда как в фуллерене  $C_{70}$  появляются искажения, достигающие максимальных значений (до 15 град.) в гексагонах с делокализованными  $\pi$ -связями индаценовой субструктуры. В фуллереновой молекуле плоская структура  $s$ -индаценовых органических аналогов [31, 32] вписывается в кривизну каркаса, но при этом происходит существенная деформация гексагона, что, как оказалось, не влияет на стабильность этого фуллерена.

### 3.1.2. ФУЛЛЕРЕНЫ $C_{72}$ И $C_{74}$ – ХАРАКТЕРНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ ДВУХ ТИПОВ НЕСТАБИЛЬНОСТИ ФУЛЛЕРЕНОВ

Следующими фуллеренами, также имеющими только по одному изомеру, подчиняющемуся правилу изолированных пентагонов [15], являются фуллерены  $C_{72}$  ( $D_{6d}$ ) и  $C_{74}$  ( $D_{3h}$ ), однако в отличие от  $C_{60}$  ( $I_h$ ) и  $C_{70}$  ( $D_{5h}$ ) эти фуллерены до сих пор не получены как собственно фуллерены. Поэтому эти фуллерены называют «потерянными» (missing, elusive), поскольку их можно обнаружить в масс-спектре продуктов, полученных при синтезе фуллеренов [33-35], но выделить их в чистом виде так и не удается, за исключением полимерной формы фуллерена  $C_{74}$  ( $D_{3h}$ ) [36]. Причины нестабильности этих фуллеренов достаточно долгое время известны не были.

В разделе 1.6 уже указывалось, что при оценке стабильности фуллеренов предлагались различные критерии, которые можно условно разделить на две группы: критерии, зависящие от электронной структуры, и критерии, связанные с геометрическими параметрами молекулы. Для фуллеренов с открытой электронной оболочкой такие критерии известны: небольшая разница энергий граничных орбиталей, наличие радикальных субструктур

[11-14, 37, 38] свидетельствуют о высокой реакционной способности и нестабильности молекулы фуллерена. Однако для напряженных систем с закрытой электронной оболочкой такие критерии прежде отсутствовали.

Вообще говоря, внутренние напряжения испытывают молекулы всех фуллеренов в зависимости от их размера, что обусловлено их замкнутой сферообразной формой и кривизной поверхности. Очевидно, что среди высших фуллеренов наиболее напряженным является фуллерен  $C_{60}$  (0.41 эВ/атом [39]), и тем не менее он стабилен из-за высокой симметрии молекулы и, как следствие, равномерного распределения напряжения по молекуле. Наиболее подходящим способом для сопоставления напряженности молекул в ряду рассматриваемых фуллеренов представляется отнесение рассчитанной полной энергии молекулы к одному атому углерода. Как было ранее показано, это вполне согласуется в основном с устойчивой тенденцией к понижению энергии напряжения при увеличении размера фуллереновой оболочки, переходя от  $C_{60}$  к высшим фуллеренам [11-14, 40].

Другим способом оценки напряжений молекулы является оценка кривизны фуллереновой оболочки, т.н. угла пирамидализации ( $\theta_p = \theta_{\sigma\pi} - 90^\circ$ , для графита  $\theta_p = 0$ ). Например, согласно расчетам [41, 42], угол пирамидализации в фуллерене  $C_{60}$  равен  $11.6^\circ$ , а в фуллерене  $C_{70}$  находится в пределах от  $8.9^\circ$  до  $12.0^\circ$  в различных областях молекулы. При постоянстве числа пентагонов увеличение размера молекулы фуллерена по мере увеличения числа атомов углерода должно вести к уменьшению напряжения [43]. Так, энергия напряжения в фуллерене  $C_{60}$  составляет 0.41 эВ/атом, тогда как для  $C_{70}$  – 0.38 эВ/атом [39].

Было показано [2], что напряжение фуллерена зависит как от глобальных структурных факторов (размер фуллерена и его форма), так и от локальных, например, присутствие локальных фрагментов, состоящих только из гексагонов – субструктур, подобных короненовой. Подобные локальные напряжения структуры молекулы влияют на реакционную способность [43] и магнитные свойства фуллеренов [44]. Согласно Хиршу [45], снятие напряжения является одной из основных движущих сил реакционной способности фуллеренов. Следовательно, исследование напряжений, вызванных неплоскостными искажениями гексагонов и пентагонов, имеет фундаментальное значение для понимания стабильности и реакционной способности фуллеренов.

Выявление структурных особенностей и их обобщение в **молекулярном строении нестабильных фуллеренов** начнем с анализа структур «потерянных» фуллеренов  $C_{72}$  ( $D_{6d}$ ) и  $C_{74}$  ( $D_{3h}$ ), которые, как оказалось, являются характерными примерами двух типов нестабильности. Всего фуллерены  $C_{72}$  и  $C_{74}$  имеют 11190 и 14246 изомеров, соответственно, однако правилу изолированных пентагонов подчиняются только по одному для каждого фуллерена, а именно изомеры  $11190$  ( $D_{6d}$ )- $C_{72}$  и  $14246$  ( $D_{3h}$ )- $C_{74}$  [15].



### Фуллерен $C_{72}$

Согласно резонансной энергии Хюккеля и большой энергетической щели ВЗМО–НВМО, сравнимой с известными величинами для фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , фуллерен  $C_{72}$  ( $D_{6d}$ ) должен быть стабилен. Однако, как известно, качественная теория молекулярных орбиталей Хюккеля не принимает во внимание стерические напряжения – важнейший фактор, влияющий на стабильность.

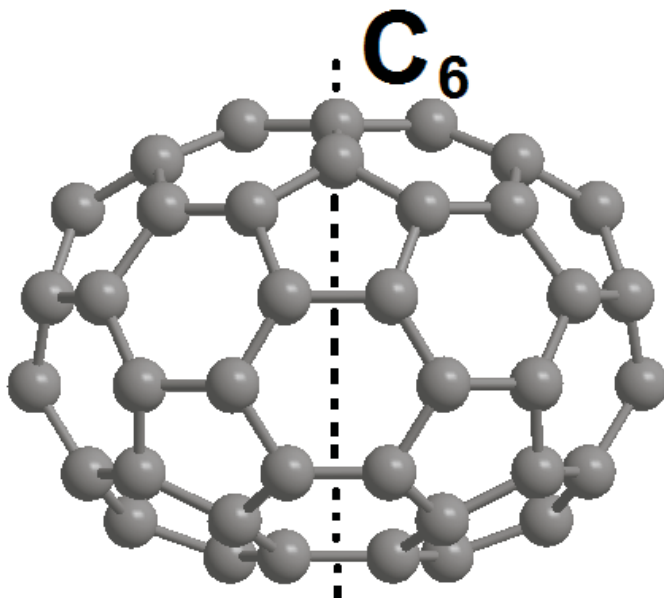


Рисунок 3.3. Структура фуллерена  $C_{72}$  ( $D_{6d}$ )

Так, Рагавачари [46] при исследовании структуры молекулы фуллерена  $C_{72}$  ( $D_{6d}$ ), представляющей собой сплюснутую по оси симметрии шестого порядка  $C_6$  сферу (Рисунок 3.3), отметил, что неодинаковое распределение напряжения, сравнимое с наиболее напряженным фуллереном  $C_{60}$ , может быть причиной ее нестабильности. Однако принятые как мера напряженности  $\sigma$ - $\pi$  межорбитальные углы для фуллерена  $C_{72}$  находились в диапазоне  $96.5$ – $102.4^\circ$  и почти не отличались от таковых у  $C_{60}$  ( $101.6^\circ$ ) и  $C_{70}$  ( $98$ – $102^\circ$ ), являющихся наиболее стабильными молекулами фуллеренов. Поэтому, по мнению Рагавачари [46], причиной нестабильности фуллерена  $C_{72}$  возможно является наличие двух «необычных» центральных гексагонов короненовой субструктуры, локальное окружение которых демонстрирует доминантную резонансную структуру с двойными радиальными связями. Еще раз отметим, что плоская структура молекулы собственно коронена, по данным РСА, также удовлетворяет именно такому распределению связей с радиальным расположением двойных связей [47].

Таким образом, достаточно долгое время влияние локальных напряжений на стабильность фуллерена  $C_{72}$  не было полностью раскрыто. Применение нового подхода к моделированию структуры фуллеренов позволило объяснить причины его нестабильности. Анализируя строение молекулы фуллерена  $C_{72}$  (Рисунок 3.4а), можно выявить уже упомянутые ранее две короненовые субструктуры [13], присутствие которых вносит значительные напряжения вследствие того, что данные субструктуры плоские вне фуллерена, будучи вписанными в каркас молекулы, дестабилизируют молекулу.

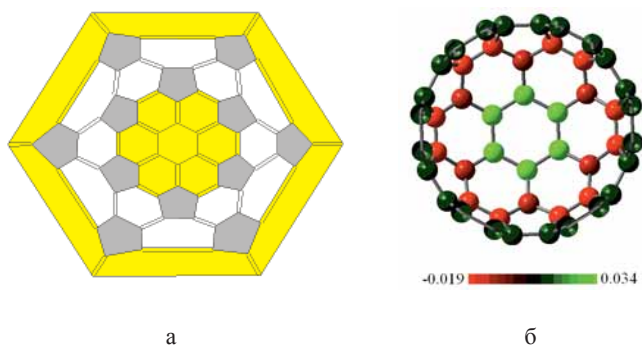


Рисунок 3.4. Молекула фуллерена  $C_{72}$  ( $D_{6d}$ ): (а) диаграмма Шлегеля (выделены две короненовые субструктуры) и (б) распределение электронной плотности [13]

Согласно квантово-химическим расчетам [4, 13], фуллерен  $C_{72}$  имеет закрытую электронную оболочку и должен быть стабилен (Таблица 3.1). Поэтому противоречие теоретических представлений с имеющимися экспериментальными данными (фуллерен экспериментально не получен) позволяет предположить, что причина кроется именно в геометрических параметрах молекулы. Для этого был проведен тщательный анализ геометрических параметров: длин связей, валентных и двугранных углов этой молекулы.

**Таблица 3.1. Разность энергий между граничными орбиталями (ВЗМО–НВМО, эВ) и сродство к электрону (СЭ, эВ) фуллерена  $C_{72}$  ( $D_{6d}$ ) (V3LYP) [13]**

	ВЗМО–НВМО			СЭ	
	6-31G	6-31G*	6-31+G*	6-31G	6-31G*
$C_{72}$	2.59	2.50	2.47	1.85	1.44

Соответствие рассчитанных длин связей в фуллерене  $C_{72}$  ( $D_{6d}$ ) и в хорошо известных фуллеренах  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (Таблица 3.2) не обнаруживают существенных различий, так же как не видны в явной форме различия в валентных углах (Таблица 3.3). Сравнивая значения сумм валентных углов, можно увидеть (Таблица 3.3), что в фуллерене  $C_{72}$  сумма их (9.83 град.) несколько больше, чем у фуллерена  $C_{70}$  (5.87 град.). Двугранные углы между циклами (Таблица 3.3) заметно отличаются, подтверждая более высокую напряженность молекулы  $C_{72}$  относительно  $C_{70}$ .

Таблица 3.2. Длины связей (Å) фуллеренов  $C_{60}$  ( $I_h$ ),  $C_{70}$  ( $D_{5h}$ ) и  $C_{72}$  ( $D_{6d}$ )

	$C_{60}$		$C_{70}$		$C_{72}$ расчет (B3LYP/ 6-31G) [13]
	газофазная электронная дифракция [48]	расчет (B3LYP/ 6-31G)	газофазная электронная дифракция [18]	расчет (B3LYP/ 6-31G)	
Простые	1.458	1.459	1.531 1.453	1.477 1.454	1.47* <b>1.46</b> 1.45
Двойные	1.401	1.397	1.388 1.386	1.399 1.390	1.43 <b>1.40</b> 1.38
Делокализованные	-	-	1.425 1.405	1.439 1.424	-

\* Примечание: 1, 2, 3 строки – максимальные, **средние** и минимальные значения, соответственно.

Таблица 3.3. Валентные углы, суммы валентных углов и двугранные углы между циклами фуллеренов  $C_{60}$  ( $I_h$ ),  $C_{70}$  ( $D_{5h}$ ) и  $C_{72}$  ( $D_{6d}$ ), град. (B3LYP) [13]

Фуллерен	Валентные углы		Сумма валентных углов при атоме углерода	Двугранные углы м/у циклами			
	при гексагоне	при пентагоне		м/у гексагонами		м/у пентагоном и гексагоном	
				значения	разница	значения	разница
$C_{60}$ ( $I_h$ )	120.00	108.00	348.00	138.19	-	142.62	-
$C_{70}$ ( $D_{5h}$ )	116.17*	106.98	347.42	137.16	18.10	141.82	5.80
	121.46	108.54	353.29	155.26		147.62	
$C_{72}$ ( $D_{6d}$ )	118.07	106.53	346.32	125.94	31.55	134.05	16.20
	121.66	108.71	356.15	157.49		150.25	

\* Минимальные и максимальные значения, соответственно.

Однако наиболее очевидные различия между стабильными и неполученными экспериментально фуллеренами проявились после анализа значений двугранных углов в гексагонах и пентагонах. Такой анализ в молекулах фуллеренов впервые систематически проведен в работе [49], где было обнаружено, что в молекуле  $C_{70}$  двугранные углы в гексагонах экваториального пояса, имеющих существенную  $\pi$ -делокализацию, достигают  $13^\circ$ . Напомним, что речь идет о наиболее стабильном после  $C_{60}$  фуллерене. Следует подчеркнуть, что подавляющее число структурных работ по фуллеренам было проведено на молекуле  $C_{60}$ , которая имеет плоские гексагоны и пентагоны. Вероятно, этим можно объяснить отсутствие интереса к измерению двугранных углов при анализе напряженности фуллереновых молекул. В фуллерене  $C_{72}$  ( $D_{6d}$ ) обнаружена существенная деформация (апланарность) гексагонов и пентагонов (Таблица 3.4). Сравнивая двугранные углы в гексагонах с альтернированием связей и в пентагонах, можно видеть, что в фуллерене  $C_{72}$  они более чем в два раза превышают таковые в фуллерене  $C_{70}$ , а деформация пентагонов в фуллерене  $C_{72}$  почти на порядок выше. Очевидно, что локальная напряженность наиболее заметно отражается в деформации гексагонов с альтернированием и пентагонов в молекуле этого фуллерена.

**Таблица 3.4. Максимальные двугранные углы в циклах фуллеренов  $C_{60}$  ( $I_h$ ),  $C_{70}$  ( $D_{5h}$ ) и  $C_{72}$  ( $D_{6d}$ ), град. (B3LYP)**

Фуллерен	в гексагоне		в пентагоне
	с альтернированием связей	с делокализованной $\pi$ -связью	
$C_{60}$ ( $I_h$ )	0.00 (20)	-	0.00 (12)
$C_{70}$ ( $D_{5h}$ )	4.39 (10)	12.59 (5)	1.01 (10)
$C_{72}$ ( $D_{6d}$ )	9.60 (12)	-	8.45 (12)

\*В скобках – количество эквивалентных циклов согласно симметрии.

Несомненно, именно эти геометрические параметры (двугранные углы) могут в дальнейшем послужить мерой напряженности молекул фуллеренов, определяя их стабильность.

Следует отметить, что некоторые теоретические работы предполагают, что фуллерен  $C_{72}$  присутствует в саже в виде изомера, не подчиняющегося правилу изолированных пентагонов [4, 50, 51] (имеет одну пару сопряженных пентагонов), поскольку этот изомер *11188* с симметрией  $C_{2v}$  оказался энергетически даже более выгоден [51]. Именно этот изомер в чистом виде получен не был, но был выделен в виде тетрахлорпроизводного  $C_{72}Cl_4$  [52, 53].

### Эндоэдральные фуллерены $C_{72}$

Анализ литературных данных показывает, что в настоящее время выделено множество эндоэдральных фуллеренов  $C_{72}$ . Однако во всех опубликованных работах по эндоэдральным металлофуллеренам  $C_{72}$  были получены (если это синтетическая работа) или являются наиболее стабильными (в теоретических исследованиях) *только* изомеры, не подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов. Так, в работах [50, 54, 55] при исследовании эндоэдрального фуллерена  $Ca@C_{72}$  две структуры, не подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов (с парой смежных пентагонов), по расчетам оказались на 35-37 ккал/моль энергетически более выгодными, чем структура изомера с симметрией  $D_{6h}$ , подчиняющегося правилу изолированных пентагонов. Более того, структурный анализ эндоэдрального металлофуллерена  $La@C_{72}$ , полученного экспериментально с дополнительно присоединенными аддендами (поскольку сам  $La@C_{72}$  нестабилен из-за открытой электронной структуры) [56, 57], подтвердил, что им является фуллерен, не подчиняющийся правилу изолированных пентагонов. Изомер *10611* ( $D_2$ ), не подчиняющийся правилу изолированных пентагонов, был экспериментально получен и для эндоэдрального металлофуллерена  $La_2@C_{72}$ , структура которого была подтверждена в рентгеновских [58] исследованиях и теоретическими расчетами [59]. Последующие расчеты [60] также подтвердили, что  $La_2@C_{72}$  имеет структуру изомера *10611*, тогда как другой изомер *10958*, также имеющий симметрию  $D_2$  и две пары смежных пентагонов, более предпочтителен для  $Sc_3N@C_{72}$ . Тот же изомер (*10611* ( $D_2$ )) был идентифици-

рован для эндоэдрального  $\text{Sc}_2@C_{72}$  по данным  $^{13}\text{C}$  ЯМР исследований и квантово-химических расчетов [61], в которых было показано положение двух атомов церия возле двух пар смежных пентагонов. Кристаллографический анализ эндоэдрального металлофуллерена  $\text{Sc}_2\text{S}@C_{72}$  ясно показал структуру изомера 10528 ( $C_8$ ), не подчиняющегося правилу изолированных пентагонов [62]. Возможность получения изомера, не подчиняющегося правилу изолированных пентагонов, также была показана для  $\text{Mg}@C_{72}$  [63, 64],  $\text{Eu}@C_{72}$ ,  $\text{Sr}@C_{72}$  и  $\text{Yb}@C_{72}$  [65, 66].

### Фуллерен $C_{74}$

Причиной нестабильности молекулы фуллерена  $C_{74}$  ( $D_{3h}$ ), единственного изомера, подчиняющегося правилу изолированных пентагонов, ранее предполагали малую величину энергетической щели между ВЗМО и НВМО [4, 31]. Стабилизацию же его в виде эндоэдрального металлофуллерена объясняли переходом валентных электронов атома металла на фуллереновую оболочку [33]. Некоторые кинетически нестабильные высшие фуллерены, включая фуллерен  $C_{74}$ , оценивали либо как свободные радикалы или как имеющие маленькую щель ВЗМО–НВМО [31]. Однако в большинстве теоретических работ фуллерен  $C_{74}$  ( $D_{3h}$ ) рассматривался как фуллерен с закрытой электронной оболочкой.

Наблюдение фуллерена  $C_{74}$  в масс-спектре реакционной смеси [35] и его нерастворимость в органических растворителях [38] согласуется с экспериментальными результатами [36], где сообщалось о получении фуллерена  $C_{74}$  без анализа его структурных особенностей, что позже в работах [38, 67] предположительно объясняли полимерной формой.

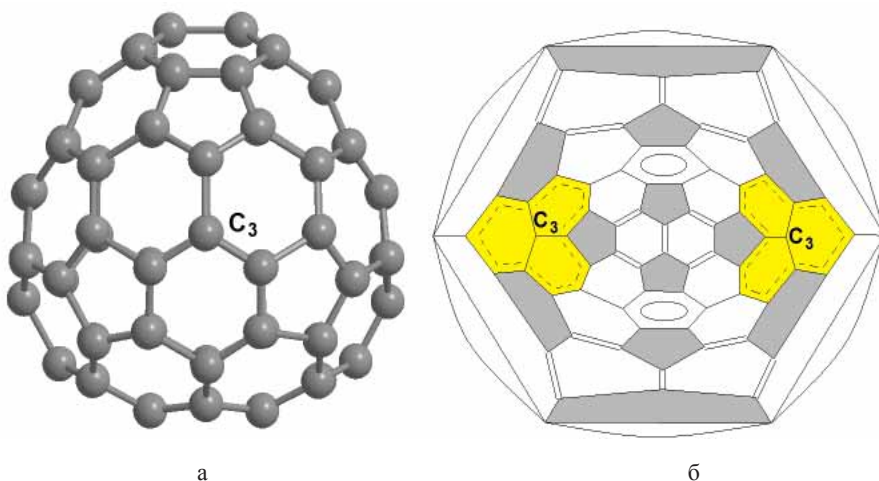


Рисунок 3.5. 3-D модель (а) и диаграмма Шлегеля (б) молекулы фуллерена  $C_{74}$  ( $D_{3h}$ ) (выделены две феналенил-радикальные субструктуры) [13, 68]

Проведенный анализ диаграммы Шлегеля фуллерена  $C_{74}$  ( $D_{3h}$ ) (Рисунок 3.5б) с распределенными типами связей обнаруживает три эквивалентные

индаценовые субструктуры (см. Рисунок 2.2б), лежащие на экваторе молекулы, и две субструктуры, состоящие из трех конденсированных гексагонов, причем ось симметрии  $C_3$  молекулы проходит через центральные атомы углерода обеих феноленильных субструктур (см. Рисунок 2.2е) [13, 68]. Эта пара субструктур привлекает наибольшее внимание, поскольку каждая из них, как было показано в главе 2.1, является радикалом. Поэтому было предположено, что фуллерен  $C_{74}$  является бирадикалом с открытой электронной оболочкой и по этой причине нестабилен [13, 68]. Действительно, результаты квантово-химических расчетов показали (Таблица 3.5), что энергия триплетного состояния фуллерена  $C_{74}$  с двумя неспаренными электронами меньше, чем у синглетной конфигурации с закрытой электронной оболочкой [13, 68], что указывает на энергетическую выгодность триплетного состояния фуллерена  $C_{74}$  и согласуется также с его большим размером энергетической щели ВЗМО–НВМО. В соответствии с энергетическими параметрами дианион  $C_{74}^{2-}$  с закрытой электронной оболочкой более стабилен, чем нейтральный бирадикал  $C_{74}$  (Таблица 3.5), что подтверждает стабилизацию фуллерена  $C_{74}$  в виде дианиона, поскольку дианион является отрицательно заряженной углеродной оболочкой эндоэдрального металлофуллерена.

**Таблица 3.5. Относительные величины полных энергий ( $\Delta E$ , ккал/моль), разности энергий между граничными орбиталями (ВЗМО–НВМО, эВ), сродство к электрону (СЭ, эВ) фуллерена  $C_{74}$  и его дианиона (ВЗLYP) [13, 68]**

	$\Delta E$			ВЗМО–НВМО			СЭ	
	6-31G	6-31G*	6-31+G*	6-31G	6-31G*	6-31+G*	6-31G	6-31G*
$C_{74}$ синглет	3.89	15.72	4.16	0.71	0.68	0.68		
$C_{74}$ триплет	0.00	0.00	0.00	0.99	0.99	0.96	3.32	2.51
$C_{74}^{2-}$				1.61	1.58	1.56		

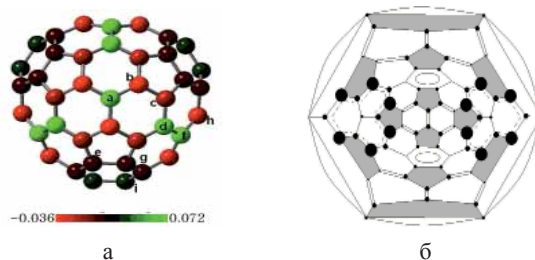


Рисунок 3.6. Молекула фуллерена  $C_{74}$  ( $D_{3h}$ ): распределение (а) электронной плотности и (б) спиновой плотности (размер точек соответствует величине спиновой плотности на атоме), ВЗLYP [13]

Электронная плотность в молекуле фуллерена  $C_{74}$ , согласно расчетам [13], сконцентрирована на атомах углерода феноленильных субструктур и вдоль экваториального пояса, состоящего из трех индаценовых субструктур (Рисунок 3.6а). На феноленил-радикальных субструктурах бирадикала  $C_{74}$  сконцентрирована также спиновая плотность (Рисунок 3.6б), причем распределение аналогично известным феноленил-радикальным структурам

[68, 69]. Это является дополнительным доказательством сходства ароматических структур и соответствующих фуллереновых субструктур.

**Таблица 3.6. Длины связей (А) фуллеренов  $C_{60}$  ( $I_h$ ),  $C_{70}$  ( $D_{5h}$ ) и  $C_{74}$  ( $D_{3h}$ )**

	$C_{60}$		$C_{70}$		$C_{74}$ Расчет триплет (B3LYP/ 6-31G) [13, 68]
	газофазная электронная дифракция [48]	расчет (B3LYP/ 6-31G)	газофазная электронная дифракция [18]	расчет (B3LYP/ 6-31G)	
Простые	1.458	1.459	1.531 1.453	1.477 1.454	1.48* <b>1.46</b> 1.45
Двойные	1.401	1.397	1.388 1.386	1.399 1.390	1.40 <b>1.39</b> 1.39
Делокализованные	-	-	1.425 1.405	1.439 1.424	1.45 <b>1.43</b> 1.42

\*Примечание: 1, 2, 3 строки – максимальные, **средние** и минимальные значения, соответственно.

Соответствие рассчитанных длин связей в фуллеренах  $C_{74}$  и в хорошо известных фуллеренах  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (Таблица 3.6) подтверждают применимость подхода распределения типов связей (Рисунок 3.6б). Анализ рассчитанных длин связей (Таблица 3.6), валентных углов и их сумм (Таблица 3.7) в фуллерене  $C_{74}$  не обнаружил какой-либо аномалии в их расположении – все максимальные и минимальные связи и валентные углы равномерно распределены по всей сфере.

В фуллерене  $C_{74}$ , как и в фуллерене  $C_{72}$ , также была обнаружена апланарность гексагонов и пентагонов (Таблица 3.8). Как и в случае с фуллереном  $C_{70}$  [49] наибольшие искажения наблюдаются именно в гексагонах с делокализованными  $\pi$ -связями, которые не дестабилизируют молекулу. В этом отличие фуллеренов от классических ароматических структур, в которых делокализация  $\pi$ -связей характерна для плоских структур.

**Таблица 3.7. Валентные углы, суммы валентных углов и двугранные углы между циклами фуллеренов  $C_{60}$  ( $I_h$ ),  $C_{70}$  ( $D_{5h}$ ) и  $C_{74}$  ( $D_{3h}$ ), град. (B3LYP/6-31G)**

Фуллерен	Валентные углы		Сумма валентных углов при атоме углерода	Двугранные углы м/у циклами			
	при гексагоне	при пентагоне		м/у гексагонами		м/у пентагоном и гексагоном	
				значения	разница	значения	разница
$C_{60}$ ( $I_h$ )	120.00	108.00	348.00	138.19	-	142.62	-
$C_{70}$ ( $D_{5h}$ )	116.17*	106.98	347.42	137.16	18.10	141.82	5.80
	121.46	108.54	353.29	155.26		147.62	
$C_{74}$ ( $D_{3h}$ )	115.88	107.03	346.77	136.00	18.34	140.94	9.22
	121.51	108.81	353.36	154.34		150.16	

\* Минимальные и максимальные значения, соответственно.

**Таблица 3.8. Максимальные двугранные углы в циклах фуллеренов  $C_{60}(I_h)$ ,  $C_{70}(D_{5h})$  и  $C_{74}(D_{3h})$ , град. (B3LYP/6-31G)**

Фуллерен	в гексагоне		в пентагоне
	с альтернированием связей	с делокализованной $\pi$ -связью	
$C_{60}(I_h)$	0.00 (20)	-	0.00 (12)
$C_{70}(D_{5h})$	4.39 (10)	12.59 (5)	1.01 (10)
$C_{74}(D_{3h})$	3.85 (12)	11.82 (3)	3.31 (6)

\*В скобках – количество эквивалентных циклов согласно симметрии.

Следовательно, геометрические параметры молекулы  $C_{74}(D_{3h})$  не обнаруживают существенных отличий от молекул стабильных фуллеренов, тогда как открытая электронная оболочка (присутствие двух неспаренных электронов) определяет нестабильность этого фуллерена.

### Эндоэдральные фуллерены $C_{74}$

В отличие от фуллерена  $C_{72}(D_{6d})$ , для которого не известны эндоэдральные металлофуллерены, для фуллерена  $C_{74}(D_{3h})$  характерна обратная ситуация: эндоэдральные производные этого изомера получены и исследованы, экспериментально подтверждена структура, например,  $Ca@C_{74}$ ,  $Ba@C_{74}$ ,  $La@C_{74}$  и др. [70-72].

Квантово-химические расчеты различных изомеров  $Ca@C_{74}$  [73, 74] и  $Ba@C_{74}$  [75] показали, что наиболее стабильным является эндоэдральное производное изомера  $C_{74}(D_{3h})$ , подчиняющегося правилу изолированных пентагонов. Однако теоретически возможность существования изомеров, не подчиняющихся этому правилу, была обоснована, например, для  $Sc_2@C_{74}$ : эти изомеры лишь незначительно энергетически проигрывают изомеру  $D_{3h}$ , подчиняющемуся правилу изолированных пентагонов [74]. Исследования эндоэдральных металлофуллеренов  $M_2@C_{74}$  ( $M = Sc, La$ ) методами DFT показали, что некоторые изомеры, не подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов, являются даже более стабильными: так, изомеры  $I3295(C_2)$  и  $I3333(C_2)$  в виде эндоэдральных металлофуллеренов продемонстрировали высокую термодинамическую стабильность [76]. Более того, для  $Yb@C_{74}$  было экспериментально получено два изомера [77, 78] в соотношении 100:3, один из которых, очевидно, не подчиняется правилу изолированных пентагонов. Расчеты показали, что действительное основным изомером является изомер  $D_{3h}$ , однако при повышении температуры выше 3500К начинает преобладать изомер, не подчиняющийся правилу изолированных пентагонов [79].

Структура с центральным положением атома в  $Eu@C_{74}$  и  $Yb@C_{74}$  существенно проигрывает по энергии [79, 80]: так, для  $Yb@C_{74}$  разность достигает 51 ккал/моль. Однако, противоположные результаты были получены для  $La@C_{74}$  и  $Gd@C_{74}$  в [81]: здесь атом металла находился в центре углеродной клетки. Хотя недостаток экспериментальных данных не позволяет на настоящий момент достаточно уверенно судить о положении атома металла внутри углеродной клетки, тем не менее для прояснения этого вопроса информация о распределении электронной плотности может оказаться полезной.

Электронная плотность в фуллерене  $C_{74}$  и его дианионе  $C_{74}^{2-}$  симметрично сконцентрирована на феноленильных субструктурах и вдоль экваториального



пояса, состоящего из трех индаценовых субструктур [68]. В соответствии с таким распределением электронной плотности и электростатической природой взаимодействия между катионом металла и анионом углеродной оболочки катион металла, например  $\text{Sc}^{2+}$ , вероятнее всего должен располагаться в центре сферы фуллерена  $\text{C}_{74}$ . Согласно расчетам [68], 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  $\text{Sc}_2@\text{C}_{74}$  [82], 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 Ритвельда (определение расположения атомов в элементарной ячейке) и максимальной энтропии (как метод статистического описания систем), для  $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$  (~4.01 и 2.4 Å, соответственно) [83]. Эти данные с учетом симметричного распределения электронной плотности в  $\text{C}_{74}^{2-}$  позволяют предположить, что два атома металла, вероятно, будут вращаться в экваториальной плоскости симметрии  $\sigma_h$  для сохранения исходной симметрии молекулы  $\text{D}_{3h}$ , как это было показано, например, для фуллеренов  $\text{M}@\text{C}_{82}$  [21, 81, 84]. Подтверждение подобному возможному вращению было продемонстрировано в DFT-расчетах [73] для  $\text{Ca}@\text{C}_{74}$ , где активационный барьер этого процесса был оценен в 7-9 ккал/моль. Вращение эндоатомов приводит к тому, что согласно спектральным данным  $^{13}\text{C}$  ЯМР сохраняется симметрия  $\text{D}_{3h}$  исходного фуллерена.

### Экзоэдральные фуллерены $\text{C}_{74}$

Другим широко распространенным способом стабилизации фуллеренов является их получение в виде экзоэдральных производных. Подобная стабилизации возможна даже для молекул, имеющих по три сопряженных пентагона [51, 52, 85]. Так, неполученный экспериментально фуллерен  $\text{C}_{74}$  был удачно изолирован и охарактеризован в виде производного  $\text{C}_{74}\text{F}_{38}$  ( $\text{D}_3$ ) единственного изомера, подчиняющегося правилу изолированных пентагонов, с симметрией  $\text{D}_{3h}$  [86, 87]. Этот изомер был также получен в реакции смеси высших фуллеренов с  $\text{CF}_3\text{I}$  в виде  $\text{C}_{74}(\text{CF}_3)_{12}$  [88, 89].

Подводя итог, можно сказать, что в результате проведенного анализа распределения связей и последующих DFT расчетов фуллеренов  $\text{C}_{72}$  и  $\text{C}_{74}$  выявлено, что нестабильность этих «исчезающих» фуллеренов определяется избыточными локальными напряжениями молекулы в случае фуллерена  $\text{C}_{72}$  ( $\text{D}_{6d}$ ) и открытой электронной оболочкой молекулы (радикальной структурой) фуллерена  $\text{C}_{74}$  ( $\text{D}_{3h}$ ). Эти фуллерены являются характерными примерами нестабильности двух типов, в которых, в отличие от других высших фуллеренов, роль названных причин не накладывается друг на друга, а проявляется изолированно. В то же время лишь один из них – фуллерен  $\text{C}_{74}$  ( $\text{D}_{3h}$ ) – стабилизируется в виде различных производных (как эндоэдральных, так экзоэдральных), тогда как отсутствие производных для фуллерена  $\text{C}_{72}$  ( $\text{D}_{6d}$ ) свидетельствует, по-видимому, о невозможности его стабилизации и соответствующем снятии напряжений молекулы в существующих способах синтеза.

### 3.1.3. Фуллерен $C_{76}$

Молекула фуллерена  $C_{76}$  состоит из 12 пентагонов и 28 гексагонов, что теоретически предполагает возможность существования 19151 изомеров. Из них правилу изолированных пентагонов подчиняются только два:  $19150 (D_2)$  (изомер 1) и  $19151 (T_d)$  (изомер 2) согласно [15]. И лишь первый из них был получен и выделен [90-93]. Методом  $^{13}C$  ЯМР спектроскопии было показано, что экспериментально наблюдаемым изомером является хиральный изомер  $D_2$  [91, 94]. Впервые структура молекулы изомера 1 ( $D_2$ ) методом монокристаллического РСА была показана в работе [92] и подтверждена тем же методом, используя своеобразную технику выращивания кристаллов [96]. Были изучены фотофизические и фотохимические свойства фуллерена  $C_{76}$  и его анионов [97, 98], исследованы Рамановские и фотоэлектронные спектры [99, 100], энергия его диссоциации [101].

Серия работ по квантово-химическим расчетам подтвердила, что экспериментально полученный изомер 1 ( $D_2$ ) фуллерена  $C_{76}$  действительно является наиболее выгодным энергетически [93, 95, 96, 102-107].

В работе [108] в рамках разработанного подхода была произведена установка связей и анализ субструктур наиболее выгодного по энергии и экспериментально полученного изомера 1 ( $D_2$ ) фуллерена  $C_{76}$  (Рисунок 3.8а). Обнаружено, что структура его молекулы сходна с молекулой фуллерена  $C_{70}$ : здесь присутствуют четыре корануленовые (Рисунок 2.2а) и четыре индациновые (Рисунок 2.2б) субструктуры. Подобные результаты были получены в расчетах порядков связей этого изомера [109], схематически представленных в виде диаграммы Шлегеля, в которой также отмечается наличие четырех субструктур с делокализованными связями.

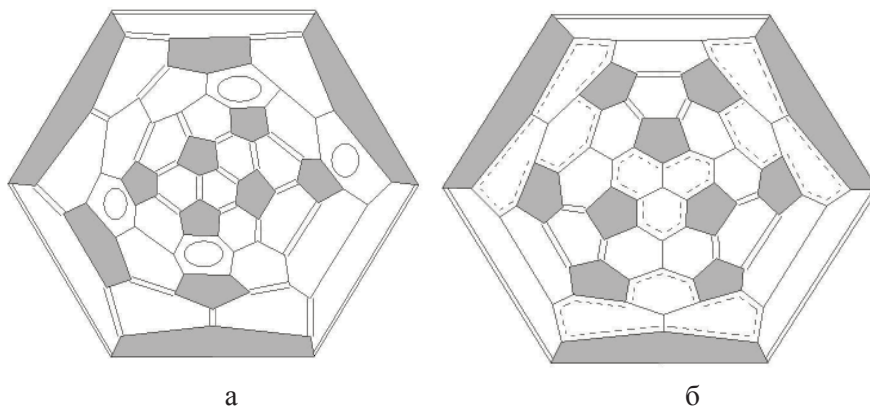


Рисунок 3.7. Диаграммы Шлегеля изомера 1 ( $D_2$ ) (а) и изомера 2 ( $T_d$ ) (б) фуллерена  $C_{76}$  [108].

Как видно из Рисунка 3.7б, экспериментально не полученный изомер 2 ( $T_d$ ) фуллерена  $C_{76}$  содержит четыре феналенил-радикальные субструктуры (Рисунок 2.2е), предполагающие присутствие в каждой из них одного неспаренного электрона, т.е. этот изомер не может быть экспериментально выделен, по-видимому, из-за его радикальной природы, как и фуллерен  $C_{74}$ . Тем не менее, как и фуллерен  $C_{74}$ , он может быть стабилизирован в виде

полимерных форм. Проведенные неограниченные по спину квантово-химические расчеты триплетной конфигурации этого изомера подтвердили открытый характер его электронной оболочки (Таблица 3.9) [108].

**Таблица 3.9. Относительные величины полных энергий ( $\Delta E$ , ккал/моль), разности энергий между граничными орбиталями (ВЗМО–НВМО, эВ), сродство к электрону (СЭ, эВ) фуллерена  $C_{76}$  (B3LYP) [108]**

Изомер $C_{76}$	$\Delta E$				ВЗМО–НВМО				СЭ	
	6-31G	6-31G*	6-31+G*	6-311+G*	6-31G	6-31G*	6-31+G*	6-311+G*	6-31G	6-31G*
1 (синглет) ( $D_2$ )	0.00	0.00	0.00	0.00	1.99	1.97	1.95	1.95	2.59	2.32
2 (синглет) ( $D_{2d}$ )	16.77	18.31	16.94	16.73	0.83	0.83	0.81	0.82	3.04	2.65
(триплет) ( $C_{3v}$ )	14.48	14.48	16.24	14.64	0.94	0.96	0.96	0.94		

Согласно расчетам в изомере 2 ( $T_d$ ) происходит понижение симметрии в синглете до  $D_{2d}$ , в триплете до  $C_{3v}$ . Это согласуется с ранними работами [90, 95, 102-104, 106], в которых этот изомер описывался как фуллерен с открытой электронной оболочкой и вырожденной энергетической щелью ВЗМО–НВМО, что приводит к Ян-Теллеровскому искажению и понижению симметрии. Подобное искажение симметрии в изомере 2 ( $T_d$ ), как будет показано далее, это не единственный такой пример для фуллеренов с открытой электронной оболочкой и в большинстве работ его связывают с эффектом Яна-Теллера. Однако следует сказать, что эффекты Яна-Теллера для фуллеренов, согласно [5], могут быть очень малы и почти неопределимы. В работе Сланина [110] было показано, что не всегда понижение симметрии фуллеренов может быть вызвано эффектом Яна-Теллера, но и может быть обусловлено общими энергетическими причинами.

**Таблица 3.10. Валентные углы, суммы валентных углов и двугранные углы между циклами фуллеренов циклами двух изомеров  $C_{76}$ , град. (B3LYP/6-31G) [108]**

Изомер $C_{76}$	Валентные углы		Сумма валентных углов при атоме углерода	Двугранные углы м/у циклами			
	при гексагоне	при пентагоне		м/у гексагонами		м/у пентагоном и гексагоном	
				значения	разница	значения	разница
1 ( $D_2$ )	115.87*	106.99	346.74	130.96	32.01	136.77	20.11
	122.07	108.92	356.04	162.97		156.88	
2 ( $C_{3v}$ )	116.49	107.08	347.96	138.48	14.17	142.52	7.62
	121.51	109.16	353.64	152.65		150.14	

\* Минимальные и максимальные значения, соответственно.

Как и в случае с фуллеренами  $C_{72}$  и  $C_{74}$ , рассчитанные длины связей фуллерена  $C_{76}$  соответствуют таковым для хорошо известных фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  и подтверждают применимость подхода распределения типов связей, приведенного на диаграммах Шлегеля (Рисунок 3.7) [108]. Отметим, что подобное соответствие было отмечено и в других фуллеренах  $C_{78}$ – $C_{86}$ . Аналогично фуллерену  $C_{74}$ , в изомере 2 ( $T_d$ ) все максимальные и минимальные связи и валентные углы равномерно распределены по всей сфере, т.к. структура этого изомера близка к сферической. Анализ рассчитанных значений сумм валентных углов показал, что различия между двумя изомерами фуллерена  $C_{76}$  незначительны (Таблица 3.10), а их расположение оказалось вполне ожидаемым – минимальные значения сумм валентных углов принадлежат атомам в местах значительной деформации плоскости (субструктуры, где гексагон окружен тремя пентагонами), а максимальные значения – в местах, где наблюдается плоское строение (короненоподобная субструктура (без одного гексагона)).

Эта ситуация характерна и для остальных фуллеренов: в большинстве изомеров не наблюдается какой-либо зависимости в их расположении – все максимальные и минимальные значения равномерно распределены по поверхности сферы. Другими словами, электронные эффекты и, соответственно, изменение длин связей и валентных углов мало сказываются на геометрических параметрах сфероподобной молекулы и не отражает ее напряженности, в отличие от двугранных углов, приобретающих свои граничные значения в тех областях молекулы, где присутствуют субструктуры со значительным количеством конденсированных (смежных) гексагонов. Однако, еще более очевидные результаты проявляются после анализа значений двугранных углов внутри циклов в этих фуллеренах. Было показано, что деформация гексагонов и пентагонов – наиболее значимый геометрический параметр, прямо связанный с термодинамической нестабильностью фуллеренов с закрытой оболочкой, отражающий локальную напряженность молекулы [9, 10].

**Таблица 3.11. Максимальные двугранные углы в циклах двух изомеров  $C_{76}$ , град. (B3LYP/6-31G) [108]**

Изомер $C_{76}$	в гексагоне		в пентагоне
	с альтернированием связей	с делокализованной $\pi$ -связью	
1 ( $D_2$ )	12.63 (4)	17.26 (4)	6.89 (4)
2 ( $T_d$ )	1.59 (12)	11.43 (12)	3.36 (12)

\*В скобках – количество эквивалентных циклов согласно симметрии.

В обоих изомерах фуллерена  $C_{76}$  обнаружена деформация гексагонов и пентагонов (Таблица 3.11) [108]. Как и в случае с фуллереном  $C_{70}$  [49] и  $C_{74}$ , наибольшие искажения наблюдаются именно в гексагонах с делокализованными  $\pi$ -связями, которые не дестабилизируют молекулу. Сравнение же двугранных углов в гексагонах с альтернированием связей показывает, что в нестабильном изомере 2 ( $T_d$ ) они даже меньше, чем в экспериментально полученном стабильном изомере 1 ( $D_2$ ). Поэтому можно говорить, что не-

стабильность изомера 2 ( $T_d$ ) определяется лишь его радикальной природой и не связана с локальными напряжениями молекулы.

### Эндоэдральные фуллерены $C_{76}$

Оба изомера, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, были экспериментально получены в виде эндоэдральных производных: однако, если для стабильного изомера 1 ( $D_2$ ) таких примеров несколько [см, например, 27, 59, 77, 111, 112], то изомер 2 ( $T_d$ ) был впервые получен, изолирован и структурно охарактеризован только в виде  $Lu_2@C_{76}$  [113]. Сохранение симметрии  $T_d$  оказалось возможным благодаря быстрому вращению двух атомов лютеция внутри углеродной сферы, что, как будет показано далее, является не единственным таким примером.

Этот изомер оказался также наиболее стабильным в расчетах эндоэдрального металлофуллерена  $Sc_3N@C_{76}$  [114], однако, экспериментально ни один из эндоэдральных металлофуллеренов  $M_3N@C_{76}$  не был изолирован. Так, масс-спектр показывает присутствие  $Dy_3N@C_{76}$ , но его количества оказалось недостаточно для изолирования и характеристики [115], поэтому этот металлофуллерен также иногда называют исчезающим («missing») фуллереном [107]. Для негомогенных кластеров, например  $DySc_2N$ , асимметричная структура является геометрически более удобной для молекулы  $C_{76}$ , что и выражается в его экспериментальном получении [107]. Однако DFT расчеты указывают, что эндоэдральный металлофуллерен  $DySc_2N@C_{76}$  должен существовать в виде изомера  $C_s$ , не подчиняющегося правилу изолированных пентагонов [107]. Подобные же результаты были получены в [114], где наиболее энергетически выгодным в виде гексааниона оказался изомер 17490 ( $C_s$ ) с двумя парами сопряженных пентагонов. Этот факт экспериментально подтвердился его получением в виде  $La_2@C_{76}$  [116]. Еще один изомер 19138 ( $C_{2v}$ ) фуллерена  $C_{76}$ , не подчиняющийся правилу изолированных пентагонов, был получен в виде  $Sm@C_{76}$  [117].

### Экзоэдральные фуллерены $C_{76}$

Как и в случае с фуллереном  $C_{74}$  ( $D_{3h}$ ), стабилизация в виде различных экзоэдральных производных возможна и для нестабильного изомера 2 ( $T_d$ ) фуллерена  $C_{76}$ . Так, в реакции смеси высших фуллеренов с  $CF_3I$  был получен целый ряд растворимых трифторметилированных производных других высших фуллеренов, изомеры которых были охарактеризованы при использовании  $^{19}F$  ЯМР-спектроскопии и DFT-расчетов. Кроме экзоэдральных производных  $C_{76}(CF_3)_{6,8,10,12,14,16,18}$  для стабильного изомера  $D_2$  фуллерена  $C_{76}$  [118] был получен  $C_{76}(CF_3)_{12}$  для второго изомера  $T_d$ , который нестабилен в виде пустых молекул [88], что являлось первым экспериментальным доказательством наличия этого изомера в саже дугового разряда.

Таким образом, из двух изомеров фуллерена  $C_{76}$ , подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, на настоящий момент получен лишь один – изомер 1 ( $D_2$ ) [90-93], структура которого сходна со структурой одного из наиболее стабильных фуллеренов  $C_{70}$  [108]. Нестабильность второго изомера 2 ( $T_d$ ), имеющего в своей структуре четыре феналенил-радикальные субструктуры, определяется лишь его радикальной природой, а не связа-

на с локальными напряжениями молекулы [108]. В то же время, согласно литературным данным, оба этих изомера были получены в виде различных эндоэдральных металлофуллеренов и экзоэдральных производных.

### 3.1.4. Фуллерен $C_{78}$

У фуллерена  $C_{78}$  насчитывается 24109 возможных изомеров, но только пять из них удовлетворяют правилу изолированных пентагонов: 1 ( $D_3$ ), 2 ( $C_{2v}$ ), 3 ( $C_{2v}$ ), 4 ( $D_{3h}$ ) и 5 ( $D_{3h}$ ) [15]. Фуллерен  $C_{78}$  является первым представителем в ряду высших фуллеренов, начиная с  $C_{60}$ , у которого было выделено более одного изомера, подчиняющегося правилу изолированных пентагонов.

Дидерихом с сотр. впервые были экспериментально получены и выделены методом высокоэффективной жидкостной хроматографии два изомера фуллерена  $C_{78}$  в соотношении 1:5, которые, согласно  $^{13}C$  ЯМР спектрам, имели симметрию  $D_3$  и  $C_{2v}$  [90, 119]. Позже Кикучи с сотр. [120] сообщил о трех изомерах с симметрией  $D_3$ ,  $C_{2v}$  и  $C_{2v}$  в соотношении 2:2:5. Тэйлор с сотр. также представил результаты о получении трех изомеров с симметрией  $C_{2v}$ ,  $D_3$  и  $C_{2v}$  в соотношении 5.2:3.0:1.8 [94, 121]. Было показано, что два изомера с симметрией  $C_{2v}$  отличаются по электронной структуре, хотя имеют одинаковую молекулярную симметрию [122], а анализ  $^3He$  ЯМР спектров эндоэдрального фуллерена  $He@C_{78}$  качественно подтвердил эти результаты [123]. Используя разработанную технику роста кристаллов, авторам [96] удалось провести структурный анализ изомера 2 ( $C_{2v}$ ).

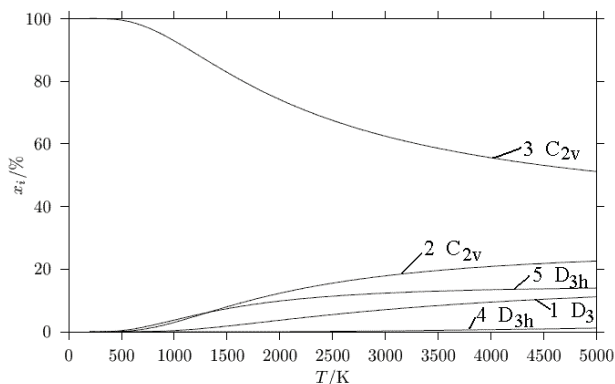


Рисунок 3.8. Зависимость относительной концентрации  $x_i$  изомеров  $C_{78}$  от температуры. Воспроизведено из [124] с разрешения MATCH Commun. Math. Comput. Chem.

Сланина с сотр. [124] в свою очередь при помощи квантово-химических расчетов показал зависимость относительных концентраций изомеров  $C_{78}$  от температуры (Рисунок 3.8). Во всем исследуемом интервале температур (0-5000К), в т.ч. при высоких температурах (в условиях синтеза), наибольшая концентрация наблюдается у изомера 3 ( $C_{2v}$ ). Относительная концентрация остальных изомеров  $C_{78}$  с понижением температуры (при выходе  $C_{78}$  из зоны реакции) в той или иной степени уменьшается. Содержание изомера 4 ( $D_{3h}$ ) остается незначительным во всем температурном интервале.

Предыдущие расчеты показали, что, действительно, в большинстве квантово-химических расчетов экспериментально полученные изомеры являются наиболее энергетически выгодными [2, 4, 93, 102, 103, 124-129] (Рисунок 3.9). Обращает на себя внимание, что с изменением уровня приближения изомеры 1 ( $D_3$ ), 2 ( $C_{2v}$ ) и 5 ( $D_{3h}$ ) могут даже менять порядок своего расположения на шкале относительной стабильности, при этом изомер 5 ( $D_{3h}$ ), в отличие от 1 ( $D_3$ ) и 2 ( $C_{2v}$ ), экспериментально получен не был. Это еще раз говорит о том факте, что на основании лишь расчета полных энергий нельзя предсказывать возможность синтеза того или иного изомера, поскольку порядок изомеров будет зависеть от уровня расчета. В то же время изомеры 3 ( $C_{2v}$ ) и 4 ( $D_{3h}$ ) остаются во всех уровнях расчета наиболее энергетически выгодным и невыгодным, соответственно.

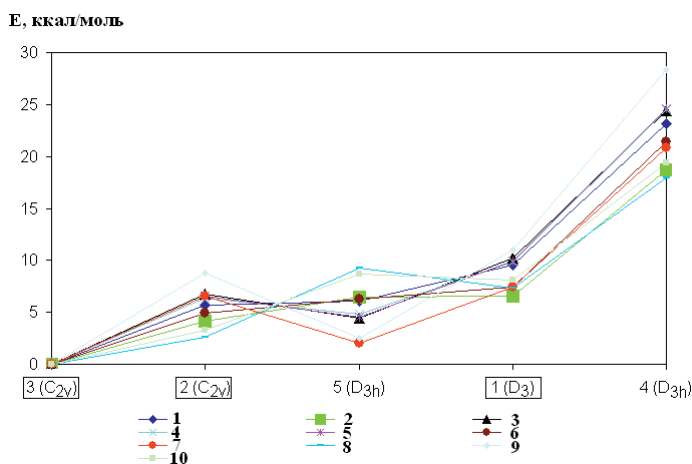


Рисунок 3.9. Относительные величины полных энергий ( $\Delta E$ , ккал/моль) пяти изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, фуллерена  $C_{78}$ : 1 – B3LYP/STO-3G [93], 2 – B3LYP/3-21G [93], 3 – B3LYP/6-31G\* [93], 4 – B3LYP/6-31G\* [124], 5 – B3LYP/6-31G\* [4], 6 – SAM1 [4], 7 – TBMD см. [93], 8 – HF/4-31G [4], 9 – DFTB см. [93], 10 – BP85 см. [93] (экспериментально полученные изомеры выделены прямоугольниками)

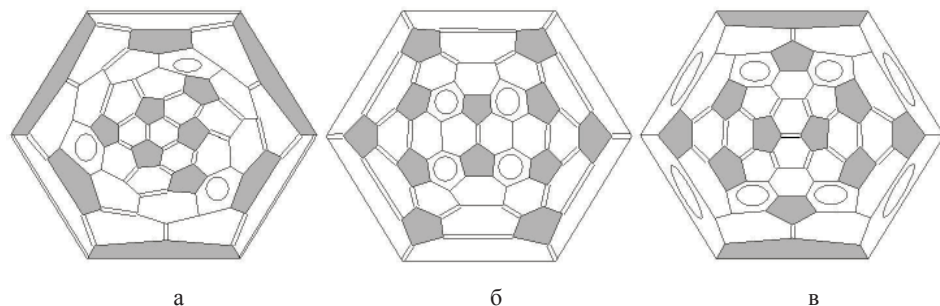


Рисунок 3.10. Диаграммы Шлегеля изомеров 1 ( $D_3$ ) (а), 2 ( $C_{2v}$ ) (б) и 3 ( $C_{2v}$ ) (в) фуллерена  $C_{78}$  [128]

Анализ распределения связей в экспериментально полученных изомерах 1 ( $D_3$ ), 2 ( $C_{2v}$ ) и 3 ( $C_{2v}$ ) фуллерена  $C_{78}$  показал, что если изомер 1 ( $D_3$ ) (Рисунок

3.10а) характеризуется подобной фуллерену  $C_{70}$  структурой (три индациновые субструктуры расположены на экваторе молекулы), то в изомере 2 ( $C_{2v}$ ) (Рисунок 3.10б), наряду с четырьмя индациновыми субструктурами, отмечается наличие одной короненовой субструктуры (Рисунок 2.2г), а в изомере 3 ( $C_{2v}$ ) (Рисунок 3.10в) – одной периленовой субструктуры (Рисунок 2.2д) [128, 129].

Примечательно, что в фуллерене  $C_{72}$ , как было показано ранее в [13], пара короненовых субструктур явилась причиной его нестабильности, однако, с увеличением размера фуллерена присутствие короненовой субструктуры становится менее критичным, и структура фуллерена может быть стабильной [11-14]. Три и более этих субструктур существенно дестабилизируют молекулу, вследствие возникновения значительных напряжений.

Действительно, экспериментально не полученный изомер 4 ( $D_{3h}$ ) фуллерена  $C_{78}$ , содержащий три короненовые субструктуры (Рисунок 3.11а), вносящие, по-видимому, значительные локальные напряжения, является наиболее нестабильным изомером [2, 4, 93, 102, 103, 124-129].

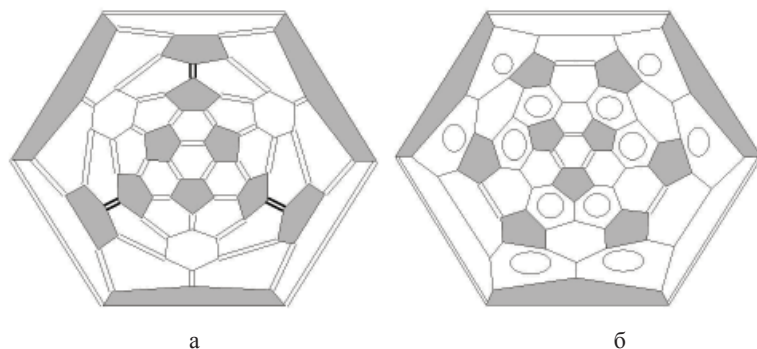


Рисунок 3.11. Диаграммы Шлегеля двух экспериментально не полученных изомеров 4 ( $D_{3h}$ ) (а) и 5 ( $D_{3h}$ ) (б) фуллерена  $C_{78}$  [128, 129]

В структуре изомера 5 ( $D_{3h}$ ) (Рисунок 3.11б) можно выделить три периленовые субструктуры (Рисунок 2.2д), наличие которых в экспериментально полученном изомере 3 ( $C_{2v}$ ) позволяет говорить, что эта субструктура не является дестабилизирующей.

Как было показано в главе 2.1, в периленовой субструктуре возможно два варианта распределения связей: с закрытой и открытой электронными оболочками, соответственно. Согласно проведенным квантово-химическим расчетам [128, 129] (Таблица 3.12), синглетная конфигурация изомера 5 ( $D_{3h}$ ) энергетически более выгодна, чем мультиплетные, указывая на закрытый характер электронной оболочки молекулы. Здесь следует также отметить, что изомер 5 ( $D_{3h}$ ), согласно его значениям относительной стабильности, является вторым наиболее стабильным изомером. Полученные результаты согласуются с [17], где также на основании большого количества гексагонов с альтернирующими простыми и двойными связями и размера энергетической щели была предположена высокая стабильность изомера 5 ( $D_{3h}$ ). Ранее было также отмечено, что в этом изомере наблюдается наиболее равномерное распределение пентагонов [125]. Исходя из вышеизложенного, равномерное распределение пентагонов по сфере, аналогичное со стабильными



фуллеренами распределение связей, низкое значение полной энергии и закрытый характер электронной оболочки позволяет предварительно предположить о возможности его получения.

**Таблица 3.12. Относительные величины полных энергий ( $\Delta E$ , ккал/моль), разности энергий между граничными орбиталями (ВЗМО–НВМО, эВ), сродство к электрону (СЭ, эВ) в изомерах фуллерена  $C_{78}$  (ВЗЛР) [128, 129]**

Изомер $C_{78}$	$\Delta E$			ВЗМО–НВМО			СЭ	
	6-31G	6-31G*	6-31+G*	6-31G	6-31G*	6-31+G*	6-31G	6-31G*
экспериментально полученные изомеры:								
$C_{78}$ 1 ( $D_3$ )	9.37	9.93	8.69	1.66	1.62	1.60	2.79	2.18
$C_{78}$ 2 ( $C_{2v}$ )	6.35	6.59	6.55	2.05	2.02	2.00	2.74	2.89
$C_{78}$ 3 ( $C_{2v}$ ) синглет триплет	0.00	0.00	0.00	1.64	1.64	1.62	2.89	2.89
	15.30	16.06	14.58	0.34	0.35	0.29		
экспериментально не полученные изомеры:								
$C_{78}$ 4 ( $D_{3h}$ )	24.22	23.90	23.68	2.47	2.47	2.44	2.25	2.13
$C_{78}$ 5 ( $D_{3h}$ ) синглет триплет квинтет септет	4.93	4.55	3.62	1.51	1.52	1.50	3.06	2.86
	18.48	14.68	19.45	0.37	0.37	0.35		
	32.70	-	-	0.27	-	-		
	48.38	-	-	0.14	-	-		

Изомер 4 ( $D_{3h}$ ) фуллерена  $C_{78}$ , согласно рассчитанным энергетическим параметрам (Таблица 3.12), является самым энергетически невыгодным изомером из пяти изомеров фуллерена  $C_{78}$  и имеет наибольшую энергетическую щель ВЗМО–НВМО. Однако само значение относительной величины полной энергии не объясняет причину нестабильности этого изомера, более того, оно не позволяет утверждать, нестабилен ли этот изомер вообще.

Так же как и в фуллеренах  $C_{72}$ – $C_{76}$ , во всех изомерах присутствует деформация гексагонов и пентагонов (Таблица 3.13). В экспериментально полученных изомерах и изомере 5 ( $D_{3h}$ ) наибольшие искажения наблюдаются именно в гексагонах с делокализованными  $\pi$ -связями, причем степень их деформации в изомере 5 ( $D_{3h}$ ) меньше, чем в других изомерах  $C_{78}$ , в том числе в сравнении с экспериментально уже синтезированными и выделенными. В изомере 2 ( $C_{2v}$ ) наиболее деформированными, наряду с гексагонами с делокализованной  $\pi$ -связью, являются циклы на границе с короненовой субструктурой.

**Таблица 3.13. Максимальные двугранные углы в циклах пяти изомеров  $C_{78}$ , град. (ВЗЛР/6-31G)**

Изомер $C_{78}$	в гексагоне		в пентагоне
	с альтернированием связей	с делокализованной $\pi$ -связью	
экспериментально полученные изомеры:			
1 ( $D_3$ )	14.74 (6)	18.49 (3)	8.39 (6)
2 ( $C_{2v}$ )	13.99 (2)	12.46 (4)	13.30 (4)
3 ( $C_{2v}$ )	11.37 (2)	12.46 (4)	11.20 (2)
экспериментально не полученные изомеры:			
4 ( $D_{3h}$ )	15.23 (6)	-	14.36 (6)
5 ( $D_{3h}$ )	2.17 (3)	10.78 (12)	3.31 (6)

\*В скобках – количество эквивалентных циклов согласно симметрии.

Учитывая тот факт, что деформация гексагонов с делокализованной связью не влияет на стабильность молекулы, и сравнивая лишь значения двугранных углов в гексагонах с альтернированием связей, видно, что наибольшие искажения наблюдаются именно у изомера 4 ( $D_{3h}$ ). Причем максимально искаженными являются циклы в области экватора, на стыке короненовых субструктур, которые, судя по всему, и оказывают дестабилизирующее воздействие (Таблица 3.13). Именно на этом стыке расположена наиболее короткая двойная связь (1.375 Å, выделена на Рисунке 3.11a), что предполагает также сильную реакционную способность этого участка. Все остальные циклы деформированы в намного меньшей степени.

### Эндоэдральные фуллерены $C_{78}$

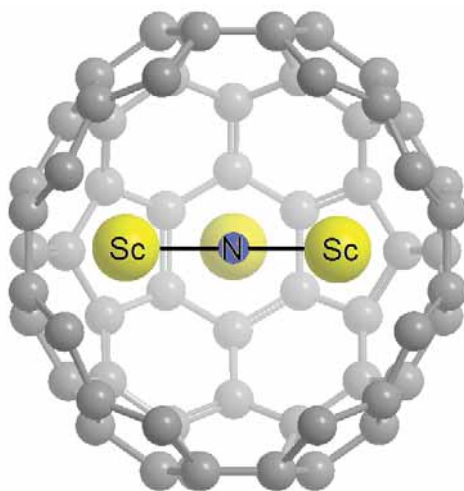


Рисунок 3.12. Структура эндоэдрального фуллерена  $Sc_3N@C_{78}$  5 ( $D_{3h}$ ). Положение эндоэдрального кластера  $Sc_3N$  приведено согласно данным PCA [130]

Анализ литературных данных показал, что в виде эндоэдральных металлофуллеренов из пяти изомеров фуллерена  $C_{78}$  был получен только изомер 5 ( $D_{3h}$ ). Так, рентгеноструктурный анализ  $Sc_3N@C_{78}$  показал [130], что его структура соответствует изомеру 5 ( $D_{3h}$ ), в котором плоский нитрид  $Sc_3N$  располагается перпендикулярно главной оси симметрии ( $C_3$ ) и ориентирован на двойные связи, находящиеся на экваторе молекулы (Рисунок 3.12), которые, согласно расчетам [124], являются одними из наиболее реакционноспособных. Такая ориентация наиболее энергетически выгодна, а связывание не позволяет кластеру  $Sc_3N$  свободно вращаться внутри фуллерена. Из-за существенной разницы в электроотрицательности наблюдается пе-

ренос шести электронов с кластера  $Sc_3N$  на фуллереновую оболочку, индуцируя ароматичность всей молекулы в целом [132], что дополнительно стабилизирует ее [133].

$^{13}C$  ЯМР спектр эндоэдрального металлофуллерена  $La_2@C_{78}$  [134] также показал, что это изомер с симметрией  $D_{3h}$ , которым, согласно квантово-химическим расчетам  $La_2@C_{78}$ , является изомер 5 ( $D_{3h}$ ). Рассчитанная энергия связи между углеродной сферой изомера 5 ( $D_{3h}$ ) и атомами лантана составляет 277 ккал/моль, указывая на значительную стабилизацию молекулы фуллерена.

Этой же группой было получено соединение  $Ti_2C_{80}$ , которое первоначально, по  $^{13}C$  ЯМР спектру, идентифицировали как эндоэдральный металлофуллерен  $Ti_2@C_{80}$  [135]. Однако позже установили [136], что эта структура не объясняет снимки просвечивающей электронной микроскопии молекул  $Ti_2C_{80}$  внутри углеродной нанотрубки, где отчетливо видны два типа расположения эндоэдрального кластера (Рисунок 3.13). Действительно, разные эндоэдральные металлофуллерены  $Ti_2@C_{80}$  и  $Ti_2C_2@C_{78}$  в масс-спектре неразличимы, поэтому для верного выбора были привлечены методы EELS, ЯМР и теоретические исследования [135-138], которые показали, что верной будет структура  $Ti_2C_2@C_{78}$  с симметрией  $D_{3h}$ . На основе квантово-химических расчетов обоих изомеров с симметрией  $D_{3h}$  [136, 138] было показано, что наиболее предпочтительным в этом случае является молекула изомера 5 ( $D_{3h}$ ).  $^{13}C$  ЯМР спектр синтезированного эндоэдрального металлофуллерена  $Sc_2@C_{78}$  [139, 140] и сравнительный анализ его электронного спектра поглощения с  $La_2@C_{78}$  показали, что клетка фуллерена также соответствует изомеру 5 ( $D_{3h}$ ).

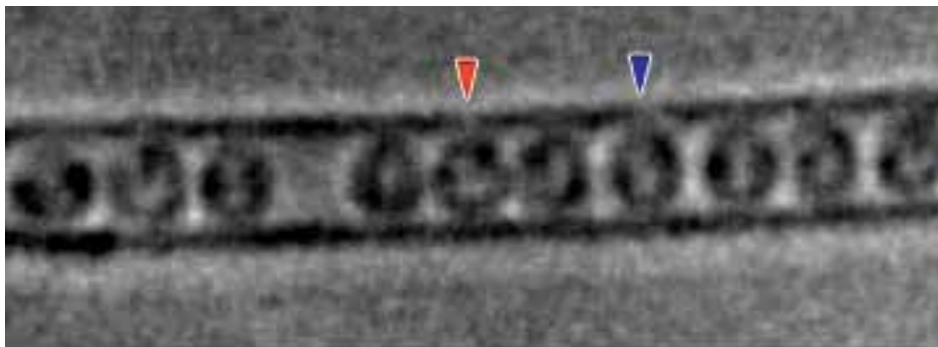


Рисунок 3.13. Молекулы  $Ti_2C_{80}$  внутри углеродной нанотрубки. Темные пятна в молекулах – атомы титана. Красной стрелкой отмечена молекула с полярным положением атомов титана в молекуле, синей стрелкой – молекула с неполярным положением. Воспроизведено из [136] с разрешения Copyright © 2005, American Chemical Society

Таким образом, в виде эндоэдральных металлофуллеренов из пяти изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, был получен только изомер 5 ( $D_{3h}$ ) [130, 134-140].

Согласно литературным данным, эндоэдральные металлофуллерены  $C_{78}$  были получены и для структур, не подчиняющихся правилу изолированных пентагонов [141, 142]. Так, синтез и выделение серии эндоэдральных металлофуллеренов  $Tm_3N@C_{2n}$  ( $n=39-43$ ) [143] привел к получению металлофуллерена  $Tm_3N@C_{78}$ , структура которого отличалась от структуры ранее полученного изомера  $5 (D_{3h})$  фуллерена  $Sc_3N@C_{78}$ , подчиняющегося правилу изолированных пентагонов. Позже этой же группой были синтезированы эндоэдральные металлофуллерены  $Dy_3N@C_{2n}$  ( $n=38-49$ ), среди которых присутствовали два изомера  $Dy_3N@C_{78}$  [115], электронный спектр одного из которых сильно отличался от  $Sc_3N@C_{78}$  и  $La_2@C_{78}$ , указывая на различную структуру их углеродных клеток. Было первоначально предположено, что структура углеродных клеток может принадлежать или изомеру  $1 (D_3)$ , или  $4 (D_{3h})$  [143]. Однако на основе проведенного сравнительного анализа рассчитанных ИК- и Раман-спектров с экспериментальными было предположено, что выделенные  $Tm_3N@C_{78}$  и  $Dy_3N@C_{78}$  имеют структуру углеродной клетки изомера  $22010 (C_2)$ , имеющую две пенталеновые субструктуры [142]. Эту же структуру, как показал рентгеноструктурный анализ [141], имеет эндоэдральный металлофуллерен  $Gd_3N@C_{78}$ .

Тот факт, что кластер  $Sc_3N$  инкапсулируется в изомер, подчиняющийся правилу изолированных пентагонов, а  $Tm_3N$ ,  $Dy_3N$  и  $Gd_3N$  – в изомер, не подчиняющийся этому правилу, связано с размерами этих эндоэдральных кластеров. Так, кластер  $Sc_3N$  имеет плоскую форму внутри  $Sc_3N@C_{78}$  ( $5 D_{3h}$ ), тогда как кластеры  $Tm_3N$ ,  $Dy_3N$  и  $Gd_3N$ , вследствие большего их размера, пирамидализируются внутри углеродной клетки, что ее дестабилизирует. Но эти кластеры остаются плоскими внутри изомера  $22010 (C_2)$ , не подчиняющегося правилу изолированных пентагонов.

Симметричное распределение электронной плотности в изомере  $5 (D_{3h})$  фуллерена  $C_{78}$  [128] также приводит к симметричному положению атомов металла, например, в  $Sc_3N@C_{78}$  [130] или в  $Ti_2C_2@C_{78}$ , где наиболее выгодной оказалась линейная структура кластера  $Ti-C-C-Ti$ , сохраняющая симметрию  $D_{3h}$ , выявленную в экспериментальном  $^{13}C$  ЯМР спектре [136-138]. В изомерах, не подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, например,  $22010 (C_2)$  фуллерена  $C_{78}$ , перенос электронов от атома металла на пенталеновые субструктуры приводит к их стабилизации, а ионы металла в этих молекулах оказываются ориентированы на эти пенталеновые субструктуры [141, 142], подтверждая отсутствие существенной делокализации электронов по углеродной сферической оболочке.

### Экзоэдральные фуллерены $C_{78}$

Для стабильных изомеров  $1 (D_3)$ ,  $2 (C_{2v})$  и  $3 (C_{2v})$  фуллерена  $C_{78}$  были также получены различные их трифторметилированные производные, например, в работах [118, 144]. В результате бромирования фуллереновой смеси был получен кристаллический  $C_{78}Br_{18}$ , рентгеноструктурный анализ которого показал высокосимметричную схему присоединения атомов брома к углеродным клеткам изомеров  $2 (C_{2v})$  и  $3 (C_{2v})$  [145]. Аналогичные структуры

с изомерами 1 ( $D_3$ ), 2 ( $C_{2v}$ ) и 3 ( $C_{2v}$ ) были также получены в виде галогенпроизводных  $C_{78}Cl_{18}$  и  $C_{78}Cl_{30}$  в [146-148].

Не полученный экспериментально изомер 5 ( $D_{3h}$ ) фуллерена  $C_{78}$ , но стабильный согласно нашим исследованиям, был получен в виде  $C_{78}(CF_3)_{12}$ , структура которого была доказана не только на основе квантово-химических расчетов и  $^{19}F$  ЯМР спектров [88], но и в ходе рентгеновских исследований [89]. На основании большого размера энергетической щели (2.47эВ), которая сравнима с таковыми для  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , было предположено о возможном практическом получении изомера 4 ( $D_{3h}$ ) в виде  $C_{78}Cl_{18}$  [149], что не подтвердилось, т.к. им оказался изомер 5 ( $D_{3h}$ ) [150].

Таким образом, из пяти изомеров фуллерена  $C_{78}$ , подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, на настоящий момент в виде пустых молекул были получены три: 1 ( $D_3$ ), 2 ( $C_{2v}$ ) и 3 ( $C_{2v}$ ) [90, 94, 96, 119-122]. Отметим, что о выделении пустого изомера 5 ( $D_{3h}$ ) было сообщено в [151], однако дальнейшего подтверждения этот факт не получил. Если изомер 1 ( $D_3$ ) характеризуется подобной фуллерену  $C_{70}$  структурой, то в изомерах 2 ( $C_{2v}$ ) и 3 ( $C_{2v}$ ) отмечается наличие одной короненовой и одной периленовой субструктур, соответственно. Наличие трех короненовых субструктур в экспериментально неполученном изомере 4 ( $D_{3h}$ ) фуллерена  $C_{78}$  вносит значительные локальные напряжения, что приводит к его нестабильности. И, наоборот, наличие характерных для стабильных фуллеренов субструктур, закрытая электронная оболочка, относительно равномерное распределение локальных напряжений по сфере и низкие значения полных энергий в изомере 5 ( $D_{3h}$ ) позволяет сделать предположение о возможности его дальнейшего практического получения.

Согласно литературным данным, в виде эндоэдральных металлофуллеренов из пяти изомеров был получен только изомер 5 ( $D_{3h}$ ) [130, 134-140], в тоже время в виде экзоэдральных производных были получены четыре: 1 ( $D_3$ ), 2 ( $C_{2v}$ ), 3 ( $C_{2v}$ ) и 5 ( $D_{3h}$ ) [88, 89, 118, 144-150]. Отметим тот факт, что изомер 4 ( $D_{3h}$ ), нестабильный вследствие избыточных локальных напряжений, не был получен ни в виде экзоэдральных производных, ни как эндоэдральный металлофуллерен, как и фуллерен  $C_{72}$  ( $D_{6d}$ ) с аналогичной причиной нестабильности.

### 3.1.5. Фуллерен $C_{80}$

Фуллерен  $C_{80}$ , исходя из наличия 12 пентагонов и 30 гексагонов, может иметь 31924 изомера, но лишь семь из них подчиняются правилу изолированных пентагонов: 1 ( $D_{5d}$ ), 2 ( $D_2$ ), 3 ( $C_{2v}$ ), 4 ( $D_3$ ), 5 ( $C_{2v}$ ), 6 ( $D_{5h}$ ) и 7 ( $I_h$ ) [15]. Особенное внимание этот фуллерен привлекает потому, что это первый высший фуллерен после  $C_{60}$ , один из изомеров которого, подобно фуллерену  $C_{60}$ , имеет самую высокую симметрию усеченного икосаэдра  $I_h$ . В отличие от наиболее изученного бакминстерфуллерена  $C_{60}$ , этот изомер фуллерена  $C_{80}$  не удастся выделить в виде пустой молекулы. Всего из семи изомеров фуллерена  $C_{80}$ , удовлетворяющих правилу изолированных пентагонов, лишь два изомера 1 ( $D_{5d}$ ) и 2 ( $D_2$ ) были выделены и охарактеризованы [152-154].

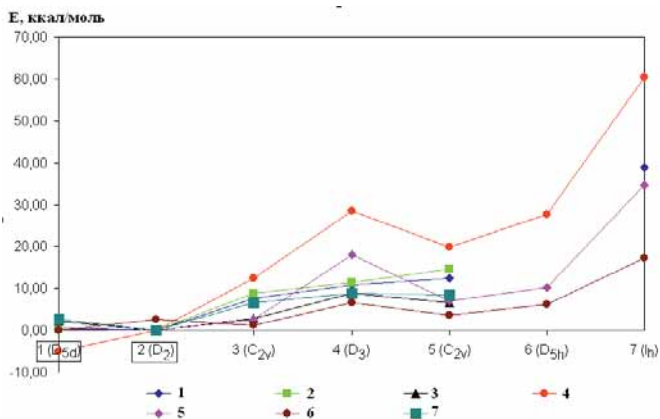


Рисунок 3.14. Относительные величины полных энергий ( $\Delta E$ , ккал/моль) семи изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, фуллерена  $C_{80}$ : 1 – V3LYP/STO-3G [155], 2 – V3LYP/3-21G [155], 3 – V3LYP/6-31G\* [155], 4 – AM1 [156], 5 – PCFF/PI [114], 6 – BP86 [157], 7 – V3LYP/6-31G\* [4] (экспериментально полученные изомеры выделены прямоугольниками)

Ранее проведенные многочисленные квантово-химические расчеты показали, что экспериментально полученные изомеры 1 ( $D_{5d}$ ) и 2 ( $D_2$ ) фуллерена  $C_{80}$  являются наиболее энергетически выгодными изомерами [2, 4, 17, 103, 114, 154-159] (Рисунок 3.14). Однако, здесь так же, как и в случае фуллерена  $C_{78}$ , наблюдается изменение порядка относительных величин полных энергий с изменением уровня приближения. Изомер 7 ( $I_h$ ) остается наиболее энергетически невыгодным во всех уровнях расчетов.

Согласно диаграммам Шлегеля экспериментально полученных изомеров 1 ( $D_{5d}$ ) и 2 ( $D_2$ ) фуллерена  $C_{80}$ , структура молекулы изомера 1 ( $D_{5d}$ ) (Рисунок 3.15а) сходна со структурой фуллерена  $C_{60}$ : здесь имеются только коранулевые субструктуры; а структура изомера 2 ( $D_2$ ) (Рисунок 3.15б) аналогична структуре фуллерена  $C_{70}$ : кроме названных, здесь имеются также две индационных субструктуры, в которых  $\pi$ -связи в гексагонах делокализованы [11, 160].

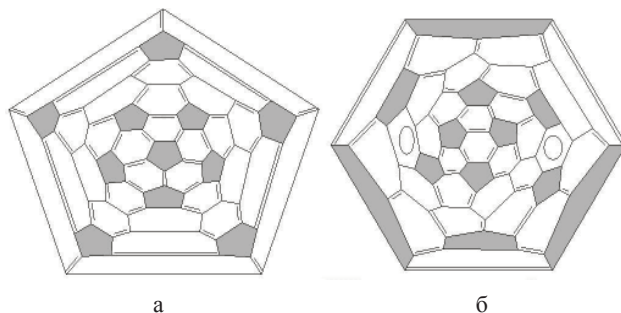


Рисунок 3.15. Диаграммы Шлегеля изомеров 1 ( $D_{5d}$ ) (а) и 2 ( $D_2$ ) (б) фуллерена  $C_{80}$  [11, 160]

Структуры экспериментально неполученных изомеров фуллерена  $C_{80}$  представлены на Рисунке 3.16. Как видно, изомеры 3 ( $C_{2v}$ ) и 4 ( $D_3$ ) включают в себя по две феноленил-радикальные субструктуры, предполагающие

присутствие в каждой из них одного неспаренного электрона. В следующих изомерах число феналенил-радикальных субструктур увеличивается и, наконец, в изомере 7 ( $I_h$ ) уже все гексагоны конденсированы и, вероятно, представляют собой необычную радикальную структуру, аналогов которой пока не обнаружено. Несомненно, чем больше число неспаренных электронов в фуллерене и чем более открытый характер имеет его электронная оболочка, тем менее стабильной будет эта структура, что подтверждается расчетами относительных величин полных энергий (Таблица 3.16) [14, 160].

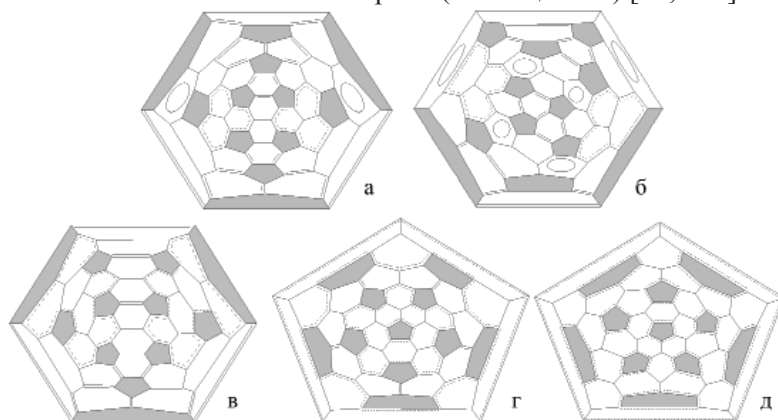


Рисунок 3.16. Диаграммы Шлегеля пяти экспериментально неполученных изомеров фуллерена  $C_{80}$ : 3 ( $C_{2v}$ ) (а), 4 ( $D_3$ ) (б), 5 ( $C_{2v}$ ) (в), 6 ( $D_{5h}$ ) (г) и 7 ( $I_h$ ) (д) [14, 160]

**Таблица 3.14. Относительные величины полных энергий ( $\Delta E$ , ккал/моль), разности энергий между граничными орбиталями (ВЗМО–НВМО, эВ), сродство к электрону (СЭ, эВ) фуллерена  $C_{80}$  (ВЗLYP) [160]**

Изомер $C_{80}$	$\Delta E$			ВЗМО–НВМО			СЭ	
	6-31G	6-31G*	6-31+G*	6-31G	6-31G*	6-31+G*	6-31G	6-31G*
экспериментально полученные изомеры:								
1 ( $D_{5d}$ )	1.83	4.25	2.83	1.05	0.99	0.97	3.05	2.94
2 ( $D_2$ )	0.00	0.00	0.00	1.39	1.35	1.33	2.93	2.73
экспериментально неполученные изомеры:								
3 ( $C_{2v}$ ) синглет	7.12	7.60	9.39	0.81	0.78	0.67	3.29	2.93
триплет	3.24	2.88	4.71	0.96	0.93	0.94		
4 ( $D_3$ ) синглет	9.54	10.49	9.45	0.78	0.75	0.73	3.14	3.08
триплет	7.85	7.68	7.04	0.92	0.94	0.94		
5 ( $C_{2v}$ ) синглет	9.02	9.43	10.73	0.67	0.65	0.63	3.57	3.44
триплет	4.64	4.21	6.11	0.95	0.97	0.95		
6 ( $D_{5h}$ ) синглет $C_s$	11.85	11.60	12.51	0.65	0.63	0.63	3.72	3.44
триплет	11.88	9.18	11.97	0.64	0.63	0.64		
7 ( $I_h$ ) синглет $D_{2h}$	29.67	27.88	27.45	0.76	0.77	0.76	.*	-
триплет $C_{2h}$	30.11	27.71	28.56	0.73	0.74	0.73		

\* Нет сходимости при расчете аниона изомера 7 ( $I_h$ )  $C_{80}^-$ .

Наличие неспаренных электронов в изомерах 3-7 предполагает открытый характер электронной оболочки этих изомеров, что подтвердилось в результате неограниченных по спину расчетов триплетных конфигураций, которые оказались энергетически более выгодными по сравнению с син-

глетными, так же как и величины энергетических щелей между граничными орбиталями (Таблица 3.14).

Согласно [157], синглетное основное состояние, как у изомеров 1 ( $D_{5d}$ ) и 2 ( $D_2$ ), имеет и изомер 3 ( $C_{2v}$ ), поэтому авторами предполагалось, что в дополнение к уже экспериментально доступным изомерам 1 ( $D_{5d}$ ) и 2 ( $D_2$ ), он также может быть доступен в саже. Тем не менее пока этот изомер выделен не был. Выводы, что все остальные изомеры не могут быть получены, поскольку они являются либо бирадикалами, либо имеют околонулевые синглет-триплетные расщепления [157] согласуются с приведенными расчетами. Авторы предполагают, что эти изомеры схожи с алкенами в возбужденных триплетных состояниях и поэтому возможны их олиго- и полимеризация и циклоприсоединение. В [161] на основе приближения молекулярных орбиталей Хюккеля было также показано, что изомер 7 ( $I_h$ ) имеет открытую электронную оболочку, а остальные шесть изомеров имеют псевдозакрытую оболочку с наибольшей энергетической щелью между ВЗМО и НВМО.

Из Таблицы 3.14 также видно, что в изомерах 6 и 7 происходит искажение симметрии: симметрия изомера 6 ( $D_{5h}$ ) в случае синглетного состояния понижается до  $C_s$  (симметрия триплетной конфигурации остается первоначальной), в изомере 7 ( $I_h$ ) искажение симметрии происходит в обоих случаях: в синглете – до  $D_{2h}$ , в триплетной конфигурации – до  $C_{2h}$ . Как отмечается в работах [156, 158, 162] понижение исходной симметрии обязано появлению эффекта Яна-Теллера, причиной которого является открытая электронная оболочка этих изомеров. Так, исследования других авторов также показали, что симметрия изомера 6 ( $D_{5h}$ ) искажается до  $C_s$  [156], а симметрия изомера 7 ( $I_h$ ) – до  $D_{2h}$  [157]. В работах [155, 156] изомер 7 ( $I_h$ ), симметрия которого понизилась до  $D_2$ , также являлся седловой точкой первого порядка.

Проведенное сравнение двугранных углов в экспериментально полученных изомерах и изомерах с открытой электронной оболочкой показывает, что в стабильных изомерах 1 ( $D_{5d}$ ) и 2 ( $D_2$ ) искажения гексагонов (как с альтернированием связей, так и с делокализованной  $\pi$ -связью) даже больше, чем для неполученных экспериментально изомеров 3-7 (Таблица 3.15), что позволяет говорить о том, что причины нестабильности изомеров с открытой электронной оболочкой связаны именно с их радикальной природой.

**Таблица 3.15. Максимальные двугранные углы в циклах семи изомеров фуллерена  $C_{80}$ , град. (B3LYP/6-31G) [160]**

Изомер $C_{80}$	в гексагоне		в пентагоне
	с альтернированием связей	с делокализованной $\pi$ -связью	
экспериментально полученные изомеры:			
1 ( $D_{5d}$ )	17.63 (10)	-	0.22 (10)
2 ( $D_2$ )	17.89 (4)	17.52 (2)	8.23 (4)
с открытой электронной оболочкой:			
3 ( $C_{2v}$ )	5.21 (4)	11.99 (2)	11.33 (2)
4 ( $D_3$ )	8.70 (6)	17.49 (6)	6.13 (6)
5 ( $C_{2v}$ )	10.48 (2)	12.07 (4)	10.57 (2)
6 ( $D_{5h}$ )	1.94 (10)	8.24 (10)	2.32 (10)
7 ( $I_h$ )	-	5.14 (30)	0.57 (12)

\*В скобках – количество эквивалентных циклов согласно симметрии.



### Эндоэдральные фуллерены $C_{80}$

Как уже отмечалось выше, из неполученных экспериментально изомеров фуллерена  $C_{80}$  особое внимание привлекает изомер 7 ( $I_h$ ), поскольку это первый высший фуллерен после  $C_{60}$ , молекула которого имеет самую высокую симметрию усеченного икосаэдра  $I_h$ , как и молекула  $C_{60}$ . Однако, в отличие от наиболее изученного бакминстерфуллерена  $C_{60}$ , этот изомер фуллерена  $C_{80}$  не удается выделить в виде пустой молекулы. В то же время он может существовать в виде различных эндоэдральных металлофуллеренов: например,  $La_2@C_{80}$  [163-165],  $Sc_3N@C_{80}$  [166],  $Er_xSc_{3-x}N@C_{80}$  [165, 167],  $Tm_3@C_{80}$  [143, 168, 169],  $Dy_3N@C_{80}$  [115, 170],  $Tb_3N@C_{80}$  [171],  $Lu_3N@C_{80}$  [172],  $Gd_3N@C_{80}$  [173, 174],  $Gd_xSc_{3-x}N@C_{80}$  [175],  $Y_3N@C_{80}$  [176],  $CeSc_2N@C_{80}$  [177],  $ScYErN@C_{80}$  [178]. Эндоэдральные фуллерены  $Ca@C_{80}$ ,  $Sr@C_{80}$  и  $Ba@C_{80}$  [179, 180] и  $Ce_2@C_{80}$  [181] охарактеризованы не были, тем не менее для них также предлагается изомер 7 ( $I_h$ ).

Изомер 6 ( $D_{5h}$ ) также выделен только в виде эндоэдральных металлофуллеренов, например,  $Sc_3N@C_{80}$  [182, 183],  $Dy_3N@C_{80}$  [115, 170, 184],  $Tm_3N@C_{80}$  [143, 169],  $Tb_3N@C_{80}$  [171],  $Gd_xSc_{3-x}N@C_{80}$  [175].

Сообщается также о существовании третьего изомера  $Dy_3N@C_{80}$ , который предположительно является изомер 1 ( $D_{5d}$ ) [115, 185].

Недавно были получены и охарактеризованы еще два представителя фуллерена  $C_{80}$ : изомер 3 ( $C_{2v}$ ) – в виде эндоэдрального металлофуллерена  $La@C_{80}$ , имеющего радикальную структуру, но стабилизированную экзоэдральным присоединением дихлорфенильного радикала [186], и в виде эндоэдрального металлофуллерена  $Yb@C_{80}$  [187]; и изомер 5 ( $C_{2v}$ ) – в виде эндоэдрального металлофуллерена  $Sc_2C_2@C_{80}$  [188].

Таким образом, из семи возможных изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, фуллерена  $C_{80}$  в виде эндоэдральных металлофуллеренов, согласно литературным данным, были получены пять: изомеры 3 ( $C_{2v}$ ), 5 ( $C_{2v}$ ), 6 ( $D_{5h}$ ), 7 ( $I_h$ ) и, возможно, 1 ( $D_{5d}$ ).

Представленные в 1997 г. ЯМР спектры  $^{13}C$  и  $^{139}La$  для  $La_2@C_{80}$  [187] являлись одними из первых экспериментальных доказательств движения атомов внутри углеродной клетки: два атома лантана должны быть эквивалентными, указывая на их быстрое вращение внутри клетки. Движение эндоэдральных атомов внутри фуллерена было отмечено далее во многих работах. Возможность движения атомов металла внутри фуллерена была теоретически предсказана при использовании *ab initio* методов молекулярной динамики [190] еще до экспериментальных работ. Незначительное различие в энергиях между изомерами с различными положениями двух атомов лантана позволило авторам [156, 191] предположить о возможности движения атомов лантана внутри углеродной клетки. В ходе квантово-химических расчетов [164] было показано, что вращение атомов лантана происходит через десять эквивалентных позиций.

Подобное вращение было также показано для кластера  $Sc_3N$  внутри  $Sc_3N@C_{80}$  [см. 59, 192]. Квантово-химическое исследование различных изомеров (с различными положениями кластера) показало слабое связывание между кластером  $Sc_3N$  и молекулой  $C_{80}$  и что относительные величины полных энергий у них отличаются незначительно (в пределах 2 ккал/моль) [193, 194], что со-

вместно с данными о низких энергетических барьерах указывает на возможность свободного вращения кластера  $Sc_3N$  как внутри изомера 7 ( $I_h$ ), так и внутри изомера 6 ( $D_{5h}$ ) [182]. Подобную структуру, свойства и внутрифуллереновое вращение имеют и остальные фуллерены вида  $A_3N@C_{80}$  (где  $A$  – лантаниды, такие как  $Sc$ ,  $Y$ ,  $Gd$ ,  $Tb$ ,  $Tm$ ,  $Dy$  и т.д.) [162, 168, 170, 173, 176], а также металлофуллерены вида  $A_xB_{3-x}N@C_{80}$ . Увеличение размера кластера  $M_3N$  в ряду  $Sc \rightarrow Y @ Lu$ , очевидно, будет приводить к увеличению барьера вращения, что подтвердилось в результате расчетов [192, 193]. Было показано, что и в впервые полученном эндоэдральном металлофуллерене  $ScYErN@C_{80}$ , содержащем кластер, состоящий из четырех разных атомов, этот кластер быстро вращается [178]. Однако в  $Sc_3N@C_{78}$ , в отличие от  $Sc_3N@C_{80}$ , ионы металла связаны с тремя двойными связями на экваторе фуллереновой клетки, что ограничивает свободное вращение кластера [131]. К отличию в проявлении вращательного движения приводит также замена одного атома скандия в кластере  $Sc_3N$  на атом титана: если кластер  $Sc_3N$  демонстрирует свободное вращательное движение, то атом титана в  $TiSc_2N$  оказывается зафиксированным в одной позиции, что приводит к вращению только вокруг оси  $Ti-N$  [195].

Поскольку движение атома внутри фуллерена зависит от силы химического взаимодействия между оболочкой и самим атомом, информация о движении атома может являться ключом к химическим свойствам фуллерена [25, 196]. Ожидается, что явление вращения атома(в) металла внутри клетки можно будет использовать при разработке молекулярных электронных и магнитных устройств. Так, экзоэдральным присоединением удалось контролировать это вращение: свободное трехмерное вращение двух атомов было ограничено лишь круговым вращением в плоскости [197, 198]. Возможности контроля положения и движения энкапсулированных металлов посредством экзоэдральной модификации фуллеренов более подробно описаны в [199]. Еще один способ контроля динамического вращения посредством изменения температуры был разработан для кластера  $Sc_2C_2$  внутри эндоэдрального металлофуллерена  $Sc_2C_2@C_{80-5}(C_{2v})$  в [200].

### Экзоэдральные фуллерены $C_{80}$

Согласно литературным данным, в фуллерене  $C_{80}$ , кроме экзоэдральных хлор- и трифторметильных производных для уже стабильного изомера 2 ( $D_2$ ) (например,  $C_{80}Cl_{12}$  [201]), был выделен и идентифицирован третий представитель фуллерена  $C_{80}$ , изомер 5 ( $C_{2v}$ ), в виде экзоэдрального производного  $C_{80}(CF_3)_{12}$  [88].

Таким образом, из семи изомеров фуллерена  $C_{80}$ , удовлетворяющих правилу изолированных пентагонов, лишь два изомера 1 ( $D_{5d}$ ) и 2 ( $D_2$ ) были выделены и охарактеризованы [152-154], структуры которых сходны со структурой наиболее стабильных фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Структуры всех остальных пяти изомеров содержат различное число феналенил-радикальных субструктур, что является причиной их нестабильности. В то же время в виде эндоэдральных металлофуллеренов были получены пять изомеров: 3 ( $C_{2v}$ ) [186, 187], 5 ( $C_{2v}$ ) [188], 6 ( $D_{5h}$ ) [115, 143, 169-171, 175, 182-184], 7 ( $I_h$ ) [115, 143, 163-178] и, возможно, 1 ( $D_{5d}$ ) [115, 185]; а в виде экзоэдральных производных два: изомер 2 ( $D_2$ ) [208] и 5 ( $C_{2v}$ ) [88].

### 3.1.6. Фуллерен $C_{82}$

Фуллерен  $C_{82}$  может иметь 39718 изомеров, правилу изолированных пентагонов подчиняются лишь девять изомеров, из них: 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) [15]. На сегодняшний день из них выделен и исследован только изомер 3 ( $C_2$ ) [4, 202], хотя, например, в работе [120] отмечается, что фуллерен  $C_{82}$  образуется как смесь трех основных изомеров симметрии  $C_2$ ,  $C_{2v}$  и  $C_{3v}$  в соотношении 8:1:1 и еще, по крайней мере, трех изомеров с меньшим содержанием. Тем не менее других экспериментальных данных о получении этих изомеров представлено не было. Ранее были исследованы фотофизические и фотохимические свойства единственного полученного изомера 3 ( $C_2$ ) фуллерена  $C_{82}$  [203], его электрохимические свойства [204], проведены спектроскопические исследования [204].

Стабильность изомера 3 ( $C_2$ ) фуллерена  $C_{82}$  подтверждается многочисленными ранее проведенными теоретическими исследованиями: как методами молекулярной динамики ТВМД [198], так и полуэмпирическими расчетами [96, 195, 199] и методами теории функционала плотности [2, 4, 96, 195, 198, 200] (Рисунок 3.17). Здесь также наблюдается влияние уровня расчетов на порядок относительных величин полных энергий изомеров, что указывает на невозможность определения их стабильности и перспектив синтеза, основываясь только на расчетных величинах полных энергий.

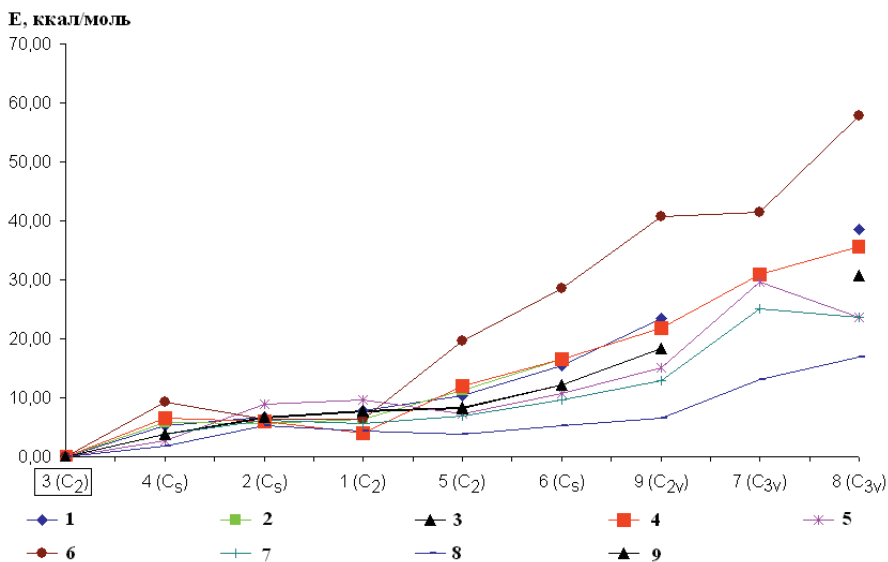


Рисунок 3.17. Относительные величины полных энергий ( $\Delta E$ , ккал/моль) девяти изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, фуллерена  $C_{82}$ : 1 – B3LYP/STO-3G [202], 2 – B3LYP/3-21G [202], 3 – B3LYP/6-31G\* [202], 4 – AM1 [103], 5 – LDA [207], 6 – HF//AM1 [208], 7 – QCFF/PI [208], 8 – ТВМД [205], 9 – B3LYP/6-31G\* [4] (экспериментально полученный изомер выделен прямоугольником)

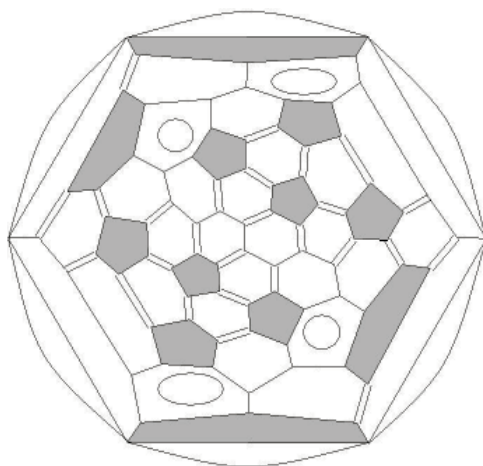


Рисунок 3.18. Диаграмма Шлегеля изомера 2 ( $C_2$ ) фуллерена  $C_{82}$  [209]

Проведенный анализ структуры единственного полученного изомера 3 ( $C_2$ ) фуллерена  $C_{82}$  (Рисунок 3.18) показывает, что здесь имеет место сочетание четырех корануленовых и пяти индаценовых субструктур [11-13, 37, 40, 209], т.е. его структура аналогична структуре стабильного фуллерена  $C_{70}$ .

Анализ структур не полученных экспериментально изомеров фуллерена  $C_{82}$  показывает, что изомеры 1 ( $C_2$ ), 2 ( $C_s$ ) и 4 ( $C_s$ ) имеют по три индаценовых субструктуры, кроме того изомеры 2 ( $C_s$ ) и 4 ( $C_s$ ) имеют одну короненовую и периленовую субструктуру, соответственно (Рисунок 3.19) [12-14, 209].

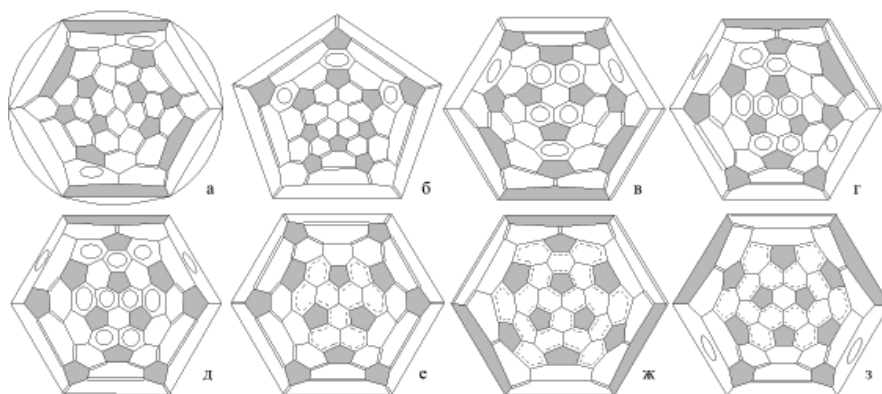


Рисунок 3.19. Диаграммы Шлегеля восьми экспериментально не полученных изомеров фуллерена  $C_{82}$ : 1 ( $C_2$ ) (а), 2 ( $C_s$ ) (б), 4 ( $C_s$ ) (в), 5 ( $C_2$ ) (г), 6 ( $C_s$ ) (д), 7 ( $C_{3v}$ ) (е), 8 ( $C_{3v}$ ) (ж) и 9 ( $C_{2v}$ ) (з) [209]

Более сложная структура, состоящая из конденсированных гексагонов с делокализованными  $\pi$ -связями, была выявлена для изомеров 5-9, а изомеры 7 ( $C_{3v}$ ), 8 ( $C_{3v}$ ) и 9 ( $C_{2v}$ ) включают в себя субструктуры, которые подобно фе-

наленильной могут быть радикальными [12-14, 209]. Наличие периленовых субструктур в изомерах 4 ( $C_s$ ), 5 ( $C_2$ ) и 6 ( $C_s$ ) также предполагает возможность открытой электронной оболочки, как и в случае с изомером 5 ( $D_{3h}$ ) фуллерена  $C_{78}$ . Однако, согласно расчетам (Таблица 3.16), изомеры 1-6 фуллерена  $C_{82}$  имеют закрытую электронную оболочку, что согласуется с ранее проведенными расчетами триплетных состояний изомеров 1 ( $C_2$ ), 3 ( $C_2$ ) и 5 ( $C_2$ ) в [127]. Поэтому можно предположить, что изомеры 1, 2, 4-6, которые до сих пор не получены и имеют структуру, сходную со структурой молекулы стабильного изомера 3 ( $C_2$ ), могут быть выделены как пустые молекулы.

**Таблица 3.16. Относительные величины полных энергий ( $\Delta E$ , ккал/моль), разности энергий между граничными орбиталями (ВЗМО–НВМО, эВ), сродство к электрону (СЭ, эВ) фуллерена  $C_{82}$  (ВЗЛР) [209]**

Изомер $C_{82}$	$\Delta E$			ВЗМО–НВМО			СЭ	
	6-31G	6-31G*	6-31+G*	6-31G	6-31G*	6-31+G*	6-31G	6-31G*
экспериментально полученный изомер:								
3 ( $C_2$ ) синглет	0.00	0.00	0.00	1.67	1.63	1.61	2.86	2.59
экспериментально неполученные изомеры:								
1 ( $C_2$ ) синглет	7.40	6.67	7.31	1.31	1.26	1.24	3.06	2.86
2 ( $C_s$ ) синглет	6.70	7.98	7.23	1.71	1.65	1.63	2.79	2.76
4 ( $C_s$ ) синглет триплет	4.20	1.14	3.16	1.58	1.55	1.54	3.05	2.79
	17.63	15.81	21.64	0.41	0.43	0.42		
5 ( $C_2$ ) синглет триплет	8.73	2.99	7.37	1.29	1.28	1.27	3.31	2.92
	15.29	7.32	14.57	0.72	0.73	1.12		
6 ( $C_s$ ) синглет триплет	12.97	10.80	11.40	1.10	1.10	1.09	3.46	3.25
	15.48	17.81	15.08	0.89	0.90	0.89		
7 ( $C_{3v}$ ) синглет $C_s$ триплет	26.59	26.19	26.08	0.85	0.85	0.83	-*	-
	22.54	21.93	22.20	1.14	1.16	1.27		
8 ( $C_{3v}$ ) синглет $C_s$ триплет	28.36	30.70	32.17	0.72	0.74	0.73	3.61	3.50
	28.44	25.42	27.61	0.95	0.95	0.95		
9 ( $C_{2v}$ ) синглет триплет	19.24	17.65	18.14	0.73	0.73	0.73	3.63	2.85
	17.69	12.05	16.72	0.86	0.87	0.86		

\* Нет сходимости при расчете аниона изомера 7 ( $C_{3v}$ )  $C_{82}^-$ .

Следует отметить, что наличие конденсированных гексагонов с делокализованной  $\pi$ -связью было также предложено в [210]. Посредством расчетов порядка связи по Полингу в девяти изомерах фуллерена  $C_{82}$  было обнаружено существование  $\pi$ -электронных сопряженных областей, состоящих из гексагонов, которые в точности соответствуют предлагаемой картине распределения связей.

Исходя из близких значений полных энергий, размеров энергетических щелей ВЗМО–НВМО и рассчитанных значений химических сдвигов  $He@C_{82}$ , которые оказались близкими с экспериментально измеренными для изомера 3 ( $C_2$ ), ранее в [4] также указывалось на возможность экспериментального получения изомеров 1 ( $C_2$ ), 2 ( $C_s$ ) и 4 ( $C_s$ ). Возможность экспериментального получения изомеров 2 ( $C_s$ ) и 4 ( $C_s$ ) была также предположена

в работе [202], основываясь на низких значениях относительных величин полных энергий и больших значениях ВЗМО–НВМО, а также рассчитанных химических сдвигов.

Энергетические характеристики изомеров 7 ( $C_{3v}$ ), 8 ( $C_{3v}$ ) и 9 ( $C_{2v}$ ), согласно расчетам [12-14, 209], показывают, что наиболее предпочтительными являются триплетные формы, подтверждая предположение о радикальном характере данных изомеров и присутствие в них неспаренных электронов (Таблица 3.16). Отметим, что именно к центральному атому феналенил-радикальной субструктуры, лежащей на оси  $C_3$ , изомера 7 ( $C_{3v}$ ), как было показано в работе [211], присоединяется простой связью дихлорфенильная группа при получении дихлорфенильного производного  $La@C_{82}$ , в результате чего сохраняется исходная симметрия  $C_{3v}$ .

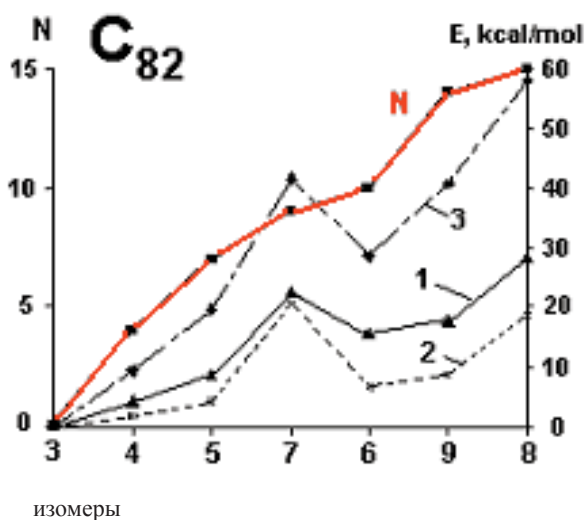


Рисунок 3.20. Корреляционная диаграмма рассчитанных относительных величин полных энергий ( $\Delta E$ , ккал/моль) (1–[13], 2–[211], 3–[191, 208]) и количества конденсированных гексагонов  $N$  в молекулах изомеров фуллерена  $C_{82}$

Расчеты также показали, что в изомерах 7 ( $C_{3v}$ ) и 8 ( $C_{3v}$ ) симметрия их молекулярных структур синглетной формы в результате оптимизации понизилась до  $C_s$ , а триплетная – сохранила симметрию  $C_{3v}$ . Подобное понижение симметрии изомеров 7, 8 и 9 было также обнаружено в других исследованиях на разных уровнях теории [3, 202, 205, 207]. Данную ситуацию авторы [3] объясняют Ян-Теллеровским (или псевдо-Ян-Теллеровским) искажением нейтральных фуллеренов с открытой оболочкой. Тем не менее выше уже было отмечено, что эффекты Яна-Теллера для фуллеренов могут быть очень малы и почти неопределимы [5].

Таким образом, результаты исследований изомеров 7-9 фуллерена  $C_{82}$  позволяют полагать, что конденсированные гексагоны, образованные сочетанием нескольких феналенильных структур, являются наиболее электроно-

дефицитными фрагментами фуллереновой оболочки, и их количество будет коррелировать с энергией этих изомеров. На самом деле такая зависимость имеет место: чем больше в структуре таких гексагонов, тем менее стабильна молекула данного изомера (Рисунок 3.20) [13, 209].

**Таблица 3.17. Максимальные двугранные углы в циклах изомеров  $C_{82}$ , град. (B3LYP/6-31G) [209]**

Изомер $C_{82}$	в гексагоне		в пентагоне
	с альтернированием связей	с делокализованной $\pi$	
с закрытой электронной оболочкой:			
1 ( $C_2$ )	17.28 (2)	14.77 (2)	9.91 (2)
2 ( $C_s$ )	16.39 (2)	12.52 (2)	12.74 (2)
<b>3 (<math>C_2</math>)</b>	<b>16.47 (2)</b>	<b>13.66 (2)</b>	<b>10.68 (2)</b>
4 ( $C_s$ )	15.09 (2)	12.86 (2)	11.04 (2)
5 ( $C_2$ )	13.77 (2)	12.94 (2)	10.09 (2)
6 ( $C_s$ )	11.07 (2)	12.81 (2)	9.27 (2)
с открытой электронной оболочкой:			
7 ( $C_{3v}$ )	11.94 (3)	12.27 (6)	11.55 (6)
8 ( $C_{3v}$ )	10.39 (6)	10.63 (6)	8.59 (3)
9 ( $C_{2v}$ )	7.83 (4)	10.38 (4)	6.88 (4)

\*В скобках – количество эквивалентных циклов согласно симметрии. Жирным выделен экспериментально полученный изомер.

Как и в вышеперечисленных фуллеренах, во всех изомерах фуллерена  $C_{82}$  обнаружена деформация гексагонов и пентагонов (Таблица 3.17). Однако, в отличие от ранее исследованных фуллеренов, здесь в изомерах 1-5 с закрытой электронной оболочкой гексагоны с делокализованными  $\pi$ -связями не являются наиболее искаженными. Анализ показал, что все гексагоны с альтернированием связей, которые являются более деформированными, принадлежат короненоподобным субструктурам, в которых один гексагон на периферии замещен пентагоном, что указывает на их некоторую напряженность. Тем не менее степень этих деформаций не превышает искаженность в экспериментально полученном изомере 3 ( $C_2$ ). Поэтому, основываясь на благоприятных энергетических и геометрических параметрах изомеров 1 ( $C_2$ ), 2 ( $C_s$ ), 4 ( $C_s$ ), 5 ( $C_2$ ) и 6 ( $C_s$ ), можно предполагать, что они могут быть выделены как пустые фуллерены.

В изомерах с открытой электронной оболочкой, как и в случае с фуллереном  $C_{70}$  [49], наибольшие искажения наблюдаются именно в гексагонах с делокализованными  $\pi$ -связями. Следовательно, отсутствие существенных различий в значениях двугранных углов между экспериментально полученным изомером 3 ( $C_2$ ) и изомерами с открытой электронной оболочкой позволяет говорить о том, что причины нестабильности изомеров с открытой электронной оболочкой 7 ( $C_{3v}$ ), 8 ( $C_{3v}$ ) и 9 ( $C_{2v}$ ) связаны именно с их радикальной природой. Однако наличие короненовой субструктуры в изомере 7 ( $C_{3v}$ ) приводит к большим деформациям по сравнению с другими изомерами с открытой электронной оболочкой.

### Эндоэдральные фуллерены $C_{82}$

Фуллерен  $C_{82}$  стал ключевой единицей в исследованиях эндоэдральных фуллеренов, поскольку для него наблюдается наибольшее число эндоэдральных металлофуллеренов из-за их уникальной стабильности и растворимости во многих органических растворителях. Большие трудности в экспериментальном исследовании электронной структуры эндоэдральных металлофуллеренов приносит необходимость разделения нескольких изомеров. Это связано как с небольшим содержанием металлофуллеренов, так и с тем фактом, что растворимость ЭМФ в обычных растворителях, используемых в высокоэффективной жидкостной хроматографии, ниже, чем даже в различных пустых высших фуллеренах. Причем у большинства высших металлофуллеренов  $M@C_{82}$  либо просто обнаружено несколько изомеров [21, 29, 112, 212-214], либо определена лишь принадлежность к какой-либо группе симметрии [53, 112, 180, 215, 216] и в значительно меньшей степени сообщается об успехах в идентификации изомеров. Основными причинами этого является то, что  $^{13}C$  ЯМР спектроскопия не применима для парамагнитных металлофуллеренов, таких как  $Sc@C_{82}$ ,  $Y@C_{82}$  и  $La@C_{82}$ ; количество и интенсивность  $^{13}C$  ЯМР линий, например, для трех изомеров  $C_s$  и трех изомеров  $C_2$  фуллерена  $C_{82}$  не позволяет сделать правильный выбор изомера. Однако некоторые результаты в идентификации изомеров металлофуллеренов  $M@C_{82}$  все же были достигнуты.

Так, при наблюдении  $^{13}C$  ЯМР спектров  $M@C_{82}$  ( $M = La, Y$  и  $Sc$ ) [217] было обнаружено, что основной изомер имеет симметрию  $C_{2v}$ , что подтвердилось также и теоретическими исследованиями [191, 208, 218]. Следовательно, согласно классификации [15] этот изомер однозначно идентифицируется как изомер 9 ( $C_{2v}$ ). Аналогично этим работам, согласно  $^{13}C$  ЯМР спектрам анионных форм была выявлена структура изомера 9 ( $C_{2v}$ ) для аниона  $La@C_{82}^-$  [219], что подтвердилось и в результате DFT расчетов [220], и для  $Pr@C_{82}$  [221] при исследовании его двух выделенных изомеров [213].

В [180] авторы впервые представили результаты получения металлофуллерена  $C_{82}$  с атомами 2 группы ( $Ca, Sr, Ba$ ). Четыре изомера  $Ca@C_{82}$ , согласно данным  $^{13}C$  ЯМР спектроскопии, имели симметрию  $C_s, C_{3v}, C_2$  и  $C_{2v}$ , соответственно [222]. Следовательно, изомер IV является изомером 9, т.к. это единственный изомер с симметрией  $C_{2v}$ ; изомер I – изомер 2, 4 или 6; изомер II – 7 или 8 изомер; изомер III – 1, 3 или 5. Теоретические расчеты показывают, что изомеры 5, 6, 7, и 9 образуют молекулярные дианионы с более низкой энергией и, следовательно, являются предпочтительными кандидатами для образования  $Ca@C_{82}$  с электронной конфигурацией  $Ca^{2+}@C_{82}^{2-}$ , т.е. вероятно, что изомерами I, II и III являются изомеры 6, 7 и 5, соответственно [180].

В работе [223] методом  $^{13}C$  ЯМР была определена молекулярная симметрия трех изомеров  $Tm@C_{82}$ : изомер I имеет симметрию  $C_s$ , изомер II – симметрию  $C_2$ , изомер III –  $C_{2v}$ .

Анализируя результаты экспериментальных работ, можно отметить интересный факт, что эндоэдральный металлофуллерен  $M@C_{82}$  с трехвалентным атомом металла образует в основном два изомера, например  $La@C_{82}$  и  $Y@C_{82}$ , тогда как  $M@C_{82}$  с инкапсулированным атомом



двухвалентного металла существует более чем в двух изомерах, например, три изомера  $\text{Tm}@C_{82}$  и  $\text{Yb}@C_{82}$  и четыре изомера  $\text{Ca}@C_{82}$  [77, 224, 225]. Также эндоэдральные металлофуллерены с трехвалентным металлом характеризуются высоким содержанием и наличием нескольких атомов внутри сферы, тогда как ЭМФ с двухвалентным металлом – низким содержанием и одним атомом металла внутри углеродной оболочки [226].

Таким образом, литературные данные показывают, что в последние годы экспериментально идентифицированы следующие изомеры металлофуллеренов  $\text{M}@C_{82}$ :

- изомер 5 ( $C_2$ ) – например, был идентифицирован для  $\text{Ca}@C_{82}$  на основании данных фотоэлектронной спектроскопии, теоретических расчетов и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии [180] и для  $\text{Yb}@C_{82}$  с использованием расчетных и  $^{13}\text{C}$  ЯМР исследований [187];

- изомер 6 ( $C_s$ ) – был идентифицирован у  $\text{Er}_2@C_{82}$  из рентгенографических данных [227];  $\text{La}@C_{82}$  по результатам  $^{13}\text{C}$  ЯМР [228];  $\text{Dy}@C_{82}$  – анализом дальней тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) [229];  $\text{Yb}@C_{82}$  с использованием расчетных и  $^{13}\text{C}$  ЯМР исследований [187],  $\text{Sc}_2(\mu_2\text{-O})@C_{82}$  [230],  $\text{Sc}_2(\mu_2\text{-S})@C_{82}$  [231],  $\text{Tm}_2@C_{82}$ ,  $\text{Tm}_2C_2@C_{82}$  [232, 233] – в рентгеновских дифракционных исследованиях и др.;

- изомер 7 ( $C_{3v}$ ) в виде дихлорфенильного производного  $\text{La}@C_{82}$  был идентифицирован в ходе  $^1\text{H}$ - и  $^{139}\text{La}$  ЯМР и рентгеновских исследований [211];

- изомер 8 ( $C_{3v}$ ) – в виде  $\text{Sc}_3@C_{82}$  [234],  $\text{Sc}_2C_2@C_{82}$  и  $\text{Y}_2C_2@C_{82}$  [191, 235, 236] – по результатам  $^{13}\text{C}$  ЯМР и рентгеновской порошковой дифракции, использующей метод максимума энтропии;  $\text{Sc}_2(\mu_2\text{-S})@C_{82}$  – в рентгеновских дифракционных исследованиях [231];

- изомер 9 ( $C_{2v}$ ) –  $\text{Sc}@C_{82}$  [26, 217],  $\text{La}@C_{82}$  [21] и  $\text{Gd}@C_{82}$  [237, 238] – по результатам рентгеновской порошковой дифракции, использующей метод максимума энтропии;  $\text{La}@C_{82}^-$  [219] и  $\text{Pr}@C_{82}^-$  [221] согласно  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрам;  $\text{Tm}@C_{82}$  [223] – по результатам исследований методом  $^{13}\text{C}$  ЯМР;  $\text{Dy}@C_{82}$  – анализом дальней тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) [216],  $\text{Y}_2C_2@C_{82}$  [233] – по результатам  $^{13}\text{C}$  ЯМР;  $\text{Yb}@C_{82}$  с использованием расчетных и  $^{13}\text{C}$  ЯМР исследований [187] и др.

Также в виде эндоэдрального металлофуллерена  $\text{Gd}_3\text{N}@C_{82}$  был получен изомер 39663 ( $C_s$ ), не подчиняющийся правилу изолированных пентагонов, структура которого была доказана в рентгеноструктурном анализе [239]. Стабилизация этого изомера также объяснялась переносом шести электронов. В [234] было обнаружено, что изомер аниона  $C_{82}^{6-}$ , не подчиняющийся правилу изолированных пентагонов, является энергетически более выгодным, чем изомеры, подчиняющиеся этому правилу. Аналогичные результаты были получены в [59]: за наиболее стабильным, согласно результатам этой работы, изомером 9 ( $C_{2v}$ ) аниона  $C_{82}^{6-}$  следуют изомеры 39705 ( $C_{2v}$ ) и 39663 ( $C_s$ ), не подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов, но обладающие большими значениями энергетической щели ВЗМО–НВМО. Для  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{82}$  порядок стабильности в основном сохраняется, однако, изомер 39705 ( $C_{2v}$ ), не подчиняющийся правилу изолированных пентагонов, стабилизируется больше ( $\Delta E = 17.7$  кДж/моль для  $\text{Sc}_3\text{N}@$

$C_{82}$ , тогда как для  $C_{82}^{6-}$   $\Delta E = 30.1$  кДж/моль). Поэтому, основываясь на информации о термодинамической стабильности и большой щели ВЗМО–НВМО, авторы [59] полагают, что изомер, не подчиняющийся правилу изолированных пентагонов, будет более вероятным кандидатом в случае получения  $Sc_3N@C_{82}$ . В случае  $Y_3N@C_{82}$  порядок стабильности изомеров меняется: тут наиболее выгодным становится изомер 39705 ( $C_{2v}$ ) (ВЗМО–НВМО = 1.32 эВ), за которым следует изомер 9 ( $C_{2v}$ ) (ВЗМО–НВМО = 0.84 эВ), что связано с различным характером взаимодействия между фуллереном и эндоэдральным кластером, поскольку положение кластеров внутри фуллера различается [59].

Несимметричное (низкосимметричное) распределение электронной плотности в изомерах фуллера  $C_{82}$  приводит к тому, что 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  $M@C_{82}$  [30, 180, 191, 216–218, 228, 236–238, 240–243], причем положение атома в различных структурах значительно различается.

Так, Шиохара в своем обзоре [21] привел данные, что атом лантана в фуллере  $C_{82}$  ( $C_{2v}$ ) находится рядом с гексагоном, лежащим на оси  $C_2$ , а расстояние между атомом металла и центром клетки составляет  $1.9\text{Å}$ . Автор предполагает, что причиной этого является электростатическое взаимодействие между атомом металла и углеродной оболочкой, которое играет доминантную роль и в стабилизации эндоэдральной структуры, и в определении положения металла. В качестве объяснения такого положения атома лантана также предлагают то, что в этой области находятся атомы углерода с высокими значениями POAV и высокой отрицательной электронной плотностью [243].

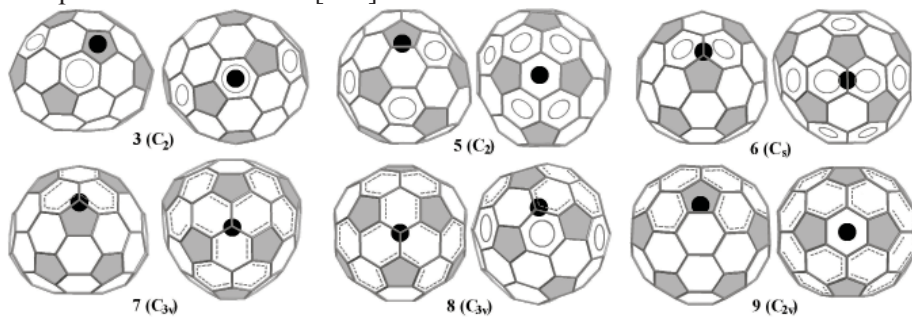


Рисунок 3.21. Взаимное расположение эндоэдрального атома металла в изомерах фуллера  $C_{82}$  и выявленных радикальных субструктур и гексагонов с делокализованными  $\pi$ -связями (структуры эндоэдральных металлофуллеренов взяты из литературы: изомеры 3 ( $C_2$ ), 7 ( $C_{3v}$ ), 8 ( $C_{3v}$ ) и 9 ( $C_{2v}$ ) – [29, 30, 202, 208, 210, 237, 241, 242, 244–246], изомеры 5 ( $C_2$ ) и 6 ( $C_3$ ) – [187]).

При анализе рассчитанных и экспериментально обнаруженных ранее [29, 30, 187, 188, 202, 208, 210, 230, 237, 241, 242, 244–247] положений атомов металла внутри молекул изомеров фуллера  $C_{82}$  было обнаружено, что эндоэдральные ионы металла расположены вблизи конденсированных

гексагонов, идентифицированных как радикальные субструктуры (Рисунок 3.21) [13, 37, 209]. 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, хотя ранее предполагалось, что перенос заряда сопровождается его полной делокализацией [22]. Подтверждение локализации электронной плотности возле катионов металла было обнаружено в ходе DFT расчетов в [248]. Концентрация электронной плотности на выявленных субструктурах приводит не только к смещению атомов металла к этой области, но и даже к искажению кластера, как было показано для  $\text{Sc}_3@C_{82}$  [234].

Исследования геометрической и электронной структур  $\text{La}@C_{82}$  ( $C_{2v}$ ), проведенные в [208], обнаружили, что атом лантана может свободно двигаться даже при комнатной температуре. Позднее эти наблюдения получили и экспериментальные доказательства методом максимума энтропии и анализом Ритвельда, использующие данные синхротронной порошковой дифракции [30]. Данные результаты были также подтверждены расчетами более высокого уровня – методами функционала плотности [220] этого металлофуллерена. Интересно отметить, что в [30] движение атома лантана при комнатной температуре объяснялось аномальным распределением электронной плотности.

Обнаруженное быстрое внутреннее вращение трех атомов скандия и кластера  $\text{Sc}_2C_2$  в  $\text{Sc}_3@C_{82}$  [234] и в  $(\text{Sc}_2C_2)@C_{82}$  [249], соответственно, также делало их эквивалентными и сохраняло симметрию молекулы  $C_{3v}$ . Подобное усреднение было показано и для движения атомов металла в  $\text{Ba}@C_{74}$  [71] и  $\text{Ca}@C_{74}$  [70, 73], где был показан низкий активационный барьер (7-9 ккал/моль) этого процесса. Движение атомов внутри фуллерена было также отмечено при проведении Раман- и ИК-спектроскопических исследований [214, 215].

### Экзоэдральные фуллерены $C_{82}$

Анализ литературных данных показывает, что кроме трифторметильных производных  $C_{82}(\text{CF}_3)_{12,18}$  для единственного экспериментально полученного изомера в «пустом» виде 3 ( $C_2$ ) фуллерена  $C_{82}$  был также впервые получен еще один изомер этого фуллерена (изомер 5 ( $C_2$ )) в виде  $C_{82}(\text{CF}_3)_{12}$  [88, 250].

Таким образом, на сегодняшний день из девяти изомеров фуллерена  $C_{82}$ , подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, выделен и исследован только изомер 3 ( $C_2$ ) [4, 191, 202], структура которого сходна со структурой одного из наиболее стабильных фуллеренов  $C_{70}$ . Причины нестабильности изомеров с открытой электронной оболочкой 7 ( $C_{3v}$ ), 8 ( $C_{3v}$ ) и 9 ( $C_{2v}$ ) связаны лишь с их радикальной природой. Основываясь на благоприятных энергетических и геометрических параметрах изомеров 1 ( $C_2$ ), 2 ( $C_s$ ), 4 ( $C_s$ ), 5 ( $C_2$ ) и 6 ( $C_s$ ) можно предполагать, что они могут быть выделены как пустые фуллерены.

В виде эндоэдральных металлофуллеренов, согласно литературным данным, были получены следующие изомеры: 5 ( $C_2$ ) [180, 187], 6 ( $C_s$ ) [187, 227-

233], 7 ( $C_{3v}$ ) [211], 8 ( $C_{3v}$ ) [191, 231, 234-236], 9 ( $C_{2v}$ ) [21, 30, 187, 216, 217, 219, 221, 233, 237, 238]. В виде экзоэдральных производных были получены изомеры 3 ( $C_2$ ) и 5 ( $C_2$ ) [88, 250].

### 3.1.7. Фуллерен $C_{84}$

Фуллерен  $C_{84}$  является третьим фуллереном после фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , наиболее часто и в значительном количестве присутствующим в фуллереновой саже. Однако, в отличие от двух вышеназванных фуллеренов, которые согласно правилу изолированных пентагонов имеют только по одному изомеру, фуллерен  $C_{84}$  может иметь двадцать четыре изомера [15] (без учета этого правила возможно 51592 изомера). Два основных изомера, 23 ( $D_{2d}$ ) и 22 ( $D_2$ ), были идентифицированы методом  $^{13}C$  ЯМР спектроскопии в соотношении 2:1 и далее разделены методом рециркулирующей высокоэффективной жидкостной хроматографии [120, 251]. Схожесть структурных и электронных свойств этих двух изомеров с фуллеренами  $C_{60}$  и  $C_{70}$  предопределило их аналогичную доступность для экспериментальных исследований. Из  $^3He$  ЯМР спектров  $He@C_{84}$  было обнаружено присутствие девяти изомеров [252] и предпринята первая попытка их идентификации методами  $^{13}C$  ЯМР и ИК-спектроскопии [253]. После разделения изомеров были идентифицированы методами  $^{13}C$  ЯМР и абсорбционной спектроскопией в УФ-, видимой- и ИК-областях два менее доступных изомера с высокой симметрией: изомер 24 ( $D_{6h}$ ) и 19 ( $D_{3d}$ ) [94, 254]. Далее Деннису с сотр. [255] методом многостадийной жидкостной хроматографии удалось разделить пять изомеров: два с симметрией  $C_s$ , а также  $C_2$ ,  $D_{2d}$  и  $D_2$ , которые далее были охарактеризованы как 4 ( $D_{2d}$ ), 5 ( $D_2$ ), 11 ( $C_2$ ), 16 ( $C_s$ ) и один изомер с симметрией  $C_s$  не был идентифицирован (имеется пять изомеров с такой симметрией). В [256] сообщается об удачном синтезе и идентификации еще одного пустого изомера фуллерена  $C_{84}$  – 14 ( $C_s$ ).

Таким образом, у фуллерена  $C_{84}$  из двадцати четырех возможных изомеров согласно правилу изолированных пентагонов на настоящий момент выделено только одиннадцать [4, 94, 120, 252, 251-258]: 4 ( $D_{2d}$ ), 5 ( $D_2$ ), 11 ( $C_2$ ), 14 ( $C_s$ ), 16 ( $C_s$ ), 19 ( $D_{3d}$ ), 22 ( $D_2$ ), 23 ( $D_{2d}$ ), 24 ( $D_{6h}$ ) и два неидентифицированных изомера с симметрией  $C_2$  и  $C_s$ . Хотя в [7] была предположена возможность получения изомера 20 ( $T_d$ ) в ходе прямого химического синтеза из предварительно синтезированного прекурсора, пока подобные попытки успехом не увенчались.

Кроме экспериментальных исследований, существенную помощь в идентификации изомеров оказали квантово-химические расчеты. Так, первое полное исследование всех двадцати четырех изомеров методом молекулярной динамики показало, что два наиболее стабильных изомера 23 ( $D_{2d}$ ) и 22 ( $D_2$ ) могут сосуществовать [259]. Проведенные сразу после этого полуэмпирические расчеты подтвердили эти результаты [см. 257, 260]. Методом Хюккелевских молекулярных орбиталей были рассчитаны порядки  $\pi$ -связей с целью определения наиболее реакционноспособных мест на фуллереновой оболочке для этих двух наиболее стабильных изомеров [261]. Однако и ранние расчетные исследования фуллерена  $C_{84}$ , и

более поздние неэмпирические расчеты фокусировались в основном на предсказании относительных энергий и теоретических ЯМР спектров различных изомеров на различных уровнях приближения [2, 4, 103, 114, 257, 260-267], согласно которым экспериментально полученные изомеры являются наиболее выгодными по энергии (Рисунок 3.22). Очевидно, что некоторые изомеры имеют сравнимые значения относительных величин полных энергий с уже синтезированными и выделенными, однако на данный момент они до сих пор получены не были, и невозможно судить о перспективах их синтеза, поскольку порядок изомеров будет зависеть от уровня расчета. Как и в случае с вышеприведенными фуллеренами, уровень приближения существенно влияет на порядок изомеров на шкале относительных энергий: если расположить изомеры по мере возрастания их относительных величин полных энергий согласно DFT-расчетам, то, например, кривые значений, полученных методами Хартри-Фока, значительно выделяются из общей тенденции.

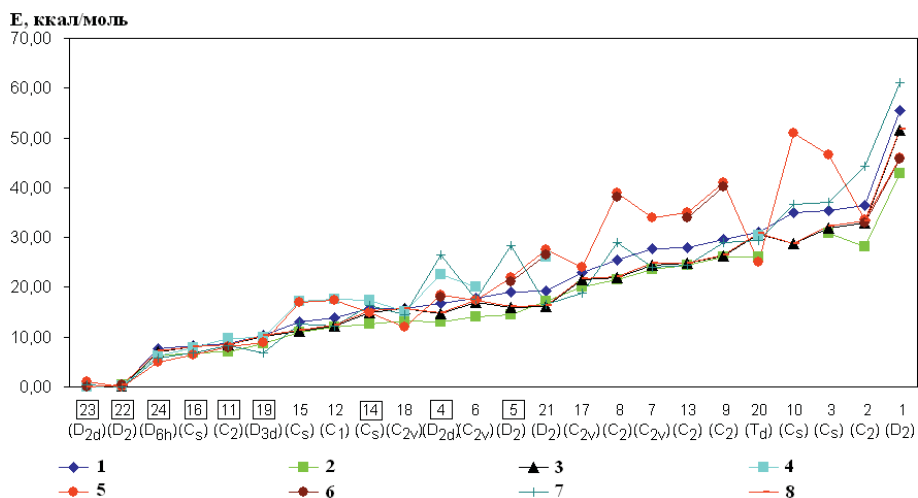


Рисунок 3.22. Относительные величины полных энергий ( $\Delta E$ , ккал/моль) 24 изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, фуллерена  $C_{84}$ : 1 – B3LYP/STO-3G [257], 2 – B3LYP/3-21G [259], 3 – B3LYP/6-31G\* [257], 4 – SCF/DZ//MNDO [260], 5 – HF/3-21G//AM [82], 6 – RHF/3-21G [263], 7 – PCFF/PI [114], 8 – B3LYP/6-31G\* [4] (экспериментально полученные изомеры выделены прямоугольниками)

Выявленные в результате применения описанного выше подхода структуры девяти экспериментально полученных и уже идентифицированных изомеров представлены на Рисунке 3.23. Проведенный анализ полученных структур показал, что в изомерах 4 ( $D_{2d}$ ), 5 ( $D_2$ ), 11 ( $C_2$ ), 19 ( $D_{3d}$ ), 22 ( $D_2$ ) и 23 ( $D_{2d}$ ) (Рисунок 3.23а, б, в, е, ж, з) присутствуют только корануленовые и индаценовые субструктуры, в изомерах 14 ( $C_s$ ) и 16 ( $C_s$ ) (Рисунок 3.23г, д) появляются по одной короненовой субструктуре, а в изомере 24 ( $D_{6h}$ ) (Рисунок 3.23и) – их уже две, что подтверждает предыдущий тезис о

стабилизации короненовой субструктуры с увеличением размеров фуллера [8-12, 268].

Согласно многочисленным ранее проведенным расчетам [2, 4, 38, 103, 257, 260, 262-267], энергия двух выделенных изомеров 4 ( $D_{2d}$ ) и 5 ( $D_2$ ) сопоставима, например, с энергией изомера 15 ( $C_s$ ) (Рисунок 3.22). По-видимому, именно этот изомер является не идентифицированным выделенным изомером с симметрией  $C_s$ . Оставшимся неидентифицированным изомером с симметрией  $C_2$ , вероятно, следует признать изомер 13 ( $C_2$ ), являющийся наиболее энергетически выгодным изомером с требуемой симметрией и при этом не имеющий в своей структуре радикальных субструктур (в отличие от выигрывающего у него по энергии изомера 8 ( $C_2$ )) [8-12]. Очевидно, что их структура (Рисунок 3.24) аналогична девяти представленным выше экспериментально полученным изомерам: здесь можно отметить наличие корануленовых и индаценовых субструктур, а также появляются периленовые субструктуры, которые также являются стабильными.

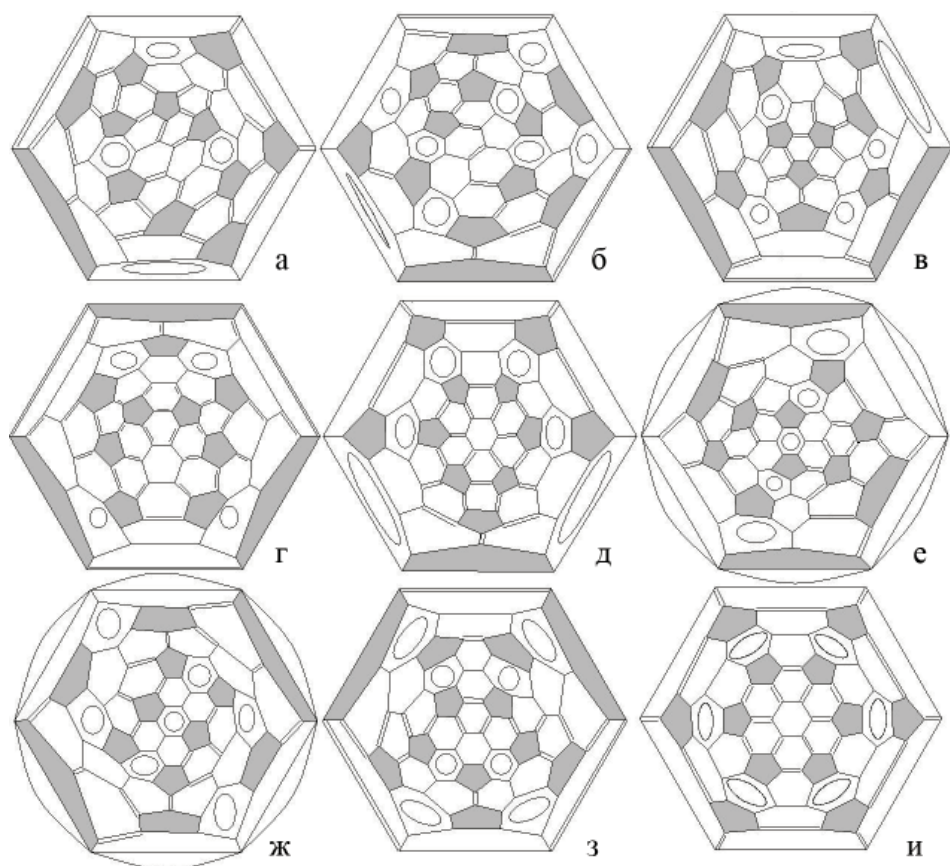


Рисунок 3.23. Диаграммы Шлегеля экспериментально полученных идентифицированных изомеров фуллера  $C_{84}$ : 4 ( $D_{2d}$ ) (а), 5 ( $D_2$ ) (б), 11 ( $C_2$ ) (в), 14 ( $C_s$ ) (г), 16 ( $C_s$ ) (д), 19 ( $D_{3d}$ ) (е), 22 ( $D_2$ ) (ж), 23 ( $D_{2d}$ ) (з), 24 ( $D_{6h}$ ) (и) [8-12]

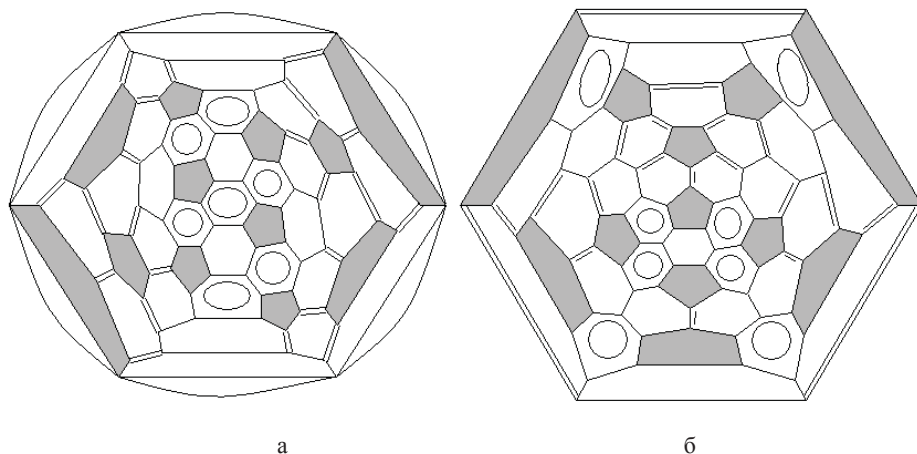


Рисунок 3.24. Диаграммы Шлегеля наиболее вероятных экспериментально полученных изомеров  $C_2$  и  $C_s$  фуллерена  $C_{84}$ : изомер 13 ( $C_2$ ) (а) и 15 ( $C_s$ ) (б) [8-12]

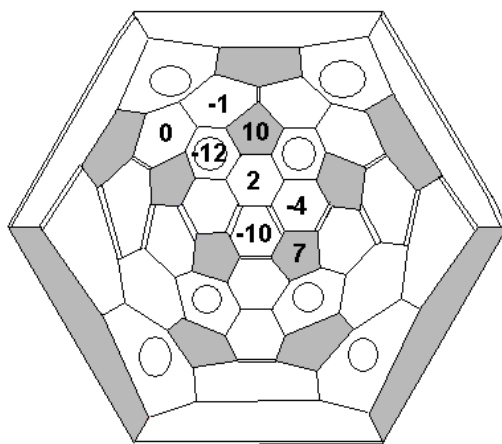


Рисунок 3.25. Рассчитанные значения NICS (GIAO-SCF/DZP//BP86/3-21G [269]) в циклах изомера 23 ( $D_{2d}$ ) фуллерена  $C_{84}$

Следует отметить замечательное соответствие распределения длин связей рассчитанным ранее в работе [269] значениям ядернонезависимых химических сдвигов (NICS) в центрах гексагонов и пентагонов. Особенно это относится к изомеру 23 ( $D_{2d}$ ): вполне очевидно, что значения NICS хорошо фиксируют тенденцию  $\pi$ -делокализации в гексагонах молекулы фуллерена. Выявленные в [269] наиболее отрицательные значения NICS соответствуют обнаруженным ароматичным гексагонам с делокализованными  $\pi$ -связями, пентагоны же имеют антиароматичный характер (Рисунок 3.25).

Основываясь на анализе структур оставшихся 13 неполученных изомеров фуллерена  $C_{84}$ , их можно разделить на три группы: в первую из которых входят изомеры со структурой, характеризующейся закрытой электронной оболочкой, так же как и для стабильных изомеров (Рисунок 3.26).

Действительно, если проанализировать результаты распределения связей, то видно, что, кроме корануленовой, в изомере 6 ( $C_{2v}$ ) присутствуют четыре индаценовые субструктуры, в изомере 7 ( $C_{2v}$ ) отмечается наличие двух периленовых субструктур, в изомере 12 ( $C_1$ ) – две индаценовые и две периленовые субструктуры, в молекуле изомера 17 ( $C_{2v}$ ) – по одной короненовой и периленовой субструктуре, в изомере 18 ( $C_{2v}$ ) – четыре индаценовые и две короненовые субструктуры, в изомере 21 ( $D_2$ ) – две периленовые и две индаценовые субструктуры. Согласно квантово-химическим расчетам значения полных энергий этих шести изомеров незначительно отличаются от таковых для уже полученных изомеров (Таблица 3.18) [8-12].

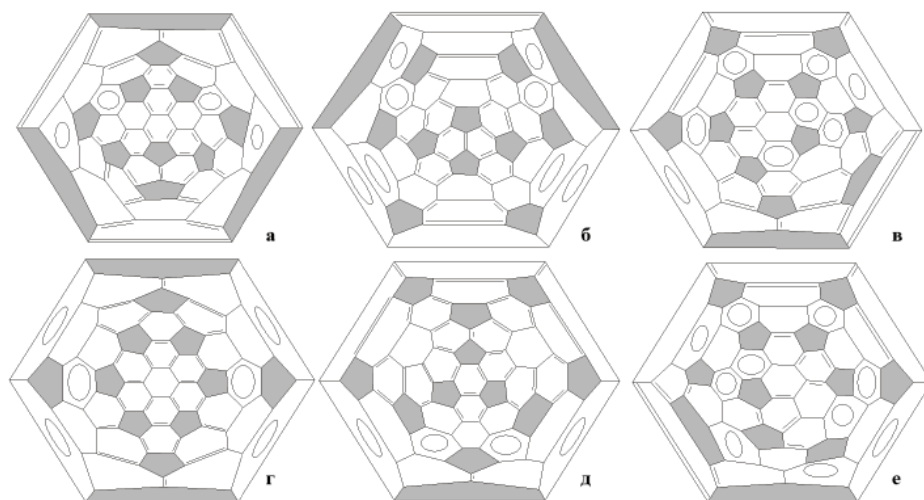


Рисунок 3.26. Диаграммы Шлегеля изомеров фуллерена  $C_{84}$ : 6 ( $C_{2v}$ ) (а), 7 ( $C_{2v}$ ) (б), 12 ( $C_1$ ) (в), 17 ( $C_{2v}$ ) (г), 18 ( $C_{2v}$ ) (д), 21 ( $D_2$ ) (е) [8-12]

Присутствие одной короненовой субструктуры в изомере 17 ( $C_{2v}$ ) и двух короненовых субструктур в изомере 18 ( $C_{2v}$ ) не сильно сказывается на значениях их полных энергий, как и в случае со стабильными изомерами 14 ( $C_s$ ), 16 ( $C_s$ ) и 24 ( $D_{6h}$ ), а наличие периленовых субструктур в изомерах 7 ( $C_{2v}$ ), 12 ( $C_1$ ), 17 ( $C_{2v}$ ), 21 ( $D_2$ ), предполагающее возможность открытой электронной оболочки, в результате расчетов не подтвердилось. О возможном экспериментальном получении изомеров 6 ( $C_{2v}$ ) и 18 ( $C_{2v}$ ) было также ранее предположено в [257].

Таким образом, наличие характерных для наиболее стабильных изомеров субструктур, закрытая электронная оболочка, относительно равномерное распределение пентагонов по сфере и низкие значения полных энергий позволяют предположить о возможности дальнейшего практического получения изомеров 6 ( $C_{2v}$ ), 7 ( $C_{2v}$ ), 12 ( $C_1$ ), 17 ( $C_{2v}$ ), 18 ( $C_{2v}$ ) и 21 ( $D_2$ ).



**Таблица 3.18. Относительные величины полных энергий ( $\Delta E$ , ккал/моль), разности энергий между граничными орбиталями (ВЗМО–НВМО, эВ), сродство к электрону (СЭ, эВ) фуллерена  $C_{84}$  [8-12]**

Изомер $C_{84}$	$\Delta E$			ВЗМО–НВМО			СЭ	
	6-31G	6-31G*	6-31+G*	6-31G	6-31G*	6-31+G*	6-31G	6-31G*
экспериментально полученные изомеры:								
4 ( $D_{2d}$ )	16.21	15.82	16.82	2.12	1.88	2.10	2.64	2.39
5 ( $D_2$ )	17.65	17.02	15.46	1.88	1.88	1.87	2.75	2.55
11 ( $C_2$ )	8.38	8.46	8.37	1.68	1.64	1.63	3.01	2.76
13 ( $C_2$ )	25.47	30.77	25.11	1.17	1.16	1.14	3.42	3.23
14 ( $C_s$ )	15.38	20.66	15.13	1.96	1.91	1.89	2.78	2.93
15 ( $C_s$ )	11.75	11.18	11.42	1.56	1.54	1.53	3.02	2.82
16 ( $C_s$ )	8.07	7.78	9.49	1.83	1.78	1.76	2.92	2.84
19 ( $D_{3d}$ )	10.04	10.64	10.21	1.44	1.38	1.37	3.17	3.09
22 ( $D_2$ )	0.26	0.25	0.06	2.02	1.98	1.96	2.78	2.75
23 ( $D_{2d}$ )	0.00	0.00	0.00	2.08	2.05	2.03	2.76	2.81
24 ( $D_{6h}$ )	7.32	2.43	7.19	2.40	2.34	2.32	2.60	2.11
с закрытой электронной оболочкой:								
6 ( $C_{2v}$ ) синглет	17.29	17.99	17.71	1.41	1.36	1.35	3.05	2.68
7 ( $C_{2v}$ ) синглет триплет	25.08	25.43	24.89	1.34	1.30	1.28	3.11	3.15
	34.92	29.55	33.54	0.49	0.54	0.52		
12 ( $C_1$ ) синглет триплет	12.56	8.43	13.66	1.48	1.46	1.44	3.15	2.79
	24.22	22.87	24.77	0.49	0.51	0.54		
17 ( $C_{2v}$ ) синглет триплет	21.92	28.74	22.90	1.40	1.37	1.34	3.28	3.31
	31.32	18.69	37.51	0.61	0.64	0.66		
18 ( $C_{2v}$ ) синглет	15.94	17.26	15.74	1.99	1.95	1.94	2.83	2.13
21 ( $D_2$ ) синглет триплет	16.83	17.01	16.10	1.36	1.34	1.33	3.16	2.35
	29.53	29.71	28.28	0.25	0.27	0.25		
с открытой электронной оболочкой:								
3 ( $C_s$ ) синглет триплет сингл. бирадикал	32.89	28.01	41.58	0.79	0.77	0.76	3.14	2.86
	29.21	30.41	37.59	0.89	0.91	0.87		
	27.64	46.79	26.58	1.07	1.05	1.02		
8 ( $C_2$ ) синглет триплет сингл. бирадикал	22.72	32.87	21.65	0.99	0.98	0.98	3.26	3.24
	25.61	25.88	24.35	0.73	0.74	0.73		
	22.58	30.26	21.56	1.06	1.05	1.04		
9 ( $C_2$ ) синглет триплет сингл. бирадикал	26.98	26.38	26.31	0.82	0.81	0.79	3.42	2.98
	25.00	34.00	24.12	0.97	0.99	0.98		
	24.91	31.36	24.22	1.05	1.04	1.02		
10 ( $C_s$ ) синглет триплет	29.97	29.61	29.71	0.61	0.64	0.64	3.83	2.48
	27.11	25.65	27.51	0.85	0.85	0.84		
изомеры с избыточно напряженными молекулами:								
1 ( $D_2$ ) синглет	53.11	58.26	50.81	2.45	2.37	2.34	2.29	2.38
2 ( $C_2$ ) синглет	34.79	35.57	32.47	1.99	1.95	1.93	2.81	2.91
20 ( $T_d$ ) синглет	31.18	30.12	30.13	2.73	2.66	2.63	2.31	1.85

Вторую группу неполученных изомеров фуллерена  $C_{84}$  составляют четыре изомера, проведенный анализ которых выявил их неблагоприятную электронную структуру, т.е. открытую электронную оболочку с наличием радикальных фрагментов (Рисунок 3.27). Действительно, кроме коранулевых субструктур, в изомере 3 ( $C_s$ ) отмечается наличие одной индациено-

вой и двух феналенил-радикальных субструктур, в изомере 8 ( $C_2$ ) и 9 ( $C_2$ ) – двух индаценовых и двух феналенил-радикальных субструктур, в изомере 10 ( $C_s$ ) – одной индаценовой и четырех феналенил-радикальных субструктур. Согласно расчетам, наличие разного числа радикальных субструктур в структуре этих изомеров приводит к высоким значениям полных энергий (Таблица 3.18), а характер открытой электронной оболочки подтверждает большая энергетическая выгодность их триплетных (изомер 10 ( $C_s$ )), либо синглетных бирадикальных конфигураций и величины энергетических щелей между граничными орбиталями (ВЗМО–НВМО).

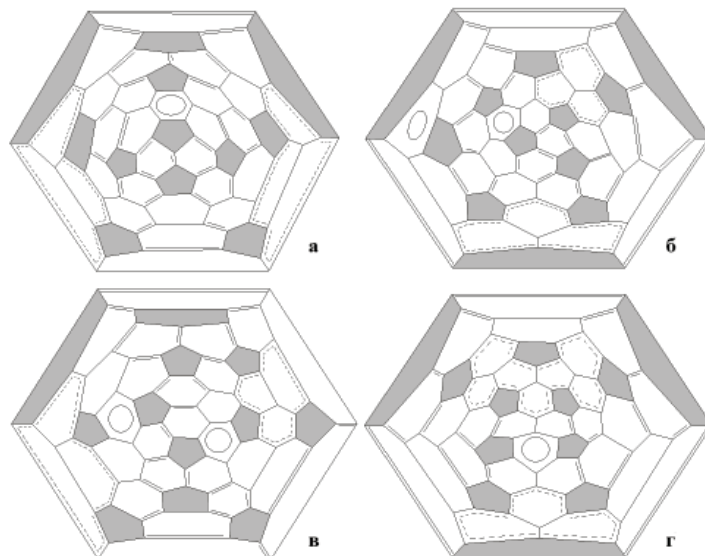


Рисунок 3.27. Диаграммы Шлегеля изомеров фуллерена  $C_{84}$  с открытой электронной оболочкой: 3 ( $C_s$ ) (а), 8 ( $C_2$ ) (б), 9 ( $C_2$ ) (в), 10 ( $C_s$ ) (г) [8-12]

И, наконец, в третью группу входят изомеры 1 ( $D_2$ ), 2 ( $C_2$ ) и 20 ( $T_d$ ), которые, согласно результатам анализа, имеют закрытую электронную оболочку, но все равно характеризуются повышенными значениями полных энергий (Таблица 3.18) [8-12]. Закрытый характер электронной оболочки изомера 20 ( $T_d$ ) также отмечался ранее в [17]. Проведенный анализ структур этих молекул обнаружил (Рисунок 3.28), что в них присутствуют субструктуры, составленные значительным числом конденсированных гексагонов. Так, в молекуле изомера 1 ( $D_2$ ) находятся две субструктуры, состоящие из двенадцати конденсированных гексагонов каждая. В изомере 2 ( $C_2$ ), кроме четырех индаценовых субструктур, присутствуют две короненовые субструктуры и в молекуле изомера 20 ( $T_d$ ) – четыре короненовые субструктуры. Очевидно, что наличие таких субструктур, которые сами по себе являются плоскими, в замкнутом «сфероподобном» каркасе молекулы фуллерена будет приводить к существенным локальным напряжениям.

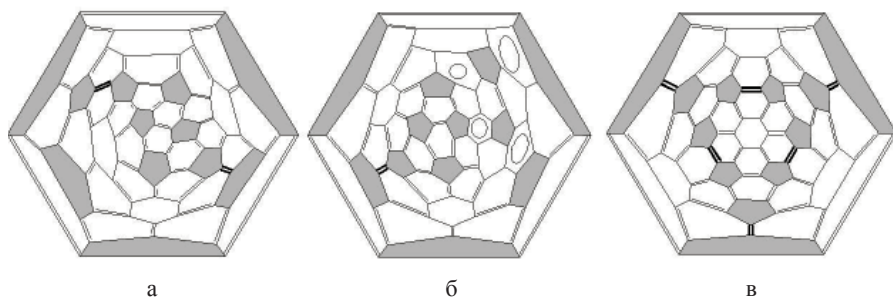


Рисунок 3.28. Диаграммы Шлегеля избыточно напряженных изомеров фуллерена  $C_{84}$ : 1 ( $D_2$ ) (а), 2 ( $C_2$ ) (б), 20 ( $T_d$ ) (в) [8-12]

Было выявлено [8], что в изомерах с избыточно напряженными молекулами наблюдается ситуация, когда наиболее искажены гексагоны с альтернированием простых и двойных связей, в отличие от экспериментально полученных изомеров и изомеров с закрытой электронной оболочкой, которые предположительно могут быть получены, где наиболее искажены гексагоны с делокализованными  $\pi$ -связями (Таблица 3.19), что не влияет отрицательно на их стабильность. Исключения оставляют изомеры, в структуре которых находятся короненовые или короненоподобные субструктуры. Сравнение максимальных двугранных углов в циклах для изомеров с напряженными молекулами с аналогичными для стабильных фуллеренов ясно показывают границу между ними, поскольку в изомерах с напряженными молекулами они достигают больших значений.

**Таблица 3.19. Максимальные двугранные углы в циклах двадцати четырех изомеров  $C_{84}$ , град. (B3LYP/6-31G) [8-12]**

Изомер $C_{84}$	в гексагоне		в пентагоне	Изомер $C_{84}$	в гексагоне		в пентагоне
	с альтернированием связей	с делокализованной $\pi$ -связью			с альтернированием связей	с делокализованной $\pi$ -связью	
экспериментально полученные изомеры:							
4 ( $D_{2d}$ )	9.6 (8)	13.2 (4)	10.6 (4)	16 ( $C_s$ )	12.4 (2)	11.9 (2)	10.9 (2)
5 ( $D_2$ )	8.9 (4)	16.2 (4)	4.8 (4)	19 ( $D_{3d}$ )	10.9 (6)	11.4 (3)	8.3 (6)
11 ( $C_2$ )	12.9 (2)	11.6 (2)	9.1 (2)	22 ( $D_2$ )	9.3 (4)	12.3 (2)	7.7 (4)
13 ( $C_2$ )	12.7 (2)	17.2 (1)	9.6 (2)	23 ( $D_{2d}$ )	8.7 (8)	10.2 (8)	7.2 (8)
14 ( $C_s$ )	14.4 (2)	14.4 (2)	11.4 (2)	24 ( $D_{6h}$ )	8.6 (12)	5.9 (6)	8.4 (12)
15 ( $C_s$ )	13.8 (2)	12.9 (2)	9.9 (1)				
с закрытой электронной оболочкой:							
6 ( $C_{2v}$ )	14.2 (4)	14.2 (4)	9.9 (2)	17 ( $C_{2v}$ )	11.5 (4)	9.1 (4)	10.6 (4)
7 ( $C_{2v}$ )	15.1 (4)	10.3 (4)	10.7 (2)	18 ( $C_{2v}$ )	11.8 (4)	9.7 (4)	12.5 (2)
12 ( $C_1$ )	11.7 (1)	14.4 (1)	9.4 (1)	21 ( $D_2$ )	10.9 (4)	11.2 (4)	6.7 (4)
с открытой электронной оболочкой:							
3 ( $C_s$ )	15.6 (2)	13.9 (2)	11.2 (2)	9 ( $C_2$ )	11.9 (2)	13.9 (2)	9.5 (2)
8 ( $C_2$ )	14.7 (2)	13.2 (2)	9.6 (2)	10 ( $C_s$ )	12.2 (2)	14.2 (2)	9.1 (2)
изомеры с избыточно напряженными молекулами:							
1 ( $D_2$ )	20.8 (4)	-	17.8 (4)	20 ( $T_d$ )	12.6 (12)	-	11.9 (12)
2 ( $C_2$ )	19.6 (2)	17.4 (2)	17.4 (2)				

### Эндоэдральные фуллерены $C_{84}$

Согласно литературным данным, из двадцати четырех возможных изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, в виде различных эндоэдральных металлофуллеренов были получены изомеры 7 ( $C_{2v}$ ), 10 ( $C_s$ ), 11 ( $C_2$ ), 12 ( $C_1$ ), 13 ( $C_2$ ), 19 ( $D_{3d}$ ) и 23 ( $D_{2d}$ ) [53, 82, 83, 187, 212, 270-272]. Так, например, три изомера 7 ( $C_{2v}$ ), 10 ( $C_s$ ) и 23 ( $D_{2d}$ ) были изолированы и идентифицированы в виде  $Sc_2@C_{84}$  [272]. В [187] была получена серия металлофуллеренов с эндоэдральным атомом иттербия, включающая впервые полученные изомеры 11 ( $C_2$ ), 12 ( $C_1$ ) и 13 ( $C_2$ ), чьи структуры были определены с использованием расчетных и  $^{13}C$  ЯМР исследований. Эти изомеры ранее не были получены ни в виде пустых молекул, ни как эндоэдральные металлофуллерены. В [271] были изолированы три изомера  $Sm@C_{84}$ , структуры двух из которых – 13 ( $C_2$ ) и 19 ( $D_{3d}$ ) – были определены в рентгеноструктурных исследованиях. Однако большее число полученных эндоэдральных металлофуллеренов охарактеризованы не были, например, три изомера  $Ti_2@C_{84}$  [273] и четыре изомера  $Yb@C_{84}$  [77].

Эндоэдральные металлофуллерены  $C_{84}$ , в частности фуллерены  $M_3N@C_{84}$  ( $M = Tm, Dy, Tb$ ), были также получены и в виде изомеров, не подчиняющихся правилу изолированных пентагонов [115]. В [59] на основе расчетов гексаанионов были обоснованы предполагаемые возможные изомеры для эндоэдральных металлофуллеренов  $M_3N@C_{84}$ , из которых были выбраны два изомера: наиболее энергетически выгодный изомер 51589 ( $D_2$ ) (изомер 21), подчиняющийся правилу изолированных пентагонов, и наиболее энергетически выгодный изомер 51365 ( $C_s$ ), не подчиняющийся этому правилу, которые являлись изоэнергетическими. Однако большее значение энергетической щели между ВЗМО и НВМО для изомера, не подчиняющегося правилу изолированных пентагонов, делает его более предпочтительным кандидатом для кинетически и термодинамически стабильного  $M_3N@C_{84}$  [59, 267]. Эти результаты полностью согласуются с экспериментальными рентгеновскими кристаллографическими исследованиями основного изомера  $Tb_3N@C_{84}$ , которые показали, что им является именно изомер 51365 ( $C_s$ ), не подчиняющийся правилу изолированных пентагонов [274]. Подобные экспериментальные доказательства были получены и для эндоэдральных металлофуллеренов  $Tm_3N@C_{84}$  и  $Gd_3N@C_{84}$ , которые также оказались изомерами  $C_s$  (51365) [275].

Нецентральное положение атомов металла было показано и для эндоэдральных металлофуллеренов  $C_{84}$  [83, 187, 276]. Проведенные расчеты [82, 191, 241] трех наиболее энергетически выгодных изомеров эндоэдрального металлофуллерена  $Sc_2@C_{84}$  (23 ( $D_{2d}$ ), 10 ( $C_s$ ) и 7 ( $C_{2v}$ )) показали, что действительно структура и положение атомов металла в изомере 23 ( $D_{2d}$ ) и 10 ( $C_s$ ) согласуются с имеющимися экспериментальными данными [83, 276]:  $^{45}Sc$  ЯМР демонстрирует эквивалентность двух ионов скандия в изомере 23 ( $D_{2d}$ ) в области 238-433К, в то время как в изомере 10 ( $C_s$ ) оба иона неэквивалентны до 383К, а выше становятся эквивалентными [277]. Этот процесс является обратимым и вызван движением ионов скандия внутри углеродной оболочки.

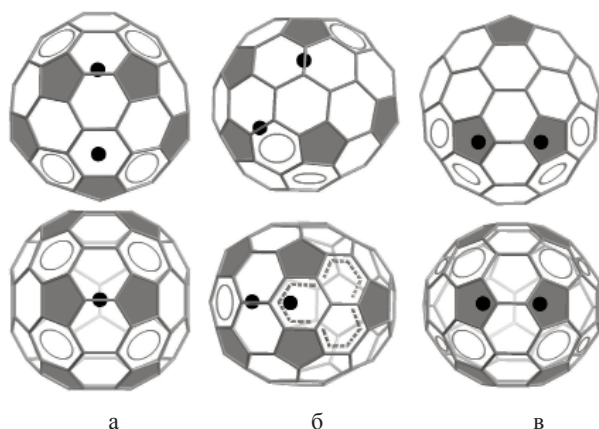


Рисунок 3.29. Взаимное расположение эндоэдральных атомов металла в изомерах 23 ( $D_{2d}$ ) (а), 10 ( $C_8$ ) (б), 7 ( $C_{2v}$ ) (в) фуллерена  $C_{84}$  и выявленных радикальных субструктур и гексагонов с делокализованными  $\pi$ -связями (положения эндоэдральных атомов приведены согласно [82, 191, 241])

Проведенное сопоставление положений двух эндоэдральных атомов скандия внутри углеродной оболочки с данными о распределении  $\pi$ -связей приводит к заключению, что атомы металла также находятся вблизи электрон-дефицитных субструктур (Рисунок 3.29). Аналогичные результаты были получены при совместном анализе положения атома иттербия в оптимизированных структурах трех экспериментально полученных эндоэдральных металлофуллеренах  $Yb@C_{84}$  [187] (Рисунок 3.30.)

Таким образом, анализ положения эндоэдральных атомов металла внутри углеродной оболочки подтверждает применимость подхода распределения связей, поскольку вполне объясняет их положение. Получаемая картина распределения связей позволяет до расчетов и экспериментов с большой вероятностью предсказать положение атомов металла внутри молекулы фуллерена.

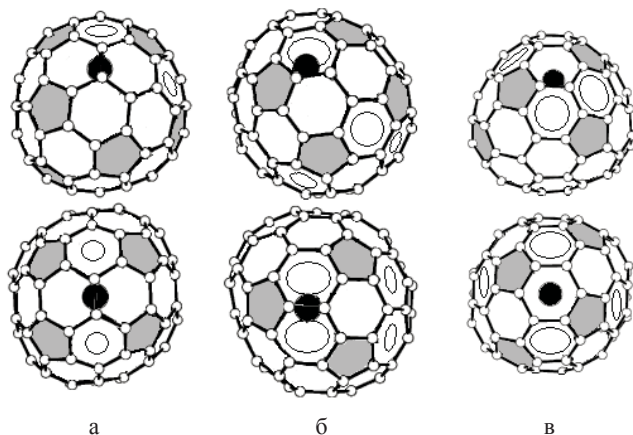


Рисунок 3.30. Положения эндоэдрального атома (две проекции) в  $Yb@C_{84}$  для изомеров 11 ( $C_2$ ) (а), 12 ( $C_1$ ) (б), 13 ( $C_2$ ) (в) фуллерена  $C_{84}$  согласно данным [187] совместно с данными о положении выявленных гексагонов с делокализованными  $\pi$ -связями [12]

Довольно интересным эндоэдральным металлофуллереном является  $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{84}$ . Первоначально этот металлофуллерен ошибочно был идентифицирован как  $\text{Sc}_2@\text{C}_{86}$ , однако далее авторы уточнили структуру молекулы в ходе  $^{13}\text{C}$  ЯМР и синхротронного рентгеновского структурных исследований как изомер 23 ( $D_{2d}$ ) [236, 278]. В результате этих экспериментов было обнаружено быстрое колебательное вращение кластера  $\text{Sc}_2\text{C}_2$  вдоль оси Sc-Sc между двумя взаимно ортогональными положениями. Авторы объясняли это умеренным размытием электронной плотности центральной части  $\text{C}_2$  вокруг оси Sc-Sc в  $\text{Sc}_2\text{C}_2$ . Далее в работах [279, 280] авторы обнаружили так называемый квантовый гироскоп, т.е. квантованное вращение  $\text{C}_2$  в форме жесткого ротора в эндоэдральном металлофуллерене  $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{84}$ , которое объяснялось наличием внутреннего ротационного барьера (0.4 мэВ), причиной которого являлось кулоновское взаимодействие и даже некоторое ковалентное перекрывание между молекулой  $\text{C}_2$  и ионами скандия. Существование этого барьера авторы доказывали DFT расчетами и результатами Рамановской спектроскопии.

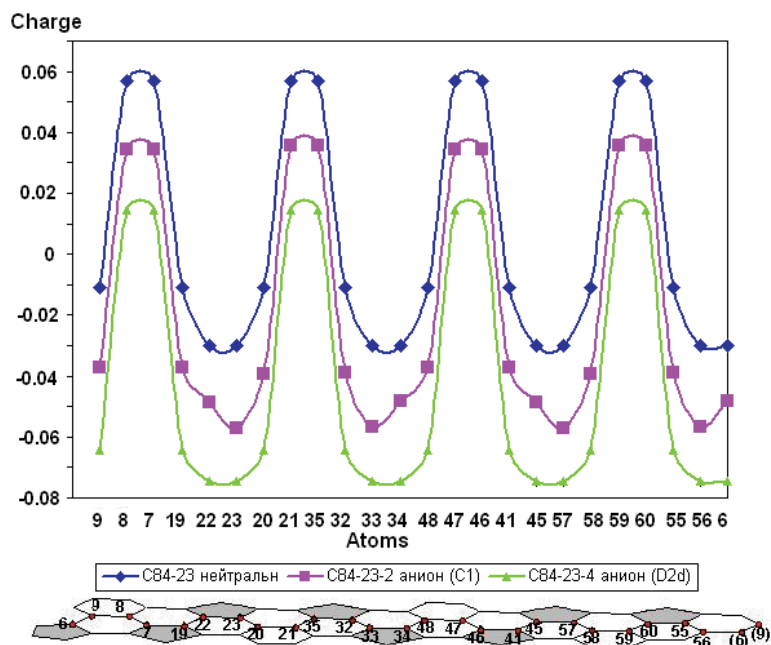


Рисунок 3.31. Распределение электронной плотности в нейтральной молекуле  $\text{C}_{84}$ , дианионе  $\text{C}_{84}^{2-}$  и тетраанионе  $\text{C}_{84}^{4-}$  совместно с указанием расположения атомов на экваториальном поясе молекулы изомера 23 ( $D_{2d}$ ) фуллерена  $\text{C}_{84}$  [12]

Однако природа барьера ротации необычной конструкции  $\text{C}_2$  внутри эндоэдрального металлофуллерена  $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{84}$  может вполне достаточно объясняться распределением (чередованием) электронной плотности вдоль экваториального пояса в дианионе  $\text{C}_{84}^{2-}$ . Действительно, распределение гексагонов и пентагонов в изомере 23 ( $D_{2d}$ ) фуллерена  $\text{C}_{84}$  определяет в свою

очередь распределение электронной плотности, близкую к симметрии четвертого порядка (Рисунок 3.31), которая сохраняется и в нейтральной молекуле, и в анионе [12].

### Экзоэдральные фуллерены $C_{84}$

Согласно литературным данным, для фуллерена  $C_{84}$  были получены различные трифторметильные, пентафторэтильные и хлор-производные для изомеров 4 ( $D_{2d}$ ), 5 ( $D_2$ ), 11 ( $C_2$ ), 16 ( $C_s$ ), 18 ( $C_{2v}$ ), 22 ( $D_2$ ) и 23 ( $D_{2d}$ ) [118, 281-283]. Отметим, что изомер 18 ( $C_{2v}$ ) до сих пор не был получен в виде пустой молекулы.

Некоторые из них удалось достоверно охарактеризовать методом РСА [281-283]. Как уже говорилось в разделе 1.5, при этом было обнаружено, что присоединение радикала  $R^f$  проходит по атому углерода, принадлежащего смежным пентагону и двум гексагонам (P2H), но не проходит по атому углерода, принадлежащему трем смежным гексагонам (3H) (схема 3.1). Было отмечено, что при этом процессе часто образуются цепочки, образованные аддендами, проходящими через пара-положения смежных гексагонов (схема 3.2), длина которых может варьировать от 2 до 11 аддендов.

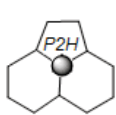


Схема 3.1

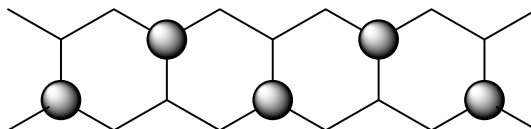


Схема 3.2

Отмечено, что «обрыв» цепочек происходит на сочленении  $3H$  и что, в отличие от трифторметилирования олефинов, орто-положения в гексагонах остаются нетронутыми [282, 283]. Замечательной особенностью таких производных является своеобразный «рисунок» распределения аддендов по фуллереновой сфере, причины этого активно обсуждаются в литературе с позиций влияния условий синтеза, природы реагентов и т.п. [281-283], однако роль строения исходного фуллерена оставалась малоизученной.

**Таблица 3.20. Распределение аддендов по гексагонам с делокализованными  $\pi$ -связями [268, 284]**

$C_{84}(R^f)_{2m}$	$H_d^{*1}$	$A \in H_d^{*2}$	Доля $H_p$ , по которым прошло присоединение, %
23( $C_1$ )( $C_2F_5$ ) <sub>12</sub>	8	10	100
22( $D_2$ )( $C_2F_5$ ) <sub>12</sub>	8	12	75
22( $C_1$ )( $CF_3$ ) <sub>16</sub>	8	12	88
16( $C_1$ )( $C_2F_5$ ) <sub>12</sub>	6	9	100
16( $C_1$ )( $C_2F_5$ ) <sub>12</sub>	6	8	100
11( $C_1$ )( $CF_3$ ) <sub>12</sub>	6	8	83
11( $C_1$ )( $C_2F_5$ ) <sub>12</sub>	6	7	100
4( $D_2$ )( $CF_3$ ) <sub>12</sub>	4	8	100
5( $C_2$ )( $CF_3$ ) <sub>16</sub>	8	8	75
18( $C_1$ )( $C_2F_5$ ) <sub>12</sub>	4	5	100

\*<sup>1</sup> -  $H_d$  - гексагоны с делокализованными  $\pi$ -связями; \*<sup>2</sup> -  $A \in H_d$  - число аддендов, присоединенных к гексагонам с делокализованными  $\pi$ -связями.

Распределение электронной плотности в молекулах этих фуллеренов, выраженное в виде привычной структурной формулы, рассмотренное вместе с распределением аддендов  $R^f$  в их производных, полученных и охарактеризованных методом РСА, позволяет оценить роль распределения электронной плотности в молекуле исходного изомера в положении аддендов на фуллереновой сфере. Так, результаты проведенного анализа распределения аддендов [268, 284] в серии экзоэдральных перфторалкильных производных изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, фуллерена  $C_{84}$  (Рисунки 3.32 и 3.33, Таблица 3.20) [281-283] демонстрируют очевидное преимущественное присоединение к гексагонам с делокализованными  $\pi$ -связями.

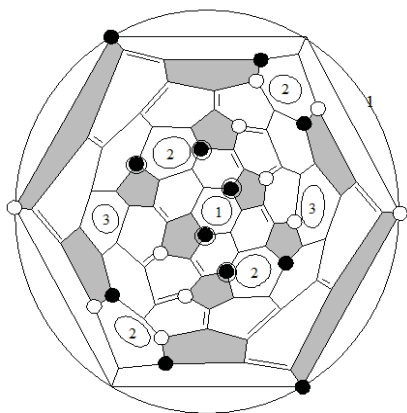


Рисунок 3.32. Распределение связей в молекуле исходного изомера 22 ( $D_2$ ) с позициями присоединения  $R^f$  в аддуктах  $22(D_2)(C_2F_5)_{12}$  (черные кружки) и  $22(C_1)(CF_3)_{16}$  (открытые кружки) [281]. Нумерация эквивалентных гексагонов  $H_d$  соответствует симметрии молекулы

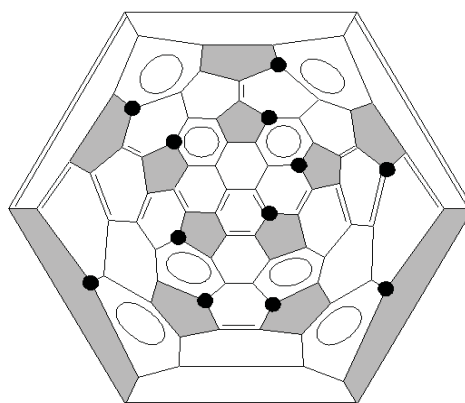


Рисунок 3.33. Распределение связей в молекуле исходного изомера 23 ( $D_{2d}$ ) с позициями присоединения  $R^f$  в аддукте  $23(C_1)(C_2F_5)_{12}$  [281]

Несомненно, что дать корректное объяснение наблюдаемому эффекту не просто в настоящий момент. Действительно, реакция радикального присоединения идет в жестких температурных условиях, варьируемых при синтезе того или иного аддукта. Начинается она в гетерогенном режиме – газообразный реагент и твердый фуллерен, что предполагает статистическое неконтролируемое распределение аддендов, другими словами, следовало бы ожидать широкий набор разнообразных неконтролируемых кинетически и термодинамически продуктов. В дальнейшем, после того как молекулы аддукта с некоторым количеством аддендов отделяются от поверхности фуллереновой массы и переходят в газовую смесь с реагентом, реакция продолжается гомогенно. Интересно отметить, что эта фаза процесса практически не обсуждалась в литературе. Полагаем, что именно в гомогенной стадии реакции удастся получить ограниченный набор продуктов с фиксированным распределением аддендов по фуллереновой сфере.



Рассматривая различные варианты распределения аддендов, можно полагать, что присоединение их по гексагонам с делокализованными  $\pi$ -связями является наиболее выгодным с точки зрения минимальной перестройки всей электронной системы молекулы аддукта (Схема 3.3). Хорошо видно, что все изменения электронной структуры проходят в пределах этого гексагона.

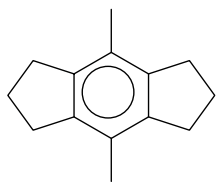


Схема 3.3

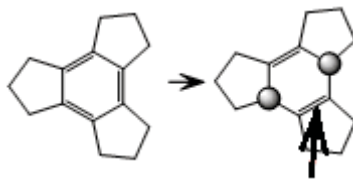
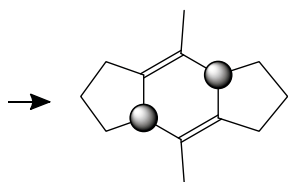


Схема 3.4

Остальные возможности ведут к существенному перераспределению электронной плотности, например, с образованием двойной связи в пентагоне и т.п. (Схема 3.4). Очевидно, что потребуются дополнительные исследования в этом направлении, однако здесь убедительно показано, что гексагоны с делокализованными  $\pi$ -связями являются наиболее вероятными позициями присоединения радикалов  $CF_3$  и  $C_2F_5$  [268, 284]. Аналогичный характер присоединения аддендов был также отмечен и в других экзоэдральных фуллеренах, например, в хлорных и перфторалькильных производных изомеров фуллерена  $C_{90}$  [285].

Таким образом, у фуллерена  $C_{84}$  из двадцати четырех возможных изомеров согласно правилу изолированных пентагонов на настоящий момент выделено только одиннадцать [4, 94, 120, 252, 251-258]: 4 ( $D_{2d}$ ), 5 ( $D_2$ ), 11 ( $C_2$ ), 14 ( $C_s$ ), 16 ( $C_s$ ), 19 ( $D_{3d}$ ), 22 ( $D_2$ ), 23 ( $D_{2d}$ ), 24 ( $D_{6h}$ ) и, предположительно, 13 ( $C_2$ ) и 15 ( $C_s$ ). В их структурах присутствуют только корануленовые и индаценовые субструктуры, как и в наиболее стабильных фуллеренах  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . В изомерах 14 ( $C_s$ ) и 16 ( $C_s$ ) появляются по одной короненовой субструктуре, а в изомере 24 ( $D_{6h}$ ) – их уже две, что подтверждает тезис о стабилизации короненовой субструктуры с увеличением размеров фуллерена. Наличие характерных для наиболее стабильных изомеров субструктур, закрытая электронная оболочка, относительно равномерное распределение пентагонов по сфере и низкие значения полных энергий позволяют предположить о перспективах и возможности дальнейшего практического получения изомеров 6 ( $C_{2v}$ ), 7 ( $C_{2v}$ ), 12 ( $C_1$ ), 17 ( $C_{2v}$ ), 18 ( $C_{2v}$ ) и 21 ( $D_2$ ) [8-12, 268].

Причиной нестабильности изомеров 3 ( $C_s$ ), 8 ( $C_2$ ), 9 ( $C_2$ ) и 10 ( $C_s$ ) является наличие различного числа феналенил-радикальных субструктур, а изомеров 1 ( $D_2$ ), 2 ( $C_2$ ) и 20 ( $T_d$ ), имеющих закрытую электронную оболочку, – присутствие субструктур, составленных значительным числом конденсированных гексагонов, вносящих избыточные локальные напряжения.

Из двадцати четырех возможных изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, в виде различных эндоэдральных металлофуллеренов, согласно литературным данным, были получены изомеры 7 ( $C_{2v}$ ),

10 ( $C_s$ ), 11 ( $C_2$ ), 12 ( $C_1$ ), 13 ( $C_2$ ), 19 ( $D_{3d}$ ) и 23 ( $D_{2d}$ ) [53, 82, 83, 187, 212, 270-272], а в виде экзоэдральных производных – изомеры 4 ( $D_{2d}$ ), 5 ( $D_2$ ), 11 ( $C_2$ ), 16 ( $C_s$ ), 18 ( $C_{2v}$ ), 22 ( $D_2$ ) и 23 ( $D_{2d}$ ) [118, 281-283]. Отметим, что избыточно напряженные изомеры 1 ( $D_2$ ), 2 ( $C_2$ ) и 20 ( $T_d$ ), как и фуллерены  $C_{72}$  ( $D_{6d}$ ) и 4 ( $D_{3h}$ ) –  $C_{78}$  с аналогичными причинами нестабильности, не были также получены в виде каких-либо производных.

Показано, что гексагоны с делокализованными  $\pi$ -связями являются наиболее вероятными позициями для присоединения  $CF_3$  и  $C_2F_5$  радикалов. Важным фактором, влияющим на картину расположения аддендов в реакции радикального присоединения к фуллерену  $C_{84}$ , является электронная структура молекул исходного фуллерена.

### 3.1.8. Фуллерен $C_{86}$

Известно, что фуллерен  $C_{86}$  имеет девятнадцать различных изомеров, структура молекул которых подчиняется правилу изолированных пентагонов [15]. На настоящий момент из них экспериментально получены и выделены только два с симметрией  $C_s$  и  $C_2$  [см. 286-288]. На основе ранее проведенных квантово-химических расчетов [см. 2, 4, 103, 286, 287, 289] было установлено, что этими изомерами являются изомеры 16 ( $C_s$ ) и 17 ( $C_2$ ), поскольку они являются наиболее стабильными изомерами. Было показано, что именно эти изомеры являются не только термодинамически, но и кинетически стабильными [287]. Поэтому, авторами предполагается, что все остальные изомеры не могут быть экспериментально получены.

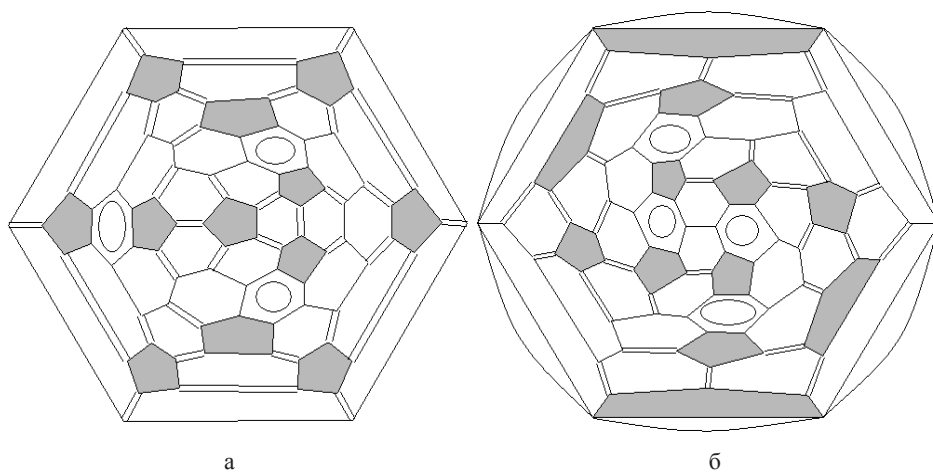


Рисунок 3.34. Диаграммы Шлегеля изомеров 16 ( $C_s$ ) (а) и 17 ( $C_2$ ) (б) фуллерена  $C_{86}$  [290]

Как видно из Рисунка 3.34, в выявленных структурах экспериментально полученных изомеров 16 ( $C_s$ ) и 17 ( $C_2$ ) фуллерена  $C_{86}$  можно отметить наличие корануленовой и индаценовой субструктур, относящихся к наиболее стабильным субструктурам, следовательно, эти изомеры могут быть достаточно устойчивыми [290]. В изомере 16 ( $C_s$ ) находится также и одна

короненовая субструктура, что также согласуется с предыдущим тезисом о снижении негативного влияния этой субструктуры с увеличением размеров молекулы.

Семнадцать неполученных изомеров фуллерена  $C_{86}$  из девятнадцати возможных [15] можно разделить на две группы. Наиболее существенным характерным отличием изомеров первой группы, в которую входят все неполученные изомеры, кроме изомера 2 ( $C_2$ ), от стабильных изомеров 17 ( $C_2$ ) и 16 ( $C_3$ ) является их открытая электронная оболочка, т.е. наличие различного числа неспаренных электронов в их структуре (см. Рисунок 3.35 и 3.36) [290].

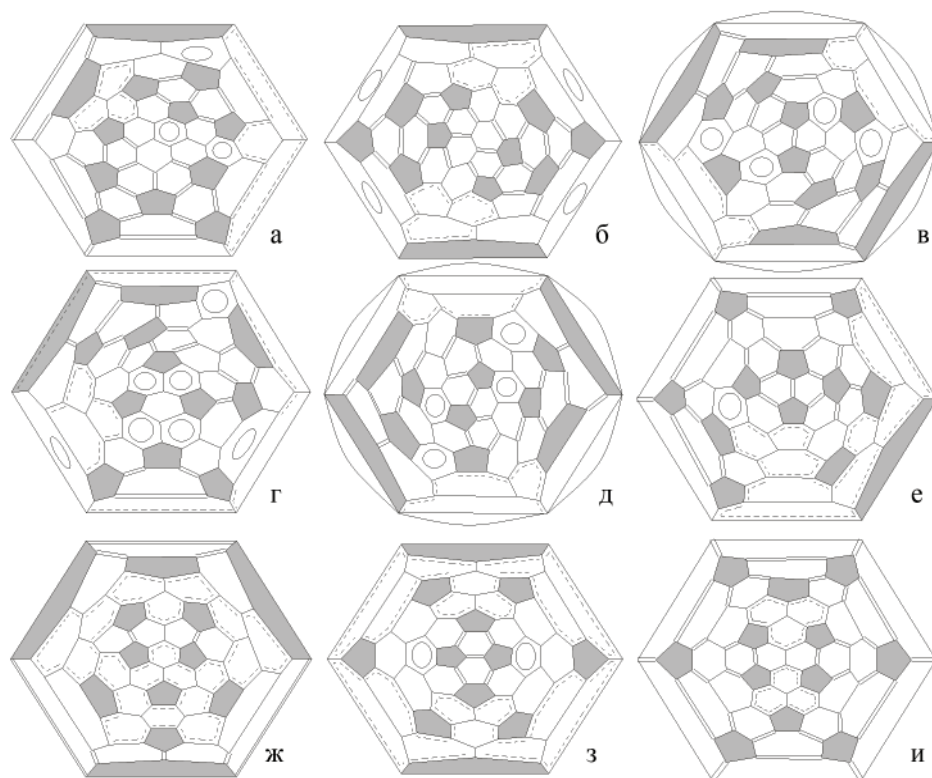


Рисунок 3.35. Диаграммы Шлегеля изомеров фуллерена  $C_{86}$  с открытой электронной оболочкой: 1 ( $C_1$ ) (а), 3 ( $C_2$ ) (б), 4 ( $C_2$ ) (в), 5 ( $C_2$ ) (г), 6 ( $C_2$ ) (д), 7 ( $C_1$ ) (е), 8 ( $C_3$ ) (ж), 9 ( $C_{2v}$ ) (з), 10 ( $C_{2v}$ ) (и) [290]

Проведенный анализ распределения связей показал, что кроме наличия радикальных субструктур, в изомере 10 ( $C_{2v}$ ) присутствует одна короненовая субструктура, относительно которой симметрично расположена пара феноленильных субструктур. Радикальный характер этих изомеров подтверждается квантово-химическими расчетами (Таблица 3.21) [290]. Для всех вышеперечисленных изомеров с открытой электронной оболочкой либо триплетная конфигурация, либо синглетная бирадикальная является

более энергетически выгодной по сравнению с синглетными конфигурациями с закрытой электронной оболочкой, так же как величина энергетической щели между граничными орбиталями [290]. В тех же случаях, когда синглетная конфигурация оказалась энергетически более выгодной, нежели триплетная (изомеры 1 ( $C_1$ ), 13 ( $C_1$ ), 18 ( $C_3$ )), по-видимому, требуют более тщательных расчетов на более высоком уровне приближения.

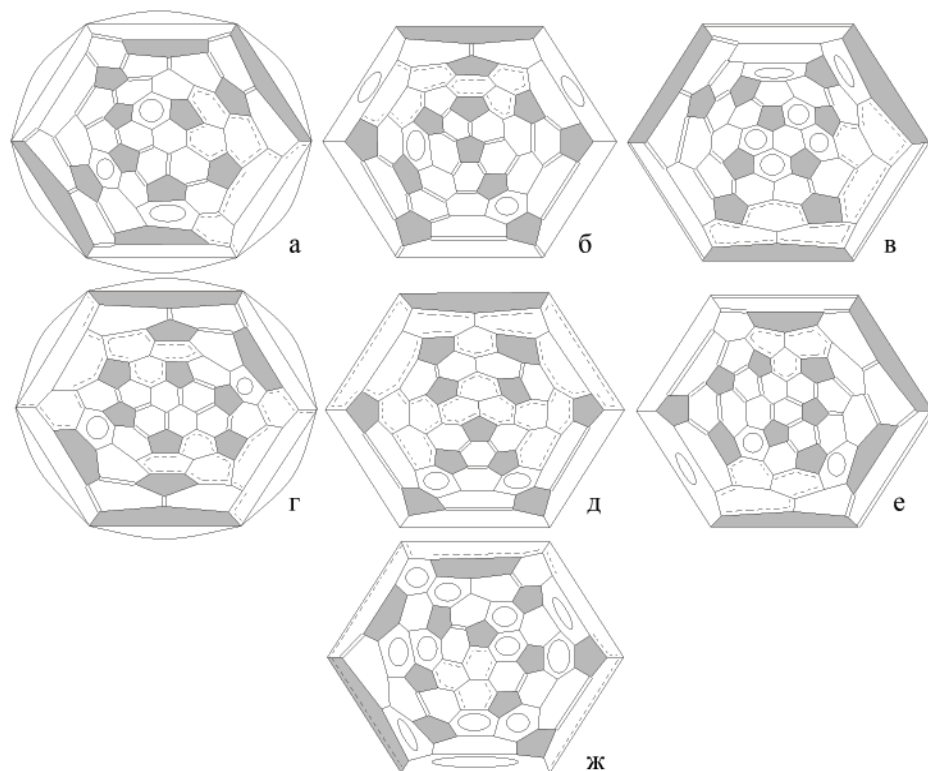


Рисунок 3.36. Диаграммы Шлегеля изомеров фуллерена  $C_{86}$  с открытой электронной оболочкой: 11 ( $C_1$ ) (а), 12 ( $C_1$ ) (б), 13 ( $C_1$ ) (в), 14 ( $C_2$ ) (г), 15 ( $C_3$ ) (д), 18 ( $C_3$ ) (е), 19 ( $D_3$ ) (ж) [290]

Присутствие феналенил-радикальных либо феналенил-подобных радикальных субструктур приводит, по-видимому, к нестабильности этих изомеров и невозможности их получения в виде пустых молекул, что хорошо согласуется с их энергетическими характеристиками как нестабильных систем.

Ранее в [286] указывалось, что изомеры 6 ( $C_2$ ), 10 ( $C_{2v}$ ), 11 ( $C_1$ ), 12 ( $C_1$ ), 13 ( $C_1$ ) и 18 ( $C_3$ ) по значениям относительных величин полных энергий отличаются от наиболее энергетически выгодных изомеров менее чем на 20 ккал/моль, тем не менее все эти изомеры имеют относительно небольшую энергетическую щель ВЗМО–НВМО, указывающую на их кинетическую

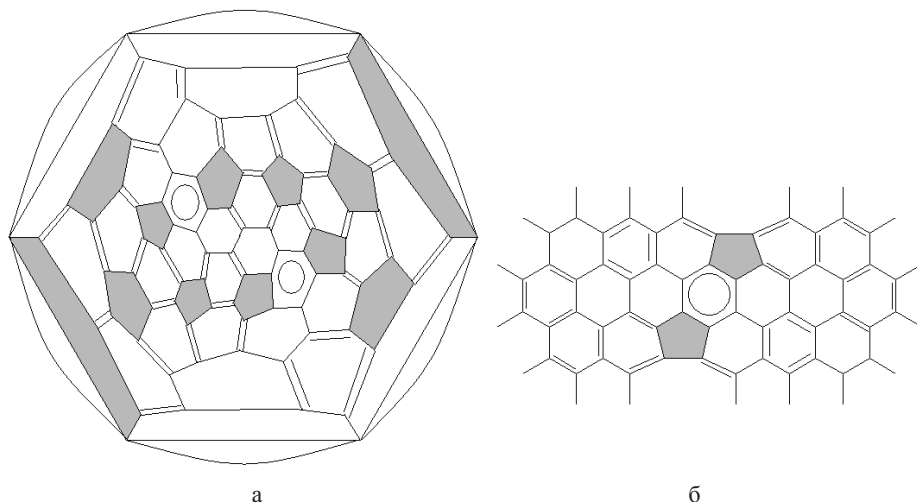
нестабильность. Кинетическая нестабильность изомеров 1, 3, 4 и 7-10 также отмечалась в [287, 291].

**Таблица 3.21. Относительные величины полных энергий ( $\Delta E$ , ккал/моль), разности энергий между граничными орбиталями (ВЗМО–НВМО, эВ), сродство к электрону (СЭ, эВ) фуллерена  $C_{86}$  (ВЗЛР) [290]**

Изомер $C_{86}$	$\Delta E$			ВЗМО–НВМО			СЭ	
	6-31G	6-31G*	6-31+G*	6-31G	6-31G*	6-31+G*	6-31G	6-31G*
1	2	3	4	5	6	7	8	9
экспериментально полученные изомеры:								
16 ( $C_2$ ) синглет	6.52	3.26	7.49	1.91	1.88	1.85	2.79	
17 ( $C_2$ ) синглет	0.00	0.00	0.00	1.56	1.53	1.50	3.00	3.51
с открытой электронной оболочкой:								
1 ( $C_1$ ) синглет	28.52	24.29	26.90	1.10	1.12	1.11		
триплет	32.47	29.90	31.75	0.75	0.75	0.72	3.21	3.23
сингл. бирадикал	28.52	24.73	27.05	1.10	1.15	1.14		
3 ( $C_2$ ) синглет	20.85	17.01	17.49	1.12	1.14	1.13		
триплет	26.83	23.47	24.42	0.60	0.58	0.57	3.30	3.06
сингл. бирадикал	20.85	12.12	16.95	1.12	1.15	1.14		
4 ( $C_2$ ) синглет	22.01	20.51	20.54	0.90	0.87	0.88		
триплет	22.05	18.23	20.14	0.89	0.91	0.89	3.35	3.09
5 ( $C_1$ ) синглет	21.38	15.82	33.81	1.02	1.00	1.00		
триплет	25.06	21.24	24.55	0.67	0.68	0.67	3.35	0.14
6 ( $C_2$ ) синглет	15.87	19.42	14.76	0.99	0.97	0.96		
триплет	18.91	18.50	17.31	0.72	0.79	0.74	3.21	0.004
сингл. бирадикал	15.81	12.99	14.76	1.03	1.02	1.01		
7 ( $C_1$ ) синглет	24.94	22.20	24.19	0.88	0.87	0.86		
триплет	23.79	14.67	22.80	0.95	0.97	0.95	3.48	2.95
8 ( $C_8$ ) синглет	36.67	33.33	38.21	0.82	0.82	0.82		
триплет	36.92	31.12	39.78	0.84	0.82	0.77	3.57	3.22
9 ( $C_{2v}$ ) синглет	43.17	36.61	40.49	0.78	0.79	0.78		
триплет	42.91	44.39	40.78	0.87	0.81	0.83	3.80	3.43
сингл. бирадикал	42.67	38.74	40.29	0.87	0.81	0.81		
10 ( $C_{2v}$ ) синглет	18.82	21.36	17.22	1.06	1.06	1.06		
триплет	21.77	20.35	20.49	0.82	0.82	0.83	3.22	3.19
сингл. бирадикал	18.75	17.18	17.28	1.10	1.10	1.09		
11 ( $C_1$ ) синглет	10.81	16.76	11.23	1.17	1.15	1.14		
триплет	16.53	7.13	15.64	0.65	0.67	0.67	3.23	3.05
сингл. бирадикал	10.81	5.95	9.37	1.17	1.13	1.12		
12 ( $C_1$ ) синглет	10.79	7.95	11.27	1.20	1.18	1.17		
триплет	16.77	7.79	15.99	0.68	0.69	0.69	3.17	2.96
сингл. бирадикал	10.79	7.93	11.46	1.20	1.20	1.19		
13 ( $C_1$ ) синглет	14.88	14.90	16.30	1.22	1.19	1.19		
триплет	20.98	21.43	22.02	0.67	0.69	0.69	3.18	2.98
сингл. бирадикал	14.88	17.88	16.31	1.22	1.21	1.19		
14 ( $C_2$ ) синглет	22.29	21.03	20.89	0.97	0.97	0.95		
триплет	25.83	11.91	27.75	0.69	0.69	0.68	3.24	2.66
сингл. бирадикал	22.29	21.19	20.17	0.97	1.00	1.00		
15 ( $C_3$ ) синглет	22.67	23.02	21.25	1.07	1.05	1.04		
триплет	31.11	28.02	29.32	0.55	0.57	0.56	3.30	3.38
сингл. бирадикал	22.67	20.03	21.28	1.07	1.03	1.02		

Таблица 3.21 Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9
18 ( $C_2$ ) синглет	11.87	6.71	12.06	1.14	1.13	1.13		
триплет	19.41	18.89	19.61	0.48	0.54	0.49	3.17	2.22
сингл. бирадикал	11.87	9.29	12.16	1.14	1.13	1.12		
19 ( $D_3$ ) синглет	24.25	23.22	23.16	1.02	0.99	0.99		
триплет	29.28	22.83	27.55	0.59	0.62	0.61	0.12	3.32
сингл. бирадикал	24.29	21.51	22.37	1.09	1.06	1.08		
с закрытой электронной оболочкой:								
2 ( $C_2$ ) синглет	29.23	26.26	26.58	2.10	2.10	2.09	2.64	2.46
триплет	57.65	56.21	56.21	0.28	0.25	0.27		

Рисунок 3.37. Диаграмма Шлегеля избыточно напряженного изомера 2 ( $C_2$ ) фуллерена  $C_{86}$  (а) и субструктура из семнадцати конденсированных гексагонов (б) [290]

Во вторую группу входит лишь один изомер 2 ( $C_2$ ) (см. Рисунок 3.37а), в структуре молекулы которого присутствует субструктура, состоящая из семнадцати конденсированных гексагонов (см. Рисунок 3.37б). Совершенно очевидно, что такая плоская субструктура будет вносить существенные локальные напряжения в стремящуюся к сферической форме молекулу фуллерена, что подтверждается квантово-химическими расчетами (см. Таблицу 3.21), которые показывают, что изомер 2 ( $C_2$ ) является одним из наиболее нестабильных изомеров. Расчеты также показывают, что этот изомер обладает закрытой электронной оболочкой, что выражается в большей стабильности синглетной конфигурации. Результаты согласуются с [287], где было показано, что этот изомер является кинетически стабильным, но термодинамически он остается нестабильным, что препятствует его получению.

**Таблица 3.22. Максимальные двугранные углы в циклах девятнадцати изомеров  $C_{86}$ , град. (B3LYP/6-31G) [290]**

Изомер $C_{86}$	в гексагоне		в пентагоне	Изомер $C_{86}$	в гексагоне		в пентагоне
	с альтернированием связей	с делокализованной $\pi$ -связью			с альтернированием связей	с делокализованной $\pi$ -связью	
экспериментально полученные изомеры:							
16 ( $C_s$ )	13.46 (2)	17.54 (2)	11.54 (1)	17 ( $C_2$ )	14.12 (2)	17.27 (1)	9.29 (1)
с закрытой электронной оболочкой:							
2 ( $C_2$ )	16.14 (2)	25.11 (1)	13.15 (2)				
с открытой электронной оболочкой:							
1 ( $C_1$ )	17.72 (1)	23.62 (1)	14.19 (1)	10 ( $C_{2v}$ )	13.21 (4)	14.27 (4)	12.09 (2)
3 ( $C_2$ )	20.59 (2)	17.47 (2)	9.89 (2)	11 ( $C_1$ )	14.37 (1)	19.58 (1)	9.76 (1)
4 ( $C_2$ )	14.61 (2)	22.37 (1)	11.75 (2)	12 ( $C_1$ )	11.49 (1)	19.44 (1)	9.59 (1)
5 ( $C_1$ )	16.11 (1)	21.81 (1)	11.78 (1)	13 ( $C_1$ )	11.12 (1)	16.97 (1)	9.76 (1)
6 ( $C_2$ )	16.62 (2)	23.51 (1)	8.64 (2)	14 ( $C_2$ )	13.69 (2)	20.37 (1)	8.07 (2)
7 ( $C_1$ )	15.93 (1)	20.93 (1)	11.76 (1)	15 ( $C_s$ )	10.79 (2)	17.10 (2)	7.70 (1)
8 ( $C_s$ )	15.85 (2)	18.53 (2)	12.92 (1)	18 ( $C_3$ )	12.94 (3)	18.69 (3)	8.34 (3)
9 ( $C_{2v}$ )	10.29 (4)	17.67 (4)	9.77 (2)	19 ( $D_3$ )	9.87 (6)	13.20 (6)	5.65 (6)

В изомерах с открытой электронной оболочкой, как и в стабильных изомерах 16 ( $C_s$ ) и 17 ( $C_2$ ), наиболее искажены гексагоны с делокализованной  $\pi$ -связью (Таблица 3.22), что, как и в случае с фуллереном  $C_{70}$ , не дестабилизирует молекулу. Это указывает, что причиной нестабильности этих изомеров является именно их радикальный характер. Исключением является изомер 3 ( $C_2$ ), который включает в себя несколько короненоподобных субструктур, что позволяет говорить о совместном неблагоприятном влиянии на стабильность молекулы как электронной структуры, так и существенных локальных напряжений. Сравнение максимальных двугранных углов в циклах для изомера 2 ( $C_2$ ) с аналогичными для стабильных изомеров ясно показывает границу между ними, поскольку в этом изомере с напряженной молекулой они достигают больших значений.

### Эндоэдральные фуллерены $C_{86}$

Как показывает анализ литературных данных, для высшего фуллерена  $C_{86}$  успехи в идентификации полученных эндоэдральных металлофуллеренов еще более затруднены. Например, в виде эндоэдральных металлофуллеренов  $Sc_2@C_{86}$  были получены два изомера, но они не были идентифицированы [288]. Расчеты показали, что наиболее предпочтительным кандидатом для полученных эндоэдральных металлофуллеренов  $Tb_3N@C_{86}$ ,  $Tm_3N@C_{86}$  и  $Dy_3N@C_{86}$  является изомер 19 ( $D_3$ ) [114], что согласуется с экспериментальными данными для  $Tb_3N@C_{86}$  [288]. Т.е. из девятнадцати изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, установлена структура лишь одного изомера.

### Экзоэдральные фуллерены $C_{86}$

Согласно литературным данным, для фуллерена  $C_{86}$  на настоящий момент в виде экзоэдральных трифторметильных производных  $C_{86}(CF_3)_{16}$  и

$C_{86}(CF_3)_{18}$  был пока идентифицирован лишь изомер 17 ( $C_2$ ), который стабилен в виде пустой молекулы [292]. Также в виде хлорпроизводных были получены два изомера 16 ( $C_s$ ) и 17 ( $C_2$ ) в виде  $C_{86}(16)Cl_{16}$ ,  $C_{86}(17)Cl_{18}$ ,  $C_{86}(17)Cl_{20}$  и  $C_{86}(17)Cl_{22}$  [293].

Таким образом, на настоящий момент из 19 изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, экспериментально получены и выделены только два: изомеры 16 ( $C_s$ ) и 17 ( $C_2$ ) [см. 286-288], в структуре которых содержатся корануленовые и индаценовой субструктуры, относящиеся к наиболее стабильным субструктурам; в изомере 16 ( $C_s$ ) находится также и одна короненовая субструктура.

Причиной нестабильности всех остальных изомеров, кроме изомера 2 ( $C_2$ ), является их открытая электронная оболочка, т.е. наличие различного числа неспаренных электронов в их структуре; субструктура из семнадцати конденсированных гексагонов в изомере 2 ( $C_2$ ), имеющей закрытую электронную оболочку, вносит существенные локальные напряжения в стремящуюся к сферической форме молекулу фуллерена. В виде эндоэдральных производных был получен лишь изомер 19 ( $D_3$ ) [288], а в виде экзоэдральных – изомеры 16 ( $C_s$ ) и 17 ( $C_2$ ) [292, 293].

### 3.2. ОБОБЩЕННЫЙ ПРОГНОЗ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСШИХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Как уже говорилось выше, квантово-химические расчеты помогают при поиске стабильных структур, которые имеют минимальные полные энергии в ряду изомеров. Действительно, многочисленные опубликованные результаты расчетов подтверждают этот тезис. Отметим, что распределение типов связей, приведенное на представленных выше диаграммах Шлегеля, также полностью подтвердилось в результате расчетов [8-14, 19, 37, 68, 108, 129, 160, 209, 268, 284, 285, 290]. Однако только величины полных энергий оказываются недостаточными при анализе возможности экспериментального получения внутри ряда изомеров, удовлетворяющих правилу изолированных пентагонов одного и того же фуллерена.

Возьмем, например, фуллерен  $C_{84}$ : уже выделены и идентифицированы одиннадцать его изомеров. Согласно расчетам [8-10, 257], все они располагаются в интервале от 0 до 25 ккал/моль (относительно наиболее выгодного по энергии изомера 23 ( $D_{2d}$ )). Если предположить, что этот интервал, включающий в себя значения относительных величин полных энергий всех синтезированных изомеров и равный 25 ккал/моль, можно принять как некий критерий стабильности и перенести его на другие высшие фуллерены, то окажется, что число энергетически стабильных фуллеренов от  $C_{70}$  до  $C_{84}$  должно быть гораздо больше, поскольку разность между относительными величинами полных энергий стабильных и нестабильных изомеров других фуллеренов существенно меньше. Однако их нет, и неизвестно, будут ли они получены и могут ли быть получены вообще?



Этот вопрос – почему для некоторых фуллеренов получено несколько изомеров, а для других – их число меньше, причем разница в энергии между полученными изомерами в первом случае даже превышает таковую для второго, – до сих пор не получил ответа. Тем не менее массив имеющихся данных позволяет провести некоторые сопоставления и попытаться продвинуться по этому пути. Для начала рассмотрим, как выглядит обобщенная картина, связывающая стабильность фуллеренов и их полные энергии. Для этого воспользуемся приведенными полными энергиями и стандартными энтальпиями образования, отнеся их к одному атому углерода ( $TE/n$  и  $\Delta H_f/n$ ) [11, 40] (Рисунок 3.38).

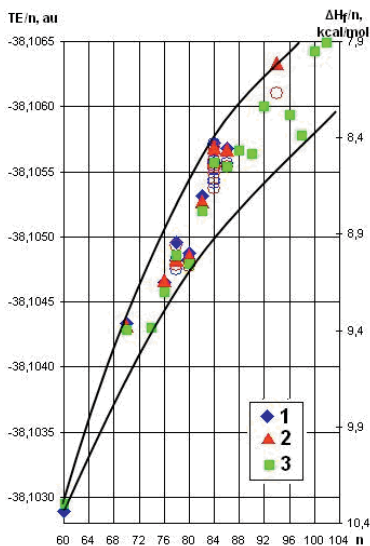


Рисунок 3.38. Приведенные полные энергии ( $TE/n$ ) и стандартные энтальпии образования ( $\Delta H_f/n$ ) для наиболее стабильных изомеров фуллеренов  $C_n$  (1 – B3LYP/6-31G\* [4], 2 – B3LYP/6-31G [11, 40], 3 – B3LYP/6-31G\* [2, 262]). Остальные полученные, экстрагированные и охарактеризованные изомеры показаны кружками

В результате образовался некий выделенный сектор или «луч стабильности». Верхняя его граница определяется минимальными энергиями  $TE/n$  (и теплотами образования  $\Delta H_f/n$ ), на ней располагаются самые стабильные фуллерены  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{84}$  (изомеры 23 ( $D_{2d}$ ) и 22( $D_{2d}$ )), а также изомер 133 ( $C_2$ ) фуллерена  $C_{94}$ . Нижняя кривая определяет границу максимальных значений энергий и теплот образования для всех известных стабильных изомеров фуллеренов  $C_n$ , ниже нее находится область неустойчивости.

Прежде всего, обращает на себя внимание устойчивая тенденция к понижению скорости роста энергии с увеличением числа атомов и, следовательно, размера фуллереновой оболочки. Очевидно, что она отражает общее понижение напряжения сфероподобной молекулы, переходя от  $C_{60}$  к высшим фуллеренам. Отметим, что самыми напряженными являются именно молекулы фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , что не мешает им быть самыми стабильными. Очевидно, что в их молекулах реализуется достаточно равномерное распре-

деление напряжения по молекуле, благодаря равномерному распределению пентагонов. В молекулах же других фуллеренов, несмотря на их больший размер, возможна концентрация локальных напряжений в какой-либо локальной области сферы, вызывая нестабильность всей молекулы. Второй особенностью этого графика является упомянутый «луч стабильности», внутри которого заключены все известные на сегодня стабильные фуллерены, подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов.

Если самый выгодный по энергии изомер данного фуллерена  $C_n$  расположен на верхней линии луча, то можно ожидать, что экспериментально удастся получение других стабильных изомеров этого фуллерена с энергиями, определяемыми расстоянием от верхней до нижней точек луча для данного фуллерена. Действительно, для фуллерена  $C_{84}$  эта величина достигает 25 ккал/моль (при этом получено и охарактеризовано одиннадцать изомеров с разницей до 25-30 ккал/моль (см. Таблицу 3.18). Можно прогнозировать, что в пределах 25 ккал/моль вполне вероятно получение еще нескольких изомеров этого фуллерена, среди которых можно назвать изомеры 6 ( $C_{2v}$ ), 7 ( $C_{2v}$ ), 12 ( $C_1$ ), 17 ( $C_{2v}$ ) и 21 ( $D_2$ ), имеющие закрытую оболочку. В то же время, например, для фуллерена  $C_{80}$  получено всего два изомера с разницей по энергии между ними всего 5 ккал/моль, но расчетные энергии их лежат на нижней границе луча. Эта ситуация хорошо объясняется приведенным графиком – для тех фуллеренов, наиболее стабильный изомер которых лежит на нижней грани этого луча (фуллерен  $C_{80}$ ), ожидать экспериментального получения других изомеров не приходится, т.к. они будут уже находиться ниже этой области. И, наоборот, для тех фуллеренов, у которых наиболее выгодный по энергии изомер находится в верхней области луча (фуллерен  $C_{84}$ ), становится понятной возможность получения остальных изомеров. Более того, можно ожидать экспериментального получения других изомеров, которые по рассчитанной энергии удовлетворяют этим условиям, но до сих пор еще не получены. Понятно, что, несмотря на определенную прогностическую ценность, предложенный анализ, опираясь на интегральную характеристику молекулы (выраженную в значениях полных энергий, отнесенных к числу атомов углерода), не позволяет судить о причинах стабильности одних изомеров и нестабильности других. Энергетические характеристики, геометрическую и электронную структуру молекул фуллеренов можно рассчитывать независимо от того, получены они экспериментально или нет. Тем не менее после анализа полных энергий (или энтальпий образования) нельзя определенно предсказать, можно ли выделить тот или иной изомер данного фуллерена.

Все вышеперечисленные данные о том, какие изомеры различных фуллеренов экспериментально получены в виде пустых молекул совместно с подобными данными об изомерах этих фуллеренов, полученных и идентифицированных в виде эндоэдральных металлофуллеренов и экзоэдральных производных, представлены в Таблице 3.23. Из таблицы прослеживается очевидная вышеупомянутая тенденция, когда в большинстве случаев в виде эндоэдральных фуллеренов существуют одни изомеры, а в виде пустых молекул — другие.

Таблица 3.23. Экспериментально полученные и идентифицированные изомеры высших фуллеренов в виде пустых молекул, в виде эндоздральных металлофуллеренов (ЭМФ) и в виде экзоздральных фуллеренов (ЭкзФ) в ряду  $C_{72}-C_{86}$  [12]

Фуллерен	Пустые	ЭМФ	ЭкзФ	Фуллерен	Пустые	ЭМФ	ЭкзФ	Фуллерен	Пустые	ЭМФ	ЭкзФ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$C_{72}$ ( $D_{6d}$ )	—	—	—	$C_{84}$ 1 ( $D_2$ )	—	—	—	$C_{86}$ 1 ( $C_1$ )	—	—	—
$C_{74}$ ( $D_{3h}$ )	—	[34, 38, 70-72, 77, 78, 82, 111]	[86, 88, 89]	2 ( $C_2$ )	—	—	—	2 ( $C_2$ )	—	—	—
$C_{76}$ 1 ( $D_2$ )	[91-94, 96]	[27, 59, 77, 111, 112]	[118]	3 ( $C_3$ )	—	—	—	3 ( $C_2$ )	—	—	—
2 ( $T_d$ )	—	[113]	[88]	4 ( $D_{2d}$ )	[4, 245, 252, 255, 257]	—	[118, 281, 282]	4 ( $C_2$ )	—	—	—
$C_{78}$ 1 ( $D_3$ )	[94, 119-121]	—	[118, 144, 146-148]	5 ( $D_2$ )	[4, 245, 252, 255, 257]	—	[283]	5 ( $C_2$ )	—	—	—
2 ( $C_{2v}$ )	[94, 96, 120-122]	—	[118, 144-148]	6 ( $C_{2v}$ )	—	—	—	6 ( $C_2$ )	—	—	—
3 ( $C_{2v}$ )	[94, 119-122]	—	[118, 144-148]	7 ( $C_{2v}$ )	—	[82, 212, 272]	—	7 ( $C_1$ )	—	—	—
4 ( $D_{3h}$ )	—	—	—	8 ( $C_2$ )	—	—	—	8 ( $C_3$ )	—	—	—
5 ( $D_{3h}$ )	—	[130, 134-137, 139, 140]	[89]	9 ( $C_2$ )	—	—	—	9 ( $C_{2v}$ )	—	—	—
$C_{80}$ 1 ( $D_{3d}$ )	[152-154]	[115, 185]	—	10 ( $C_3$ )	—	[82, 212, 272]	—	10 ( $C_{2v}$ )	—	—	—
2 ( $D_2$ )	[152-154]	—	[201]	11 ( $C_2$ )	[245, 252, 255, 256, 258]	[187]	[118, 281, 282]	11 ( $C_1$ )	—	—	—
3 ( $C_{2v}$ )	—	[186, 187]	—	12 ( $C_1$ )	—	[187]	—	12 ( $C_1$ )	—	—	—
4 ( $D_3$ )	—	—	—	13 ( $C_2$ )	? [10, 257]	[187, 271]	—	13 ( $C_1$ )	—	—	—
5 ( $C_{2v}$ )	—	[200]	[88]	14 ( $C_3$ )	[256]	—	—	14 ( $C_2$ )	—	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
6 (D <sub>3h</sub> )	—	[115, 135, 143, 169-171, 175, 182-184, 186, 245, 270]	—	15 (C <sub>3</sub> )	? [10, 255, 257]	—	—	15 (C <sub>3</sub> )	—	—	—
7 (I <sub>h</sub> )	—	[115, 143, 156, 163-178, 182, 245, 270]	—	16 (C <sub>3</sub> )	[245, 252, 255, 257, 258]	—	[118, 281, 282]	16 (C <sub>3</sub> )	[286-288]	—	[293]
C <sub>82</sub> 1 (C <sub>2</sub> )	—	—	—	17 (C <sub>2v</sub> )	—	—	—	17 (C <sub>2</sub> )	[286-288]	—	[292, 293]
2 (C <sub>1</sub> )	—	—	—	18 (C <sub>2v</sub> )	—	—	[118, 281, 282]	18 (C <sub>3</sub> )	—	—	—
3 (C <sub>2</sub> )	[4, 191, 202, 203, 208]	—	[88, 250]	19 (D <sub>3d</sub> )	[4, 94, 252-254, 257]	[271]	—	19 (D <sub>3</sub> )	—	[59, 171]	—
4 (C <sub>3</sub> )	—	—	—	20 (T <sub>d</sub> )	—	—	—	—	—	—	—
5 (C <sub>2</sub> )	—	[180, 187]	[88, 237]	21 (D <sub>2</sub> )	—	—	—	—	—	—	—
6 (C <sub>3</sub> )	—	[187, 227-231]	—	22 (D <sub>2</sub> )	[4, 120, 251-253, 257]	—	[118, 281, 282]	—	—	—	—
7 (C <sub>3v</sub> )	—	[211]	—	23 (D <sub>3d</sub> )	[4, 120, 251-253, 257]	[53, 82, 212, 270, 272, 278]	[118, 281, 282]	—	—	—	—
8 (C <sub>3v</sub> )	—	[231-236]	—	24 (D <sub>6h</sub> )	[4, 94, 252-254, 257]	—	—	—	—	—	—
9 (C <sub>2v</sub> )	—	[21, 30, 180, 187, 213, 216, 217, 219, 221-223, 235, 237, 238]	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Отсутствие ссылок (прочерк) означает, что до настоящего времени изомер не был выделен и идентифицирован. Ну-мерация изомеров и их симметрия приведены согласно [15].

Однако невозможно объяснить внедрение атома металла в нестабильную (из-за наличия радикальных субструктур) и последующую передачу валентных электронов атома металла на молекулу фуллерена. Наиболее вероятный сценарий, как нам представляется, такой:

1. Радикальные субструктуры не позволяют образовываться стабильной молекуле пустого фуллерена;

2. Из этого утверждения следует, что в дуге одновременно формируется пара: катион металла и анионный фрагмент пока еще незамкнутой фуллереновой оболочки, содержащий радикальную субструктуру, стабилизированную дополнительными электронами. Эта субструктура не могла бы существовать без него и «дополнительных» электронов, превращающих электронную оболочку этой субструктуры в закрытую.

3. Остальная часть фуллереновой оболочки, имеющая стабильные субструктуры, формируется до или после возникновения пары «металл–радикальная субструктура».

4. После замыкания фуллереновой сферы и выхода молекулы эндоэдрального металлофуллерена из зоны реакции молекула становится стабильной.

Синтез фуллеренов происходит в жестких условиях (при высокой температуре), и в этом случае можно допустить образование фуллеренов, не подчиняющихся правилу изолированных пентагонов. 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.

Важно, что в результате этого переноса электронная оболочка субструктуры становится закрытой, и это дает основание говорить, что эндоэдральный атом(ы) металла при синтезе стабилизирует и всю молекулу соответствующего изомера фуллерена, позволяя выделить данный изомер. Однако существенной делокализации электронов по углеродной сферической оболочке при этом не происходит, на что указывает анализ положения атома(ов) металла внутри фуллереновой клетки.

Другим выводом из статистики экспериментально полученных изомеров высших фуллеренов в виде пустых молекул и в виде различных производных (Таблица 3.23) следует тот факт, что избыточно напряженные молекулы фуллеренов (фуллерен  $C_{72}$  ( $D_{6d}$ ), изомер 4 ( $D_{3h}$ ) фуллерена  $C_{78}$ , изомеры 1 ( $D_2$ ), 2 ( $C_2$ ) и 20 ( $T_d$ ) фуллерена  $C_{84}$  и изомер 2 ( $C_2$ ) фуллерена  $C_{86}$ ) не были получены в виде каких-либо производных, что, по-видимому, говорит о принципиальной невозможности их стабилизации и соответствующем снятии напряжений молекул. В то же время молекулы, нестабильные из-за радикального характера электронной структуры, стабилизируются как в виде эндоэдральных металлофуллеренов, так и в виде различных экзоэдральных производных. Более того, тот факт, что некоторые из радикальных фуллеренов еще не были получены в виде производных, позволяет предполагать возможность их получения в будущем.

Таким образом, соответствие правилу изолированных пентагонов, как было показано выше, совершенно не указывает на возможность практического получения какого-либо изомера фуллерена. Подчинение этому правилу является необходимым условием, но не достаточным: не все подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов изомеры были получены экспериментально из-за их нестабильности. Исходя из этого, можно скорректировать правило изолированных пентагонов. Если в первоначальном варианте оно звучит как «наиболее стабильными являются те фуллерены, в которых нет смежных пентагонов, а структуры, в которых пентагоны имеют общую связь, подобно пенталену, будут нестабильными» [1, 45, 294], то более верным будет следующая формулировка: **«Стабильными являются фуллерены, имеющие закрытую электронную оболочку, каждый пентагон которых окружен гексагонами без избыточных локальных напряжений»** [12, 14].

Следует отметить, что это правило относится к фуллеренам  $C_n$ , состоящим из 12 пентагонов и  $(n/2-10)$  гексагонов. Стабильные эндо- и экзоэдральные производные фуллеренов могут не подчиняться этому правилу, поскольку, несмотря на нестабильность многих изомеров фуллеренов, достаточно часто удается их получить в виде различных производных, как эндоэдральных, так и экзоэдральных.

Таким образом, анализ геометрической и электронной структур всех изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, высших фуллеренов в ряду  $C_{60}$ – $C_{86}$  позволил предложить следующую классификацию фуллеренов по типу их строения.

Стабильные фуллерены:

1. являются структурами с закрытой электронной оболочкой и характеризуются отсутствием избыточных локальных напряжений;

2. включают корануленовую и индаценовую субструктуры, характерные для наиболее стабильных фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ ; в их молекулах возможно также присутствие периленовой и короненовой субструктур;

3. наличие трех и более короненовых субструктур существенно дестабилизируют молекулы фуллеренов, которые находятся в начале ряда высших фуллеренов; с увеличением количества атомов углерода в молекуле фуллерена влияние таких субструктур компенсируется увеличением размеров самой сферы.

Нестабильные фуллерены:

1. можно разделить на две группы, характеризующиеся типом нестабильности соответствующего фуллерена, характерными представителями которых являются фуллерены  $C_{72}$  и  $C_{74}$ ;

- первая группа фуллеренов («группа фуллерена  $C_{74}$ »), нестабильность которых определяется преимущественно электронной структурой, характеризующейся наличием в молекуле неспаренных электронов и открытой электронной оболочкой;

- нестабильность второй группы фуллеренов («группа фуллерена  $C_{72}$ ») связана с избыточной напряженностью молекулы, обусловленной геометрическими факторами, и характеризуется замкнутой электронной оболочкой и

присутствием уплощенных субструктур, состоящих только из гексагонов и вносящих значительные локальные напряжения;

2. возможна ситуация, когда нестабильность фуллерена обусловлена двумя этими причинами, как, например, изомер 7 ( $C_{3v}$ ) фуллерена  $C_{82}$  и изомеры 1 ( $C_1$ ) и 10 ( $C_{2v}$ ) фуллерена  $C_{86}$ , что приводит к повышенным значениям полных энергий и значительной их нестабильности.

Совокупность признаков, характерных для стабильных фуллеренов, таких как наличие характерных для стабильных фуллеренов субструктур, закрытая электронная оболочка, равномерное распределение локальных напряжений по сфере и низкие значения полных энергий, позволяют сделать предположение о принципиальной возможности экспериментального получения некоторых изомеров, например, изомер 5 ( $D_{3h}$ ) фуллерена  $C_{78}$ , изомеров 1 ( $C_2$ ), 2 ( $C_s$ ), 4 ( $C_s$ ), 5 ( $C_2$ ) и 6 ( $C_s$ ) фуллерена  $C_{82}$  и изомеров 6 ( $C_{2v}$ ), 7 ( $C_{2v}$ ), 12 ( $C_1$ ), 17 ( $C_{2v}$ ), 18 ( $C_{2v}$ ) и 21 ( $D_2$ ) фуллерена  $C_{84}$ . Применение разработанного подхода совместно с последующими квантово-химическими расчетами уже позволило удачно предсказать возможность получения изомера 14 ( $C_s$ ) фуллерена  $C_{84}$ .

За время подготовки монографии, были исследованы также некоторые изомеры высших фуллеренов  $C_{90}$  и  $C_{104}$ , где были отмечены аналогичные тенденции в строении стабильных и нестабильных изомеров [295-297]. Однако с ростом размера молекулы фуллерена и, следовательно, числа гексагонов при неизменном числе пентагонов (равном 12) возможно отклонение некоторых длин связей от предсказанных из-за появления субструктур, составленных значительным числом конденсированных гексагонов. Существующие расхождения в значениях длин связей по сравнению с предсказанными объясняются их принадлежностью фрагментам молекул, сходным с нанотрубками, поскольку однослойные нанотрубки известны тем, что имеют тенденцию к существенной делокализации  $\pi$ -связей в зависимости от их конструкции (кресло, зигзаг и т.д.) и диаметра [298], что приводит к выравниванию длин связей.

Таким образом, рассмотрев структуры ряда высших фуллеренов и выяснив причины нестабильности некоторых из них, можно предполагать возможные пути их стабилизации.

### **3.3. СТАБИЛИЗАЦИЯ ВЫСШИХ ФУЛЛЕРЕНОВ С ОТКРЫТОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ОБОЛОЧКОЙ И ПРЕДСКАЗАНИЕ ИХ РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТИ В РЕАКЦИЯХ РАДИКАЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ**

Как уже говорилось выше, нестабильность фуллеренов может быть обусловлена двумя основными причинами: открытой электронной оболочкой (наличием в молекуле неспаренных электронов) и напряженностью молекулы, определяемой ее топологией [11-14]. Стабилизация нестабильных изомеров в виде эндодральных металлофуллеренов в настоящий момент широко используется, судя по огромному количеству полученных эндодральных металлофуллеренов, в том числе и для фуллеренов, не подчиняющихся правилу изолированных пентагонов. Другим широко распространен-

ным способом стабилизации является получение фуллеренов в виде экзоэдральных производных, который был успешно применен даже для молекул, имеющих по три сопряженных пентагона [85, 299].

В случае с системами с открытой оболочкой стабилизация предполагает различные способы получения структуры с закрытой электронной оболочкой: например посредством реакции присоединения или в результате реакций полимеризации. Не исключением являются и фуллерены: так, например, фуллерены  $C_{74}(D_{3h})$  и  $C_{76}(T_d)$ , имеющие открытую электронную оболочку [68, 108], были получены в виде экзоэдральных производных  $C_{74}F_{38}$  [86, 87],  $C_{74}(CF_3)_{12}$  [88, 89] и  $C_{76}(CF_3)_{12}$  [88]. Стабилизация этих фуллеренов объясняется, по-видимому, именно образованием закрытой электронной оболочки.

Расчеты молекул  $C_{74}(CF_3)_{12}$  и  $C_{76}(CF_3)_{12}$ , идентичных экспериментально полученным в [88, 89], показали, что при перфторалкилировании изначально нестабильных фуллеренов происходит их стабилизация, которая энергетически оценивается в более 500 ккал/моль [300].

Интересно отметить, что присоединение в этих молекулах происходит именно на индаценовые и феналенил-радикальные субструктуры (Рисунок 3.39, 3.40), стабилизируя эти субструктуры и молекулу в целом, что позволяет говорить о возможности прогнозирования в дальнейшем наиболее вероятных мест присоединения трифторметильных групп.

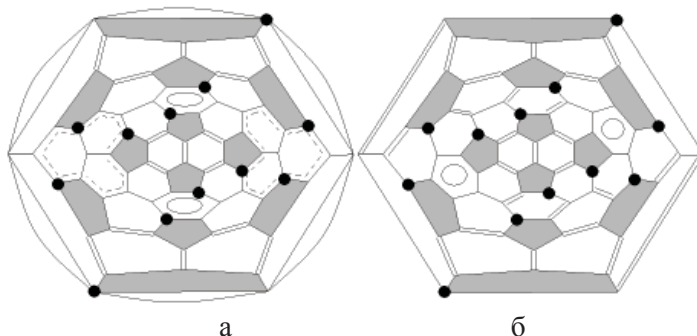


Рисунок 3.39. Молекулярные структуры фуллерена  $C_{74}(CF_3)_{12}$  с распределением связей в исходной молекуле  $C_{74}$  (а) и в полученной экспериментально (б)

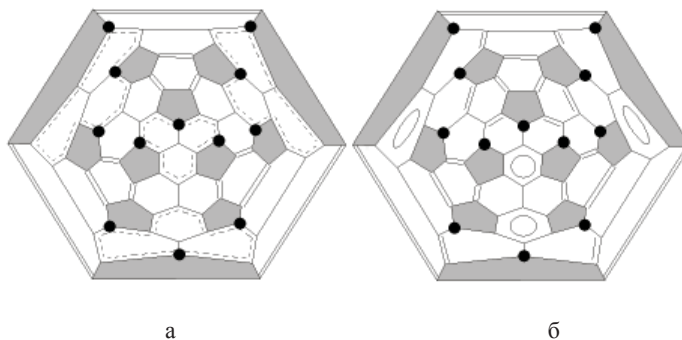


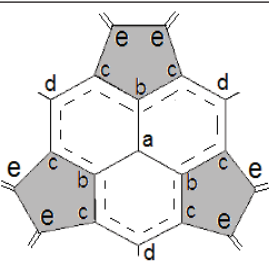
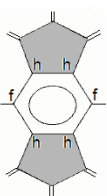
Рисунок 3.40. Молекулярные структуры фуллерена  $C_{76}(CF_3)_{12}$  с распределением связей в исходной молекуле  $C_{76}$  (а) и в полученной экспериментально (б)



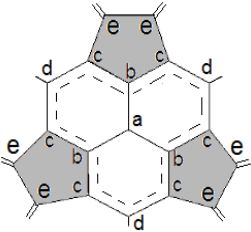
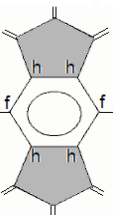
По изменениям в распределении связей в молекулах  $C_{74}(CF_3)_{12}$  и  $C_{76}(CF_3)_{12}$  (Рисунок 3.39, 3.40) по сравнению с исходными молекулами фуллеренов  $C_{74}$  и  $C_{76}$ , соответственно, видно, что структура из исходной с открытой электронной оболочкой стабилизировалась в структуру с закрытой электронной оболочкой, что объясняет причину их стабилизации. Причем и в случае с экзоэдральными производными распределение связей согласно вышеописанному подходу подтвердилось в ходе квантово-химических расчетов и хорошо соответствует рентгено-структурным данным [89].

Разумно допустить, что присоединение всех двенадцати аддендов в молекулах фуллерена  $C_{74}(CF_3)_{12}$  [88, 89] и  $C_{76}(CF_3)_{12}$  [88] не происходит одновременно. Поэтому были выявлены предпочтительные позиции в первом акте присоединения радикала  $CF_3\cdot$  к исходной молекуле [299]. Было показано, что наиболее вероятными положениями присоединения радикалов  $H\cdot$  и  $CF_3\cdot$  являются позиция **c** для фуллерена  $C_{74}$  ( $D_{3d}$ ) и позиции **b** и **c** для фуллерена  $C_{76}$  ( $T_d$ ) (Таблица 3.24). Эти данные хорошо согласуются с распределением спиновой плотности в исходных молекулах фуллеренов  $C_{74}$  ( $D_{3d}$ ) и  $C_{76}$  ( $T_d$ ) [68, 108], а также с данными по относительным значениям полных энергий соответствующих реакций присоединения  $(C_x(CF_3))\cdot \rightarrow C_x + CF_3\cdot$  и  $(C_xH)\cdot \rightarrow C_x + H\cdot$ , в которых эти значения для атомов **c** в фуллерене  $C_{74}$  ( $D_{3d}$ ) и атомов **b** и **c** в фуллерене  $C_{76}$  ( $T_d$ ) являются максимальными, указывая на энергетический выигрыш этих позиций (Таблица 3.25).

**Таблица 3.24. Относительные значения полных энергий (ккал/моль) региоизомеров  $C_{74}CF_3\cdot$ ,  $C_{74}H\cdot$  и  $C_{76}CF_3\cdot$ ,  $C_{76}H\cdot$  [300]**

Атомы		$C_{74}CF_3\cdot(C_{74}H\cdot)$	$C_{76}CF_3\cdot(C_{76}H\cdot)$
	a	31.7 (32.7)	32.2 (33.3)
	b	15.6 (15.7)	0.0 (0.1)
	c	0.0 (0.0)	0.4 (0.0)
	d	26.1 (26.7)	22.9 (24.5)
	e	-	1.7 (1.9)
	f	29.3 (26.7)	-
	h	4.1 (4.2)	-

**Таблица 3.25. Относительные значения полных энергий (ккал/моль) реакций  $C_x(CF_3)^* \rightarrow C_x + CF_3^*$  и  $C_xH^* \rightarrow C_x + H^*$  ( $x = 74, 76$ ) [300]**

Атомы		$C_{74}CF_3^*(C_{74}H^*)$	$C_{76}CF_3^*(C_{76}H^*)$
	a	17.4 (28.1)	17.1 (27.3)
	b	33.5 (45.1)	49.2 (60.6)
	c	49.1 (60.8)	48.8 (60.7)
	d	23.0 (34.)	26.3 (36.1)
	e	-	47.5 (58.7)
	f	19.9 (34.1)	-
	h	45.1 (56.6)	-

Таким образом, было впервые показано, что электронная структура молекул исходного фуллерена является наиболее важным фактором, влияющим на картину распределения аддендов в реакциях радикального присоединения к исходному фуллерену, причем наиболее вероятными позициями на фуллереновой сфере оказываются гексагоны с делокализованными  $\pi$ -связями. Это является важным практическим результатом использования подхода, поскольку он позволяет определять пути химической модификации фуллеренов для получения важных для практики производных.

## ЛИТЕРАТУРА

- Schmalz, T. Elemental carbon cages / T. Schmalz, W. Seitz, D. Klein // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – V. 110. – P. 1113-1127.
- Cioslowski, J. Standard enthalpies of formation of fullerenes and their dependence on structural motifs / J. Cioslowski, N. Rao, D. Moncrieff // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 8265-8270.
- Bühl, M. Spherical aromaticity of fullerenes / M. Bühl, A. Hirsch // *Chem. Rev.* – 2001. – V. 101. – No. 5. – P. 1153-1183.
- Chen, Z. Endohedral chemical shifts in higher fullerenes with 72-86 carbon atoms / Z. Chen, J. Cioslowski, N. Rao, D. Moncrieff, M. Bühl, A. Hirsch, W. Thiel // *Theor. Chem. Acc.* – 2001. – V. 106. – P. 364-368.
- Schwerdtfeger, P. The topology of fullerenes / P. Schwerdtfeger, L.N Wirz, J. Avery // *WIREs Comput. Mol. Sci.* – 2015. – V. 5. – P. 96-145.
- Rehaman, A. Pocket and antipocket conformations for the  $CH_4@C_{84}$  endohedral fullerene / A. Rehaman, L. Gagliardi, P. Pyykkö // *Int. J. Quant. Chem.* – 2007. – V. 107. – P. 1162-1169.
- Amsharov, K. Synthesis of a higher fullerene precursor—an “unrolled”  $C_{84}$  fullerene / K. Amsharov, M. Jansen // *Chem. Commun.* – 2009. – P. 2691-2693.

8. Khamatgalimov, A. R. Unusual pentagon and hexagon geometry of three isomers (No 1, 20, and 23) of fullerene  $C_{84}$  / A. R. Khamatgalimov, A. V. Luzhetskii, V. I. Kovalenko // *Int. J. Quant. Chem.* – 2008. – V. 108. – No. 8. – P. 1334-1339.

9. Хаматгалимов, А. Р. Деформация и термодинамическая нестабильность фуллеренового каркаса  $C_{84}$  / А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко // *Ж. физ. химии.* – 2010. – Т. 84. – № 4. – С. 721-726.

10. Khamatgalimov, A. R. 24 IPR isomers of fullerene  $C_{84}$ : cage deformation as geometrical characteristic of molecular local strains / A. R. Khamatgalimov, V. I. Kovalenko // *Int. J. Quant. Chem.* – 2012. – V. 112. – No. 4. – P. 1055-1065.

11. Коваленко, В. И. Закономерности молекулярного строения стабильных фуллеренов / В. И. Коваленко, А. Р. Хаматгалимов // *Усп. хим.* – 2006. – Т. 75. – № 11. – С. 1094-1102.

12. Хаматгалимов, А. Р. Структура и стабильность высших фуллеренов в ряду  $C_{60}$ – $C_{86}$ : дис. ... докт. хим. наук: 02.00.04 / Хаматгалимов Айрат Раисович. – Казань, 2016. – 273 с.

13. Хаматгалимов, А. Р. Геометрическая и электронная структура молекул фуллеренов  $C_{72}$ ,  $C_{74}$  и  $C_{82}$ : дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Хаматгалимов Айрат Раисович. – Казань, 2003. – 136 с.

14. Хаматгалимов, А. Р. Структура молекул нестабильных фуллеренов  $C_{72}$ – $C_{86}$ , подчиняющихся правилу изолированных пентагонов / А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко // *Усп. хим.* – 2016. – Т. 85. – № 8. – С. 836-853.

15. Fowler, P. An Atlas of Fullerenes / P. Fowler, D. Manolopoulos. – Oxford: Clarendon Press, 1995. – 392 p.

16. Kroto, H. W.  $C_{60}$ : buckminsterfullerene / H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley // *Nature.* – 1985. – V. 318. – P. 162-163.

17. Taylor, R. Rationalization of the most stable isomer of a fullerene  $C_n$  / R. Taylor // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* – 1992. – V. 2. – P. 3-4.

18. Hedberg, K. Molecular structure of free molecules of the fullerene  $C_{70}$  from gas-phase electron diffraction / K. Hedberg, L. Hedberg, M. Buhl, D. S. Bethune, C. A. Brown, R. D. J. Johnson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – P. 5314-5329.

19. Коваленко, В. И. Пентагональная полюсная модель фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  / В. И. Коваленко // Сб. «Структура и динамика молекулярных систем». Вып. 4, ч. 2, Йошкар-Ола: Изд. Мар. ГТУ, 1997. – С. 88-91.

20. Kobayashi, K. Structures and electronic properties of endohedral metallofullerenes: theory and experiment / K. Kobayashi, S. Nagase // *Endofullerenes. A new family of carbon clusters*; eds. T. Akasaka, S. Nagase. – Dordrecht – Boston – London: Kluwer Academic Publ., 2002. – P. 99-119.

21. Shinohara, H. Endohedral metallofullerenes / H. Shinohara // *Rep. Prog. Phys.* – 2000. – V. 63. – P. 843-892.

22. Liu, S. Recent progress in the studies of endohedral metallofullerenes / S. Liu, S. Sun // *J. Organometal. Chem.* – 2000. – V. 599. – P. 74-86.

23. Rodriguez-Forteza, A. Endohedral metallofullerenes: a unique host-guest association / A. Rodriguez-Forteza, A. L. Balch, J. M. Poblet // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40. – P. 3551-3563.

24. Popov, A. A. Endohedral Fullerenes / A. A. Popov, S. Yang, L. Dunsch // *Chem. Rev.* – 2013. – V. 113. – P. 5989-6113.

25. Endohedral fullerenes. From fundamentals to applications / Eds. S. Yang, C.-R. Wang. – New Jersey – London – Singapore – Beijing – Shanghai – Hong Kong – Taipei – Chennai: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2014. – 447 p.
26. Yang, S. When metal clusters meet carbon cages: endohedral clusterfullerenes / S. Yang, T. Wei, F. Jin // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – V. 46. – P. 5005-5058.
27. Lian, Y. High-yield preparation of endohedral metallofullerenes by an improved DC arc-discharge method / Y. Lian, Z. Shi, X. Zhou, X. He, Z. Gu // *Carbon.* – 2000. – V. 38. – No. 15. – P. 2117-2121.
28. Anderson, M. R. Making connections between metallofullerenes and fullerenes: electrochemical investigations / M. R. Anderson, H. C. Dorn, S. A. Stevenson // *Carbon.* – 2000. – V. 38. – P. 1663-1670.
29. Sato, W. Novel dynamic behavior of Ce@C<sub>82</sub> at low temperature / W. Sato, K. Sueki, K. Kikuchi, K. Kobayashi, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Shinohara, Y. Onkubo, F. Ambe, K. Asai // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 80. – P. 133-136.
30. Nishibori, E. Giant motion of La atom inside C<sub>82</sub> cage / E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Tanaka, M. Hasegawa, H. Shinohara // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 330. – P. 497-502.
31. Krief, P. s-Indacene-1,3,5,7(2H,6H)-tetraone ('Janus dione') and 1-3-dioxo-5,6-indane-dicarboxylic acid: Old and new 1,3-indandione derivatives / P. Krief, J. Y. Becker, A. Ellern, V. Khodorkovsky, O. Neilands, L. Shapiro // *Synthesis* – 2004. – V. 15. – P. 2509-2512.
32. Liskin, D. V. A dipseudoacid, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> / D. V. Liskin, E. J. Valente // *J. Mol. Struct.* – 2008. – V. 878 (1-3). – P. 149
33. Wan, T. S. M. Production, isolation, and electronic properties of missing fullerenes: Ca@C<sub>72</sub> and Ca@C<sub>74</sub> / T. S. M. Wan, H. W. Zhang, T. Nakane, Z. Xu, M. Inakuma, H. Shinohara, K. Kobayashi, S. Nagase // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120. – P. 6806-6807.
34. Stevenson, S. La<sub>3</sub>@C<sub>72</sub>: metal-mediated stabilization of a carbon cage / S. Stevenson, P. Burbank, K. Harich, Z. Sun, H. C. Dorn, P. H. M. Van Loosdrecht, M. S. de Vries, J. R. Salem, C.-H. Kiang, R. D. Johnson, D. S. Bethune // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – V. 102. – P. 2833-2837.
35. Hatakeyama, R. High yield production of C<sub>74</sub> using an arc-discharge plasma / R. Hatakeyama, T. Hirata, H. Ishida, T. Hayashi, N. Sato // *Thin Solid Films.* – 1998. – V. 316. – P. 51-55.
36. Yeretzyan, C. Partial separation of fullerenes by gradient sublimation / C. Yeretzyan, J. B. Wiley, K. Holczer, T. Su, S. Nguyen, R. B. Kaner, R. L. Whetten // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – P. 10097-10101.
37. Хаматгалимов, А. Р. Эндоэдральные высшие металлофуллерены: структура и свойства / А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко // *Росс. хим. журнал.* – 2004. – Т. 48. – № 5. – С. 28-36.
38. Diener, M. D. Isolation and properties of small-bandgap fullerenes / M. D. Diener, J. M. Alford // *Nature.* – 1998. – V. 393. – P. 668-671.
39. Tomanek, D. / C<sub>n</sub> Fullerenes [Электронный ресурс] // D. Tomanek, N. Frederick. – URL: <http://www.nanotube.msu.edu/fullerene/fullerene-isomers.html> (дата обращения: 06.09.2017).
40. Kovalenko, V. I. Electronic structure and stability of higher fullerenes / V. I. Kovalenko, A. R. Khamatgalimov // *NATO Security through Science Series A:*

Chemistry and Biology. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. – 2007. – P. 437-441.

41. Haddon, R. C. Chemistry of the fullerenes: the manifestation of strain in a class of continuous aromatic molecules / R. C. Haddon // *Science*. – 1993. – V. 261. – P. 1545-1550.

42. Raghavachari, K. Structures and vibrational frequencies of  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , and  $C_{84}$  / K. Raghavachari, C. M. Rohlfing // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V. 95. – P. 5768-5773.

43. Rojas, A. Increasing stability of the fullerenes with the number of carbon atoms: the experimental evidence / A. Rojas, M. Martinez, P. Amador, L. A. Torres // *J. Phys. Chem. B*. – 2007. – V. 111. – P. 9031-9035.

44. Meier, M. S. Trends in chemical shift dispersion in fullerene derivatives. Local strain affects the magnetic environment of distant fullerene carbons / M. S. Meier, H. P. Spielmann, R. G. Bergosh, M. C. Tetreau // *J. Org. Chem.* – 2003. – V. 68. – P. 7867-7870.

45. Hirsch, A. Fullerenes. Chemistry and reactions / A. Hirsch, M. Brettreich. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. RGA, 2005. – 423 p.

46. Raghavachari, K. Electronic and geometric structure of  $C_{72}$  / K. Raghavachari // *Z. Phys. D*. – 1993. – V. 26. – P. 261-263.

47. Kataeva, O. Crystal growth, dynamic and charge transfer properties of new coronene charge transfer complexes / O. Kataeva, M. Khrizanforov, Y. Budnikova, D. Islamov, T. Burganov, A. Vandyukov, K. Lyssenko, B. Mahns, M. Nohr, S. Hampel, M. Knupfer // *Cryst. Growth Des.* – 2016. – V. 16 (1). – P. 331-338.

48. Hedberg, K. Bond lengths in free molecules of Buckminsterfullerene,  $C_{60}$ , from gas-phase electron diffraction / K. Hedberg, L. Hedberg, D. S. Bethune, C. A. Brown, H. C. Dorn, R. D. Johnson, M. de Vries // *Science*. – 1991. – V. 254. – P. 410-412.

49. Зверев, В. В. Анализ структуры фуллерена  $C_{70}$  квантово-химическими методами / В. В. Зверев, В. И. Коваленко // *Ж. физ. хим.* – 2006. – Т. 80. – № 1. – С. 110-116.

50. Kobayashi, K. Endohedral metallofullerenes. Are the isolated pentagon rule and fullerene structures always satisfied? / K. Kobayashi, S. Nagase, M. Yoshida, E. Osawa // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – P. 12693-12694.

51. Slanina, Z.  $C_{72}$  isomers: the IPR-satisfying cage is disfavored by both energy and entropy / Z. Slanina, K. Ishimura, K. Kobayashi, S. Nagase // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 384. – P. 114-118.

52. Ziegler, K. Disclosure of the elusive  $C_{2v}$ - $C_{72}$  carbon cage / K. Ziegler, A. Mueller, K. Yu. Amsharov, M. Jansen // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – No. 48. – P. 17099-17101.

53. Mueller, A. In Situ synthesis of chlorinated fullerenes by the high-frequency furnace method / A. Mueller, K. Ziegler, K. Yu. Amsharov, M. Jansen // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2011. – P. 268-272.

54. Kobayashi, K. Bonding features in endohedral metallofullerenes. Topological analysis of the electron density distribution / K. Kobayashi, S. Nagase // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – V. 302. – P. 312-316.

55. Slanina, Z.  $Ca@C_{72}$  IPR and non-IPR structures: computed temperature development of their relative concentrations / Z. Slanina, K. Kobayashi, S. Nagase // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 372. – P. 810-814.

56. Wakahara, T.  $\text{La}@C_{72}$  having a non-IPR carbon cage / T. Wakahara, H. Nikawa, T. Kikuchi, T. Nakahodo, G. M. A. Rahman, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, K. Yamamoto, N. Mizorogi, Z. Slanina, S. Nagase // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 14228-14229.

57. Tang, C. How will the dichlophenyl group affect the geometric structure, electronic properties, and static linear polarizability of  $\text{La}@C_{72}$ ? / C. Tang, W. Zhu, K. Deng // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. – 2009. – V. 894. – P. 112-116.

58. Lu, X. Chemical understanding of a non-IPR metallofullerene: stabilization of encaged metals on fused-pentagon bonds in  $\text{La}_2@C_{72}$  / X. Lu, H. Nikawa, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Toki, H. Sawa, Z. Slanina, N. Mizorogi, S. Nagase // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – No. 28. – P. 9129-9136.

59. Slanina, Z.  $\text{La}_2@C_{72}$  and  $\text{Sc}_2@C_{72}$ : computational characterizations / Z. Slanina, Z. Chen, P. V. R. Schleyer, F. Uhlik, X. Lu, S. Nagase // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – V. 110. – P. 2231-2234.

60. Popov, A. A. Structure, stability, and cluster-cage interactions in nitride clusterfullerenes  $\text{M}_3\text{N}@C_{2n}$  (M=Sc, Y; 2n=68-98): a Density Functional Theory study / A. A. Popov, L. Dunsch // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 11835-11849.

61. Yamada, M. Spectroscopic and theoretical study of endohedral dimetallofullerene having a non-IPR fullerene cage:  $\text{Ce}_2@C_{72}$  / M. Yamada, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, N. Mizorogi, S. Nagase // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112. – P. 7627-7631.

62. Chen, N.  $\text{Sc}_2\text{S}@C_s(10528)-C_{72}$ : A dimetallic sulfide endohedral fullerene with a non Isolated Pentagon Rule cage / N. Chen, C. M. Beavers, M. Mulet-Gas, A. Rodríguez-Fortea, E. J. Munoz, Y.-Y. Li, M. M. Olmstead, A. L. Balch, J. M. Poblet, L. Echegoyen // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V.134. – P.7851-7860.

63. Slanina, Z. Electronic excited states and stabilities of fullerenes: isomers of  $C_{78}$  and  $\text{Mg}@C_{72}$  / Z. Slanina, F. Uhlik, L. Adamowicz, K. Kobayashi, S. Nagase // *Int. J. Quant. Chem.* – 2004. – V. 100. – P. 610-616.

64. Slanina, Z.  $\text{Mg}@C_{72}$  MNDO/d evaluation of the isomeric composition / Z. Slanina, X. Zhao, X. Grabuleda, M. Ozawa, F. Uhlik, P. Ivanov, K. Kobayashi, S. Nagase // *J. Mol. Graph. Modelling*. – 2001. – V. 19. – P. 252-255.

65. Bucher, K. Synthesis, isolation and characterization of new endohedral fullerenes  $\text{M}@C_{72}$  (M = Eu, Sr, Yb) / K. Bucher, L. Epple, J. Mende, M. Mehring, M. Jansen // *Phys. Stat. Sol. B.* – 2006. – V. 13. – P. 3025-3027.

66. Chi, M. Geometric and electronic structures of newendohedral fullerenes:  $\text{Eu}@C_{72}$  / M. Chi, Z. Zhang, P. Han, X. Fang, W. Jia, H. Dong, B. Xu // *J. Mol. Model.* – 2008. – V. 14. – P. 465-470.

67. Okada, S. Stable polymers of  $C_{74}$  and  $C_{78}$  fullerenes / S. Okada, S. Saito // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 321. – P. 156-162.

68. Kovalenko, V. I. Open-shell fullerene  $C_{74}$ : phenalenyl-radical substructures / V. I. Kovalenko, A. R. Khamatgalimov // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 377. – No. 3-4. – P. 263-268.

69. Ukai, T. CASCI-DFT study of the phenalenyl radical system / T. Ukai, K. Nakata, S. Yamanaka, T. Kubo, Y. Morita, T. Takada, K. Yamaguchi // *Polyhedron*. – 2007. – V. 26. – P. 2313-2319.

70. Kodama, T.  $^{13}\text{C}$  NMR study of  $\text{Ca}@C_{74}$ : the cage structure and the site-hopping motion of a Ca atom inside the cage / T. Kodama, R. Fujii, Y. Miyake,

S. Suzuki, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, Y. Achiba // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 399. – P. 94-97.

71. Reich, A. The structure of Ba@C<sub>74</sub> / A. Reich, M. Panthofer, H. Modrow, U. Wedig, M. Jansen // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 14428-14434.

72. Nikawa, H. Missing metallofullerene La@C<sub>74</sub> / H. Nikawa, T. Kikuchi, T. Wakahara, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, G. M. A. Rahman, T. Akasaka, Y. Maeda, K. Yoza, E. Horn, K. Yamamoto, N. Mizorogi, S. Nagase // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 9684-9685.

73. Slanina, Z. Ca@C<sub>74</sub> isomers: relative concentrations at higher temperatures / Z. Slanina, K. Kobayashi, S. Nagase // *Chem. Phys.* – 2004. – V. 301. – P. 153-157.

74. Nagase, S. Unconventional cage structures of endohedral metallofullerenes / S. Nagase, K. Kobayashi, T. Akasaka // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. – 1999. – V. 461-462. – P. 97-104.

75. Slanina, Z. Stability computations for Ba@C<sub>74</sub> isomers / Z. Slanina, S. Nagase // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – V. 422. – P. 133-136.

76. Zheng, H. C<sub>74</sub> endohedral metallofullerenes violating the isolated pentagon rule: a density functional theory study / H. Zheng, X. Zhao, T. Ren, W.-W. Wang // *Nanoscale*. – 2012. – V. 4. – P. 4530-4536.

77. Xu, J. Synthesis, isolation, and spectroscopic characterization of ytterbium-containing metallofullerenes / J. Xu, X. Lu, X. Zhou, X. He, Z. Shi, Z. Gu // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16. – P. 2959-2964.

78. Xu, J. Structure determination of a missing-caged metallofullerene: Yb@C<sub>74</sub> (II) and the dynamic motion of the encaged ytterbium ion / J. Xu, T. Tsuchiya, C. Hao, Z. Shi, T. Wakahara, W. Mi, Z. Gu, T. Akasaka // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – V. 419. – P. 44-47.

79. Slanina, Z. Computed structures of two known Yb@C<sub>74</sub> isomers / Z. Slanina, F. Uhlik, S. Nagase // *J. Phys. Chem. A*. – 2006. – V. 110. – P. 12860-12863.

80. Rappoport, D. Structure of endohedral fullerene Eu@C<sub>74</sub> / D. Rappoport, F. Furche // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – V. 11. – P. 6353-6358.

81. Lu, J. Relativistic electronic structure calculations on endohedral Gd@C<sub>60</sub>, La@C<sub>60</sub>, Gd@C<sub>74</sub>, and La@C<sub>74</sub> / J. Lu, X. Zhang, X. Zhao // *Appl. Phys. A*. – 2000. – V. 70. – P. 461-464.

82. Nagase, S. Structural study of endohedral dimetallofullerenes Sc<sub>2</sub>@C<sub>84</sub> and Sc<sub>2</sub>@C<sub>74</sub> / S. Nagase, K. Kobayashi // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V. 276. – P. 55-61.

83. Takata, M. Structure of endohedral dimetallofullerene Sc<sub>2</sub>@C<sub>84</sub> / M. Takata, E. Nishibori, B. Umeda, M. Sakata, E. Yamamoto, H. Shinohara // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – V. 78. – No. 17. – P. 3330-3333.

84. Takata, M. Synchrotron radiation for structural chemistry – endohedral natures of metallofullerenes found by synchrotron radiation powder method / M. Takata, E. Nishibori, M. Sakata, H. Shinohara // *Struct. Chem.* – 2003. – V. 14. – No. 1. – P. 23-38.

85. Tan, Y.-Z. Chlorofullerenes featuring triple sequentially fused pentagons / Y.-Z. Tan, J. Li, F. Zhu, X. Han, W.-S. Jiang, R.-B. Huang, Z. Zheng, Z.-Z. Qian, R.-T. Chen, Z.-J. Liao, S.-Y. Xie, X. Lu, L.-S. Zheng // *Nature Chem.* – 2010. – V. 2. – P. 269-273.

86. Goryunkov, A. A.  $C_{74}F_{38}$ : An exohedral derivative of a small-bandgap fullerene with  $D_3$  symmetry / A. A. Goryunkov, V. Y. Markov, I. N. Ioffe, R. D. Bolskar, M. D. Diener, I. V. Kuvychko, S. H. Strauss, O. V. Boltalina // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – P. 997-1000.

87. Wu, H.-P. Geometric and electronic properties of highly fluorinated fullerene  $C_{74}F_{38}$  / H.-P. Wu, G.-L. Lu, Y.-B. Yuan, K.-M. Deng, Y.-Z. Liu, J.-L. Yang // *Chin. Phys. Lett.* – 2006. – V. 23. – No. 9. – P. 2563-2565.

88. Shustova, N. B. Trifluoromethyl derivatives of insoluble small-HOMO LUMO-gap hollow higher fullerenes. NMR and DFT structure elucidation of  $C_2-(C_{74}-D_{3h})(CF_3)_{12}$ ,  $C_5-(C_{76}-T_d(2))(CF_3)_{12}$ ,  $C_2-(C_{78}-D_{3h}(5))(CF_3)_{12}$ ,  $C_5-(C_{80}-C_{2v}(5))(CF_3)_{12}$ , and  $C_2-(C_{82}-C_2(5))(CF_3)_{12}$  / N. B. Shustova, I. V. Kuvychko, R. D. Bolskar, K. Seppelt, S. H. Strauss, A. A. Popov, O. V. Boltalina // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 15793-15798.

89. Shustova, N. Discovering and verifying elusive fullerene cage isomers: structures of  $C_2-P^{11}-(C_{74}-D_{3h})(CF_3)_{12}$  and  $C_2-P^{11}-(C_{78}-D_{3h}(5))(CF_3)_{12}$  / N. Shustova, B. S. Newell, S. M. Miller, O. P. Anderson, R. D. Bolskar, K. Seppelt, A. A. Popov, O. V. Boltalina, S. H. Strauss // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – P. 4111-4114.

90. Diederich, F. Beyond  $C_{60}$ : the higher fullerenes / F. Diederich, R. Whetten // *Acc. Chem. Res.* – 1992. – V. 25. – P. 119-126.

91. Ettl, R. Isolation of  $C_{76}$ , a chiral ( $D_2$ ) allotrope of carbon / R. Ettl, I. Chao, F. Diederich, R. L. Whetten // *Nature.* – 1991. – V. 353. – P. 149-153.

92. Michel, R. H. Preparation and structure of  $C_{76}(S_8)_6$ : A first step in the crystallographic investigation of higher fullerenes / R. H. Michel, M. M. Kappes, A. Adelmann, G. Roth // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1994. – V. 33. – P. 1651-1654.

93. Sun, G. Theoretical  $^{13}C$  NMR spectra of IPR isomers of fullerenes  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{72}$ ,  $C_{74}$ ,  $C_{76}$ , and  $C_{78}$  studied by Density Functional Theory / G. Sun, M. Kertesz // *J. Phys. Chem. A* – 2000. – V. 104. – P. 7398-7403.

94. Taylor, R.  $^{13}C$  NMR spectroscopy of  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{84}$  and mixtures of  $C_{86}-C_{102}$ ; anomalous chromatographic behaviour of  $C_{82}$ , and evidence for  $C_{70}H_{12}$  / R. Taylor, G. J. Langley, A. G. Avent, T. J. S. Dennis, H. W. Kroto, D. R. M. Walton // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* – 1993. – P. 1029-1036.

95. Manolopoulos, D. E. Proposal of a chiral structure for the fullerene  $C_{76}$  / D. E. Manolopoulos // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1991. – V. 87. – No. 17. – P. 2861-2862.

96. Epple, L. Structures of the individual higher fullerene isomers  $C_{76}-D_2$  and  $C_{78}(2)-C_{2v}$  in cocrystals with Ag- and Cu- tetraphenylporphyrines / L. Epple, K. Yu. Amsharov, M. Jansen // *Fuller. Nanotub. Car. Nanostruct.* – 2009. – V. 17. – P. 67-77.

97. Wang, X.-B. Photoelectron spectroscopy of singly and doubly charged higher fullerenes at low temperatures:  $C_{76}^-$ ,  $C_{78}^-$ ,  $C_{84}^-$  and  $C_{76}^{2-}$ ,  $C_{78}^{2-}$ ,  $C_{84}^{2-}$  / X.-B. Wang, H.-K. Woo, J. Yang, M. M. Kappes, L.-S. Wang // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – No. 48. – P. 17684-17689.

98. Cho, H. S. Singlet excited state ( $S_1$ ) of higher fullerenes  $C_{76}$  and  $C_{84}$ : correlation between lifetime and HOMO-LUMO energy gap / H. S. Cho, T. K. Ahn, S. I. Yang, S. M. Jin // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 375. – P. 292-298.

99. Achiba, Y. Preresonance Raman spectrum of  $C_{76}$  / Y. Achiba, K. Kikuchi, M. Muccini, G. Orlandi, G. Ruani, C. Taliani, R. Zamboni, F. Zerbetto // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – P. 7933-7935.



100. Hino, S. Ultraviolet photoelectron spectra of  $C_{76}$  and  $K_x C_{76}$  / S. Hino, K. Matsumoto, S. Hasegawa, H. Inokuchi, T. Morikawa, T. Takahashi, K. Seki, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemoto, Y. Achiba // *Chem. Phys. Lett.* – 1992. – V. 197. – P. 38-43.
101. Concina, B. Delayed ionisation of  $C_{76}$  / B. Concina, S. Tomita, N. Takahashi, T. Kodama, S. Suzuki, K. Kikuchi, Y. Achiba, A. Gromov, J. U. Andersen, P. Hvelplund // *Int. J. Mass Spectr.* – 2006. – V. 252. – P. 96-99.
102. Murry, R. L. How accurate are molecular mechanics predictions for fullerenes? A benchmark comparison with Hartree-Fock Self-Consistent Field results / R. L. Murry, J. R. Colt, G. E. Scuseria // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – P. 4954-4959.
103. Zheng, G. Performance of the DFTB method in comparison to DFT and semiempirical methods for geometries and energies of  $C_{20}$ – $C_{86}$  fullerene isomers / G. Zheng, S. Irle, K. Morokuma // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – V. 412. – P. 210-216.
104. Colt, J. R. An ab initio study of the  $C_{76}$  fullerene isomers / J. R. Colt, G. E. Scuseria // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96. – No. 25. – P. 10265-10268.
105. Austin, S. J. Relative stabilities of  $C_{76}$  isomers. A numerical test of the fullerene isolated-pentagon rule / S. J. Austin, P. W. Fowler, G. Orlandi, D. E. Manolopoulos, F. Zerbetto // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. – V. 226. – No. 1-2. – P. 219-225.
106. Orlandi, G. The electronic structure and vibrational frequencies of the stable  $C_{76}$  isomer of  $D_2$  symmetry / G. Orlandi, F. Zerbetto, P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos // *Chem. Phys. Lett.* – 1993. – V. 208. – P. 441-445.
107. Yang, S. The role of an asymmetric nitride cluster on a fullerene cage: the non-IPR endohedral  $DySc_2N@C_{76}$  / S. Yang, A. A. Popov, L. Dunsch // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. – No. 49. – P. 13659-13663.
108. Khamatgalimov, A. Stability of Isolated-Pentagon-Rule isomers of fullerene  $C_{76}$  / A. R. Khamatgalimov, V. I. Kovalenko // *Fuller. Nanotub. Car. Nanostruct.* – 2015. – V. 23. – No. 7. – P. 148-152.
109. Clare, B. W. Stereochemical patterns in 76fullerenes,  $C_{76}$  to  $C_{76}H_{28}$  / B. W. Clare, D. L. Kepert // *J. Mol. Struct. (Theochem).* – 2001. – V. 536. – P. 99-116.
110. Slanina, Z. Stabilities of fullerenes: Illustration on  $C_{80}$  / F. Uhlík, J.-H. Sheu, S.-L. Lee, L. Adamowicz, S. Nagase // *Match. Commun.* – 2008, - Vol. 59. – P. 225-238.
111. Okazaki, T. Isolation and spectroscopic characterization of Sm-containing metallofullerenes / T. Okazaki, Y. Lian, Z. Gu, K. Suenaga, H. Shinohara // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 320. – P. 435-440.
112. Okazaki, T. Intrafullerene electron transfers in Sm-containing metallofullerenes:  $Sm@C_{2n}$  ( $74 < 2n < 84$ ) / T. Okazaki, K. Suenaga, Y. Lian, Z. Gu, H. Shinohara // *J. Mol. Graph. Model.* – 2001. – V. 19. – P. 244-251.
113. Umemoto, H. Synthesis and UHV-STM observation of the  $T_d$ -symmetric Lu metallofullerene:  $Lu_3@C_{76}(T_d)$  / H. Umemoto, K. Ohashi, T. Inoue, N. Fukui, T. Sugai, H. Shinohara // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – P. 5653-5655.
114. Fowler, P. W. Charging and equilibration of fullerene isomers / P. W. Fowler, F. Zerbetto // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – V. 243. – P. 36-41.
115. Yang, S. A large family of dysprosium-based trimetallic nitride endohedral fullerenes:  $Dy_3N@C_{2n}$  ( $39 \leq n \leq 44$ ) / S. Yang, L. Dunsch // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 12320-12328.

116. Suzuki, M.  $\text{La}_2\text{@C}_s(17490)\text{-C}_{76}$ : a new non-IPR dimetallic metallofullerene featuring unexpectedly weak metal–pentalene interactions / M. Suzuki, N. Mizorogi, T. Yang, F. Uhlik, Z. Slanina, X. Zhao, M. Yamada, Y. Maeda, T. Hasegawa, S. Nagase, X. Lu, T. Akasaka // *Chem. Eur. J.* – 2013. – V. 19. – P. 17125-17130.

117. Hao, Y.  $\text{Sm@C}_{2v}(19138)\text{-C}_{76}$ : a non-IPR cage stabilized by a divalent metal ion / Y. Hao, L. Feng, W. Xu, Z. Gu, Z. Hu, Z. Shi, Z. Slanina, F. Uhlik // *Inorg. Chem.* – 2015. – DOI: 10.1021/ic502911v.

118. Kareev, I. E. Synthesis and X-ray or NMR/DFT structure elucidation of twenty-one new trifluoromethyl derivatives of soluble cage isomers of  $\text{C}_{76}$ ,  $\text{C}_{78}$ ,  $\text{C}_{84}$ , and  $\text{C}_{90}$  / I. E. Kareev, A. A. Popov, I. V. Kuvychko, N. B. Shustova, S. F. Lebedkin, V. P. Bubnov, O. P. Anderson, K. Seppelt, S. H. Strauss, O. V. Boltalina // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 13471-13489.

119. Diederich, F. Fullerene isomerism: Isolation of  $\text{C}_{2v}\text{-C}_{78}$  and  $\text{D}_3\text{-C}_{78}$  / F. Diederich, R. L. Whetten, C. Thilgen, R. Ettl, I. Chao, M. M. Alvarez // *Science.* – 1991. – V. 254. – P. 1768-1770.

120. Kikuchi, K. NMR characterization of isomers of  $\text{C}_{78}$ ,  $\text{C}_{82}$  and  $\text{C}_{84}$  fullerenes / K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, S. Suzuki, H. Shiromaru, Y. Miyake, K. Saito, I. Ikemoto, M. Kainosho, Y. Achiba // *Nature.* – 1992. – V. 357. – P. 142-145.

121. Taylor, R. A mass spectrometric-NMR study of fullerene-78 isomers / R. Taylor, G. Langley, T. J. S. Dennis, H. W. Kroto, D. R. M. Walton // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1992. – P. 1043-1046.

122. Knupfer, M. Electronic structure of the two  $\text{C}_{78}$  isomers with  $\text{C}_{2v}$  symmetry / M. Knupfer, O. Knauff, M. S. Golden, J. Fink, M. Bürk, D. Fuchs, S. Schuppler, R. H. Michel, M. M. Kappes // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – V. 258. – P. 513-517.

123. Saunders, M. Noble gas atoms inside fullerenes / M. Saunders, R. J. Cross, H. A. Jiménez-Vázquez, R. Shimshi, A. Khong // *Science.* – 1996. – V. 271. – P. 1693-1697.

124. Slanina, Z. Geometrical and thermodynamic approaches to the relative stabilities of fullerene isomers / Z. Slanina, F. Uhlik, S.-L. Lee, E. Osawa // *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.* – 2001. – V. 44. – P. 335-348.

125. Raghavachari, K. Isomers of  $\text{C}_{78}$ . Competition between electronic and steric factors / K. Raghavachari, C. M. Rohlfing // *Chem. Phys. Lett.* – 1993. – V. 208. – No. 5-6. – P. 436-440.

126. Bendale, R. Electronic structure and spectroscopy of the five most stable isomers of  $\text{C}_{78}$  fullerene / R. Bendale, M. Zerner // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – P. 13830-13833.

127. Kállay, M. Triplet state characteristics of higher fullerenes / M. Kállay, K. Németh, P. R. Surján // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – V. 102. – P. 1261-1273.

128. Королев, С.С. Геометрическая и электронная структура и стабильность молекул фуллеренов  $\text{C}_{78}$  и  $\text{C}_{68}$ : дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Королев Станислав Сергеевич. – Казань: 2010. – 145 с.

129. Хамагалимов, А. Р. Причины нестабильности изомера 4 ( $\text{D}_{3h}$ ) фуллерена  $\text{C}_{78}$  / А. Р. Хамагалимов, С. С. Королев, В. И. Коваленко // *Наночастицы в конденсированных средах: сб. науч. ст.* – Минск: Изд. центр БГУ, 2008. – С. 54-59.

130. Olmstead, M. Isolation and structural characterization of the endohedral fullerene  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}$  / M. Olmstead, A. de Bettencourt-Dias, J. C. Duchamp, S. Stevenson, D. Marciu, H. C. Dorn, A. L. Balch // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 40. – No. 7. – P. 1223-1225.
131. Campanera, J. M. Exohedral reactivity of trimetallic nitride template (TNT) endohedral metallofullerenes / J. M. Campanera, C. Bo, J. M. Poblet // *J. Org. Chem.* – 2006. – V. 71. – P. 46-54.
132. Park, S. S. Comparative investigation on non-IPR  $C_{68}$  and IPR  $C_{78}$  fullerenes encaging  $\text{Sc}_3\text{N}$  molecules / S. S. Park, D. Liu, F. Hagelberg // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – V. 109. – P. 8865-8873.
133. Liu, D. Charge transfer and electron backdonation in metallofullerenes encapsulating  $\text{NSc}_3$  / D. Liu, F. Hagelberg, S. Park // *Chem. Phys.* – 2006. – V. 330. – P. 380-386.
134. Cao, B. Isolation, characterization, and theoretical study of  $\text{La}_2@C_{78}$  / B. Cao, T. Wakahara, T. Tsuchiya, M. Kondo, Y. Maeda, G. M. A. Rahman, T. Akasaka, K. Kobayashi, S. Nagase, K. Yamamoto // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 9164-9165.
135. Cao, B. EELS and  $^{13}\text{C}$  NMR characterization of pure  $\text{Ti}_2@C_{80}$  metallofullerene / B. Cao, M. Hasegawa, K. Okada, T. Tomiyama, T. Okazaki, K. Suenaga, H. Shinohara // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – P. 9679-9680.
136. Yumura, T. Which do endohedral  $\text{Ti}_2C_{80}$  metallofullerenes prefer energetically:  $\text{Ti}_2@C_{80}$  or  $\text{Ti}_2C_2@C_{78}$ ? A theoretical study / T. Yumura, Y. Sato, K. Suenaga, S. Iijima // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 20251-20255.
137. Sato, Y. Direct imaging of intracage structure in titanium-carbide endohedral metallofullerene / Y. Sato, T. Yumura, K. Suenaga, H. Moribe, D. Nishide, M. Ishida, H. Shinohara, S. Iijima // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. – P. 193401.
138. Tan, K.  $\text{Ti}_2C_{80}$  is more likely a titanium carbide endohedral metallofullerene ( $\text{Ti}_2C_2$ )@ $C_{78}$  / K. Tan, X. Lu // *Chem. Commun.* – 2005. – P. 4444-4446.
139. Kareev, I. Synthesis of endohedral di- and monometallofullerenes  $\text{Y}_2@C_{84}$ ,  $\text{Ce}_2@C_{78}$ , and  $\text{M}@C_{82}$  ( $\text{M} = \text{Y}, \text{Ce}$ ) / I. Kareev, V. Bubnov, E. Yagubskii // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* – 2007. – V. 56. – No. 11. – P. 2140-2144.
140. Yamada, M. Location of the metal atoms in  $\text{Ce}_2@C_{78}$  and its bis-silylated derivative / M. Yamada, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, M. Kako, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, N. Mizorogi, S. Nagase // *Chem. Commun.* – 2008. – P. 558-560.
141. Beavers, C. M. Large metal ions in a relatively small fullerene cage: the Structure of  $\text{Gd}_3\text{N}@C_2(22010)-C_{78}$  departs from the isolated pentagon rule / C. M. Beavers, M. N. Chaur, M. M. Olmstead, L. Echegoyen, A. L. Balch // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 11519-11524.
142. Popov, A.  $C_{78}$  Cage isomerism defined by trimetallic nitride cluster size: a computational and vibrational spectroscopic study / A. Popov, M. Krause, S. Yang, J. Wong, L. Dunsch // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. – P. 3363-3369.
143. Krause, M. Expanding the world of endohedral fullerenes – the  $\text{Tm}_3\text{N}@C_{2n}$  ( $39 \leq n \leq 43$ ) clusterfullerene family / M. Krause, J. Wong, L. Dunsch // *Chem. Eur. J.* – 2005. – V. 11. – P. 706-711.
144. Tamm, N. B. Isomer  $C_{78}(2)$  captured as the perfluoroethyl derivative  $C_{78}(\text{C}_2\text{F}_5)_{10}$  / N. B. Tamm, S. I. Troyanov // *Mendeleev Commun.* – 2009. – V. 19. – P. 198-199.

145. Troyanov, S. The first crystal structure of a halogenated higher fullerene,  $C_{78}Br_{18}$ , obtained by bromination of a fullerene mixture / S. Troyanov, E. Kemnitz // *Eur. J. Org. Chem.* – 2003. – P. 3916-3919.

146. Troyanov, S. I. Synthesis and structure of a highly chlorinated  $C_{78}$ :  $C_{78}(2)Cl_{30}$  / S. I. Troyanov, N. B. Tamm, C. Chen, S. Yang, E. Kemnitz // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2009. – V. 635. – P. 1783-1786.

147. Kemnitz, E. Chlorides of isomeric  $C_{78}$  fullerenes:  $C_{78}(1)Cl_{30}$ ,  $C_{78}(2)Cl_{30}$ , and  $C_{78}(2)Cl_{18}$  / E. Kemnitz, S. I. Troyanov // *Mendeleev Commun.* – 2010. – V. 20. – P. 74-76.

148. Simeonov, K. S. Chlorinated derivatives of  $C_{78}$ -fullerene isomers with unusually short intermolecular halogen–halogen contacts / K. S. Simeonov, K. Y. Amsharov, M. Jansen // *Chem. Eur. J.* – 2008. – V. 14. – P. 9585-9590.

149. Simeonov, K. An epilogue on the  $C_{78}$ -fullerene family: the discovery and characterization of an elusive isomer / K. Simeonov, K. Amsharov, M. Jansen // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 6283-6285.

150. Simeonov, K. Corrigendum. An epilogue on the  $C_{78}$ -fullerene family: the discovery and characterization of an elusive isomer / K. Simeonov, K. Y. Amsharov, E. Krokos, M. Jansen // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 9590.

151. Yamamoto, K. Isolation and characterization of a fourth fullerene  $C_{78}$  isomer / K. Yamamoto // *Proc. 200th ECS Meeting (San Francisco, 2001)*. – 2001. – P. 1489.

152. Hennrich, F. H. Isolation and characterization of  $C_{80}$  / F. H. Hennrich, R. H. Michel, A. Fischer, S. Richard-Schneider, S. Gilb, M. M. Kappes, D. Fuchs, M. Bürk, K. Kobayashi, S. Nagase // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1996. – V. 35. – P. 1732-1734.

153. Cummins, T. R. Electronic states and molecular symmetry of the higher fullerene  $C_{80}$  / T. R. Cummins, M. Bürk, M. Schmidt, J. F. Armbruster, D. Fuchs, P. Adelmann, S. Schuppler, R. H. Michel, M. M. Kappes // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – V. 261. – P. 228-233.

154. Wang, C.-R. Production and isolation of an ellipsoidal  $C_{80}$  fullerene / C.-R. Wang, T. Sugai, T. Kai, T. Tomiyama, H. Shinohara // *Chem. Comm.* – 2000. – P. 557-558.

155. Sun, G. Theoretical  $^{13}C$  NMR spectra of IPR isomers of fullerene  $C_{80}$ : a density functional theory study / G. Sun, M. Kertesz // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 328. – P. 387-395.

156. Kobayashi, K. A theoretical study of  $C_{80}$  and  $La_n@C_{80}$  / K. Kobayashi, S. Nagase, T. Akasaka // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – V. 245. – P. 230-236.

157. Furche, F. Fullerene  $C_{80}$ : are there still more isomers? / F. Furche, R. Ahlrichs // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 114. – P. 10362-10367.

158. Ma, J. Electronic structures of the seven  $C_{80}$  isomers / J. Ma, J. Jiang, R. Yuan // *Z. Phys. D.* – 1997. – V. 42. – P. 289-292.

159. Slanina, Z. Excited electronic states and relative stabilities of  $C_{80}$  isomers / Z. Slanina, S.-L. Lee, F. Uhlik, L. Adamowicz, S. Nagase // *Int. J. Quant. Chem.* – 2006. – V. 106. – P. 2222-2228.

160. Khamatgalimov, A. R. Electronic structure and stability of  $C_{80}$  fullerene IPR isomers / A. R. Khamatgalimov, V. I. Kovalenko // *Fuller. Nanotub. Car. Nanostruct.* – 2011. – V. 19. – No. 7. – P. 599-604.

161. Manolopoulos, D. E. Structural proposals for endohedral metal-fullerene complexes / D. E. Manolopoulos, P. W. Fowler // *Chem. Phys. Lett.* – 1991. – V. 187. – P. 1-7.

162. Zhu, Y. First-principles investigation on the electronic structures of intercalated fullerenes  $M_3N@C_{80}$  ( $M = Sc, Y,$  and lanthanides) / Y. Zhu, Y. Li, Z. Q. Yang // *Chem. Phys. Lett.* – 2008. – V. 461. – P. 285-289.

163. Kubozono, Y. Structure of  $La_2@C_{80}$  studied by La K-edge XAFS / Y. Kubozono, Y. Takabayashi, S. Kashino, M. Kondo, T. Wakahara, T. Akasaka, K. Kobayashi, S. Nagase, S. Emura, K. Yamamoto // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – V. 335. – P. 163-169.

164. Shimotani, H. Quantum chemical study on the configurations of encapsulated metal ions and the molecular vibration modes in endohedral dimetallofullerene  $La_2@C_{80}$  / H. Shimotani, T. Ito, Y. Iwasa, A. Taninaka, H. Shinohara, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 364-369.

165. Iiduka, Y. Chemical reactivity of  $Sc_3N@C_{80}$  and  $La_2@C_{80}$  / Y. Iiduka, O. Ikenaga, A. Sakuraba, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Nakahodo, T. Akasaka, M. Kako, N. Mizorogi, S. Nagase // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 9956-9957.

166. Stevenson, S. Nonchromatographic “Stir and Filter Approach” (SAFA) for isolating  $Sc_3N@C_{80}$  metallofullerenes / S. Stevenson, K. Harich, H. Yu, R. R. Stephen, D. Heaps, C. Coumbe, J. P. Phillips // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 8829-8835.

167. Iezzi, E. B. A symmetric derivative of the trimetallic nitride endohedral metallofullerene,  $Sc_3N@C_{80}$  / E. B. Iezzi, J. C. Duchamp, K. Harich, T. E. Glass, H. M. Lee, M. M. Olmstead, A. L. Balch, H. C. Dorn // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 524-525.

168. Krause, M. The electronic and vibrational structure of endohedral  $Tm_3N@C_{80}$  (I) fullerene - proof of an encaged  $Tm^{3+}$  / M. Krause, X. Liu, J. Wong, T. Pichler, M. Knupfer, L. Dunsch // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – V. 109. – P. 7088-7093.

169. Zuo, T. Preparation and structural characterization of the  $I_h$  and the  $D_{5h}$  isomers of the endohedral fullerenes  $Tm_3N@C_{80}$ : icosahedral  $C_{80}$  cage encapsulation of a trimetallic nitride magnetic cluster with three uncoupled  $Tm_3$  ions / T. Zuo, M. M. Olmstead, C. M. Beavers, A. L. Balch, G. Wang, G. T. Yee, C. Shu, L. Xu, B. Elliott, L. Echegoyen, J. C. Duchamp, H. C. Dorn // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – P. 5234-5244.

170. Shiozawa, H. Electronic structure of the trimetal nitride fullerene  $Dy_3N@C_{80}$  / H. Shiozawa, H. Rauf, T. Pichler, D. Grimm, X. Liu, M. Knupfer, M. Kalbac, S. Yang, L. Dunsch, B. Büchner, D. Batchelor // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 72. – P. 195409.

171. Zuo, T. Isolation and structural characterization of a family of endohedral fullerenes including the large, chiral cage fullerenes  $Tb_3N@C_{88}$  and  $Tb_3N@C_{86}$  as well as the  $I_h$  and  $D_{5h}$  isomers of  $Tb_3N@C_{80}$  / T. Zuo, C. M. Beavers, J. C. Duchamp, A. Campbell, H. C. Dorn, M. M. Olmstead, A. L. Balch // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 2035-2043.

172. Stevenson, S. Preparation and crystallographic characterization of a new endohedral,  $Lu_3N@C_{80} \times 5$  (*o*-xylene), and comparison with  $Sc_3N@C_{80} \times 5$  (*o*-

xylene) / S. Stevenson, H. M. Lee, M. M. Olmstead, C. Kozikowski, P. Stevenson, A. L. Balch // *Chem. Eur. J.* – 2002. – V. 8. – No. 19. – P. 4528-4535.

173. Stevenson, S. Synthesis and purification of a metallic nitride fullerene bisadduct: exploring the reactivity of  $Gd_3N@C_{80}$  / S. Stevenson, R.R. Stephen, T. M. Amos, V. R. Cadorette, J. E. Reid, J. P. Phillips // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 12776-12777.

174. Stevenson, S. Pyramidalization of  $Gd_3N$  inside a  $C_{80}$  cage. The synthesis and structure of  $Gd_3N@C_{80}$  / S. Stevenson, J. P. Phillips, J. E. Reid, M. M. Olmstead, S. P. Rath, A. L. Balch // *Chem. Commun.* – 2004. – P. 2814-2815.

175. Yang, S. The isomers of gadolinium scandium nitride clusterfullerenes  $Gd_xSc_{3-x}N@C_{80}$  ( $x=1, 2$ ) and their influence on cluster structure / S. Yang, A. Popov, M. Kalbac, L. Dunsch // *Chem. Eur. J.* – 2008. – V. 14. – P. 2084-2092.

176. Echegoyen, L. X-Ray crystallographic and EPR spectroscopic characterization of a pyrrolidine adduct of  $Y_3N@C_{80}$  / L. Echegoyen, C. J. Chancellor, C. M. Cardona, B. Elliott, J. Rivera, M. M. Olmstead, A. L. Balch // *Chem. Commun.* – 2006. – P. 2653-2655.

177. Wang, X. Preparation and structure of  $CeSc_2N@C_{80}$ : an icosahedral carbon cage enclosing an acentric  $CeSc_2N$  unit with buried f electron spin / X. Wang, T. Zuo, M. M. Olmstead, J. C. Duchamp, T. E. Glass, F. Cromer, A. L. Balch, H. C. Dorn // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 8884-8889.

178. Chen, N.  $C_{80}$  encaging four different atoms: the synthesis, isolation, and characterizations of  $ScYErN@C_{80}$  / N. Chen, E.-Y. Zhang, C.-R. Wang // *J. Phys. Chem. B* – 2006. – V. 110. – No. 27. – P. 13322-13325.

179. Dennis, T. J. S. Production and isolation of the  $C_{80}$ -based group 2 incarcfullerenes:  $iCaC_{80}$ ,  $iSrC_{80}$  and  $iBaC_{80}$  / T. J. S. Dennis, H. Shinohara // *Chem. Commun.* – 1998. – P. 883-884.

180. Dennis, T. J. S. Production, isolation, and characterization of group-2 metal-containing endohedral metallofullerenes / T. J. S. Dennis, H. Shinohara // *Appl. Phys. A* – 1998. – V. 66. – P. 243-247.

181. Ding, J. Isolation and characterization of the dimetallofullerene  $Ce_2@C_{80}$  / J. Ding, S. Yang // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1996. – V. 35. – P. 2234-2235.

182. Duchamp, J. C. An isomer of the endohedral metallofullerene  $Sc_3N@C_{80}$  with  $D_{5h}$  symmetry / J. C. Duchamp, A. Demortier, K. R. Fletcher, D. Dorn, E. B. Iezzi, T. Glass, H. C. Dorn // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 375. – P. 655-659.

183. Stevenson, S. Rapid removal of  $D_{5h}$  isomer using the “Stir and Filter Approach” and isolation of large quantities of isomerically pure  $Sc_3N@C_{80}$  metallic nitride fullerenes / S. Stevenson, M. A. Mackey, C. E. Coumbe, J. P. Phillips, B. Elliott, L. Echegoyen // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 6072-6073.

184. Yang, S. Charge-induced reversible rearrangement of endohedral fullerenes: electrochemistry of tridysprosium nitride clusterfullerenes  $Dy_3N@C_{2n}$  ( $2n=78, 80$ ) / S. Yang, M. Zalibera, P. Rapta, L. Dunsch // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12. – P. 7848-7855.

185. Yang, S. Expanding the number of stable isomeric structures of the  $C_{80}$  cage: a new fullerene  $Dy_3N@C_{80}$  / S. Yang, L. Dunsch // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12. – P. 413-419.

186. Nikawa, H. Missing metallofullerene with  $C_{80}$  cage / H. Nikawa, T. Yamada, B. Cao, N. Mizorogi, Z. Slanina, T. Tsuchiya, T. Akasaka, K. Yoza, S. Nagase // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 10950-10954.

187. Lu, X. Yb@C<sub>2n</sub> (n = 40, 41, 42): new fullerene allotropes with unexplored electrochemical properties / X. Lu, Z. Slanina, T. Akasaka, T. Tsuchiya, N. Mizorogi, S. Nagase // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 5896-5905.
188. Dunsch, L. Metal sulfide in a C<sub>82</sub> fullerene cage: a new form of endohedral clusterfullerenes / L. Dunsch, S. Yang, L. Zhang, A. Svitova, S. Oswald, A. A. Popov // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 5413-5421.
189. Akasaka, T. <sup>13</sup>C and <sup>139</sup>La NMR studies of La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>: first evidence for circular motion of metal atoms in endohedral dimetallofullerenes / T. Akasaka, S. Nagase, K. Kobayashi, M. Walchli, K. Yamamoto, H. Funasaka, M. Kako, T. Hoshino, T. Erata // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1997. – V. 36. – P. 1643-1645.
190. Andreoni, W. Ab initio approach to the structure and dynamics of metallofullerenes / W. Andreoni, A. Curioni // *Appl. Phys. A.* – 1998. – V. 66. – P. 299-306.
191. Nagase, S. Recent advances in the structural determination of endohedral metallofullerenes / S. Nagase, K. Kobayashi, T. Akasaka // *J. Comput. Chem.* – 1998. – V. 19. – P. 232-239.
192. Fu, W. <sup>14</sup>N and <sup>45</sup>Sc NMR study of trimetallic nitride cluster (M<sub>3</sub>N)<sup>6+</sup> dynamics inside a icosahedral C<sub>80</sub> cage / W. Fu, X. Wang, H. Azuremendi, J. Zhang, H. C. Dorn // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – P. 3858-3860.
193. Popov, A. A. Hindered cluster rotation and <sup>45</sup>Sc hyperfine splitting constant in distonoid anion radical Sc<sub>3</sub>N@C<sub>80</sub> and spatial spin charge separation as a general principle for anions of endohedral fullerenes with metal-localized lowest unoccupied molecular orbitals / A. A. Popov, L. Dunsch // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 17726-17742.
194. Yanov, I. Local minima conformations of the Sc<sub>3</sub>N@C<sub>80</sub> endohedral complex: Ab Initio quantum chemical study and suggestions for experimental verification / I. Yanov, Y. Kholod, T. Simeon, A. Kaczmarek, J. Leszczynski // *Int. J. Quant. Chem.* – 2006. – V. 106. – P. 2975-2980.
195. Popov, A. A. Spin-flow vibrational spectroscopy of molecules with flexible spin density: electrochemistry, ESR, cluster and spin dynamics, and bonding in TiSc<sub>2</sub>N@C<sub>80</sub> / A. A. Popov, C. Chen, S. Yang, F. Lipps, L. Dunsch // *ACS Nano.* – 2010. – V. 4. – No. 8. – P. 4857-4871.
196. Kemner, E. Guest dynamics in endohedrally doped fullerenes / E. Kemner, F. Zerbetto // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 15048-15051.
197. Kobayashi, K. La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>: is the circular motion of two La atoms controllable by exohedral addition? / K. Kobayashi, S. Nagase, Y. Maeda, T. Wakahara, T. Akasaka // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 374. – P. 562-566.
198. Yamada, M. Endohedral metal atoms in pristine and functionalized fullerene cages / M. Yamada, T. Akasaka, S. Nagase // *Acc. Chem. Research.* – 2010. – V. 43. – No. 1. – P. 92-102.
199. Lu, X. Chemistry of endohedral metallofullerenes: the role of metals / X. Lu, T. Akasaka, S. Nagase // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – P. 5942-5957.
200. Kurihara, H. Sc<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> rather than Sc<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>: templated formation of unexpected C<sub>2v</sub>(5)-C<sub>80</sub> and temperature-dependent dynamic motion of internal Sc<sub>2</sub>C<sub>2</sub> cluster / H. Kurihara, X. Lu, Y. Iiduka, N. Mizorogi, Z. Slanina, T. Tsuchiya, T. Akasaka, S. Nagase // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 2382-2385.
201. Simeonov, K. S. C<sub>80</sub>Cl<sub>12</sub>: A chlorine derivative of the chiral D<sub>2</sub>-C<sub>80</sub> isomer—empirical rationale of halogen-atom addition pattern / K. S. Simeonov, K. Y. Amsharov, M. Jansen // *Chem. Eur. J.* – 2009. – V. 15. – P. 1812-1815.

202. Sun, G. Identification for IPR isomers of fullerene  $C_{82}$  by theoretical  $^{13}C$  NMR spectra calculated by Density Functional Theory / G. Sun, M. Kertesz // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105. – P. 5468-5472.
203. Fujitsuka, M. Laser flash photolysis study on photophysical and photochemical properties of  $C_{82}$  / M. Fujitsuka, A. Watanabe, O. Ito, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Akasaka // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103. – P. 9519-9523.
204. Zalibera, M. The extended view on the empty  $C_2(3)-C_{82}$  fullerene: isolation, spectroscopic, electrochemical, and spectroelectrochemical characterization and DFT calculations / M. Zalibera, A. A. Popov, M. Kalbac, P. Rapta, L. Dunsch // *Chem. Eur. J.* – 2008. – V. 14. – P. 9960-9967.
205. Zhang, B. L. The geometry of large fullerene cages:  $C_{72}$  to  $C_{102}$  / B. L. Zhang, C. Z. Wang, K. M. Ho, C. H. Xu, C. T. Chan // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – No. 4. – P. 3095-3102.
206. Orlandi, G. Infrared fingerprints of nine  $C_{82}$  isomers: a semiempirical prediction / G. Orlandi, F. Zerbetto, P. W. Fowler // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – P. 13575-13579.
207. Wang, X. Q. Electronic structures of  $C_{82}$  fullerene isomers / X. Q. Wang, C. Z. Wang, B. L. Zhang, K. M. Ho // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. – V. 217. – No. 3. – P. 199-203.
208. Kobayashi, K. Structures and electronic states of  $M@C_{82}$  ( $M=Sc, Y, La$  and lanthanides) / K. Kobayashi, S. Nagase // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – V. 282. – P. 325-329.
209. Khamatgalimov, A. R. Electronic structure and stability of fullerene  $C_{82}$  IPR isomers / A. R. Khamatgalimov, V. I. Kovalenko // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – V. 115. – No. 44. – P. 12315-12320.
210. Narita, S. Location of the doped scandium ion  $Sc^{2+}$  and  $\pi$ -electron delocalization in endohedral metallofullerene  $Sc@C_{82}$  / S. Narita, K. Yokogama, T. Morikawa, T. Shibuya // *J. Mol. Struct. (Theochem).* – 2002. – V. 587. – P. 49-56.
211. Akasaka, T. Dichlorophenyl derivatives of  $La@C_{3v}(7)-C_{82}$ : endohedral metal induced localization of pyramidalization and spin on a triple-hexagon junction / T. Akasaka, X. Lu, H. Kuga, H. Nikawa, N. Mizorogi, Z. Slanina, T. Tsuchiya, K. Yoza, S. Nagase // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V. 49. – P. 9715-9719.
212. Krause, M. Low-energy vibrations in  $Sc_2@C_{84}$  and  $Tm@C_{82}$  metallofullerenes with different carbon cages / M. Krause, M. Hulman, H. Kuzmany, P. Kuran, L. Dunsch, T. J. S. Dennis, M. Inakuma, H. Shinohara // *J. Mol. Struct.* – 2000. – V. 521. – P. 325-340.
213. Akasaka, T. Isolation and characterization of two  $Pr@C_{82}$  isomers / T. Akasaka, S. Okubo, M. Kondo, Y. Maeda, T. Wakahara, T. Kato, T. Suzuki, K. Yamamoto, K. Kobayashi, S. Nagase // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 319. – P. 153-156.
214. Krause, M. Raman and infrared spectra of  $Tm@C_{82}$  and  $Gd@C_{82}$  / M. Krause, P. Kuran, U. Kirbach, L. Dunsch // *Carbon.* – 1999. – V. 37. – P. 113-115.
215. Lebedkin, S. A spectroscopic study of  $M@C_{82}$  metallofullerenes: raman, far-infrared, and neutron scattering results / S. Lebedkin, B. Renker, R. Heid, H. Schober, H. Rietschel // *Appl. Phys. A.* – 1998. – V. 66. – P. 273-280.
216. Iida, S. Structure and electronic properties of  $Dy@C_{82}$  studied by UV-VIS absorption, X-ray powder diffraction and XAFS / S. Iida, Y. Kubozono, Y. Slovokhotov, Y. Takabayashi, T. Kanbara, T. Fukunaga, S. Fujiki, S. Emura, S. Kashino // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – V. 338. – P. 21-28.



217. Nishibori, E. Determination of the cage structure of  $\text{Sc}@C_{82}$  by synchrotron powder diffraction / E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, M. Inakuma, H. Shinohara // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – V. 298. – P. 79-84.

218. Slanina, Z. Computed stabilities in metallofullerene series:  $\text{Al}@C_{82}$ ,  $\text{Sc}@C_{82}$ ,  $\text{Y}@C_{82}$ , and  $\text{La}@C_{82}$  / Z. Slanina, F. Uhlík, S.-L. Lee, L. Adamowicz, T. Akasaka, S. Nagase // *In. J. Quant. Chem.* – 2011. – V. 111. – P. 2712-2718.

219. Tsuchiya, T. 2D NMR characterization of the  $\text{La}@C_{82}$  anion / T. Tsuchiya, T. Wakahara, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Waelchli, T. Kato, H. Okubo, N. Mizorogi, K. Kobayashi, S. Nagase // *Anew. Chem.* – 2005. – V. 117. – P. 3346-3349.

220. Jin, P. Theoretical study on the motion of a La atom inside a  $C_{82}$  cage / P. Jin, C. Hao, S. Li, W. Mi, Z. Sun, J. Zhang, Q. Hou // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – V. 111. – P. 167-169.

221. Wakahara, T. Ionization and structural determination of the major isomer of  $\text{Pr}@C_{82}$  / T. Wakahara, S. Okubo, M. Kondo, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Waelchli, M. Kako, K. Kobayashi, S. Nagase, T. Kato, K. Yamamoto, X. Gao, E. V. Caemelbecke, K. M. Kadish // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V. 360. – P. 235-239.

222. Kodama, T. Structural study of four  $\text{Ca}@C_{82}$  isomers by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy / T. Kodama, R. Fujii, Y. Miyake, K. Sakaguchi, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, Y. Achiba // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 377. – P. 197-200.

223. Kodama, T. Structural study of three isomers of  $\text{Tm}@C_{82}$  by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy / T. Kodama, N. Ozawa, Y. Miyake, K. Sakaguchi, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, Y. Achiba // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – No. 7. – P. 1452-1455.

224. Takata, M. Confirmation by X-ray diffraction of the endohedral nature of the metallofullerene  $\text{Y}@C_{82}$  / M. Takata, B. Umeda, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Salto, M. Ohno, H. Shinohara // *Nature.* – 1995. – V. 377. – P. 46-49.

225. Sueki, K. A  $C_{82}$  carbon cage stable toward two different oxidation states of endohedral metal atoms / K. Sueki, K. Akiyama, K. Kikuchi, H. Nakahara // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103. – P. 1390-1392.

226. Lian, Y. Different extraction behaviors between divalent and trivalent endohedral metallofullerenes / Y. Lian, Z. Shi, X. Zhou, Z. Gu // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16. – P. 1704-1714.

227. Olmstead, M. M. Crystallographic characterization of the structure of the endohedral fullerene  $\{\text{Er}_2@C_{82}$  isomer I $\}$  with  $C_s$  cage symmetry and multiple sites for erbium along a band of ten contiguous hexagons / M. M. Olmstead, A. Bettencourt-Dias, H. C. Dorn, A. L. Balch // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 4172-4173.

228. Akasaka, T. Structural determination of the  $\text{La}@C_{82}$  isomer / T. Akasaka, T. Wakahara, S. Nagase, K. Kobayashi, M. Waelchli, K. Yamamoto, M. Kondo, S. Shirakura, Y. Maeda, T. Kato, M. Kako, Y. Nakadaira, X. Gao, E. V. Caemelbecke, K. M. Kadish // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105. – P. 2971-2974.

229. Takabayashi, Y. Preferred location of the Dy ion in the minor isomer of  $\text{Dy}@C_{82}$  determined by  $\text{Dy } L_{III}$ -edge EXAFS / Y. Takabayashi, Y. Haruyama, Y. Rikiishi, T. Hosokawa, K. Shibata, Y. Kubozono // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 388. – P. 23-26.

230. Mercado, B. Q.  $\text{Sc}_2(\mu_2\text{-O})$  trapped in a fullerene cage: the isolation and structural characterization of  $\text{Sc}_2(\mu_2\text{-O})@C_s(6)-C_{82}$  and the relevance of the thermal and entropic effects in fullerene isomer selection / B. Q. Mercado, M. A. Stu-

art, M. A. Mackey, J. E. Pickens, B. S. Confait, S. Stevenson, M. L. Easterling, R. Valencia, A. Rodríguez-Forteza, J. M. Poblet, M. M. Olmstead, A. L. Balch // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 12098-12105.

231. Mercado, B. Q. The shape of the  $\text{Sc}_2(\mu_2\text{-S})$  unit trapped in  $\text{C}_{82}$ : crystallographic, computational, and electrochemical studies of the isomers  $\text{Sc}_2(\mu_2\text{-S})@C_s(6)\text{-C}_{82}$  and  $\text{Sc}_2(\mu_2\text{-S})@C_{3v}(8)\text{-C}_{82}$  / B. Q. Mercado, N. Chen, A. Rodríguez-Forteza, M. A. Mackey, S. Stevenson, L. Echegoyen, J. M. Poblet, M. M. Olmstead, A. L. Balch // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – No. 17. – P. 6752-6760.

232. Sado, Y. Structure of  $\text{Tm}_2$  and  $\text{Tm}_2\text{C}_2$  encapsulated in low-symmetry  $\text{C}_{82}(\text{C}_s(6))$  fullerene cage by single crystal X-ray diffraction / Y. Sado, S. Aoyagi, N. Izumi, R. Kitaura, T. Kowalczyk, J. Wang, S. Irle, E. Nishibori, K. Sugimoto, H. Shinohara // *Chem. Phys. Lett.* – 2014. – V. 600. – P. 38-42.

233. Sado, Y. Structure of  $\text{Tm}@C_{82}$  (I) metallofullerene by single-crystal X-ray diffraction using the 1:2 co-crystal with octaethylporphyrin nickel ( $\text{Ni}(\text{OEP})$ ) / Y. Sado, S. Aoyagi, R. Kitaura, Y. Miyata, E. Nishibori, H. Sawa, K. Sugimoto, H. Shinohara // *J. Phys. Chem. C* – 2013. – V. 117. – P. 6437-6442.

234. Kobayashi, K. Theoretical study of structures and dynamic properties of  $\text{Sc}_3@C_{82}$  / K. Kobayashi, S. Nagase // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – V. 313. – P. 45-51.

235. Inoue, T. Trapping a  $\text{C}_2$  radical in endohedral metallofullerenes: synthesis and structures of  $(\text{Y}_2\text{C}_2)@C_{82}$  (isomers I, II, and III) / T. Inoue, T. Tomiyama, T. Sugai, T. Okazaki, T. Suematsu, N. Fujii, H. Utsumi, K. Nojima, H. Shinohara // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 7573-7579.

236. Yamazaki, Y. Observation of  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts of metal carbides encapsulated in fullerenes:  $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$ ,  $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{84}$ , and  $\text{Sc}_3\text{C}_2@C_{80}$  / Y. Yamazaki, K. Nakajima, T. Wakahara, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Waelchli, N. Mizorogi, S. Nagase // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 7905-7908.

237. Liu, L. The structural determination of endohedral metallofullerene  $\text{Gd}@C_{82}$  by XANES / L. Liu, B. Gao, W. Chu, D. Chen, T. Hu, C. Wang, L. Dunsch, A. Marcelli, Y. Luo, Z. Wu // *Chem. Commun.* – 2008. – P. 474-476.

238. Nishibori, E. Anomalous endohedral structure of  $\text{Gd}@C_{82}$  metallofullerenes / E. Nishibori, K. Iwata, M. Sakata, M. Takata, H. Tanaka, H. Kato, H. Shinohara // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 69. – P. 113412-1 – 113412-4.

239. Mercado, B. Q. Is the Isolated Pentagon Rule merely a suggestion for endohedral fullerenes? The structure of a second egg-shaped endohedral fullerenes  $\text{Gd}_3\text{N}@C_s(39663)\text{-C}_{82}$  / B. Q. Mercado, C. M. Beavers, M. M. Olmstead, M. N. Chaur, K. Walker, B. C. Holloway, L. Echegoyen, A. L. Balch // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 7854-7855.

240. Lu, J. Strong metal-cage hybridization in endohedral  $\text{La}@C_{82}$ ,  $\text{Y}@C_{82}$  and  $\text{Sc}@C_{82}$  / J. Lu, X. Zhang, X. Zhao, S. Nagase, K. Kobayashi // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 332. – P. 219-224.

241. Kobayashi, K. Theoretical calculations of vibrational modes in endohedral metallofullerenes:  $\text{La}@C_{82}$  and  $\text{Sc}_2@C_{84}$  / K. Kobayashi, S. Nagase // *Mol. Phys.* – 2003. – V. 101. – No. 1-2. – P. 249-254.

242. Senapati, L. Electronic transport, structure, and energetics of endohedral  $\text{Gd}@C_{82}$  metallofullerenes / L. Senapati, J. Schrier, K. B. Whaley // *Nanolett.* – 2004. – V. 4. – No. 11. – P. 2073-2078.

243. Lu, X. Location of the yttrium atom in  $Y@C_{82}$  and its influence on the reactivity of cage carbons / X. Lu, H. Nikawa, L. Feng, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, N. Mizorogi, Z. Slanina, S. Nagase // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 12066-12067.
244. Slanina, Z. Calculations of higher fullerenes and quasi-fullerenes / Z. Slanina, X. Zhao, P. Deota, E. Osawa // *Fullerenes: chemistry, physics, and technology*; eds. Kadish K. M., Ruoff R. S. – New York – Chichester – Weinheim – Brisbane – Singapore – Toronto: Wiley – Interscience, 2000. – P. 283-330.
245. Akiyama, K. New fullerenes of a group IV element: Hf metallofullerenes / K. Akiyama, K. Sueki, T. Kodama, K. Kikuchi, Y. Takigawa, H. Nakahara, I. Ikemoto, M. Katada // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 317. – P. 490-496.
246. Lin, N. Scanning tunneling microscopy of ring-shape endohedral metallofullerene ( $Nd@C_{82}$ )<sub>6,12</sub> clusters / N. Lin, H. Huang, S. Yang, N. Cue // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – V. 102. – P. 4411-4413.
247. Suzuki, M. Where does the metal cation stay in  $Gd@C_{2v}(9)-C_{82}$ ? A single-crystal X-ray diffraction study / M. Suzuki, X. Lu, S. Sato, H. Nikawa, N. Mizorogi, Z. Slanina, T. Tsuchiya, S. Nagase, T. Akasaka // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – No. 9. – P. 5270-5273.
248. Yang, S. Electron transfer and localization in endohedral metallofullerenes: Ab initio density functional theory calculations / S. Yang, M. Yoon, C. Hicke, Z. Zhang, E. Wang // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 78. – P. 115435-1-115435-5.
249. Valencia, R. Understanding the stabilization of metal carbide endohedral fullerenes  $M_2C_2@C_{82}$  and related systems / R. Valencia, A. Rodríguez-Forteza, J. M. Poblet // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112. – P. 4550-4555.
250. Troyanov, S. I. Crystal and molecular structures of trifluoromethyl derivatives of  $C_{82}$  fullerene:  $C_{82}(CF_3)_{12}$  and  $C_{82}(CF_3)_{18}$  / S. I. Troyanov, N. B. Tamm // *Crystallogr. Rep.* – 2010. – V. 55. – No. 3. – P. 432-435.
251. Manolopoulos, D. E. An end to the search for the ground state of  $C_{84}$ ? / D. E. Manolopoulos, P. W. Fowler, R. Taylor, H. W. Kroto, D. R. M. Walton // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1992. – V. 88. – P. 3117-3118.
252. Saunders, M. Analysis of isomers of the higher fullerenes by  $^3He$  NMR spectroscopy / M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, R. J. Cross, W. E. Billups, C. Gesenberg, A. Gonzalez, W. Luo, R. C. Haddon, F. Diederich, A. Herrmann // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117. – P. 9305-9308.
253. Avent, A. G. The minor isomers and IR spectrum of 84fullerene/ A. G. Avent, D. Dubois, A. Penicaud, R. Taylor // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1997. – P. 1907-1910.
254. Tagmatarchis, N. Separation, isolation and characterisation of two minor isomers of the 84fullerene  $C_{84}$  / N. Tagmatarchis, A. G. Avent, K. Prassides, T. J. S. Dennis, H. Shinohara // *Chem. Commun.* – 1999. – P. 1023-1024.
255. Dennis, T. J. S. Isolation and characterization by  $^{13}C$  NMR spectroscopy of 84fullerene minor isomers / T. J. S. Dennis, T. Kai, K. Asato, T. Tomiyama, H. Shinohara, T. Yoshida, Y. Kobayashi, H. Ishiwatari, Y. Miyake, K. Kikuchi, Y. Achiba // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – V. 103. – P. 8747-8752.
256. Epple, L. Crystallographic characterization and identification of a minor isomer of  $C_{84}$  fullerene / L. Epple, K. Amsharov, K. Simeonov, I. Dix, M. Jansen // *Chem. Commun.* – 2008. – P. 5610-5612.

257. Sun, G. Isomer identification for fullerene  $C_{84}$  by  $^{13}C$  NMR spectrum: a Density-Functional Theory study / G. Sun, M. Kertesz // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105. – P. 5212-5220.

258. Azamar-Barrios, J. A. Characterization of six isomers of 84 fullerene  $C_{84}$  by electrochemistry, electron spin resonance spectroscopy, and molecular energy levels calculations / J. A. Azamar-Barrios, T. J. S. Dennis, S. Sadhukan, H. Shinohara, G. E. Scuseria, A. Pënicaud // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105. – P. 4627-4632.

259. Zhang, B. L. Search for the ground-state structure of  $C_{84}$  / B. L. Zhang, C. Z. Wang, K. M. Ho // *J. Chem. Phys.* – 1992. – V. 96. – P. 7183-7185.

260. Bühl, M. Computational evidence for a new  $C_{84}$  isomer / M. Bühl, C. van Wüllen // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – V. 247. – P. 63-68.

261. Taylor, R.  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{78}$ , and  $C_{84}$ : numbering, p-bond order calculations and addition pattern considerations / R. Taylor // *Chem. Soc. Perkin Trans.* – 1993. – V. 2. – P. 813-824.

262. Chen, Z. Performance of semiempirical methods in fullerene chemistry: relative energies and nucleus-independent chemical shifts / Z. Chen, W. Thiel // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 367. – P. 15-25.

263. Nishikawa, T. A theoretical study on vibrational spectra of  $C_{84}$  fullerenes: results for  $C_{22}$ ,  $D_{22}$ , and  $D_{2d}$  isomers / T. Nishikawa, T. Kinoshita, S. Nanbu, M. Aoyagi // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. – 1999. – V. 461-462. – P. 453-461.

264. Sun, G. Theoretical evidence for the major isomers of fullerene  $C_{84}$  based on  $^{13}C$  NMR chemical shifts / G. Sun, M. Kertesz // *New J. Chem.* – 2000. – V. 24. – P. 741-743.

265. Heine, T. Modelling the  $^{13}C$  NMR chemical shifts of  $C_{84}$  fullerenes / T. Heine, M. Bühl, P. W. Fowler, G. Seifert // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 316. – P. 373-380.

266. Okada, S. Number of extractable fullerene isomers and speciality of  $C_{84}$  / S. Okada, S. Saito // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – V. 252. – P. 94-100.

267. Zhang, Z. What is stable structure about  $Tb_3N@C_{84}$ ? IPR or IPR-violating / Z. Zhang, M. Chi, P. Han, X. Liu, B. Xu // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. – 2008. – V. 857. – P. 1-6.

268. Коваленко, В. И. Электронное строение ряда изомеров фуллерена  $C_{84}$  и структура их перфторалкильных производных / В. И. Коваленко, Р. А. Туктамышева, А. Р. Хаматгалимов // *Ж. физ. химии.* – 2014. – Т. 88. – № 1. – С. 81-85.

269. Bühl, M. The relation between endohedral chemical shifts and local aromaticities in fullerenes / M. Bühl // *Chem. Eur. J.* – 1998. – V. 4. – No. 4. – P. 734-739.

270. Ioffe, I. N. Electron affinity of some trimetallic nitride and conventional metallofullerenes / I. N. Ioffe, A. S. Ievlev, O. V. Boltalina, L. N. Sidorov, H. C. Dorn, S. Stevenson, G. Rice // *Int. J. Mass Spectr.* – 2002. – V. 213. – P. 183-189.

271. Yang, H. Isolation of three isomers of  $Sm@C_{84}$  and X-ray crystallographic characterization of  $Sm@D_{3d}(19)-C_{84}$  and  $Sm@C_2(13)-C_{84}$  / H. Yang, M. Yu, H. Jin, Z. Liu, M. Yao, B. Liu, M.M. Olmstead, A.L. Balch // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – P. 5331-5338.

272. Inakuma, M. Structural and electronic properties of isomers of  $Sc_2@C_{84}$  (I, II, III):  $^{13}C$  NMR and IR/Raman spectroscopic studies / M. Inakuma, E. Yamamoto, T. Kai, C.-R. Wang, T. Tomiyama, H. Shinohara, T. J. S. Dennis,

M. Hulman, M. Krause, H. Kuzmany // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104. – P. 5072-5077.

273. Cao, B. Production, isolation, and EELS characterization of  $Ti_2@C_{84}$  diti-tanium metallofullerenes / B. Cao, K. Suenaga, T. Okazaki, H. Shinohara // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – P. 9295-9298.

274. Beavers, C. M.  $Tb_3N@C_{84}$ : an improbable, egg-shaped endohedral fullerene that violates the isolated pentagon rule / C. M. Beavers, T. Zuo, J. C. Duchamp, K. Harich, H. C. Dorn, M. M. Olmstead, A. L. Balch // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 11352-11353.

275. Zuo, T. New egg-shaped fullerenes: non-isolated pentagon structures of  $Tm_3N@C_S(51365)-C_{84}$  and  $Gd_3N@C_S(51365)-C_{84}$  / T. Zuo, K. Walker, M. M. Olmstead, F. Melin, B. C. Holloway, L. C. Echegoyen, H. C. Dorn, M. N. Chaur, C. J. Chancellor, C. M. Beavers, A. L. Balch, A. J. Athans // *Chem. Commun.* – 2008. – P. 1067-1069.

276. Shinohara, H. Direct STM imaging of spherical endohedral  $Sc_2@C_{84}$  fullerenes / H. Shinohara, N. Hayashi, H. Sato, Y. Saito, X.-D. Wang, T. Hazhizume, T. Sakurai // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – P. 13438-13440.

277. Miyake, Y. Motion of scandium ions in  $Sc_2C_{84}$  observed by  $^{45}Sc$  solution NMR / Y. Miyake, S. Suzuki, Y. Kojima, K. Kikuchi, K. Kobayashi, S. Nagase, M. Kainosho, Y. Achiba, Y. Maniwa, K. Fisher // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P. 9579-9581.

278. Wang, C. R. A scandium carbide endohedral metallofullerene:  $(Sc_2C_2)@C_{84}$  / C. R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, M. Shinohara // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 40. – No. 2. – P. 397-399.

279. Krause, M. Fullerene quantum gyroscope / M. Krause, M. Hulman, H. Kuzmany, O. Dubay, G. Kresse, K. Vietze, G. Seifert, C. Wang, H. Shinohara // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 93. – No. 13. – P. 1374031-13740344.

280. Michel, K. H. Superposition of quantum and classical rotational motions in  $Sc_2C_2@C_{84}$  fullerite / K. H. Michel, B. Verberck, M. Hulman, H. Kuzmany, M. Krause // *J. Chem. Phys.* – 2007. – V. 126 (6). – Art. no. 064304.

281. Tamm, N. B. Isolation and structural X-ray investigation of perfluoroalkyl derivatives of six cage isomers of  $C_{84}$  / N. B. Tamm, L. N. Sidorov, E. Kemnitz, S. I. Troyanov // *Chem. Eur. J.* – 2009. – V. 15. – P. 10486-10492.

282. Kareev, I. E.  $C_1-(C_{84}-C_2(11))(CF_3)_{12}$ : trifluoromethylation yields structural proof of a minor  $C_{84}$  cage and reveals a principle of higher fullerene reactivity / I. E. Kareev, I. V. Kuvychko, N. B. Shustova, S. F. Lebedkin, V. P. Bubnov, O. P. Anderson, A. A. Popov, O. V. Boltalina, S. H. Strauss // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 6204-6207.

283. Yang, S. X-ray crystallographic proof of the isomer  $D_2-C_{84}(5)$  as trifluoromethylated and chlorinated derivatives,  $C_{84}(CF_3)_{16}$ ,  $C_{84}Cl_{20}$  and  $C_{84}Cl_{32}$  / S. Yang, C. Chen, T. Wei, N. B. Tamm, E. Kemnitz, S. I. Troyanov // *Chem. Eur. J.* – 2012. – V. 18. – P. 2217-2220.

284. Туктамышева, Р. А. Теоретический анализ электронного состояния  $[C_{84}CF_3]$  монарадикалов: IPR изомеры  $22(D_2)$ ,  $23(D_{2d})$  и  $4(D_{2d})$  / Р. А. Туктамышева, А. Р. Хамагалимов, В. И. Коваленко // *Вестн. Каз. технолог. ун-та.* – 2015. – № 11. – С. 62-66.

285. Туктамышева, Р. А. Электронное и геометрическое строение ряда изомеров фуллерена  $C_{90}$  и структура их хлорных и перфторалкильных

полиаддуктов / Р. А. Туктамышева, А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко // Бутлеровск. сообщ. – 2014. – Т. 37. – № 1. – С. 1-12.

286. Sun, G.  $^{13}\text{C}$  NMR spectra for IPR isomers of fullerene  $\text{C}_{86}$  / G. Sun, M. Kertesz // Chem. Phys. – 2002. – V. 276. – P. 107-114.

287. Kiuchi, M. Localization energies and kinetic stability of  $\text{C}_{86}$  fullerene isomers / M. Kiuchi, J. Aihara // J. Mol. Struct. (Theochem). – 2004. – V. 685. – P. 97-100.

288. Wang, C.-R. Metallofullerenes  $\text{Sc}_2@C_{82}$  (I, II) and  $\text{Sc}_2@C_{86}$  (I, II): isolation and spectroscopic studies / C.-R. Wang, M. Inakuma, H. Shinohara // Chem. Phys. Lett. – 1999. – V. 300. – P. 379-384.

289. Slanina, Z. Computations on nineteen isolated-pentagon-rule isomers of  $\text{C}_{86}$  / Z. Slanina, S.-L. Lee, M. Yoshida, E. Osawa // Chem. Phys. – 1996. – V. 209. – P. 13-18.

290. Khamatgalimov, A. R. Electronic structure and stability of  $\text{C}_{86}$  fullerene Isolated-Pentagon-Rule isomers / A. R. Khamatgalimov, V. I. Kovalenko // Int. J. Quant. Chem. – 2011. – V. 111. – No. 12. – P. 2966-2971.

291. Aihara, J. Correlation found between the HOMO-LUMO energy separation and the chemical reactivity at the most reactive site for isolated-pentagon isomers of fullerene / J. Aihara // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2000. – V. 2. – P. 3121-3125.

292. Troyanov, S. I. Crystal and molecular structures of trifluoromethyl derivatives of fullerene  $\text{C}_{86}(\text{CF}_3)_{16}$  and  $\text{C}_{86}(\text{CF}_3)_{18}$  / S. I. Troyanov, N. B. Tamm // Crystallogr. Rep. – 2009. – V. 54. – No. 4. – P. 598-602.

293. Yang, S. Chlorination of two isomers of  $\text{C}_{86}$  fullerene: molecular structures of  $\text{C}_{86}(16)\text{Cl}_{16}$ ,  $\text{C}_{86}(17)\text{Cl}_{18}$ ,  $\text{C}_{86}(17)\text{Cl}_{20}$ , and  $\text{C}_{86}(17)\text{Cl}_{22}$  / S. Yang, T. Wei, S.I. Troyanov // Chem. Eur. J. – 2014. – V. 20. – P. 14198-14200.

294. Kroto, H. W. The stability of the fullerenes  $\text{C}_n$ , with  $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$  and  $70$  / H. W. Kroto // Nature. – 1987. – V. 329. – P. 529-531.

295. Khamatgalimov, A. R. Molecular structures of the open-shell IPR isomers of fullerene  $\text{C}_{90}$  / A. R. Khamatgalimov, V. I. Kovalenko // Fuller. Nanotub. Car. Nanostruct. – 2017. – Vol. 25. – No. 3. – P. 179-184.

296. Митрошкина, М. В. Строение молекул двух изомеров 234 ( $\text{C}_3$ ) и 258 ( $\text{C}_1$ ) высшего фуллерена  $\text{C}_{104}$  / М. В. Митрошкина, А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко // Бутлеровск. сообщ. – 2017. – Т. 49. – № 1. – С. 28-33.

297. Гайнуллина, А. А. Структура и стабильность фуллерена  $\text{C}_{104}$ : изомеры 812 ( $\text{D}_2$ ) и 822 ( $\text{D}_{3d}$ ), подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов / А. А. Гайнуллина, А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко // Бутлеровск. сообщ. – 2017. – Т. 49. – № 3. – С. 75-83.

298. Imtani, A. N. Structure of armchair single-wall carbon nanotubes under hydrostatic pressure / A. N. Imtani, V. K. Jindal // Phys. Rev. B – 2007. – Vol. 76. – P. 195447.

299. Tan, Y.-Z.  $\text{C}_{72}\text{Cl}_4$ : a pristine fullerene with favorable pentagon-adjacent structure / Y.-Z. Tan, T. Zhou, J. Bao, G.-J. Shan, S.-Y. Xie, R.-B. Huang, L.-S. Zheng // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 132. – No. 48. – P. 17102-17104.

300. Khamatgalimov, A. R. Stabilization of higher IPR fullerenes  $\text{C}_{74}$  ( $\text{D}_{3h}$ ) and  $\text{C}_{76}$  ( $\text{T}_d$ ) with open shell in radical addition reactions / A. R. Khamatgalimov, V. I. Kovalenko // Fuller. Nanotub. Car. Nanostruct. – 2017. – Vol. 25. – No. 2. – P. 128-132.

---

## ГЛАВА 4. СТРУКТУРА ФУЛЛЕРЕНОВ, НЕ ПОДЧИНЯЮЩИХСЯ ПРАВИЛУ ИЗОЛИРОВАННЫХ ПЕНТАГОНОВ

Как уже говорилось в главе 1, с точки зрения стабильности ранее было предложено разделить фуллерены на два типа: фуллерены, подчиняющиеся и не подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов [1-3]. Это правило гласит, что более стабильными являются те фуллерены, в которых нет смежных пентагонов, то есть каждый пентагон окружен пятью гексагонами и имеет общие ребра только с гексагонами, а структуры, в которых пентагоны имеют общую связь, подобно пенталенам (Рисунок 1.2), запрещены. Действительно, правило изолированных пентагонов строго выполняется для всех известных экспериментально полученных и охарактеризованных классических высших фуллеренов, не содержащих внутри молекулы атомов, ионов металла, молекулярных кластеров, т.е. для «пустых» молекул ( $C_n$ , где  $n \geq 60$ ). Это правило впервые было предложено Г. Крото [1] и теоретически обосновано в [2]. Дестабилизирующий эффект смежных пентагонов в фуллеренах был подробно исследован в работах [4, 5].

Однако, как показано в предыдущих главах, существует много примеров производных фуллеренов, для которых это правило не соблюдается (см., например, [6-14]). Речь идет об эндодральных металлофуллеренах, т.е. фуллеренах, содержащих внутри фуллереновой сферы катион(-ы) металла, нитриды ( $Me_3N$ ) или карбиды ( $Me_nC_2$ ,  $n = 2, 3, 4$ ) металлов. Так, известны эндодральные фуллерены, которые не подчиняются правилу изолированных пентагонов, например,  $Sc_2@C_{66} 4348 (C_{2v})$  [8, 9],  $Sc_2C_2@C_{68} 6073 (C_{2v})$  [14],  $Sc_3N@C_{68} 6140 (D_3)$  [13],  $Ca@C_{72}$  [10],  $Sc_2S@C_{72} 10528 (C_3)$  [15],  $Gd_3N@C_{78} 22010 (C_2)$  [7],  $Me_3N@C_{84} 51365 (C_s)$  ( $Me = Tb, Tm, Gd$ ) [11, 12] и др. (нумерация здесь и далее для изомеров, не подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, согласно спиральному алгоритму [16]).

Также существует множество примеров экспериментально полученных фуллеренов, не подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, стабилизированных в виде экзодральных производных. Обычно такие фуллерены получают в электрической дуге с добавкой хлорсодержащего компонента, например,  $CCl_4$ . Чтобы показать, как мало нам известно о фуллеренах, отметим синтез экзодрального фуллерена, не подчиняющегося правилу изолированных пентагонов, а именно  $C_{76}Cl_{24}$  (изомер 18917 ( $C_2$ )), полученного термической обработкой  $SbCl_5$  изомера 19150 ( $D_2$ ), который подчиняется правилу изолированных пентагонов [17]. Этот изомер содержит пять пар конденсированных пентагонов, т.е. значительно отличается по своей структуре от фуллерена с изолированными пентагонами. Образование  $C_{76}Cl_{24}$  является первым обнаруженным экспериментальным случаем такого перехода в ходе химической реакции [17, 18]. Проведенные квантово-химические расчеты пустой молекулы изомера 18917 ( $C_2$ ) фуллерена  $C_{76}$  и его хлорпроизводного  $C_{76}Cl_{24}$  показали, что если изомер 18917 ( $C_2$ ) в виде пустой молекулы на 8.1 эВ менее стабилен, чем изомер  $D_2$ , подчиняющийся-

ся правилу изолированных пентагонов, то хлорирование полностью меняет этот порядок: все исследованные изомеры  $C_{76}Cl_{24}$  для изомера  $D_2$  не менее чем на 4.3 эВ менее стабильны, чем  $C_{76}Cl_{24}$  в виде изомера  $I89I7(C_2)$  [18].

Подобными примерами стабилизации в виде экзоэдральных производных являются также недавно полученные фуллерены:  $C_{54}Cl_8$ , содержащий две субструктуры из трех сопряженных пентагонов;  $C_{56}Cl_{12}$ , содержащий одну такую субструктуру и две пары сопряженных пентагонов; фуллерены  $C_{64}Cl_4$ ,  $C_{64}Cl_8$  [19],  $C_{66}Cl_6$ ,  $C_{66}Cl_{10}$  [20], каждый из которых имеет по одной субструктуре из трех сопряженных пентагонов, а также изомер  $6094(C_3)$  фуллерена  $C_{68}Cl_8$  [21], изомер  $I1188(C_{2v})$  фуллерена  $C_{72}Cl_4$  [22, 23] и изомер  $23863(C_1)$  фуллерена  $C_{78}Cl_8$  [24]. Молекулы фуллеренов, содержащих три сопряженных пентагона, являются впервые полученными такими фуллеренами.

Таким образом, в настоящее время известно, что все полученные «пустые» фуллерены подчиняются правилу изолированных пентагонов, поскольку не было идентифицировано ни одного пустого фуллерена, не подчиняющегося этому правилу, тогда как получены различные производные (эндоэдральные и экзоэдральные фуллерены), имеющие в своей структуре сопряженные пентагоны. И хотя уже существуют примеры фуллеренов с тремя сопряженными пентагонами, более распространенными на настоящий момент являются эндоэдральные и экзоэдральные фуллерены, содержащие одну или несколько пар сопряженных пентагонов (или пенталеновых субструктур). Можно полагать, что пенталеновая субструктура дестабилизирует молекулу фуллерена, поскольку, подобно короненовой, пенталеновая субструктура является источником внутренних локальных напряжений в молекулах пустых фуллеренов из-за плоской геометрии, встраиваемой в кривизну фуллеренового каркаса.

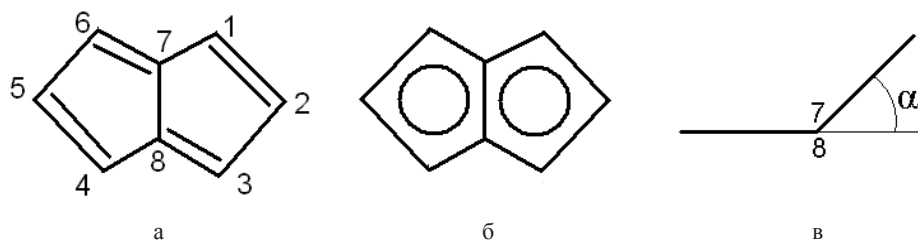


Рисунок 4.1. Структура пенталена (полиолефиновая (а), «ароматичная» (б), при координации с катионом металла (в))

Прежде чем оценивать роль пенталеновой субструктуры в дестабилизации фуллереновой оболочки, рассмотрим собственно молекулу пенталена  $C_8H_6$  (Рисунок 4.1). Ранние экспериментальные и теоретические исследования показали [см. 25], что пентален в основном синглетном состоянии имеет полиолефиновую структуру с альтернированием простых и двойных связей (Рисунок 4.1а), что приводит к резонансной дестабилизации [см. 26, 27], нежели «ароматичную» (Рисунок 4.1б). Сама по себе эта молекула антиароматична и потому нестабильна, поскольку согласно критерию ароматичности Хюккеля предпочтительны структуры, содержащие  $4k+2$   $\pi$  электронов, а пентален имеет 8  $\pi$  электронов. Однако в литературе имеются



сведения о различных его стабильных производных: гексафенилпенталене, метилпенталене, бис ( $\eta^3$ -алил) ( $\eta^8$ -пентален) цинка, димеры и др. [25, 28-32]. Геометрию этой молекулы удалось экспериментально показать в виде дианиона, поскольку два электрона стабилизируют ее, превращая в стабильную 10- $\pi$  электронную ароматическую систему: это почти плоская структура, когда каждый пентагон связан с катионом металла. Плоская структура пенталена сохраняется во всех случаях, где катионы металла координированы с каждым пентагоном пенталена, если же пенталенил ( $C_8H_6^{2-}$ ) координирован на один катион металла, то имеет место «складывание» относительно пояса  $C_7-C_8$  (Рисунок 4.1в) на угол  $\alpha$ , достигающий 30-40° [33].

Согласно топологическим и геометрическим представлениям пентагоны вносят кривизну в изначально плоский фрагмент, состоящий только из гексагонов. Поэтому концентрация двух пентагонов в одном месте будет вносить повышенную кривизну, приводя к существенному напряжению соответствующего фуллерена [34]. На основе расчетов вклада различных структурных фрагментов в энергию напряжения было показано, что существует прямая зависимость значения энергии напряжения с числом пентагонов во фрагменте, а фуллерены с распределенными пентагонами менее напряжены [35].

Ключевую роль в стабилизации фуллерена, кроме переноса электронов на пенталеновую субструктуру (как в случае образования стабильных анионных форм самого пенталена), по-видимому, играет также уменьшение напряженности, связанное с координированием атома металла с парой смежных пентагонов, поскольку для сравнения нужно упомянуть, что атом(ы) металла в других металлофуллеренах (молекулы которых подчиняются правилу изолированных пентагонов) обычно демонстрирует свободное вращение внутри фуллерена [36]. Было показано, что необходимость подобной координации приводит даже к искажению эндоэдрального кластера [37, 38]. Таким образом, можно ожидать, что такая структура (анионная форма и «складывание» пенталена на угол  $\alpha$ ) вполне удовлетворяет геометрическим параметрам молекулы фуллерена, имеющей сферическую форму, и, соответственно, требованиям ее стабильности, поскольку она геометрически удачно вписывается в поверхность фуллерена, не внося дополнительных локальных напряжений. По-видимому, это и служит причиной стабильности эндоэдральных металлофуллеренов с пенталеновой субструктурой.

Здесь следует упомянуть удачное экспериментальное получение молекулы фуллерена  $C_{62}$ , содержащей в своей структуре четырехчленный цикл (тетрагон) [39]. Анализ геометрических параметров из данных РСА [39] показывает, что значения двугранных углов между тетрагоном и прилегающими гексагонами в точности соответствуют таковым для исследованной структуры с четырехчленным центральным циклом, окруженном гексагонами (Таблица 3.1) [40], т.е. его структура соответствует геометрическим параметрам молекулы фуллерена, что выражается в конечном счете в отсутствии локальных напряжений, влияющих на стабильность молекулы и последующем удачном его экспериментальном получении.

Общее число пенталеновых субструктур в экспериментально полученных эндоэдральных металлофуллеренах варьирует в основном

от 1 до 3 и достигает пяти в экзоэдральном фуллерене  $C_{76}$ . Было показано, что для фуллеренов, не подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, действует правило штрафа смежных пентагонов [4], согласно которому наиболее стабильные фуллерены, не подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов, содержат минимальное число смежных пентагонов, т.к. каждое такое сочленение увеличивает напряжение кластера в целом. Квантово-механические расчеты предсказывают, что каждое такое сопряжение оценивается в 80-100 кДж/моль [4]. Причем число смежных пентагонов в наиболее стабильных изомерах, не подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, уменьшается с увеличением размера фуллерена: наиболее стабильные изомеры  $M_3N@C_{2n}$  имеют три таких пары для  $2n = 68-72$ , две пары для  $2n = 74-80$  и только одну пару для  $2n = 82; 84$ . Для фуллеренов  $C_{86}$  и  $C_{88}$  наиболее выгодными являются изомеры, подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов, чем любые другие изомеры [41].

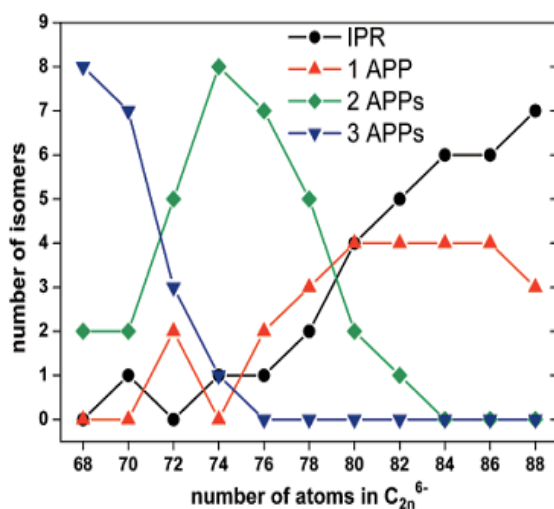


Рисунок 4.2. Число изомеров с данным количеством APP (пар сопряженных пентагонов) среди десяти наиболее выгодных по энергии изомеров фуллеренов  $C_{2n}^{6-}$ . Воспроизведено из [41] с разрешения Copyright © 2007, American Chemical Society

Однако тут следует указать, что и для этого правила существуют исключения: правило штрафа смежных пентагонов, так же как и само правило изолированных пентагонов, уже не может быть применено к анионам соответствующих фуллеренов [42-44]. Так, исследуя гексаанионы изомеров различных фуллеренов, было обнаружено, что изомеры, не подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов, во многих случаях превосходят по стабильности изомеры, подчиняющиеся этому правилу (Рисунок 4.2) [41]. Очевидно, что для небольших фуллеренов ( $C_{68}, C_{70}$ ) изомеры с тремя парами смежных пентагонов доминируют, но, начиная с  $C_{76}^{6-}$ , таких изомеров среди наиболее стабильных изомеров уже нет. Изомеры с двумя парами смежных пентагонов доминируют только для  $C_{72}^{6-}-C_{78}^{6-}$ . И, наконец, самый большой фуллерен, для которого среди наиболее стабильных изомеров суще-

ствует изомер с одной парой смежных пентагонов, может быть найден для  $C_{80}^{6-}-C_{86}^{6-}$ . Таким образом, число изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, среди наиболее выгодных по энергии структур увеличивается с размером молекулы фуллерена. Более того, относительные величины полных энергий наиболее стабильных изомеров также подчиняются этой зависимости: с увеличением размера молекулы фуллерена изомеры, не подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов, становятся все менее стабильными, и, начиная с  $C_{86}^{6-}$ , они не могут конкурировать по стабильности с изомерами, подчиняющимися этому правилу. Т.е. образование эндоэдральных фуллеренов с изомерами, не подчиняющимися правилу изолированных пентагонов, для больших молекул является маловероятным.

Стабилизация также зависит от геометрической совместимости структуры фуллерена и эндоэдрального кластера. Так, в [45] были представлены зависимости относительных величин полных энергий гексаанионов и эндоэдральных металлофуллеренов  $Sc_3N@C_{72}$  для различных изомеров фуллерена  $C_{72}$ , которые существенно друг от друга отличались: если для аниона наиболее выгодным являлся изомер  $10611 (D_2)$ , то в случае эндоэдрального металлофуллерена им стал изомер  $10528 (C_s)$ . Объяснение этому можно обнаружить при анализе их структур: изомер  $10611 (D_2)$  имеет две пенталеновые субструктуры на разных полюсах молекулы, что препятствует координации на них атомов скандия кластера  $Sc_3N$  в отличие от изомера  $10528 (C_s)$ , структура которого располагает возможностью такой координации. Однако этот изомер остается нестабильным, в результате чего ЭМФ  $Sc_3N@C_{72}$  не был получен экспериментально, в отличие от  $La_2@C_{72} (10611)$  [46].

Обратная ситуация показана для фуллерена  $C_{78}$ , для которого зависимости относительных величин полных энергий для гексааниона и металлофуллерена  $Sc_3N@C_{78}$  имеют подобный характер, что выражается в экспериментальном получении  $Sc_3N@C_{78}$  в виде наиболее стабильного в обоих случаях изомера  $5 (D_{3h})$  [47]. Однако для металлофуллерена  $Y_3N@C_{78}$ , имеющего больший по размерам кластер, характер зависимости меняется, и наиболее стабильным становится изомер, не подчиняющийся правилу изолированных пентагонов,  $22010 (C_2)$ , структура которого позволяет оставаться кластеру  $Y_3N$  плоским, что также подтверждается экспериментальным его получением [41, 48].

Таким образом, ранее проведенные исследования показывают, что стабилизация фуллеренов, не подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, в виде эндоэдральных металлофуллеренов зависит от следующих факторов: (1) переноса заряда от инкапсулированного атома(ов) металла на фуллереновую оболочку; (2) электронных свойств самого фуллерена; (3) соответствия размеров и геометрии фуллерена и эндоэдрального кластера; и (4) координации иона(ов) металла со смежными пентагонами [36].

В предыдущей главе было показано распределение типов связей в соответствии с разработанным подходом для фуллеренов, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов. При этом анализ топологии молекул фуллерена позволил высказать предположение о наличии существенной локальной напряженности молекулы и указать наиболее напряженные участки на поверхности фуллереновой сферы. Кроме того, локальная симметрия субструктур в ряде случаев дает информацию о вероятном радикальном их характере. По-

этому представляло интерес рассмотреть, как может повлиять наличие пента-леновых субструктур на распределение связей в молекулах фуллеренов.

#### 4.1. СТРУКТУРА ИЗОМЕРА 4348 ( $C_{2v}$ ), НЕ ПОДЧИНЯЮЩЕГОСЯ ПРАВИЛУ ИЗОЛИРОВАННЫХ ПЕНТАГОНОВ, ФУЛЛЕРЕНА $Sc_2@C_{66}$ И ЭНДОЭДРАЛЬНОГО МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНА $Sc_2@C_{66}$

Фуллерен  $C_{66}$ , для которого возможно существование 4478 изомеров (2 изомера с симметрией  $D_3$ , 1 изомер с симметрией  $C_{3v}$ , 18 – с  $C_{2v}$ , 112 – с  $C_s$ , 211 – с  $C_2$  и 4134 – с симметрией  $C_1$ ) [16], в виде пустой молекулы до сих пор экспериментально не был получен.

Тем не менее в [8, 9] было показано, что инкапсуляция двух атомов скандия стабилизирует первоначально нестабильный фуллерен  $C_{66}$  в виде эндоэдрального металлофуллерена  $Sc_2@C_{66}$ . Информация о молекулярной структуре  $Sc_2@C_{66}$  долгое время сохранялась как «давняя тайна в фуллереновой науке»: все его изомеры содержат спаренные пентагоны, однако только восемь изомеров с симметрией  $C_{2v}$  могут соответствовать экспериментально наблюдаемому  $^{13}C$  ЯМР спектру [9].

На основе квантово-химических расчетов [49] было предположено, что структура полученного эндоэдрального металлофуллерена  $Sc_2@C_{66}$  основана на изомере 4059 ( $C_{2v}$ ). Однако в работах [8, 9] было показано, что совместный анализ данных  $^{13}C$  ЯМР [23] и рентгеновской дифракции с использованием анализа Ритвельда [8] не подтверждает структуру изомера 4059 [49], и для  $Sc_2@C_{66}$  было предположено, что это изомер 4348 ( $C_{2v}$ ), имеющий наименьшее число смежных пентагонов. И, наконец, в 2014 г. его структура как изомера 4059 ( $C_{2v}$ ), углеродный каркас которого содержит два фрагмента с линейными комбинациями из трех пентагонов, была однозначно охарактеризована в ходе 2D-ЯМР и PCA экспериментов.

Тем не менее расчеты показывают [49], что в отличие от изомера 4059 ( $C_{2v}$ ), где происходит донирование 6 электронов от двух атомов скандия, расположенных на противоположных полюсах молекулы, изомер 4348 ( $C_{2v}$ ) остается энергетически предпочтительным в случае переноса 2 электронов от кластера двух атомов скандия, что указывает на возможное его экспериментальное обнаружение. Было высказано предположение, что перенос заряда между кластером из двух атомов скандия и сопряженными пентагонами значительно уменьшает энергию напряжения, вызванную парой сопряженных пентагонов, и поэтому стабилизирует фуллерен [50]. В результате ранее проведенных расчетов было также показано, что атомы скандия в этой системе находятся около пары сопряженных пентагонов, подтверждая предположение о влиянии координации атомов металла возле сопряженных пентагонов на стабилизацию молекулы.

Исследованная температурная зависимость концентраций различных изомеров  $C_{66}$  показала [50], что содержание изомера 4348 ( $C_{2v}$ ) увеличивается на всем температурном интервале и при температурах выше 3500K

начинает преобладать над изомером  $C_{5:0060}$ , что соответствует условиям синтеза при высоких температурах.

Проведенные в [44] расчеты кинетической стабильности анионов фуллерена  $C_{66}$  подтвердили возможность его стабилизации в виде эндоэдральных металлофуллеренов. Однако ни в одной из работ не было показано, как нестабильность фуллерена  $C_{66}$ , не подчиняющегося правилу изолированных пентагонов, связана с его геометрическим строением; какова молекулярная формула  $C_{66}$  с указанием распределения простых, двойных и делокализованных  $\pi$ -связей; каково распределение электронной плотности в «нейтральной» молекуле, в дианионе и тетраанионе.

Для решения этой задачи был проведен анализ распределения связей в молекуле изомера 4348 ( $C_{2v}$ ) фуллерена  $C_{66}$ , результаты которого представлены в виде диаграмм Шлегеля, на которых приведено распределение простых, двойных и делокализованных в гексагонах  $\pi$ -связей [51].

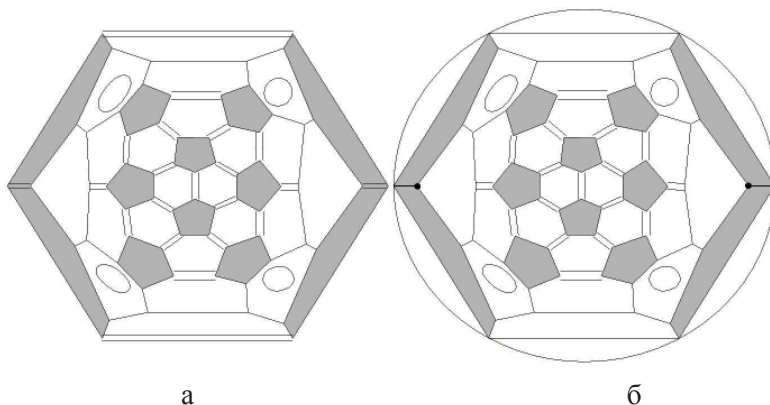


Рисунок 4.3. Диаграмма Шлегеля фуллерена  $C_{66}$  (изомер 4348 ( $C_{2v}$ )): с закрытой электронной оболочкой (а) и бирадикал с открытой электронной оболочкой (б) [51]

При распределении связей в фуллерене  $C_{66}$  первоначально было получено два возможных варианта диаграмм Шлегеля (Рисунок 4.3). Первый вариант распределения связей (Рисунок 4.3а) характеризуется закрытой электронной оболочкой с двойными связями между пентагонами в пенталеновой субструктуре. Здесь, кроме двух пенталеновых субструктур, можно также отметить присутствие двух корануленовых субструктур, характерных для наиболее стабильного фуллерена  $C_{60}$ , и четырех индаценовых субструктур (гексагоны с делокализованными  $\pi$ -связями, аналогичные пяти гексагонам в фуллерене  $C_{70}$ , расположенные на его экваториальном поясе).

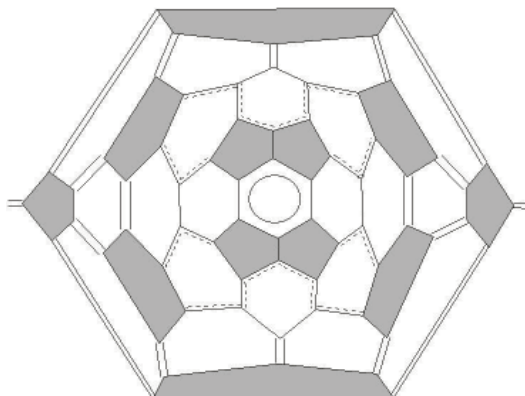
Во втором варианте диаграмм Шлегеля изомера 4348 ( $C_{2v}$ ) фуллерена  $C_{66}$  (Рисунок 4.3б), кроме вышеперечисленных субструктур, можно отметить наличие гексагона с делокализованной  $\pi$ -связью между двумя пенталеновыми субструктурами (внешний гексагон на диаграмме Шлегеля). Однако основное отличие между двумя диаграммами заключается в наличии во второй диаграмме так называемых «штрафных» точек, находящихся в пенталеновых субструктурах (выделены черными точками на Рисунке 4.3б), – это два атома

углерода с тремя простыми связями, у каждого из которых имеется по одному неспаренному электрону. Таким образом, можно предположить, что молекула изомера 4348 ( $C_{2v}$ ) фуллерена  $C_{66}$  может представлять собой бирадикал с открытой электронной оболочкой, подобно фуллерену  $C_{74}$  [52].

**Таблица 4.1. Относительные величины полных энергий ( $\Delta E$ , ккал/моль), разности энергий между граничными орбиталями (ВЗМО–НВМО, эВ), родство к электрону (СЭ, эВ) изомера 4348 ( $C_{2v}$ ) фуллерена  $C_{66}$  (B3LYP) [51]**

	$\Delta E$			ВЗМО–НВМО			СЭ	
	6-31G	6-31G*	6-31+G*	6-31G	6-31G*	6-31+G*	6-31G	6-31G*
$C_{66}$ синглет	6.59	8.68	6.93	0.78	0.76	0.72	3.34	3.32
$C_{66}$ триплет	0.00	0.00	0.00	1.22	1.21	1.18		

Действительно, оказалось (Таблица 4.1), что триплетная конфигурация по энергии выгоднее, чем синглетная на  $\sim 6-9$  ккал/моль, что указывает на бирадикальный характер электронной оболочки фуллерена  $C_{66}$  [51]. Разность энергий ВЗМО–НВМО триплет (1.2 эВ) также больше, чем у синглета (0.8 эВ). Поэтому, на основании результатов квантово-химических расчетов можно утверждать, что наиболее соответствующей структуре изомера 4348 ( $C_{2v}$ ) фуллерена  $C_{66}$  является второй вариант диаграммы Шлегеля (Рисунок 4.3б).



**Рисунок 4.4. Диаграмма Шлегеля фуллерена  $C_{66}$  (изомер 4348 ( $C_{2v}$ ) согласно квантово-химическим расчетам (для удобства анализа пенталеновые субструктуры расположены в центре диаграммы) [51]**

Однако проведенный анализ рассчитанных длин связей показал [51], что присутствуют некоторые различия между предложенным первоначально вторым вариантом диаграммы Шлегеля и полученной в результате квантово-химических расчетов структурой: в структуре фуллерена  $C_{66}$  имеет место частичная делокализация  $\pi$ -связей и присутствует цепочка сопряженных  $\pi$ -связей, проходящая через три гексагона (Рисунок 4.4). Это первое

наблюдение такого типа сопряжения. Для всех ранее рассмотренных фуллеренов, удовлетворяющих правилу изолированных пентагонов, делокализация  $\pi$ -связей была в пределах одного гексагона (подобно центральному гексагону между двумя пенталеновыми субструктурами на Рисунке 4.4). Распределение электронной плотности показывает, что она сконцентрирована в основном на атомах между пентагонами пенталеновых субструктур. На атомах пенталеновых субструктур расположены и максимумы спиновой плотности в нейтральной молекуле [51].

Итак, нестабильность молекулы изомера 4348 ( $C_{2v}$ ) фуллерена  $C_{66}$  связана с бирадикальной структурой, обусловленной двумя пенталеновыми субструктурами. Можно ожидать, что два дополнительных электрона в дианионе могут стабилизировать его аналогично фуллерену  $C_{74}$  [52] или дианиону пенталена [53]. Анализ показал, что при акцептировании электронов в анионах происходит некоторое укорочение простых связей и удлинение двойных [51], что согласуется с [50]. Наиболее значительные изменения длин связей при переходе от  $C_{66}$  к дианиону  $C_{66}^{2-}$ , согласно [51], можно наблюдать в основном только на самих пенталеновых субструктурах. Аналогично происходит перераспределение электронной плотности – основные изменения происходят также на атомах пенталеновых субструктур. Подобный анализ изменений, проведенный для перехода от дианиона  $C_{66}^{2-}$  к тетрааниону  $C_{66}^{4-}$ , показал, что в этом случае нет фрагментов, где была бы ярко выражена разница изменяющихся значений длин связей. Здесь основные изменения длин связей, как и перенос электронной плотности, распределяются практически равномерно по всей поверхности фуллереновой оболочке. Таким образом, в тетраанионе фуллерена  $C_{66}^{4-}$  электронная плотность более равномерно распределяется по всей молекуле, чем в дианионе  $C_{66}^{2-}$ . Если предположить согласно [49], что в  $Sc_2@C_{66}$  атомы металла передают четыре валентных электрона на фуллереновую сферу, тогда трудно ожидать локализацию ионов скандия вблизи пенталенового фрагмента, как это было показано экспериментально [9].

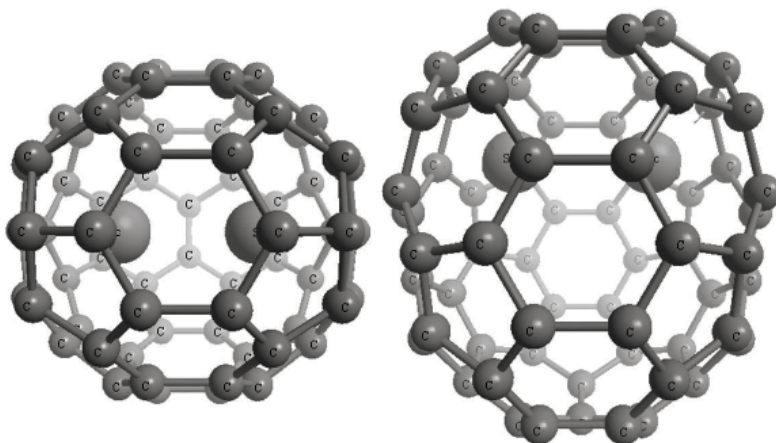


Рисунок 4.5. Расположение атомов скандия в эндоэдральном металлофуллерене  $Sc_2@C_{66}$  (две проекции)

На основании проведенного анализа можно полагать, что атомы металла в эндоэдральном металлофуллерене  $Sc_2^{2+}@C_{66}^{2-}$  будут располагаться вблизи пенталеновых субструктур, так как именно в этих фрагментах фуллереновой сферы в основном сконцентрирована электронная плотность. Действительно, проведенные квантово-химические расчеты молекулы  $Sc_2@C_{66}$  показали, что атомы скандия располагаются вблизи пенталеновых субструктур (см. Рисунок 4.5). При переходе от триплетной конфигурации нейтральной молекулы  $C_{66}$  к эндоэдральному металлофуллерену  $Sc_2@C_{66}$  основные изменения длин связей происходят аналогично изменениям при переходе от  $C_{66}$  к  $C_{66}^{2-}$ , т.е. в пенталеновых субструктурах, а также в цепочке сопряженных  $\pi$ -связей, проходящих через три гексагона. Аналогичная тенденция прослеживается при анализе изменения распределения электронной плотности: значительный перенос электронной плотности от атомов скандия на углеродную оболочку фуллерена происходит также на пенталеновые субструктуры. Подобные результаты были также получены в [50].

**Таблица 4.2. Максимальные двугранные углы в циклах изомера 4348 ( $C_{2v}$ ) фуллерена  $C_{66}$ , град. (B3LYP/6-31G) [51]**

	в гексагоне		в пентагоне
	с альтернированием связей	с делокализованной $\pi$ -связью	
4348 ( $C_{2v}$ )	8.2 (4)	17.7 (4)	3.0 (2)

\*В скобках – количество эквивалентных циклов согласно симметрии.

Согласно рассчитанным значениям двугранных углов в циклах (Таблица 4.2) [51] напряжения в гексагонах с делокализованной связью существенно выше, чем в гексагонах с альтернированием связей, что, как и в случае с молекулой фуллерена  $C_{70}$ , позволяет утверждать, что нестабильность молекулы изомера 4348 ( $C_{2v}$ ) фуллерена  $C_{66}$  не связана с напряженностью молекулы.

Таким образом, на основании проведенного анализа распределения связей совместно с квантово-химическими расчетами показано, что молекула изомера 4348 ( $C_{2v}$ ) фуллерена  $C_{66}$  имеет бирадикальный характер, что является причиной его нестабильности. В дианионе  $C_{66}^{2-}$  электронная плотность сконцентрирована в основном на пенталеновых фрагментах молекулы, что объясняет положение катиона  $Sc_2^{2+}$  вблизи названных фрагментов.

## 4.2. СТРУКТУРА ЦЕПОЧКИ ТРЕХ ПЕНТАГОНОВ В ИЗОМЕРЕ 4169 ( $C_s$ ) ФУЛЛЕРЕНА $C_{66}$ , НЕ ПОДЧИНЯЮЩЕГОСЯ ПРАВИЛУ ИЗОЛИРОВАННЫХ ПЕНТАГОНОВ

Кроме изомера 4348 ( $C_{2v}$ ), стабилизированного в виде эндоэдрального металлофуллерена  $Sc_2@C_{66}$ , фуллерен  $C_{66}$  был также получен и охарактеризован в виде экзоэдральных производных  $C_{66}Cl_6$  и  $C_{66}Cl_{10}$  в работах [20, 36].



Но, в отличие от  $Sc_2@C_{66}$ , эти производные описываются структурой изомера 4169 ( $C_s$ ), характерным отличием которого от предыдущего изомера 4348 ( $C_{2v}$ ) является присутствие линейной комбинации уже трех пентагонов (ЛКТП). Ранее было показано, что в них происходит изменение гибридизации атомов углерода с  $sp^2$  до  $sp^3$  [36] и соответствующее изменение углов при атомах углерода [20], что приводит, в свою очередь, к снятию напряжений углеродного каркаса.

Распределение связей в молекуле изомера 4169 ( $C_s$ ) фуллерена  $C_{66}$ , проведенное в соответствии с описанным ранее подходом, привело к двум вариантам структуры этой молекулы, различающихся количеством двойных связей в ЛКТП и наличием гексагонов с делокализованными связями [54, 55]: первый вариант включает делокализацию  $\pi$ -связей в паре гексагонов и три двойных связи в ЛКТП (Рисунок 4.6а), тогда как второй вариант (Рисунок 4.6б) предполагает присутствие в ней пяти двойных связей. Тем не менее оба эти варианта предполагают наличие закрытой электронной оболочки с отсутствием неспаренных электронов.

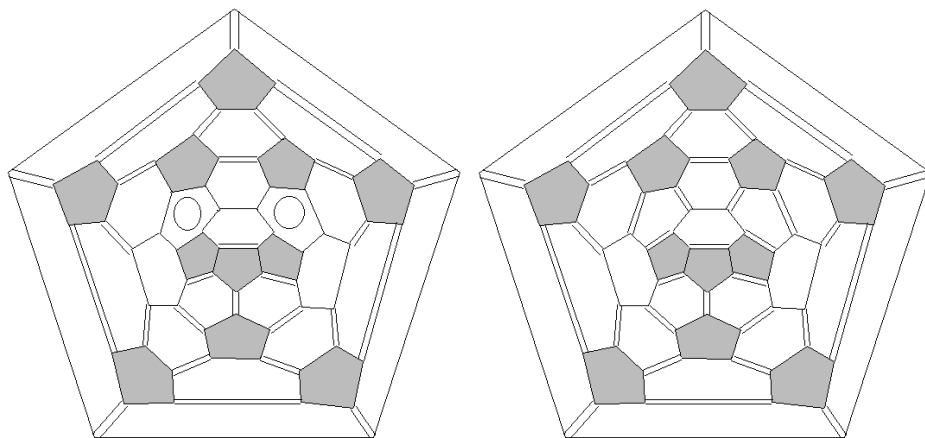


Рисунок 4.6. Диаграммы Шлегеля изомера 4169 ( $C_s$ ) фуллерена  $C_{66}$  с двумя вариантами распределения связей [54, 55]

Одно из иерархических правил подхода, развитого для фуллеренов, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, предполагает отсутствие в пентагонах двойных связей. Однако было показано, что их присутствие в пенталеновых субструктурах возможно [56]. Расчеты показали [54, 55], что молекула изомера 4169 ( $C_s$ ) фуллерена  $C_{66}$  имеет закрытую электронную оболочку: синглетная конфигурация по энергии выгоднее, чем триплетная на  $\sim 20$  ккал/моль (Таблица 4.3). Разность энергий ВЗМО–НВМО синглета (1.9 эВ) также больше, чем у триплета (0.3 эВ) и согласуется с результатами [50].

**Таблица 4.3. Относительные величины полных энергий ( $\Delta E$ , ккал/моль), разности энергий между граничными орбиталями (ВЗМО–НВМО, эВ) изомера 4169 ( $C_s$ ) фуллерена  $C_{66}$  (V3LYP) [54, 55]**

Изомер 4169 ( $C_s$ )	$\Delta E$			ВЗМО–НВМО		
	6-31G	6-31G*	6-31+G*	6-31G	6-31G*	6-31+G*
$C_{66}$ синглет	0.00	0.00	0.00	1.99	1.95 (1.93)*	1.93
$C_{66}$ триплет	20.61	19.91	19.65	0.27	0.31	0.29

\*В скобках – результаты работы [50].

Анализ рассчитанных длин связей и их сравнение с распределенными на диаграммах Шлегеля (Рисунок 4.6) показал, что первый вариант больше соответствует полученным в ходе расчетов значениям [54, 55]. Поэтому, на основании результатов квантово-химических расчетов можно утверждать, что наиболее соответствующей структуре изомера 4169 ( $C_s$ ) фуллерена  $C_{66}$  является первый вариант диаграммы Шлегеля (Рисунок 4.6а).

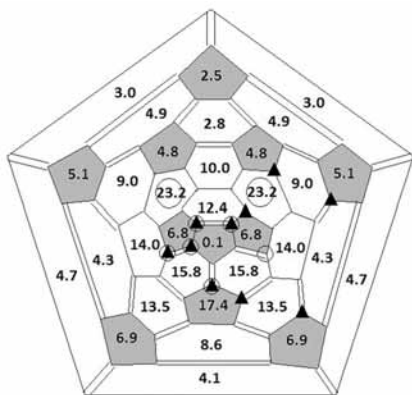


Рисунок 4.7. Максимальные двугранные углы в гексагонах и пентагонах в изомере 4169 ( $C_s$ ) фуллерена  $C_{66}$  (V3LYP/6-31G) [54, 55] и положение атомов хлора в  $C_{66}Cl_6$  (показаны кружками) и  $C_{66}Cl_{10}$  (показаны треугольниками) [20, 36]

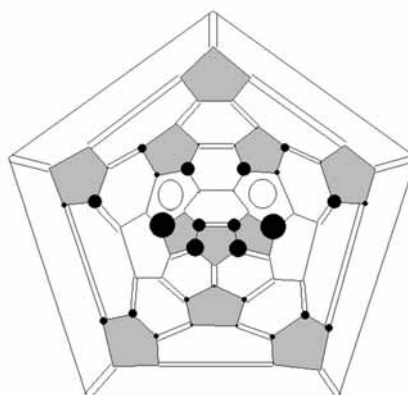


Рисунок 4.8. Распределение электронной плотности (-0.061 – 0.066 в V3LYP/6-31G) в изомере 4169 ( $C_s$ ) фуллерена  $C_{66}$  (размер окружностей соответствует значению электронной плотности) [54, 55]

В изомере 4169 ( $C_s$ ) фуллерена  $C_{66}$ , как и в ранее исследованных фуллеренах, была обнаружена апланарность гексагонов и пентагонов, причём циклы с самыми большими двугранными углами располагаются вокруг трех смежных пентагонов (Рисунок 4.7) [54, 55]. Очевидно, что субструктура трех конденсированных пентагонов, которая стремится сохранить свое плоское строение, приводит к деформации близлежащих циклов, приводя тем самым к появлению значительных локальных напряжений в циклах, что отрицательно сказывается на стабильности молекулы. Сравнение деформаций циклов в изомере 4169 ( $C_s$ ) фуллерена  $C_{66}$  с наиболее напряженными молекулами изомеров фуллерена  $C_{84}$  (1 ( $D_2$ ), 2 ( $C_2$ ) и 20 ( $T_d$ )) [57-59], которые до сих пор экспериментально не получены, указывает на их сопоставимый характер.

Анализ распределения электронной плотности (Рисунок 4.8) показывает, что она сконцентрирована в основном на атомах ЛКТП, поэтому можно сделать предположение, что к этим атомам вероятность присоединения аддендов больше, чем к другим углеродам, что согласуется с экспериментальными результатами для  $C_{66}Cl_6$  и  $C_{66}Cl_{10}$  в [20, 36]. Именно к субструктуре ЛКТП и близлежащим циклам оказались присоединены атомы хлора в  $C_{66}Cl_6$  и  $C_{66}Cl_{10}$  [20, 36] (см. Рисунок 4.7), приводя к уменьшению напряженности: углы пирамидализации при атомах углерода в ЛКТП изменяются от первоначальных  $15.8^\circ$  и  $16.8^\circ$  до  $2.6-9.7^\circ$  [20]. Анализируя положения аддендов и первоначальное распределение связей в исходной молекуле изомера 4169 ( $C_s$ ) фуллерена  $C_{66}$ , видно, что радикальное присоединение атомов хлора произошло по двойным и делокализованным связям. Поэтому можно утверждать о практической значимости предлагаемого подхода распределения связей, поскольку данные о распределении связей в исходной молекуле позволяют предполагать наиболее вероятные места радикального присоединения. Интересно отметить, что подобное присоединение на атомы ЛКТП и вокруг нее происходит также и в других экспериментально полученных экзоэдральных производных фуллеренов, не подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, в частности в  $C_{54}Cl_8$  (изомер 540 ( $C_{2v}$ )) и в  $C_{36}Cl_{12}$  (изомер 864 ( $C_s$ )) [20]. Также на основании данных о распределении электронной плотности можно предполагать, что эндоэдральные атомы катионов металла будут располагаться вблизи этих конденсированных пентагонов, что согласуется с работой [50], где теоретически показано, что два атома скандия в эндоэдральном металлофуллерене  $Sc_2@C_{66}$  (4169 ( $C_s$ )) располагаются вблизи смежных пентагонов.

Таким образом, впервые полученные данные о распределении связей в молекуле изомера 4169 ( $C_s$ ) фуллерена  $C_{66}$ , не подчиняющегося правилу изолированных пентагонов, показали, что этот изомер имеет закрытую электронную оболочку, а причиной его нестабильности являются существенные локальные напряжения в гексагонах и пентагонах вокруг линейной комбинации трех сопряженных пентагонов, которые стремятся сохранить свое изначально плоское строение [54, 55].

### 4.3. СТРУКТУРА ИЗОМЕРОВ 6140 ( $D_3$ ) И 6275 ( $D_3$ ), НЕ ПОДЧИНЯЮЩИХСЯ ПРАВИЛУ ИЗОЛИРОВАННЫХ ПЕНТАГОНОВ, ФУЛЛЕРЕНА $C_{68}$ И ЭНДОЭДРАЛЬНОГО МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНА $Sc_3N@C_{68}$

Фуллерен  $C_{68}$  может иметь 6332 изомера, ни один из которых не был получен как «пустая» молекула. Однако он, согласно литературным данным, как и в случае с другими фуллеренами, не подчиняющимися правилу изолированных пентагонов, стабилизируется в виде эндоэдральных металлофуллеренов, что и было экспериментально доказано получением  $Sc_3N@C_{68}$ ,  $ErSc_2N@C_{68}$ ,  $Er_2ScN@C_{68}$  [60],  $DySc_2N@C_{68}$ ,  $LuSc_2N@C_{68}$ ,  $Lu_2ScN@C_{68}$  [61], а также  $Sc_2C_2@C_{68}$  [14].

$^{13}C$  ЯМР спектр показал, что полученные металлофуллерены  $M_3N@C_{68}$  имеют симметрию  $D_3$ , которой удовлетворяют только одиннадцать изомеров [60]. На основе ранее проведенных квантово-химических расчетов [13,

43, 60, 62-64] было высказано предположение, что наиболее энергетически выгодными из них являются изомеры *6140* и *6275*. Эти изомеры содержат по три пары смежных пентагонов, что является наименьшим среди этих одиннадцати изомеров, соответствуя правилу штрафа смежных пентагонов [4]. Геометрически изомер *6140* более сферичен, чем изомер *6275* [64], что предполагает большую напряженность изомера *6275*.

Первоначально предположенная в результате расчетов структура изомера *6140* ( $D_3$ ) была далее подтверждена рентгеновскими исследованиями  $Sc_3N@C_{68}$  [13], которые также показали, что кластер  $Sc_3N$  является плоским, а каждый атом скандия находился вблизи пар пентагонов в полном соответствии с ранее проведенными расчетами. Такое положение кластера  $Sc_3N$  является важным топологическим фактом [64], поскольку именно в изомерах *6140* и *6275* пенталеновые субструктуры располагаются на экваториальном поясе перпендикулярно оси  $C_3$ , т.е. именно эти два изомера идеально подходят для энкапсулирования кластера  $Sc_3N$ .

Характерная особенность эндоэдральных металлофуллеренов в виде переноса валентных электронов с эндоэдральных атомов металла на внешнюю углеродную оболочку фуллерена наблюдается и в случае со  $Sc_3N@C_{68}$ . Действительно, ранее было показано, что при получении эндоэдрального металлофуллерена  $Sc_3N@C_{68}$  кластер  $Sc_3N$  передает шесть электронов на углеродную оболочку фуллерена, что, по-видимому, стабилизирует исходный фуллерен [41, 60, 62-66].

Проведенные ранее квантово-химические расчеты серии изомеров  $Sc_3N@C_{68}$ ,  $Y_3N@C_{68}$  и  $La_3N@C_{68}$  на DFT-уровне [41] показали, что стабильность металлофуллерена зависит от размера внедренного кластера. Так, кластер  $Sc_3N$  имеет плоскую форму внутри  $Sc_3N@C_{68}$ , тогда как кластеры  $Y_3N$  и  $La_3N$ , вследствие большего размера атомов, пираматизируются внутри углеродной клетки, что ее дестабилизирует. Однако в случае негомогенных эндометаллофуллеренов возможно их получение с кластерами, содержащими один или два атома большого размера, что позволяет вместить их в размер полости фуллерена, как было показано в случае с экспериментально полученными  $DySc_2N@C_{68}$ ,  $LuSc_2N@C_{68}$  и  $Lu_2ScN@C_{68}$  [61].

В случае эндоэдрального металлофуллерена  $Sc_2C_2@C_{68}$  на основе квантово-химических расчетов было предположено, что им является изомер *6073* ( $C_{2v}$ ) [14], имеющий две пары смежных пентагонов, что является наименьшим среди четырех других изомеров с экспериментально наблюдаемой симметрией  $C_{2v}$ . Электронная структура этого металлофуллерена описывается как  $(Sc^{3+})_2(C_2)^{2-}@C_{68}^{+4}$  [14].

Проведенный анализ диаграмм Шлегеля с распределенными связями наиболее энергетически выгодных изомеров *6140* ( $D_3$ ) и *6275* ( $D_3$ ) показал [56, 67], что основное внимание в изомере *6140* ( $D_3$ ) привлекают три пенталеновые субструктуры, расположенные на «экваторе» сферы, и две феналенильные субструктуры, расположенные на «полюсах» углеродной сферы (Рисунок 4.9а), и шесть индационовых субструктур. Структура изомера *6275* ( $D_3$ ) (Рисунок 4.9б) по субструктурному составу аналогична изомеру *6140* ( $D_3$ ): здесь также можно выделить три пенталеновых субструктуры, расположенные на «экваторе» углеродной сферы, две феналенил-подобные

субструктуры, расположенные на «полюсах» сферы молекулы, и шесть индационных субструктур [56, 67].

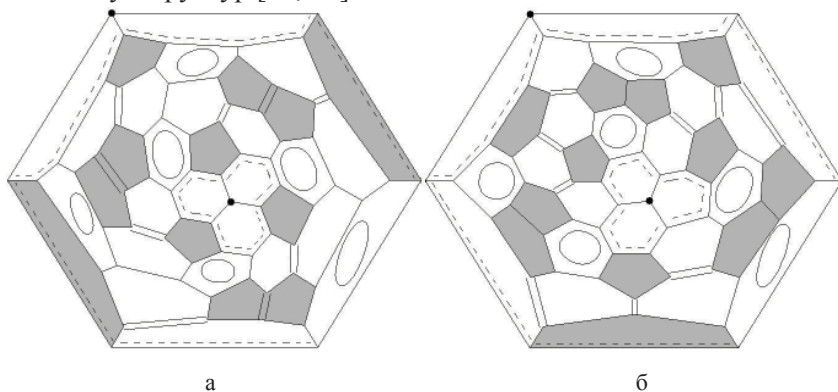


Рисунок 4.9. Диаграммы Шлегеля молекул изомеров 6140 ( $D_3$ ) (а) и 6275 ( $D_3$ ) (б) фуллерена  $C_{68}$  [56, 67]

Присутствие феналенильных субструктур подразумевает бирадикальный характер электронных оболочек обоих изомеров, что подтвердилось в результате квантово-химических расчетов (Таблица 4.4): видно, что синглетные конфигурации бирадикала с закрытой оболочкой для обоих изомеров являются либо энергетически наиболее выгодными, либо незначительно (менее 1 ккал/моль) отличаются от синглетных [56, 67].

Судя по рассчитанным значениям полных энергий молекул двух изомеров, изомер 6140 энергетически более выгоден: разница достигает 18 ккал/моль. Однако более очевидная разница наблюдается при сравнении данных для эндодздрального металлофуллерена  $Sc_3N@C_{68}$ , где разница в полных энергиях для двух изомеров достигает уже 100 ккал/моль. Эти данные подтверждаются также сравнением размера их энергетической щели ВЗМО–НВМО: энергетическая щель у изомера 6140 эндодздрального металлофуллерена  $Sc_3N@C_{68}$  (2.09 эВ) больше, чем у изомера 6275 (1.97 эВ) [56, 67].

**Таблица 4.4. Относительные величины полных энергий ( $\Delta E$ , ккал/моль), разности энергий между граничными орбиталями (ВЗМО–НВМО, эВ), сродство к электрону (СЭ, эВ) изомеров 6140 ( $D_3$ ) и 6275 ( $D_3$ ) фуллерена  $C_{68}$  (ВЗЛРП) [56, 67]**

	$\Delta E$			ВЗМО–НВМО			СЭ	
	6-31G	6-31G*	6-31+G*	6-31G	6-31G*	6-31+G*	6-31G	6-31G*
изомер 6140 ( $D_3$ )								
синглет	0.29	0.00	0.00	1.24	1.24	1.23		
триплет $C_2$	5.80	4.87	5.96	0.70	0.71	0.69	3.38	2.93
сингл. бирадикал	0.00	0.61	0.26	1.28	1.19	1.18		
изомер 6275 ( $D_3$ )								
синглет	1.15	0.00	0.00	1.28	1.29	1.27		
триплет	9.11	8.46	8.46	0.59	0.58	0.57	3.06	2.66
сингл. бирадикал	0.00	0.03	0.002	1.28	1.29	1.28		
$\Delta E_{6140-6275}$	17.37	18.12	18.26	-	-	-	-	-
$\Delta E_{Sc_3N@C_{68}}$	100.21	98.43	-	-	-	-	-	-

Результаты расчетов геометрических параметров показали, что они, как и в случае с фуллереном  $C_{66}$ , несколько отличаются от первоначально предложенных (см. Рисунок 4.10). Основным отличием полученных диаграмм от первоначально предложенных является появление частичной делокализации связей в циклах и цепочки сопряженных делокализованных связей, проходящих через несколько циклов на поверхности молекулы и в самой пенталеновой субструктуре в частности.

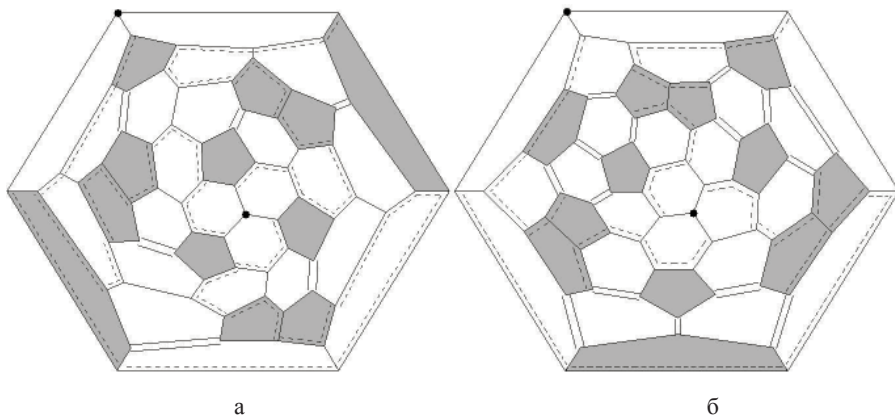


Рисунок 4.10. Диаграммы Шлегеля молекул изомеров 6140 ( $D_3$ ) (а) и 6275 ( $D_3$ ) (б) фуллерена  $C_{68}$  в соответствии с квантово-химическими расчетами (B3LYP/6-31G) [56, 67]

Согласно распределению длин связей, самые короткие и длинные связи расположены именно в феналенильных и пенталеновых субструктурах. Двойные связи возле пенталеновых субструктур являются наиболее реакционноспособными [68], но при инкапсуляции эндоэдрального атома они деактивируются и реакционно-способная область смещается на полюса молекулы в область феналенил-радикальных субструктур.

В обоих изомерах фуллерена  $C_{68}$ , согласно исследованиям [56, 67], отмечается существенная деформация абсолютно всех циклов, однако в изомере 6275 ( $D_3$ ) это искривление больше (Таблица 4.5). Следует также отметить, что в этом изомере, в отличие от изомера 6140 ( $D_3$ ) и от стабильного фуллерена  $C_{70}$ , в гексагонах с делокализованной  $\pi$ -связью наблюдаются минимальные значения двугранных углов.

**Таблица 4.5. Максимальные двугранные углы в циклах изомеров 6140 ( $D_3$ ) и 6275 ( $D_3$ ) фуллерена  $C_{68}$ , град. (B3LYP/6-31G) [56, 67]**

Изомеры $C_{68}$	в гексагоне		в пентагоне
	с альтернированием связей	с делокализованной $\pi$ -связью	
6140 ( $D_3$ )	14.1 (6)	14.7 (6)	6.1 (6)
6275 ( $D_3$ )	17.1 (6)	14.3 (6)	13.9 (6)

\*В скобках – количество эквивалентных циклов согласно симметрии.

Таким образом, проведенные исследования показали, что причиной нестабильности обоих изомеров  $6140 (D_3)$  и  $6275 (D_3)$  является наличие в их структуре феналенильных и пенталеновых субструктур, а также значительные локальные напряжения в этих молекулах [56, 67]. При акцептировании дополнительно шести электронов обе эти субструктуры стабилизируются в результате уменьшения локальных напряжений, что подтверждается экспериментальным наблюдением эндоэдрального металлофуллерена  $Sc_3N@C_{68}$ , при получении которого эндоэдральный кластер  $Sc_3N$  передает свои валентные электроны на углеродную оболочку фуллерена. Однако в случае изомера  $6275 (D_3)$  этого все равно не достаточно для стабилизации и экспериментального получения.

#### 4.4. СТРУКТУРА ИЗОМЕРОВ $22010 (C_2)$ И $24095 (C_1)$ , НЕ ПОДЧИНЯЮЩИХСЯ ПРАВИЛУ ИЗОЛИРОВАННЫХ ПЕНТАГОНОВ, ФУЛЛЕРЕНА $C_{78}$

Как было показано в главе 3, эндоэдральные металлофуллерены  $Tm_3N@C_{78}$ ,  $Dy_3N@C_{78}$  и  $Gd_3N@C_{78}$  были получены в виде изомера  $22010 (C_2)$  фуллерена  $C_{78}$ , не подчиняющегося правилу изолированных пентагонов, содержащего в своей структуре две пары сопряженных пентагонов [7, 48]. Проведенный анализ структуры этого изомера, а также наиболее энергетически выгодного изомера  $24095 (C_1)$ , показал [56], что в изомере  $22010 (C_2)$ , кроме двух пенталеновых субструктур, присутствуют две феналенильные и одна периленовая субструктура (Рисунок 4.11а). В изомере  $24095 (C_1)$  (Рисунок 4.11б) можно обнаружить одну феналенил-подобную и одну пенталеновую субструктуры, причем пенталеновая субструктура смежна с феналенильной. Также можно отметить три индаценовые субструктуры и три корануленовые субструктуры, характерные для наиболее стабильных фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

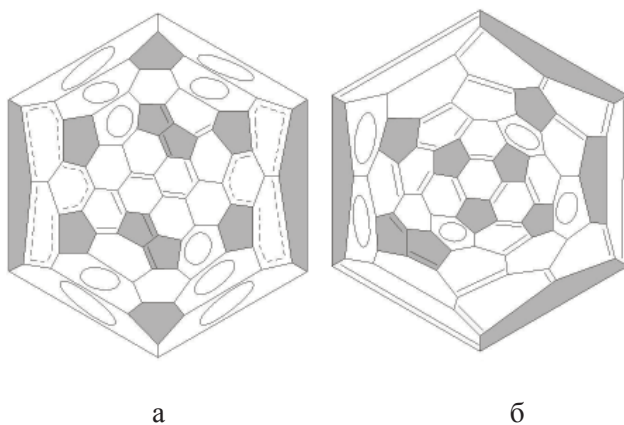


Рисунок 4.11. Диаграммы Шлегеля изомеров  $22010 (C_2)$  (а) и  $24095 (C_1)$  (б), не подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, фуллерена  $C_{78}$  [56]

Наличие радикальных субструктур в обоих исследуемых изомерах предполагает радикальный характер самой молекулы, что подтвердилось в результате проведенных квантово-химических расчетов (Таблица 4.6): триплетная конфигурация молекулы изомера 22010 ( $C_2$ ) фуллерена  $C_{78}$  оказалась выгоднее синглетной при открытой электронной оболочке; в случае изомера 24095 ( $C_1$ ) более выгодной является его бирадикальная структура при закрытой электронной оболочке [56].

**Таблица 4.6. Относительные величины полных энергий ( $\Delta E$ , ккал/моль) и разности энергий между граничными орбиталями (ВЗМО–НВМО, эВ) изомеров 22010 ( $C_2$ ) и 24095 ( $C_1$ ), не подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, фуллерена  $C_{78}$  (B3LYP/6-31G) [56]**

	22010 ( $C_2$ )		24095 ( $C_1$ )	
	$\Delta E$	ВЗМО–НВМО	$\Delta E$	ВЗМО–НВМО
$C_{78}$ синглет	0.49	0.82	0.00	1.41
сингл. бирадикал	-	-	0.00	1.41
триплет	0.00	0.87	9.48	0.54
$C_{78}$ $\Delta E_{22010-24095}$	42.57	-	0.00	-
$C_{78}^{6-}$	532.23	2.55	618.04	1.42
$C_{78}^{6-} \Delta E_{22010-24095}$	0.00	-	43.24	-

Если сравнить эти два изомера между собой, то в виде нейтральной молекулы изомер 22010 ( $C_2$ ) на 42.57 ккал/моль энергетически менее выгоден, чем изомер 24095 ( $C_1$ ), и у него также меньше энергетическая щель ВЗМО–НВМО. Но при анализе гексаанионов  $C_{78}^{6-}$  наблюдается обратная картина: изомер 22010 ( $C_2$ ) становится на 43.24 ккал/моль энергетически выгоднее изомера 24095 ( $C_1$ ), также у изомера 22010 ( $C_2$ ) размер энергетической щели ВЗМО–НВМО почти в два раза больше, чем у изомера 24095 ( $C_1$ ), из чего следует, что он вполне может быть получен в виде эндоэдрального металлофуллерена.

Как и в случае с другими изомерами, не подчиняющимися правилу изолированных пентагонов, показанными в этой главе, проведенный анализ рассчитанных геометрических параметров показал отличие от распределения связей, полученного в результате подхода, разработанного для изомеров, подчиняющихся этому правилу (Рисунок 4.12) [56]. В изомере 22010 ( $C_2$ ) (Рисунок 4.12а) к одной периленовой субструктуре, обнаруженной при предварительном распределении связей, дополнительно добавились еще две, вместо ранее расположенных здесь феналенильных субструктур. Также появились два феналенил-подобных участка между пенталеновыми субструктурами, в которых атомы имеют по три простые связи, что указывает на наличие неспаренных электронов (выделены точкой). В случае изомера 24095 ( $C_1$ ) (Рисунок 4.12б) также обнаружено наличие одного феналенил-подобного участка с большими значениями длин связей, отходящих от атома (выделен точкой).



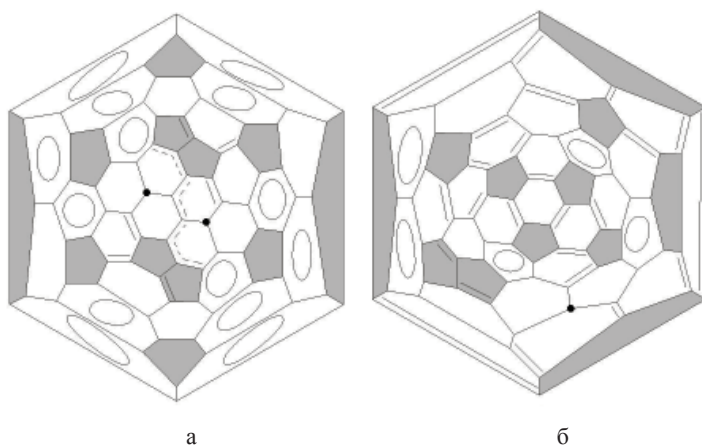


Рисунок 4.12. Диаграммы Шлегеля изомеров  $22010$  ( $C_2$ ) (а) и  $24095$  ( $C_1$ ) (б) в соответствии с квантово-химическими расчетами (B3LYP/6-31G) [56]

В обоих изомерах наиболее деформированными являются циклы возле пенталеновых субструктур, причем степень деформации выше, чем у изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, фуллерена  $C_{78}$  (Таблица 4.7).

**Таблица 4.7. Максимальные двугранные углы в циклах изомеров  $22010$  ( $C_2$ ) и  $24095$  ( $C_1$ ) фуллерена  $C_{78}$ , град. (B3LYP/6-31G) [56]**

Изомеры $C_{78}$	в гексагоне		в пентагоне
	с альтернированием связей	с делокализованной $\pi$ -связью	
$22010$ ( $C_2$ )	22.2 (2)	17.4 (2)	6.6 (2)
$24095$ ( $C_1$ )	20.0 (1)	21.7 (1)	9.5 (1)

\*В скобках – количество эквивалентных циклов согласно симметрии.

Таким образом, причиной нестабильности изомеров  $22010$  ( $C_2$ ) и  $24095$  ( $C_1$ ) фуллерена  $C_{78}$ , не подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, являются их бирадикальные структуры и сильные локальные напряжения циклов (по сравнению с другими участками поверхности) у пенталеновых субструктур.

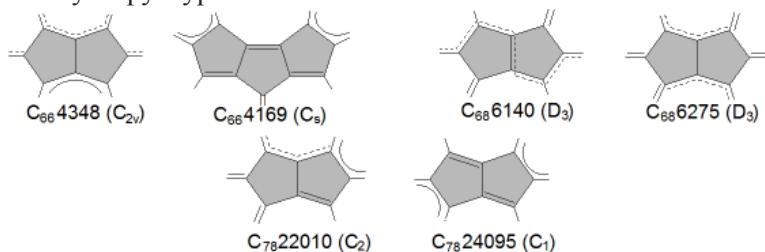


Рисунок 4.13. Распределение связей в пенталеновых субструктурах фуллеренов  $C_{66}$ ,  $C_{68}$  и  $C_{78}$ , не подчиняющихся правилу изолированных пентагонов

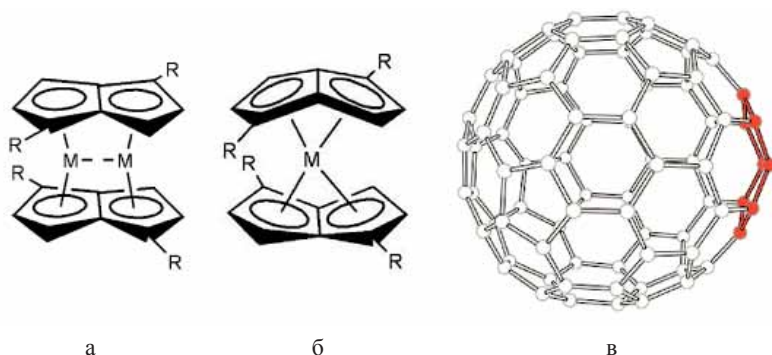


Рисунок 4.14. Структура пенталена: при координации атомов металла с каждым пентагоном (а), при координации на один катион металла (б), в молекуле фуллерена (в) [69]

Сравнение пенталеновых субструктур в фуллеренах  $C_{66}$ ,  $C_{68}$  и  $C_{78}$ , не подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, показывает, что субструктуры, составленные из различного числа конденсированных пентагонов (Рисунок 4.13), имеют разное распределение связей в различных молекулах. Следовательно, электронная структура пенталена не имеет общего строения в молекулах фуллерена, в отличие от ранее рассмотренных субструктур, а существенно варьирует в зависимости от ее окружения, т.е. и сама структура молекулы фуллерена влияет на подобные субструктуры [54]. Тем не менее общим для них является частичная делокализация связей и наличие цепочки сопряженных делокализованных связей, проходящих через несколько циклов, и в самой пенталеновой субструктуре в частности, что отличает их от фуллеренов, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов.

Нестабильность рассмотренных фуллеренов связана в первую очередь с наличием радикальных субструктур. В этой связи дестабилизирующая роль субструктуры остается не раскрытой окончательно, хотя, как было показано выше, нестабильность фуллереновой молекулы с пенталеновыми фрагментами, вероятно, определяется значительными локальными напряжениями. Но более важным тут является геометрия этой структуры на примере нефуллереновых пенталенов [70]. Было показано, что во всех случаях, где катионы металла координированы с каждым пентагоном пенталена, сохраняется его плоская структура (Рисунок 4.14а). Если же он координирован на один катион металла, то имеет место «складывание» на угол, достигающий  $30-40^\circ$  (Рисунок 4.14б). В молекуле фуллерена подобное «складывание» изначально плоской пенталеновой структуры на угол  $\alpha \approx 40-50^\circ$ , определяемый сферообразной геометрией молекулы фуллерена, приводит к значительным локальным напряжениям (Рисунок 4.14в) [54]. Ключевую же роль в стабилизации фуллерена, кроме переноса электронов на пенталеновую субструктуру, по-видимому, играет также уменьшение локальной напряженности, связанное с координированием атома металла с парой смежных пентагонов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kroto, H. W. The stability of the fullerenes  $C_n$ , with  $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$  and  $70$  / H. W. Kroto // *Nature*. – 1987. – V. 329. – P. 529-531.
2. Schmalz, T. Elemental carbon cages / T. Schmalz, W. Seitz, D. Klein // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – V. 110. – P. 1113-1127.
3. Hirsch, A. The chemistry of the fullerenes / A. Hirsch. – Stuttgart; New York: Thieme, 1994. – 215 p.
4. Albertazzi, E. Pentagon adjacency as a determinant of fullerene stability / E. Albertazzi, C. Domene, P. W. Fowler, T. Heine, G. Seifert, C. van Alsenoy, F. Zerbetto // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 1999. – V. 1. – P. 2913-2918.
5. Campbell, E. E. B. Increasing cost of pentagon adjacency for larger fullerenes / E. E. B. Campbell, P. W. Fowler, D. Mitchell, E. Zerbetto // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – V. 250. – P. 544-548.
6. Kobayashi, K. Endohedral metallofullerenes. Are the isolated pentagon rule and fullerene structures always satisfied? / K. Kobayashi, S. Nagase, M. Yoshida, E. Osawa // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – P. 12693-12694.
7. Beavers, C. M. Large metal ions in a relatively small fullerene cage: the Structure of  $Gd_3N@C_2(22010)-C_{78}$  departs from the isolated pentagon rule / C. M. Beavers, M. N. Chaur, M. M. Olmstead, L. Echegoyen, A. L. Balch // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 11519-11524.
8. Takata, M.  $Sc_2$  dimer in IPR-violated  $C_{66}$  fullerene: a covalent bonded metallofullerenes / M. Takata, E. Nishibori, M. Sakata, C. R. Wang, H. Shinohara // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 372. – P. 512-518.
9. Wang, C.  $C_{66}$  fullerene encaging a scandium dimer / C. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Shinohara // *Nature*. – 2000. – V. 408. – P. 426-427.
10. Ichikawa, T. Isolation and characterization of a new isomer of  $Ca@C_{72}$  / T. Ichikawa, T. Kodama, S. Suzuki, R. Fujii, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, Y. Achiba // *Chem. Lett.* – 2004. – V. 33. – P. 1008-1009.
11. Beavers, C. M.  $Tb_3N@C_{84}$ : an improbable, egg-shaped endohedral fullerene that violates the isolated pentagon rule / C. M. Beavers, T. Zuo, J. C. Duchamp, K. Harich, H. C. Dorn, M. M. Olmstead, A. L. Balch // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 11352-11353.
12. Zuo, T. New egg-shaped fullerenes: non-isolated pentagon structures of  $Tm_3N@C_5(51365)-C_{84}$  and  $Gd_3N@C_5(51365)-C_{84}$  / T. Zuo, K. Walker, M. M. Olmstead, F. Melin, B. C. Holloway, L. Echegoyen, H. C. Dorn, M. N. Chaur, C. J. Chancellor, C. M. Beavers, A. L. Balch, A. J. Athans // *Chem. Commun.* – 2008. – P. 1067-1069.
13. Olmstead, M.  $Sc_3N@C_{68}$ : folded pentalene coordination in an endohedral fullerene that does not obey the isolated pentagon rule / M. Olmstead, H. M. Lee, J. C. Duchamp, S. Stevenson, D. Marciu, H. C. Dorn, A. L. Balch // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – V. 42. – No. 8. – P. 900-902.
14. Shi, Z. Isolation and characterization of  $Sc_2C_2@C_{68}$ : a metal-carbide endofullerene with a non-IPR carbon cage / Z. Shi, X. Wu, C.-R. Wang, X. Lu, H. Shinohara // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – P. 2107-2111.
15. Chen, N.  $Sc_2S@C_5(10528)-C_{72}$ : a dimetallic sulfide endohedral fullerene with a non isolated pentagon rule cage / N. Chen, C. M. Beavers, M. Mulet-Gas,

A. Rodríguez-Forteza, E. J. Muñoz, Y.-Y. Li, M. M. Olmstead, A. L. Balch, J. M. Poblet, L. Echegoyen // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – No. 18. – P. 7851-7860.

16. Fowler, P. *An Atlas of Fullerenes* / P. Fowler, D. Manolopoulos. – Oxford: Clarendon Press, 1995. – 392 p.

17. Ioffe, I. N. Fusing pentagons in a fullerene cage by chlorination: IPR  $D_2$ - $C_{76}$  rearranges into non-IPR  $C_{76}Cl_{24}$  / I. N. Ioffe, A. A. Goryunkov, N. B. Tamm, L. N. Sidorov, E. Kemnitz, S. I. Troyanov // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – P. 5904-5907.

18. Иоффе, И. Н. Квантово-химические расчеты в исследовании строения и механизмов реакций простых производных фуллеренов: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 02.00.17 / Иоффе Илья Нафтольевич. – Москва, 2012. – 247 с.

19. Shan, G.-J.  $C_{64}Cl_8$ : a strain-relief pattern to stabilize fullerenes containing triple directly fused pentagons / G.-J. Shan, Y.-Z. Tan, T. Zhou, X.-M. Zou, B.-W. Li, C. Xue, C.-X. Chu, S.-Y. Xie, R.-B. Huang, L.-S. Zhen // *Chem. Asian J.* – 2012. – V. 7. – P. 2036-2039.

20. Tan, Y.-Z. Chlorofullerenes featuring triple sequentially fused pentagons / Y.-Z. Tan, J. Li, F. Zhu, X. Han, W.-S. Jiang, R.-B. Huang, Z. Zheng, Z.-Z. Qian, R.-T. Chen, Z.-J. Liao, S.-Y. Xie, X. Lu, L.-S. Zheng // *Nature Chem.* – 2010. – V. 2. – P. 269-273.

21. Amsharov, K. Yu. Capturing the antiaromatic  $^{6094}C_{68}$  carbon cage in the radio-frequency furnace / K. Yu. Amsharov, K. Ziegler, A. Mueller, M. Jansen // *Chem. Eur. J.* – 2012. – V. 18. – P. 9289-9293.

22. Ziegler, K. Disclosure of the elusive  $C_{2v}$ - $C_{72}$  carbon cage / K. Ziegler, A. Mueller, K. Yu. Amsharov, M. Jansen // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – No. 48. – P. 17099-17101.

23. Mueller, A. In Situ synthesis of chlorinated fullerenes by the high-frequency furnace method / A. Mueller, K. Ziegler, K. Yu. Amsharov, M. Jansen // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2011. – P. 268-272.

24. Tan, Y.-Z. Pentagon-fused hollow fullerene in  $C_{78}$  family retrieved by chlorination / Y.-Z. Tan, J. Li, T. Zhou, Y.-Q. Feng, S.-C. Lin, X. Lu, Z.-P. Zhan, S.-Y. Xie, R.-B. Huang, L.-S. Zheng // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 12648-12652.

25. Baird, N. Ground and excited states of pentalene / N. Baird, R. West // *J. Am. Chem. Soc.* – 1971. – V. 93. – P. 3072-3073.

26. Bühl, M. Spherical aromaticity of fullerenes / M. Bühl, A. Hirsch // *Chem. Rev.* – 2001. – V. 101. – No. 5. – P. 1153-1183.

27. Aihara, J. Bond resonance energy and verification of the Isolated Pentagon Rule / J. Aihara // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117. – P. 4130-4136.

28. Bloch, R. 1-Methylpentalene / R. Bloch, R. Marty, P. de Mayo // *J. Am. Chem. Soc.* – 1971. – V. 93. – P. 3071-3072.

29. Le Goff, E. The synthesis of hexaphenylpentalene / E. Le Goff // *J. Am. Chem. Soc.* – 1962. – V. 84. – No. 20. – P. 3975-3976.

30. Gabor, B. Bis( $\eta^3$ -allyl)( $\eta^8$ -pentalene)zirconium: preparation, structure and structural dynamics / B. Gabor, K. Jonas, R. Mynott // *Inorg. Chim. Acta.* – 1998. – V. 270. – P. 555-558.

31. Havenith, R. W. A. Cyclopent $b$ ,cacenaphthylene: An elusive isomer of pyracylene the ring currents of an annelated pentalene / R. W. A. Havenith, L. W. Jenneskens, P. W. Fowler, E. Steiner // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2004. – V. 6. – P. 2033-2039.

32. Li, G. Formation of stereodefined multiply substituted all-*cis* octatetraenes, tricyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]octa-3,7-dienes and pentalenes via CuCl- or FeCl<sub>3</sub>-mediated dimerization of 1-lithiobutadienes and 1,4-dilithiobutadienes / G. Li, H. Fang, Z. Xi // Tetrahedron Lett. – 2003. – V. 44. – P. 8705-8708.

33. Fuhrer, T.J. Isolated Pentagon Rule violating endohedral metallofullerenes explained using the Huckel Rule: a statistical mechanical study of the C<sub>84</sub> isomeric set / T. J. Fuhrer, A. M. Lambert // J. Comp. Chem. – 2015. – V. 36. – P. 146-150.

34. Mercado, B. Q. A seven atom cluster in a carbon cage, the crystallographically determined structure of Sc<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>3</sub>@I<sub>h</sub>-C<sub>80</sub> / B. Q. Mercado, M. M. Olmstead, C. M. Beavers, M. L. Easterling, S. Stevenson, M. A. Mackey, C. E. Coumbe, J. D. Phillips, J. P. Phillips, J. M. Poblet, A. L. Balch // Chem. Commun. – 2010. – V. 46. – P. 279-281.

35. Sun, C. H. Strain energies due to nonplanar distortion of fullerenes and their dependence on structural motifs / C. H. Sun, G. Q. Lu, H. M. Cheng // J. Phys. Chem. B – 2006. – V. 110. – P. 218-221.

36. Tan, Y.-Z. The stabilization of fused-pentagon fullerene molecules / Y.-Z. Tan, S.-Y. Xie, R.-B. Huang, L.-S. Zheng // Nature Chem. – 2009. – V. 1. – P. 450-460.

37. Yang, S. The role of an asymmetric nitride cluster on a fullerene cage: the non-IPR endohedral DySc<sub>2</sub>N@C<sub>76</sub> / S. Yang, A. A. Popov, L. Dunsch // J. Phys. Chem. B. – 2007. – V. 111. – No. 49. – P. 13659-13663.

38. Deng, Q. Clusters encapsulated in endohedral metallofullerenes: how strained are they? / Q. Deng, A. A. Popov // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – V. 136. – P. 4257-4264.

39. Qian, W. C<sub>62</sub>, a non-classical fullerene incorporating a four-membered ring / W. Qian, M. D. Bartberger, S. J. Pastor, K. N. Houk, C. L. Wilkins, Y. Rubin // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – V. 122. – P. 8333-8334.

40. Хамаатгалимов, А. Р. Поиск оптимальных двугранных углов в фуллерене: геометрия структур с шести-, пяти-, четырех- и трехчленными циклами, окруженными гексагонами / А. Р. Хамаатгалимов, С. С. Королев, В. И. Коваленко // Вестн. Башкирск. ун-та. – 2008. – Т. 13. – № 3 (1). – С. 768-771.

41. Popov, A. A. Structure, stability, and cluster-cage interactions in nitride clusterfullerenes M<sub>3</sub>N@C<sub>2n</sub> (M=Sc, Y; 2n=68-98): a Density Functional Theory study / A. A. Popov, L. Dunsch // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – V. 129. – P. 11835-11849.

42. Diaz-Tendero, S. Ionization potentials and dissociation energies of neutral, singly and doubly charged C<sub>n</sub> fullerenes from n = 20 to 70 / S. Diaz-Tendero, G. Sanchez, M. Alcamí, F. Martín // Int. J. Mass Spectrom. – 2006. – V. 252. – P. 133-141.

43. Chen, D. C<sub>68</sub> fullerene isomers, anions, and their metallofullerenes: charge-stabilizing different isomers / D. Chen, W. Q. Tian, J.-K. Feng, C.-C. Sun // Chem. Phys. Chem. – 2008. – V. 9. – P. 454-461.

44. Aihara, J. Kinetic stability of carbon cages in non-classical metallofullerenes / J. Aihara // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – V. 343. – P. 465-469.

45. Popov, A. A. Metal-cage bonding, molecular structures and vibrational spectra of endohedral fullerenes: bridging experiment and theory / A. A. Popov // *J. Comp. Theor. Nanosci.* – 2008. – V. 6. – P. 1-26.

46. Lu, X. Chemical understanding of a non-IPR metallofullerene: stabilization of encaged metals on fused-pentagon bonds in  $\text{La}_2@C_{72}$  / X. Lu, H. Nikawa, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Toki, H. Sawa, Z. Slanina, N. Mizorogi, S. Nagase // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – No. 28. – P. 9129-9136.

47. Olmstead, M. Isolation and structural characterization of the endohedral fullerene  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}$  / M. Olmstead, A. de Bettencourt-Dias, J. C. Duchamp, S. Stevenson, D. Marciu, H. C. Dorn, A. L. Balch // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 40. – No. 7. – P. 1223-1225.

48. Popov, A.  $C_{78}$  Cage isomerism defined by trimetallic nitride cluster size: a computational and vibrational spectroscopic study / A. Popov, M. Krause, S. Yang, J. Wong, L. Dunsch // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. – P. 3363-3369.

49. Kobayashi, K. A stable unconventional structure of  $\text{Sc}_2@C_{66}$  found by density functional calculations / K. Kobayashi, S. Nagase // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V. 362. – P. 373-379.

50. Cui, Y.-H. Structures, stabilities, aromaticity, and electronic properties of  $C_{66}$  fullerene isomers, anions ( $C_{66}^{2-}$ ,  $C_{66}^{4-}$ ,  $C_{66}^{6-}$ ), and metallofullerenes ( $\text{Sc}_2@C_{66}$ ) / Y.-H. Cui, W. Q. Tian, J.-K. Feng, D.-L. Chen // *J. Nanopart. Res.* – 2010. – V. 12. – P. 429-438.

51. Хаматгалимов, А. Р. Структура фуллерена  $C_{66}$ , не подчиняющегося правилу изолированных пентагонов, и эндоэдрального металлофуллерена  $\text{Sc}_2@C_{66}$ . Квантово-химические расчеты / А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко // *Ж. физ. хим.* – 2008. – Т. 82. – № 7. – С. 1315-1320.

52. Kovalenko, V. I. Open-shell fullerene  $C_{74}$ : phenalenyl-radical substructures / V. I. Kovalenko, A. R. Khamatgalimov // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 377. – No. 3-4. – P. 263-268.

53. Butenschön, H. Pentalene as a complex ligand: new developments in the chemistry of nonalternant, highly unsaturated hydrocarbons / H. Butenschön // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1997. – V. 36. – P. 1695-1697.

54. Хаматгалимов, А. Р. Структура изомера 4169 ( $C_s$ ) фуллерена  $C_{66}$ , не подчиняющегося правилу изолированных пентагонов, и причины его стабилизации в виде производных / А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко // *Бутлеровск. сообщ.* – 2012. – Т. 32. – № 12. – С. 141-148.

55. Хаматгалимов, А. Р. Структура линейной комбинации трех пентагонов в изомере 4169 ( $C_s$ ) фуллерена  $C_{66}$ , не подчиняющегося правилу изолированных пентагонов / А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко // *Ж. физ. хим.* – 2013. – Т. 87. – № 11. – С. 1884-1888.

56. Королев, С.С. Геометрическая и электронная структура и стабильность молекул фуллеренов  $C_{78}$  и  $C_{68}$ : дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Королев Станислав Сергеевич. – Казань, 2010. – 145 с.

57. Khamatgalimov, A. R. Unusual pentagon and hexagon geometry of three isomers (No 1, 20, and 23) of fullerene  $C_{84}$  / A. R. Khamatgalimov, A. V. Lu-

zhetskii, V. I. Kovalenko // *Int. J. Quant. Chem.* – 2008. – V. 108. – No. 8. – P. 1334-1339.

58. Хаматгалимов, А. Р. Деформация и термодинамическая нестабильность фуллеренового каркаса  $C_{84}$  / А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко // *Ж. физ. химии.* – 2010. – Т. 84. – № 4. – С. 721-726.

59. Khamatgalimov, A. R. 24 IPR isomers of fullerene  $C_{84}$ : cage deformation as geometrical characteristic of molecular local strains / A. R. Khamatgalimov, V. I. Kovalenko // *Int. J. Quant. Chem.* – 2012. – V. 112. – No. 4. – P. 1055-1065.

60. Stevenson, S. Materials science: A stable non-classical metallofullerene family / S. Stevenson, P. W. Fowler, T. Heine, J. C. Duchamp, G. Rice, T. Glass, K. Harich, E. Hajdu, R. Bible, H. C. Dorn // *Nature.* – 2000. – V. 408. – P. 427-428.

61. Yang, S. Large mixed metal nitride clusters encapsulated in a small cage: the confinement of the  $C_{68}$ -based clusterfullerenes / S. Yang, A. A. Popov, L. Dunsch // *Chem. Commun.* – 2008. – P. 2885-2887.

62. Park, S. S. Comparative investigation on non-IPR  $C_{68}$  and IPR  $C_{78}$  fullerenes encaging  $Sc_3N$  molecules / S. S. Park, D. Liu, F. Hagelberg // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – V. 109. – P. 8865-8873.

63. Yang, S. A facile route to the non-IPR fullerene  $Sc_3N@C_{68}$ : synthesis, spectroscopic characterization, and Density Functional Theory computations (IPR=Isolated Pentagon Rule) / S. Yang, M. Kalbac, A. Popov, L. Dunsch // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12. – P. 7856-7863.

64. Reveles, J.  $^{13}C$  NMR pattern of  $Sc_3N@C_{68}$ . Structural assignment of the first fullerene with adjacent pentagons / J. Reveles, T. Heine, A. Koster // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – V. 109. – P. 7068-7072.

65. Liu, D. Charge transfer and electron backdonation in metallofullerenes encapsulating  $NSc_3$  / D. Liu, F. Hagelberg, S. Park // *Chem. Phys.* – 2006. – V. 330. – P. 380-386.

66. Rapta, P. Charged states of  $Sc_3N@C_{68}$ : an in situ spectroelectrochemical study of the radical cation and radical anion of a non-IPR fullerene / P. Rapta, A. A. Popov, S. Yang, L. Dunsch // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112. – P. 5858-5865.

67. Khamatgalimov, A. R. Stability of the non-IPR isomers 6140 ( $D_3$ ) and 6275 ( $D_3$ ) of fullerene  $C_{68}$  / A. R. Khamatgalimov, S. S. Korolev, A. A. Arkhipov, Al. A. Arkhipov, V. I. Kovalenko // *Fuller. Nanotub. Car. Nanostruct.* – 2008. – V. 16. – No. 5&6. – P. 542-545.

68. Simeonov, K. Corrigendum. An epilogue on the  $C_{78}$ -fullerene family: the discovery and characterization of an elusive isomer / K. Simeonov, K. Y. Amsharov, E. Krokos, M. Jansen // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 9590.

69. Хаматгалимов, А. Р. Строение и стабильность высших фуллеренов в ряду  $C_{60}$ – $C_{86}$ : дис. ... докт. хим. наук: 02.00.04 / Хаматгалимов Айрат Раисович. – Казань, 2016. – 273 с.

70. Summerscales, O. T. The organometallic chemistry of pentalene / O. T. Summerscales, F. G. N. Cloke // *Coord. Chem. Rev.* – 2006. – V. 250. – P. 1122-1140.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, суммируя вышеприведенный материал, показано, что подавляющее большинство исследований выполнено для фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , для высших фуллеренов количество доступных данных значительно меньше. Показательным является тот факт, что, за исключением самых стабильных фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , отсутствует традиционно принятая в органической химии система указания связей в молекулах высших фуллеренов, т.е. локализация на фуллереновой оболочке простых, двойных и делокализованных в гексагоне  $\pi$ -связей, что существенно затрудняет изучение реакционной способности фуллеренов и их стабильности.

За последние 20 лет разработана структурная концепция стабильности высших фуллеренов, в основе которой лежит предложенный полуэмпирический подход теоретического рассмотрения геометрического и электронного строения высших фуллеренов, базирующийся на априорном (до проведения квантово-химических расчетов) построении структурной формулы молекулы фуллерена с указанием типа связи углерод-углерод, а именно простой, двойной и делокализованной. Этот подход был применен к серии всех изомеров высших фуллеренов, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, а именно  $C_{72}$ ,  $C_{74}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{86}$ , который был полностью подтвержден последующими квантово-химическими расчетами и всей совокупностью экспериментальных и теоретических исследований, опубликованных исследовательскими группами разных стран. Это позволило не только предсказать будет ли стабилен тот или иной изомер высших фуллеренов, но и дать этому рациональное объяснение.

Разработанная концепция стабильности высших фуллеренов выявила закономерности, проявляющиеся в строении стабильных и нестабильных фуллеренов. Все стабильные фуллерены являются структурами с закрытой электронной оболочкой и характеризуются отсутствием избыточных локальных напряжений; их молекулы включают корануленовую и индаценовую субструктуры, характерные для наиболее стабильных фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ ; в их молекулах возможно также присутствие периленовой и короненовой субструктур; наличие трех и более короненовых субструктур существенно дестабилизируют молекулы фуллеренов, которые находятся в начале ряда высших фуллеренов; с увеличением количества атомов углерода в молекуле фуллерена влияние таких субструктур компенсируется увеличением размеров самой сферы.

Нестабильные же фуллерены, в свою очередь, можно разделить на две группы, характеризуемые типом нестабильности соответствующего фуллерена, первыми и характерными представителями которых являются фуллерены  $C_{72}$  и  $C_{74}$ . Весьма обширная первая группа фуллеренов, нестабильность которых характеризуется открытой оболочкой и присутствием различного вида и числа радикальных субструктур. Исследования последних лет показали, что значительное количество таких фуллеренов, в том числе и не удовлетворяющих правилу изолированных пентагонов, получено в виде эндоэдральных и экзоэдральных производных.



---

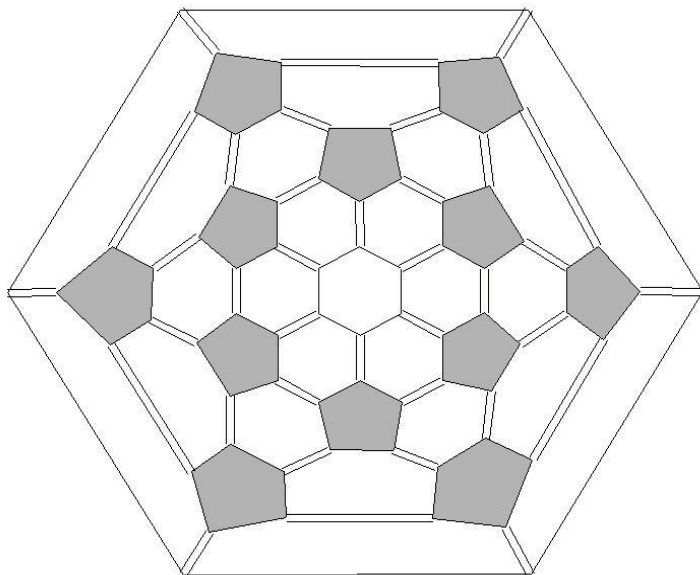
Нестабильность второй, заметно меньшей по численности, группы фуллеренов связана с избыточной локальной напряженностью молекулы, обусловленной ее топологией. Она хотя и характеризуется замкнутой оболочкой, но присутствие субструктур, состоящих из конденсированных гексагонов, имеющих значительные локальные напряжения, обуславливает невозможность их получения.

Структурная концепция стабильности высших фуллеренов позволяет также предсказывать возможность экспериментального получения некоторых изомеров, что в дальнейшем, как было показано, успешно подтверждается.

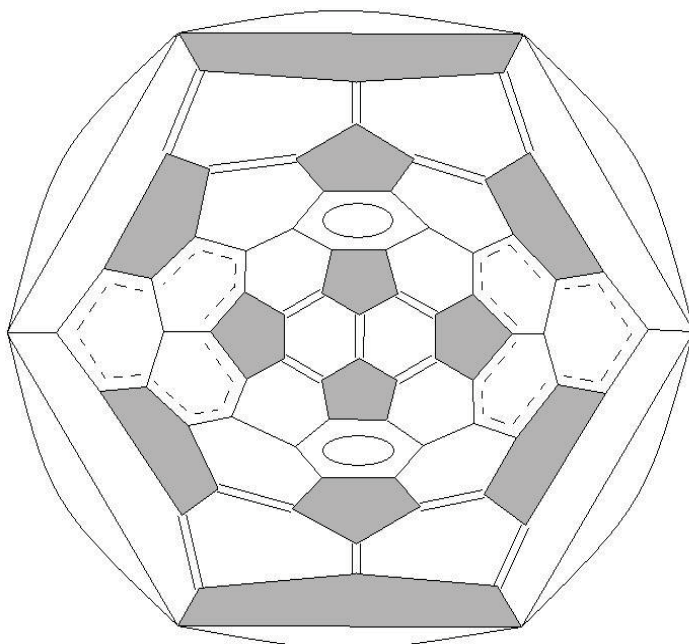
Концепция стабильности была также удачно использована применительно к высшим фуллеренам, молекулы которых не подчиняются правилу изолированных пентагонов, в которых имеется возможность существования спаренных или строенных пентагонов.

## 6. ПРИЛОЖЕНИЕ

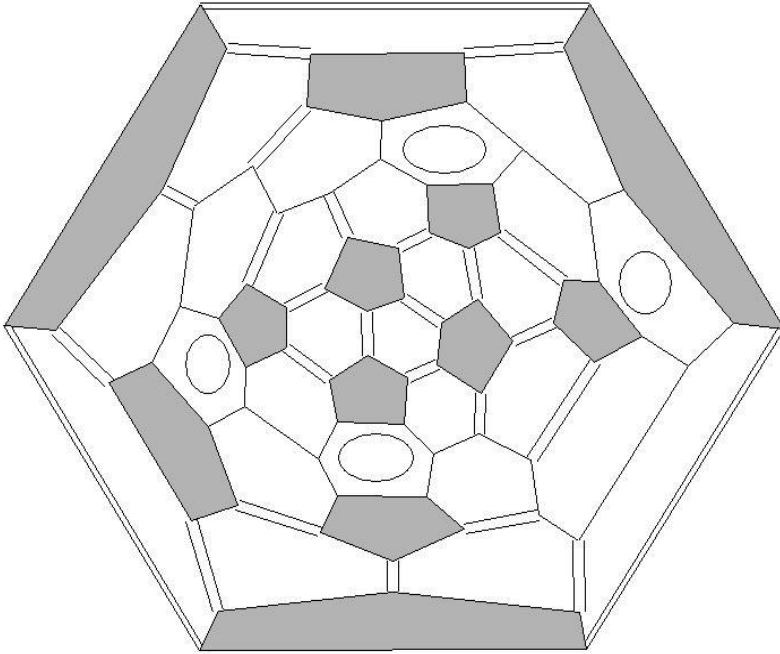
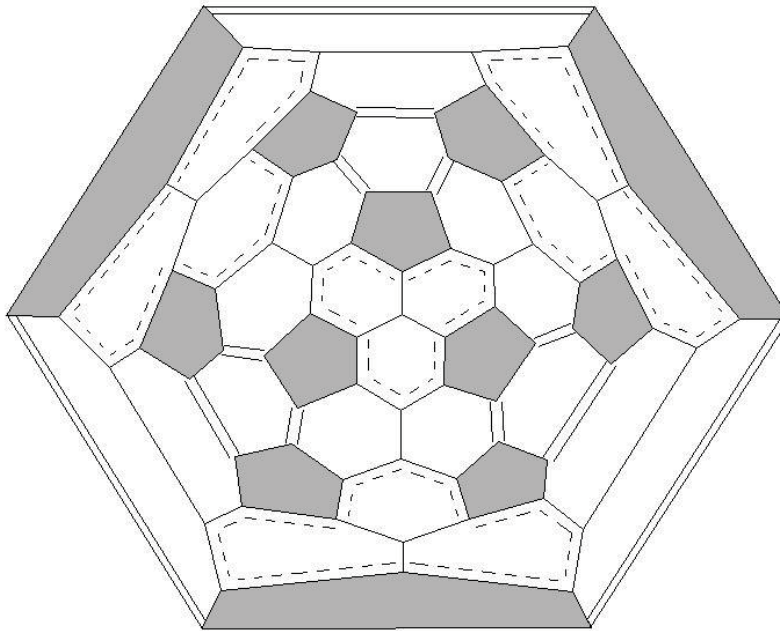
### АТЛАС ФУЛЛЕРЕНОВ $C_{72}$ - $C_{86}$ , ПОДЧИНЯЮЩИХСЯ ПРАВИЛУ ИЗОЛИРОВАННЫХ ПЕНТАГОНОВ

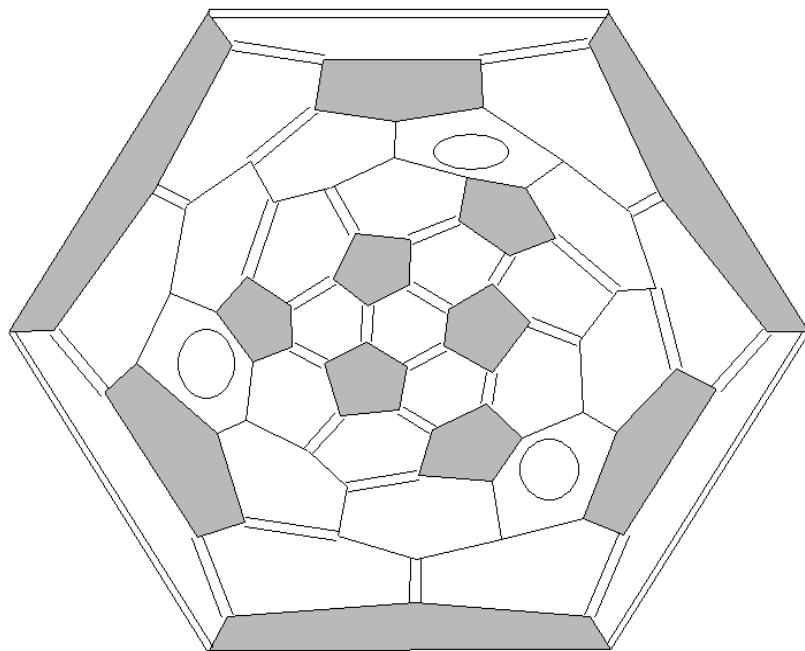


$C_{72} (D_{6d})$

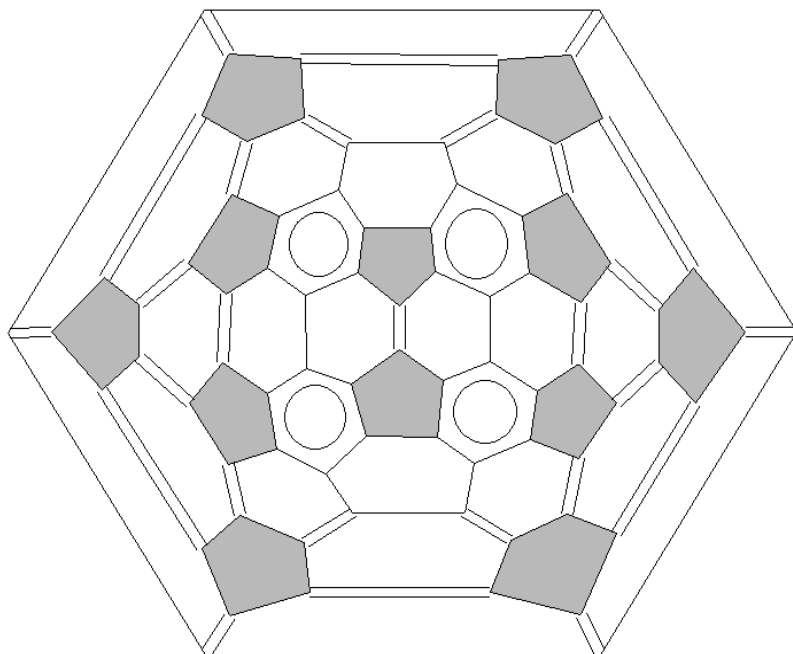


$C_{74} (D_{3h})$

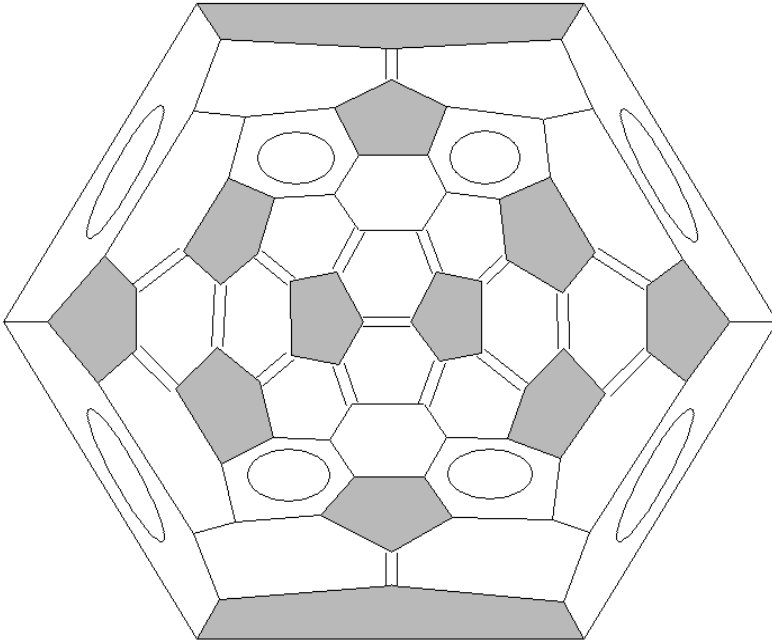
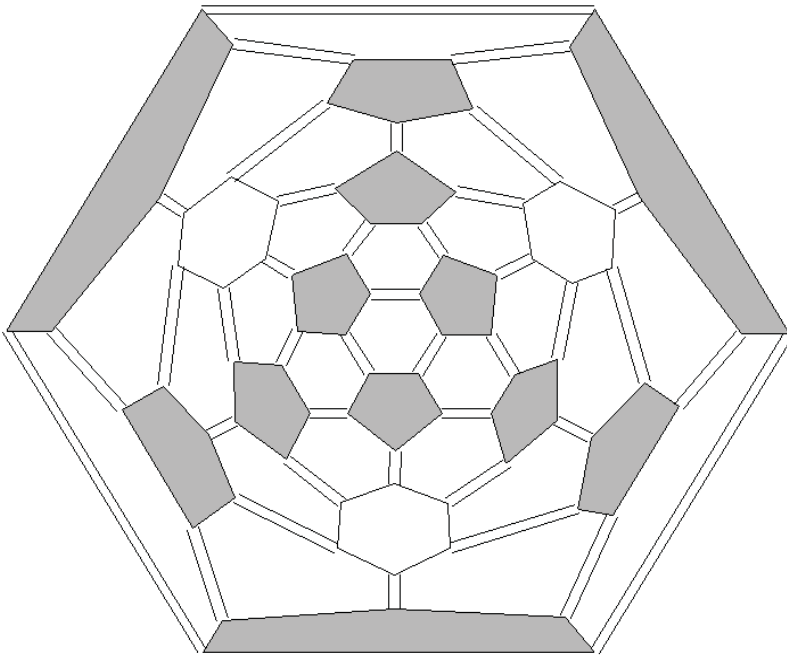
 $C_{76}(D_2)$  $C_{76}(T_d)$

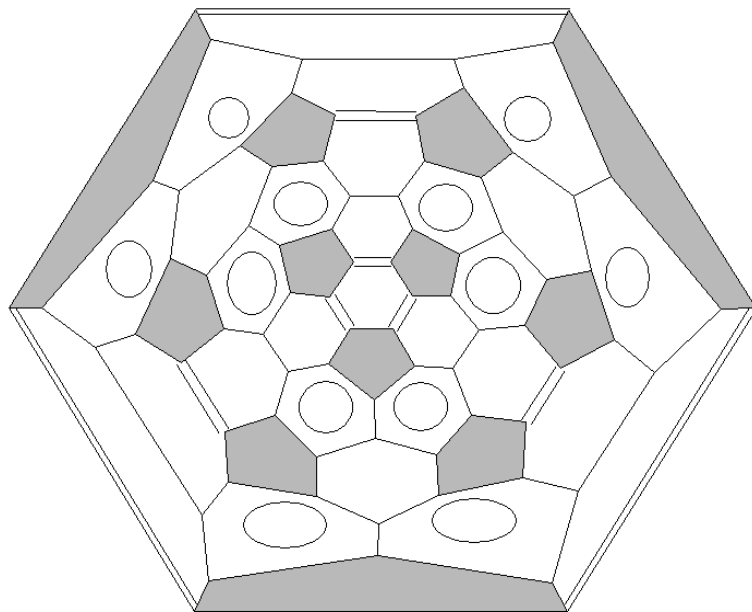


$C_{78} 1 (D_3)$

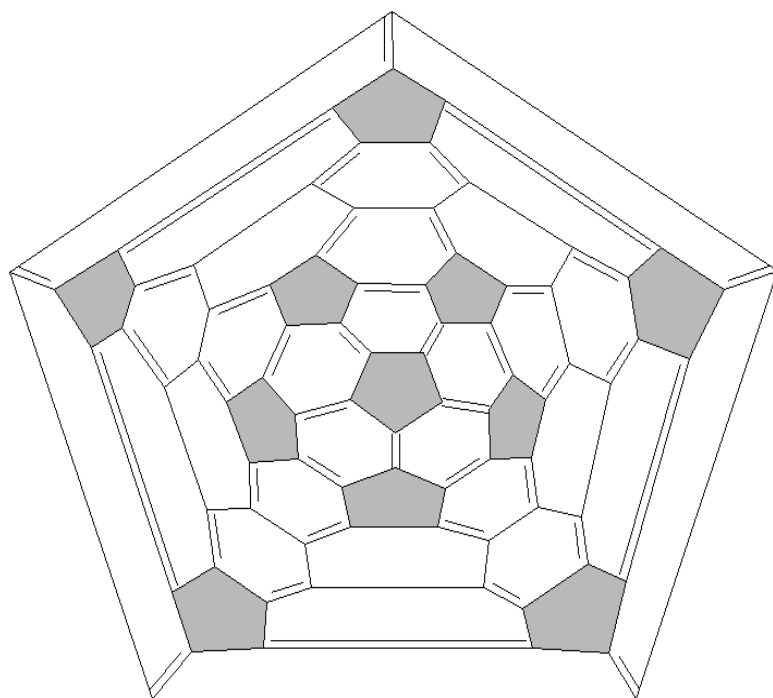


$C_{78} 2 (C_{2v})$

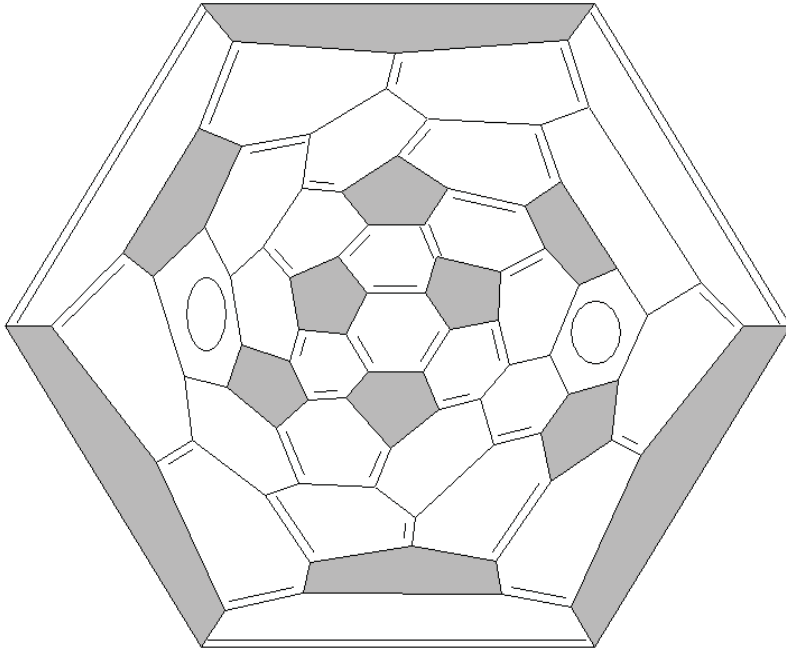
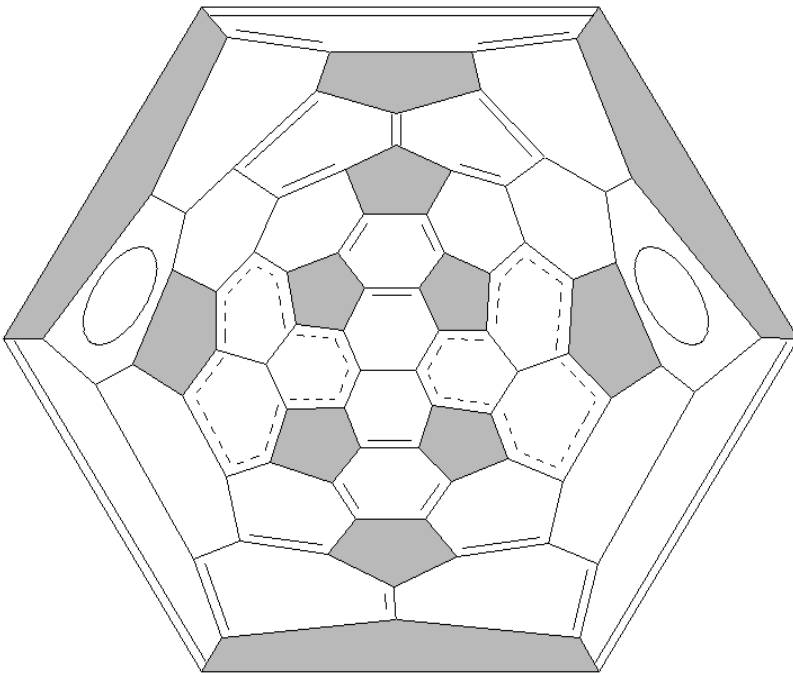
 $C_{78} 3 (C_{2v})$  $C_{78} 4 (D_{3h})$

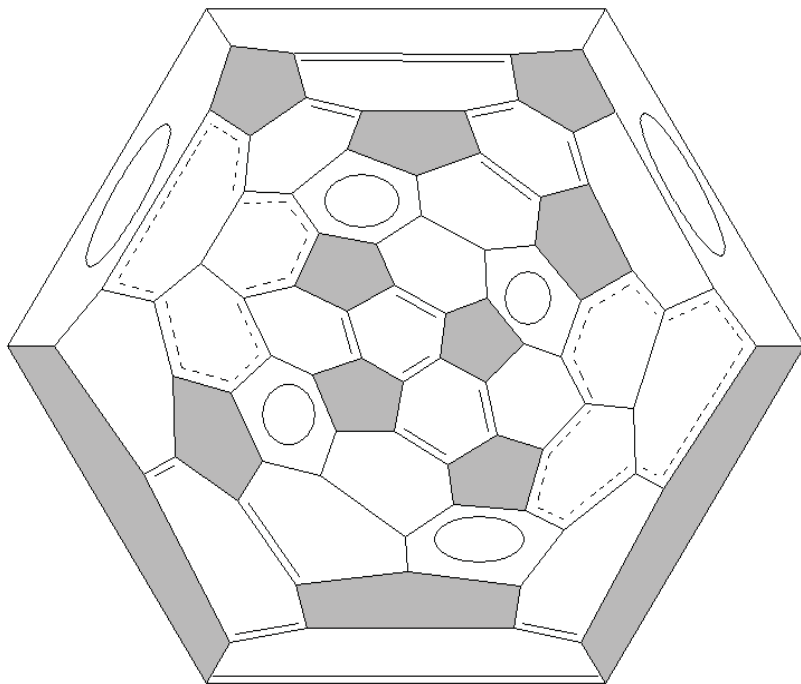


$C_{78} 5 (D_{3h})$

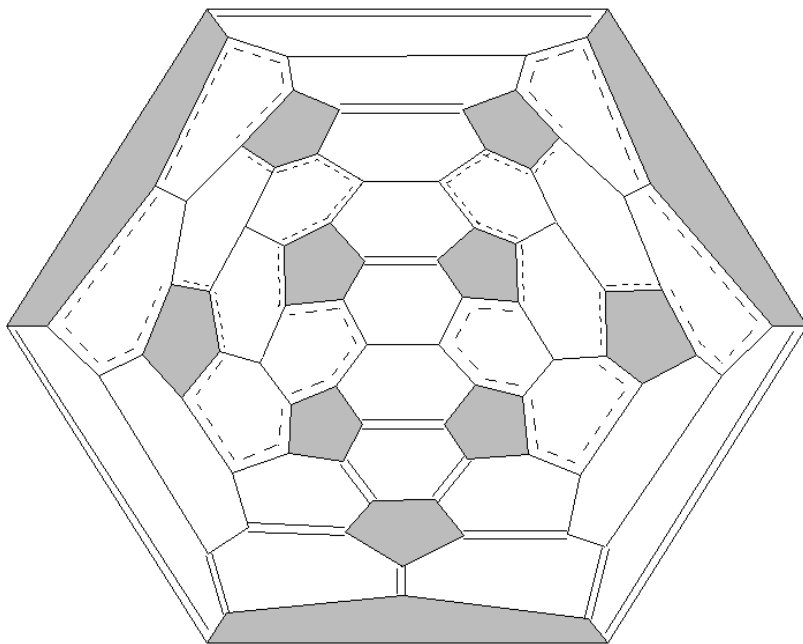


$C_{80} 1 (D_{5d})$

 $C_{2h}$  ( $D_2$ ) $C_{3h}$  ( $C_{2v}$ )

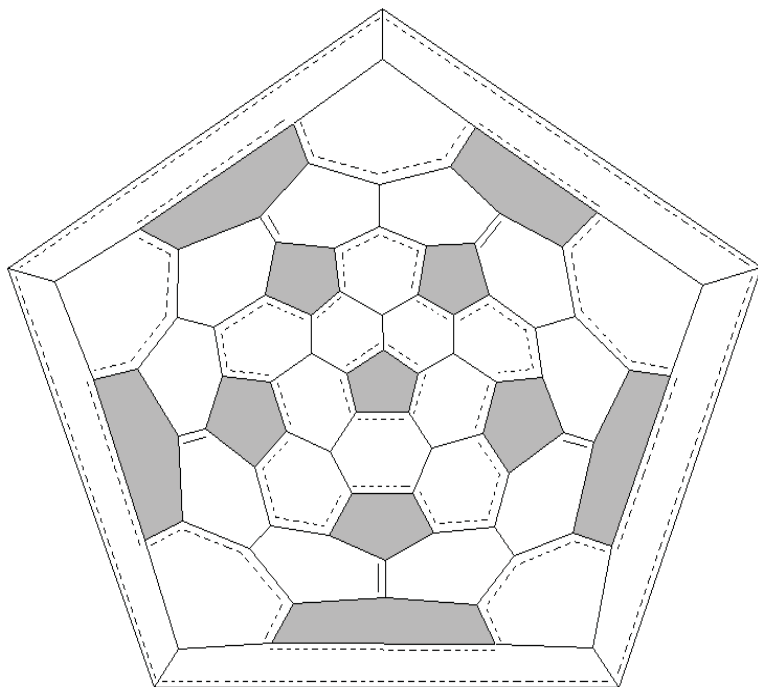
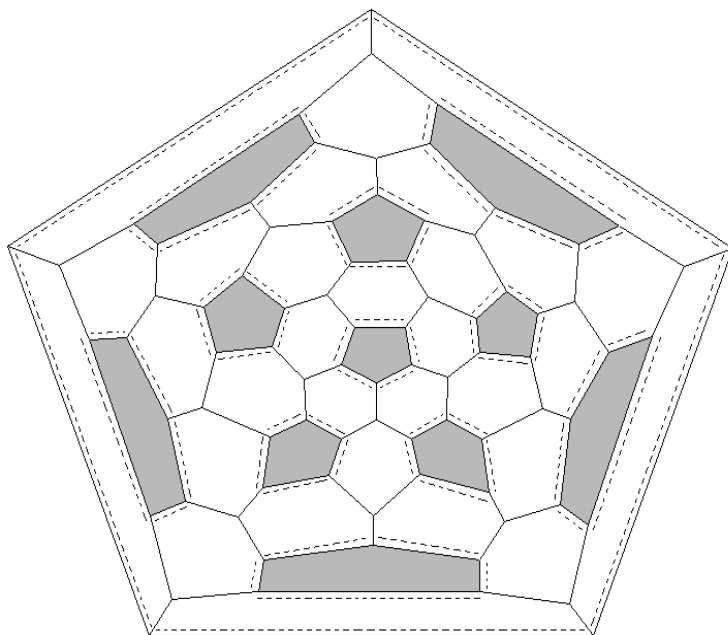


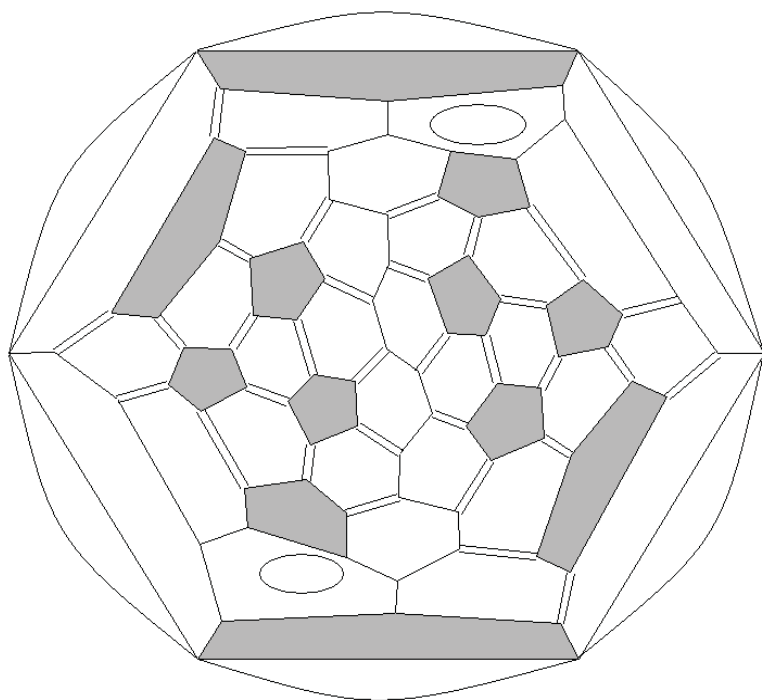
$C_{80} 4 (D_3)$



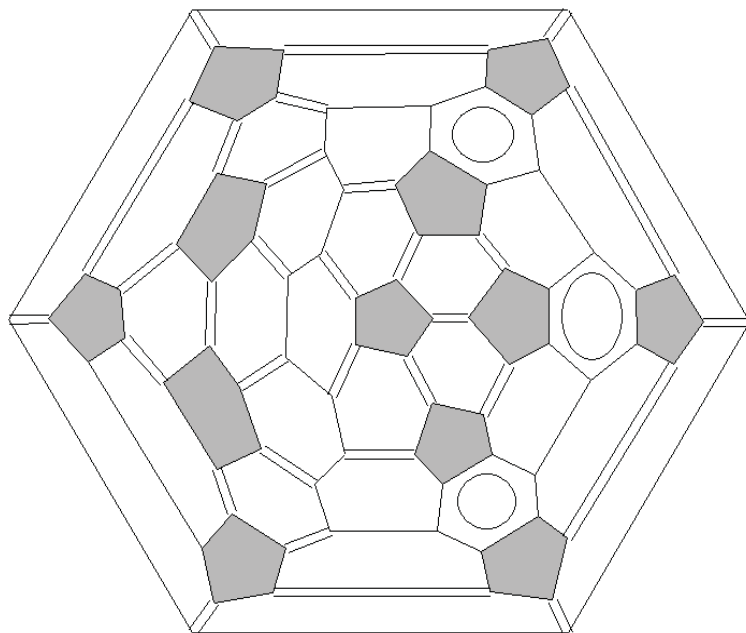
$C_{80} 5 (C_{2v})$



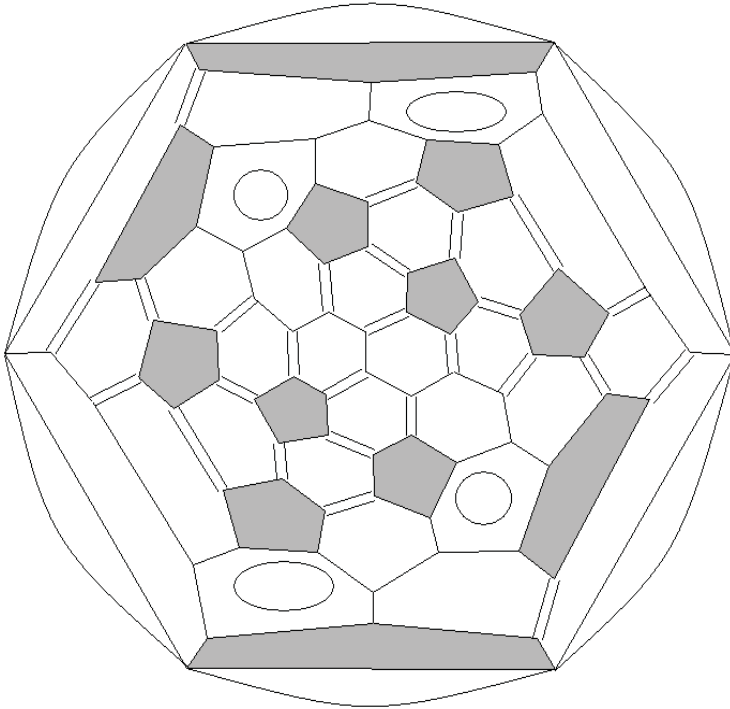
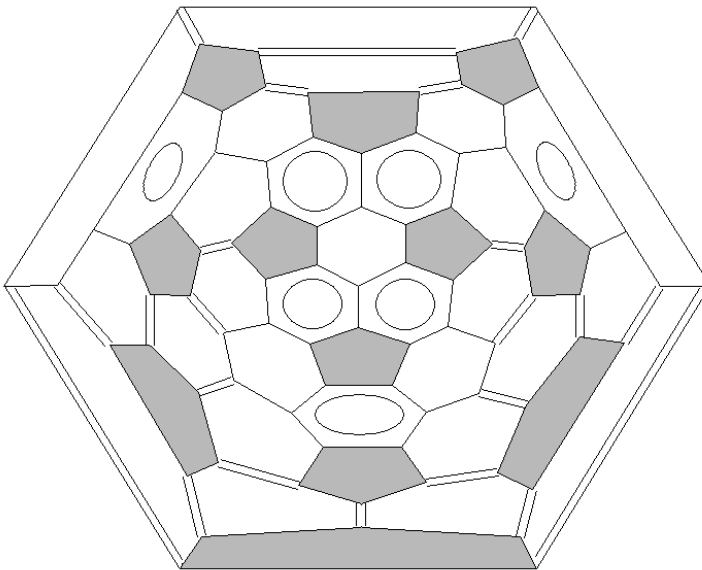
 $C_{80} 6 (D_{5h})$  $C_{80} 7 (I_h)$

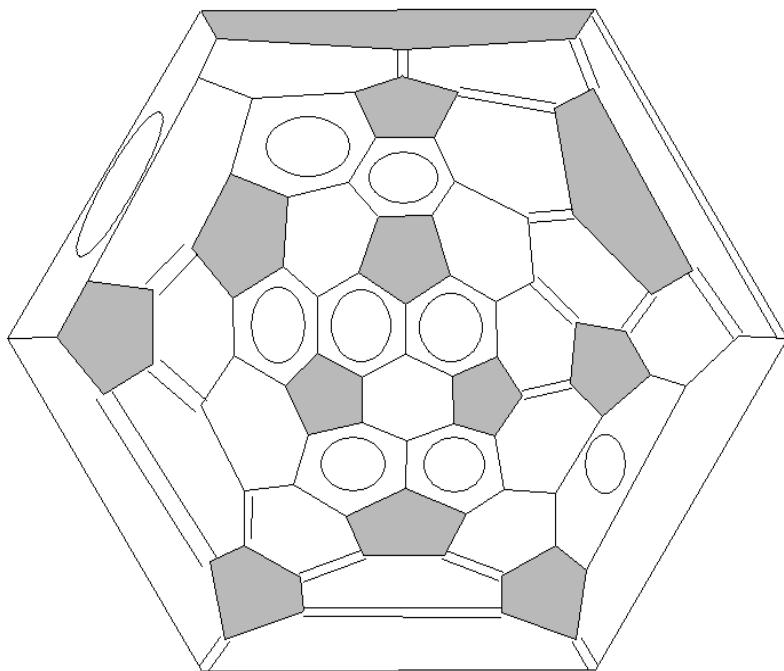


$C_{82-1}(C_2)$

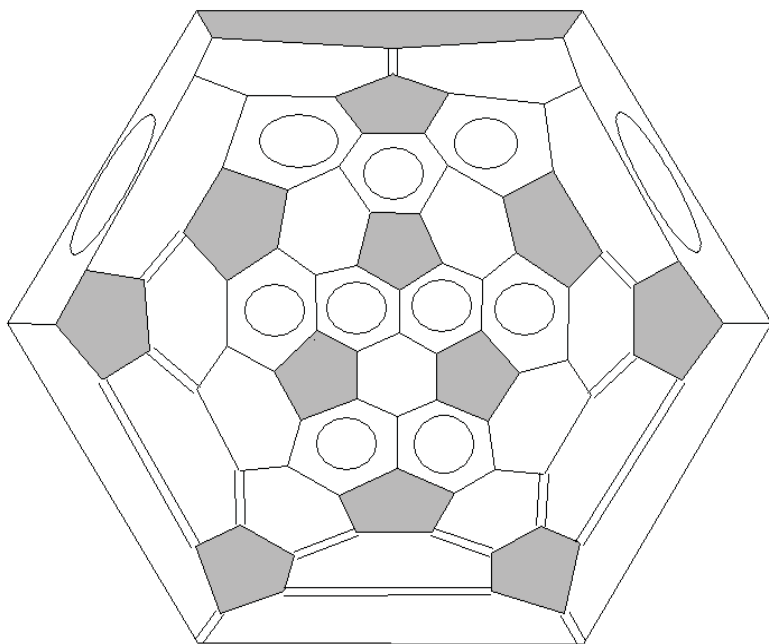


$C_{82-2}(C_3)$

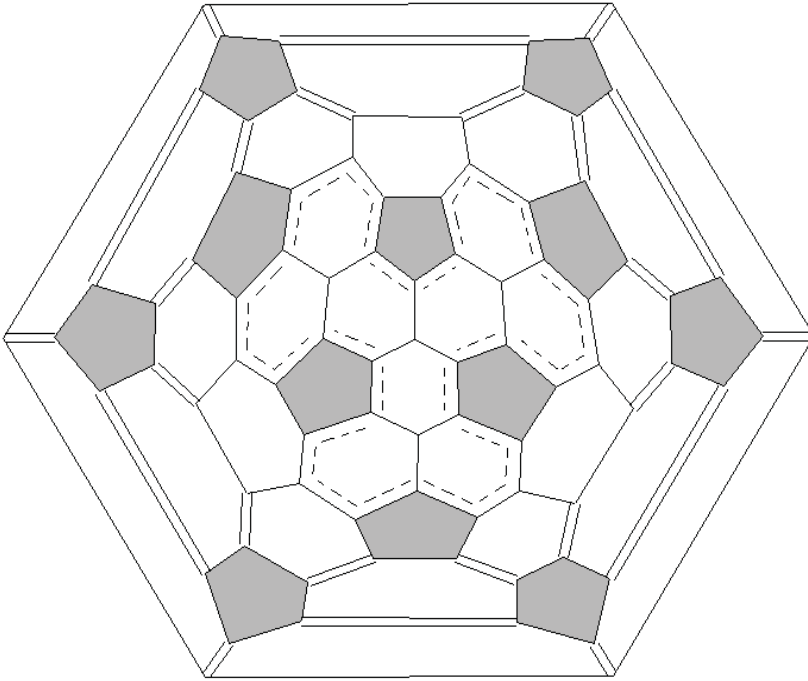
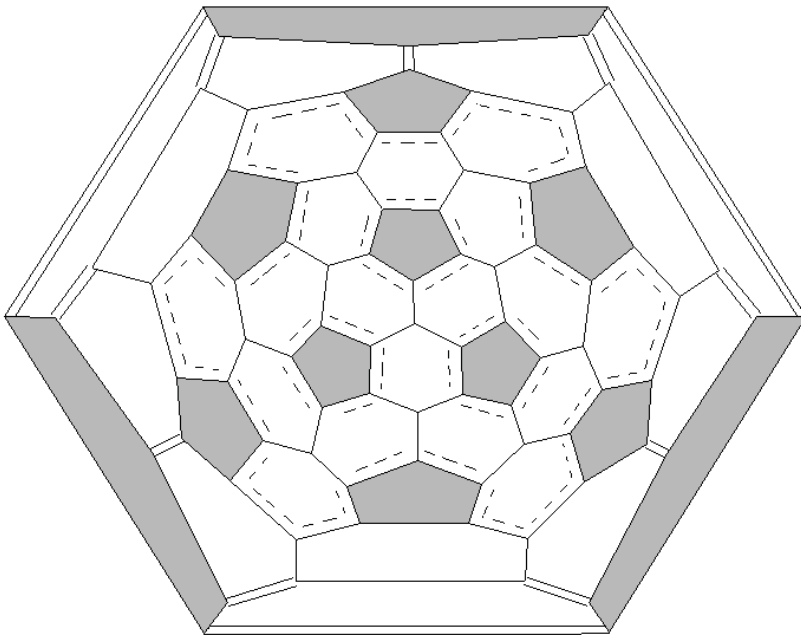
 $C_{82} 3 (C_2)$  $C_{82} 4 (C_2)$

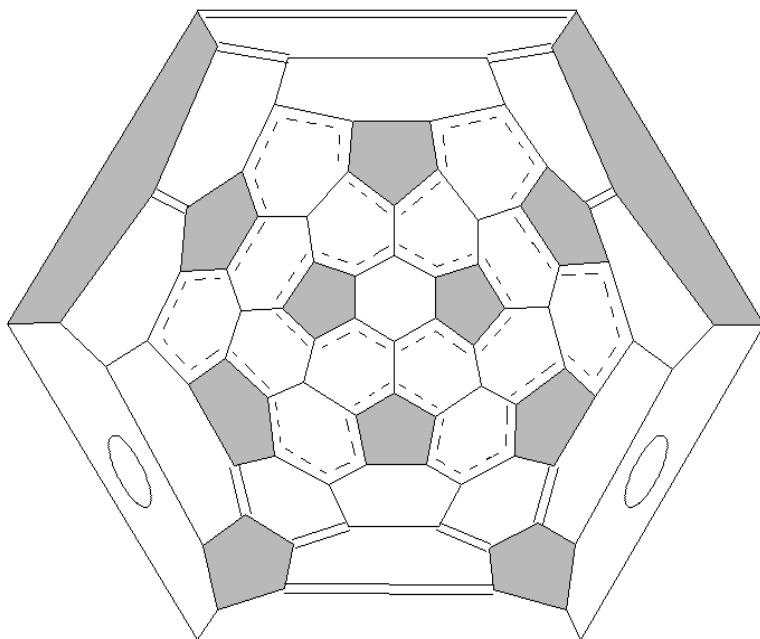


$C_{82} 5 (C_2)$

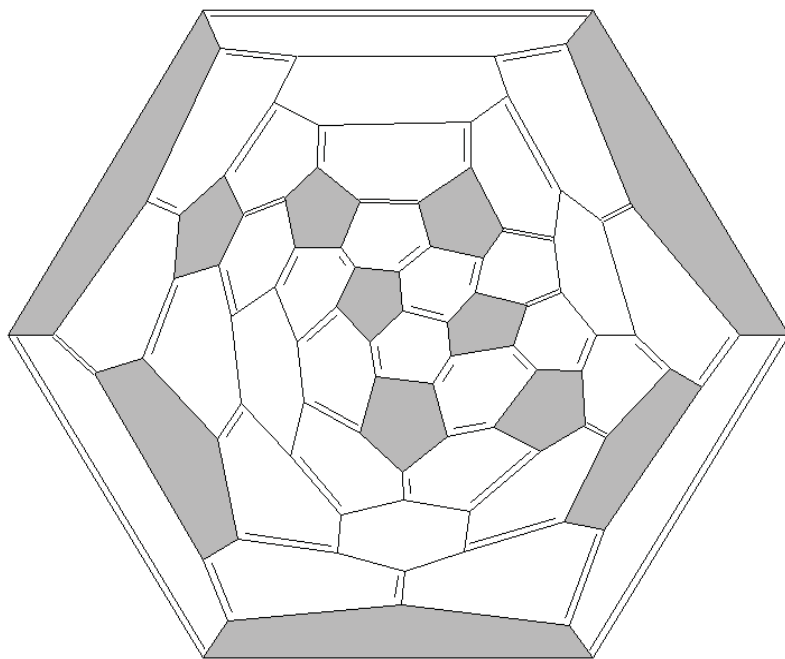


$C_{82} 6 (C_2)$

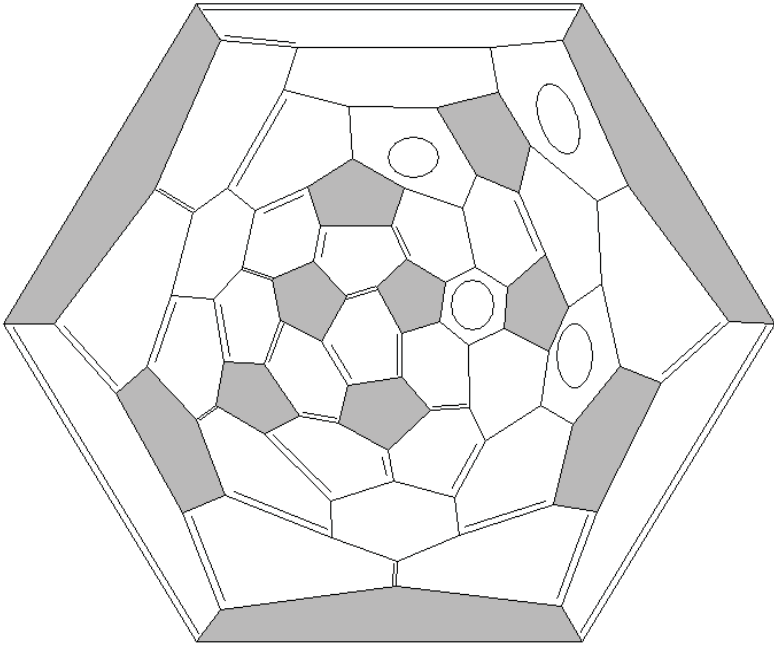
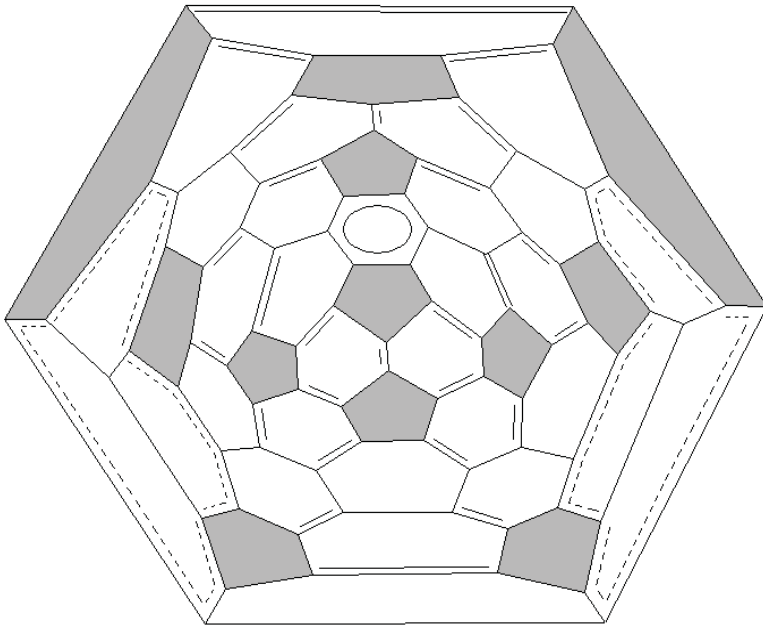
 $C_{82} 7 (C_{3v})$  $C_{82} 8 (C_{3v})$

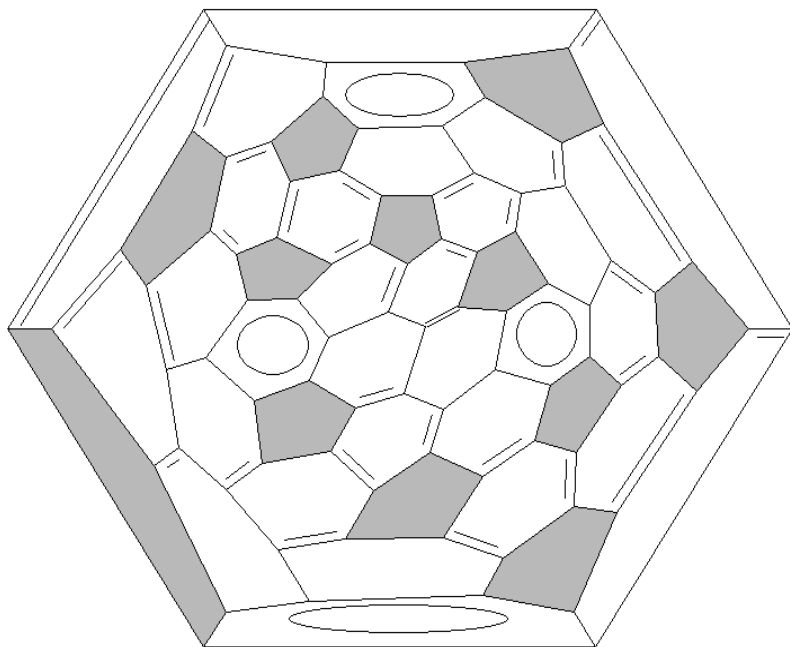


$C_{82} 9 (C_{2v})$

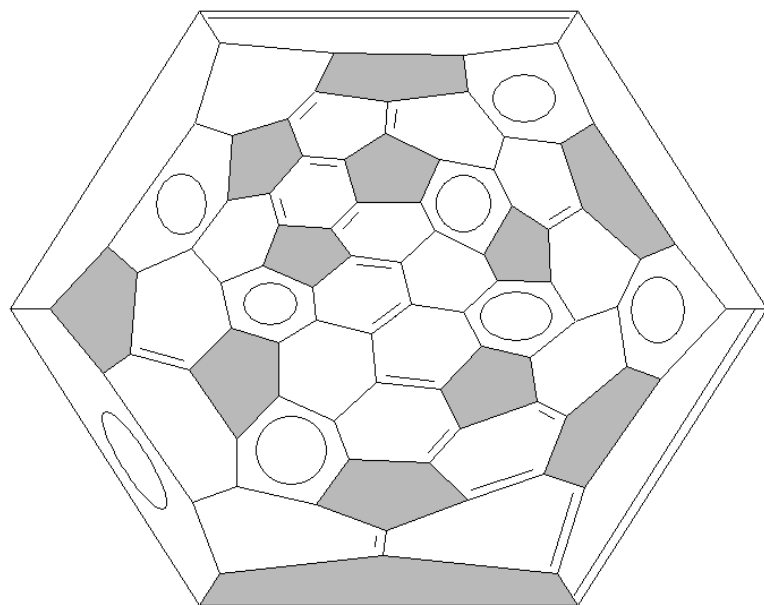


$C_{84} 1 (D_2)$

 $C_2 (C_2)$  $C_3 (C_3)$

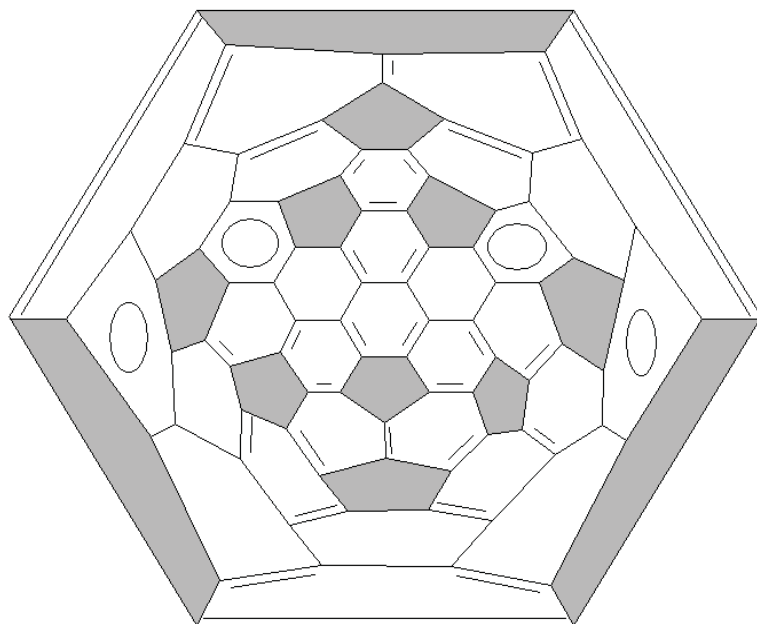
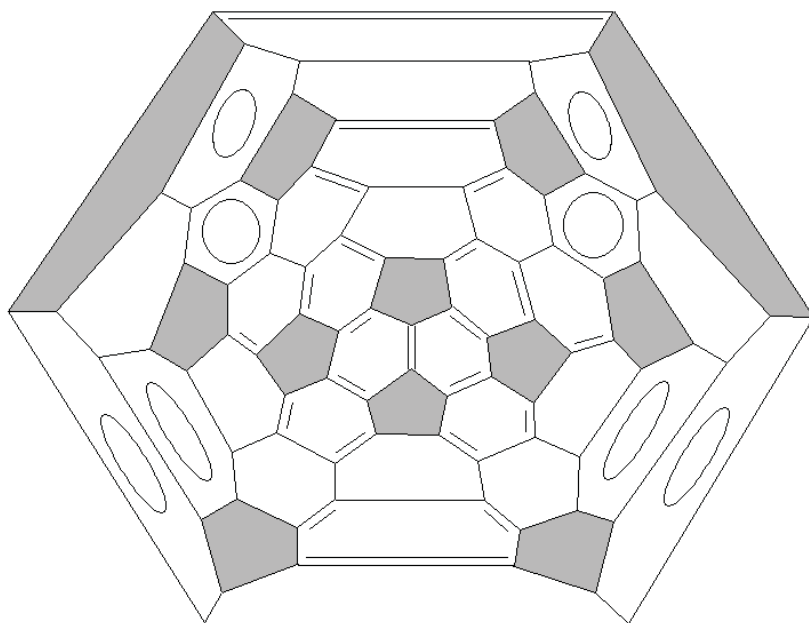


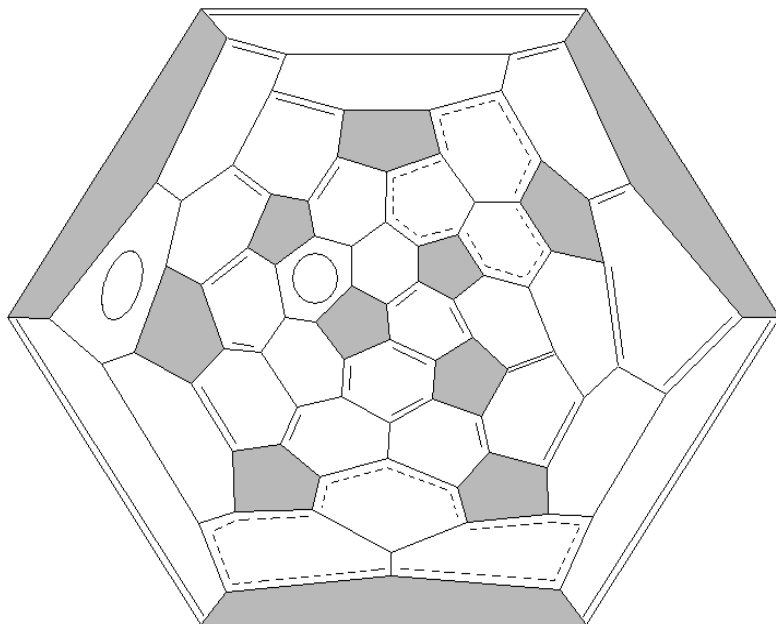
$C_{84} 4 (D_{2d})$



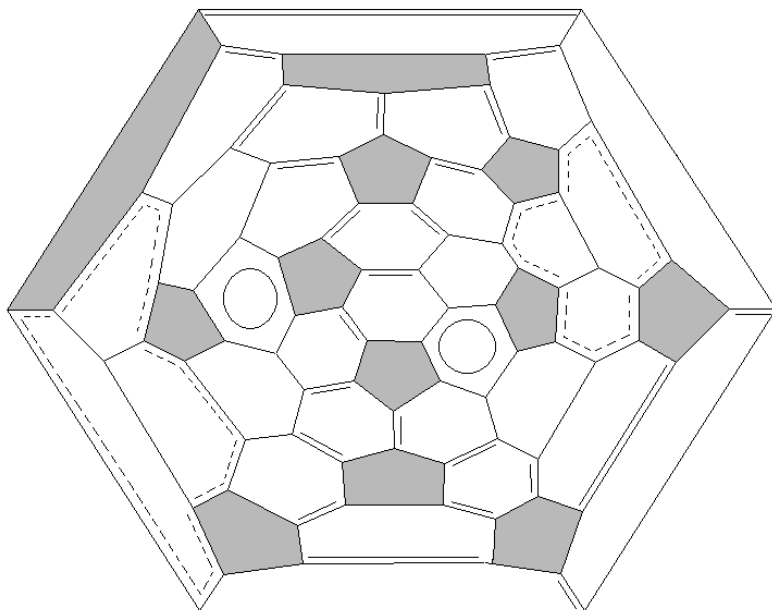
$C_{84} 5 (D_2)$



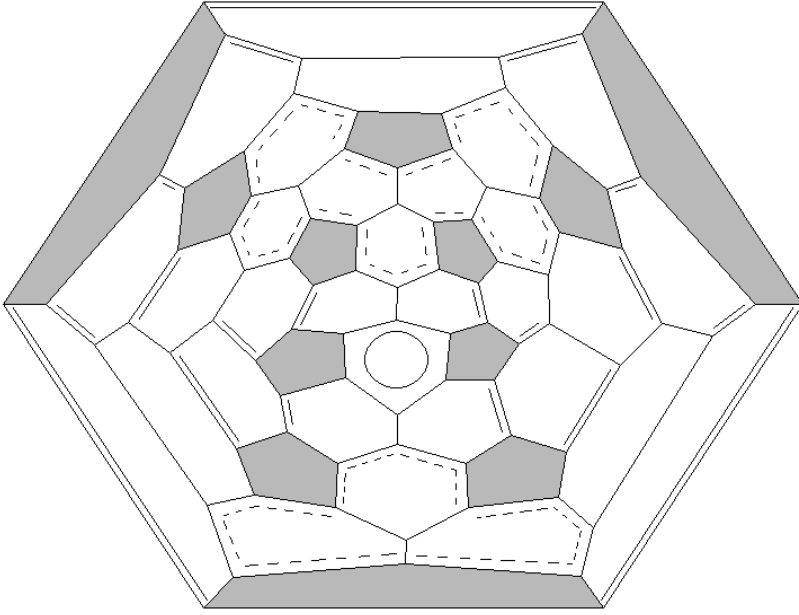
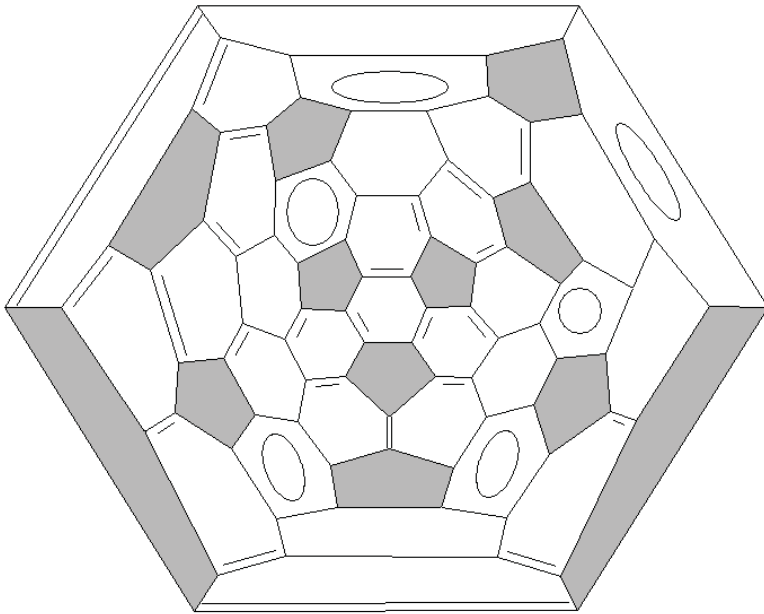
 $C_{6h} 6 (C_{2v})$  $C_{84} 7 (C_{2v})$

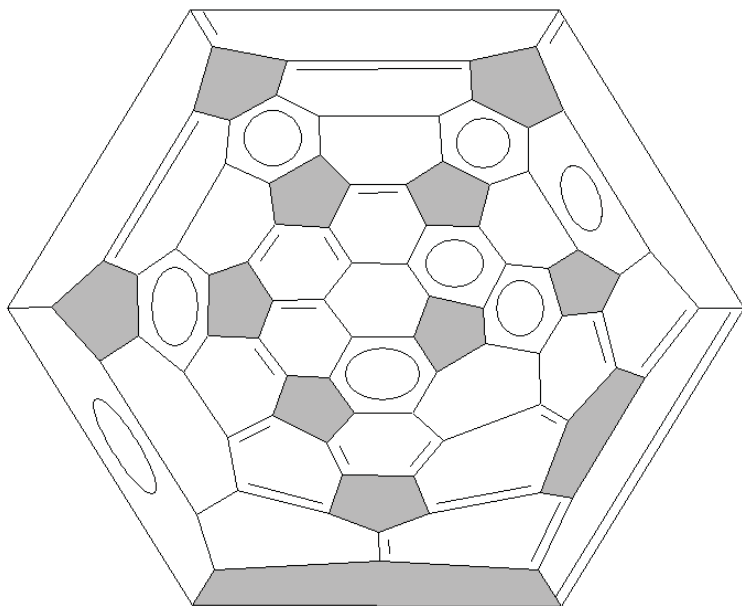


$C_{84} 8(C_2)$

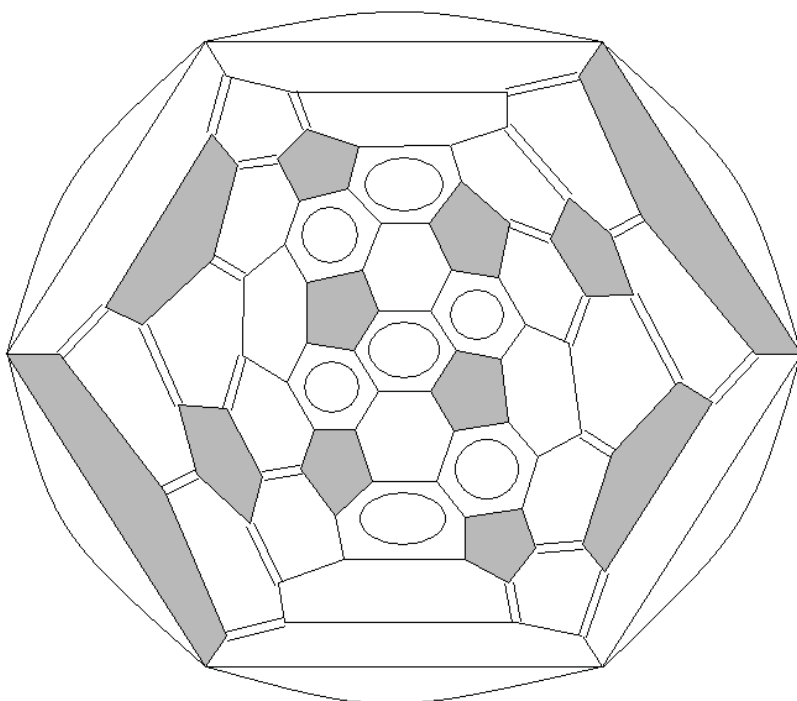


$C_{84} 9(C_2)$

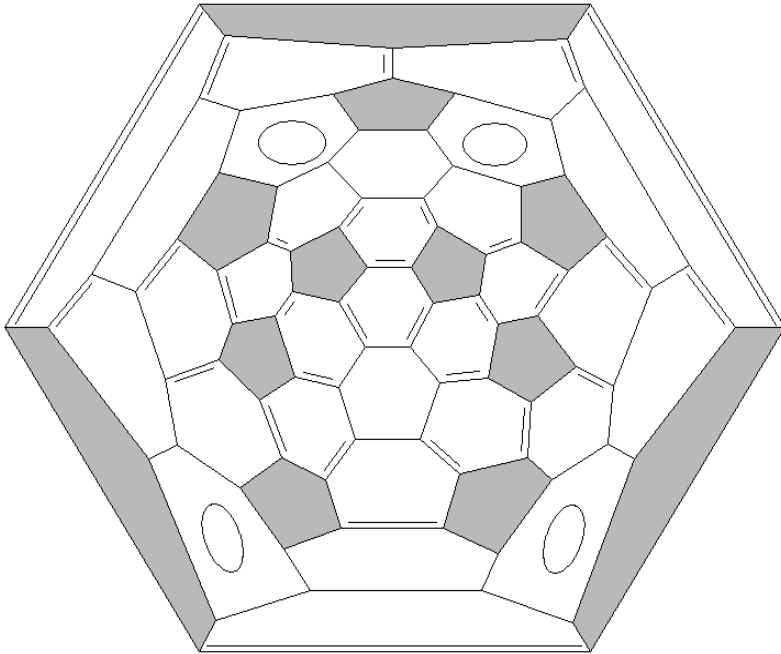
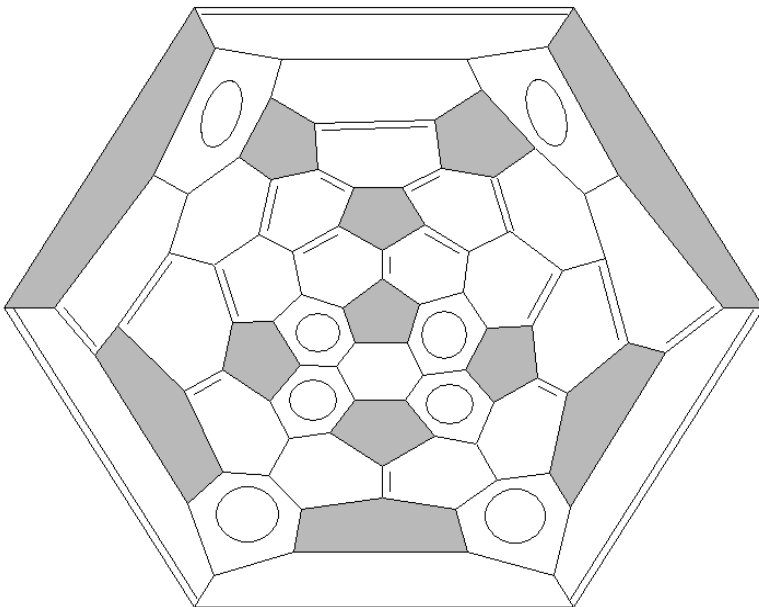
 $C_{84} 10 (C_3)$  $C_{84} 11 (C_2)$

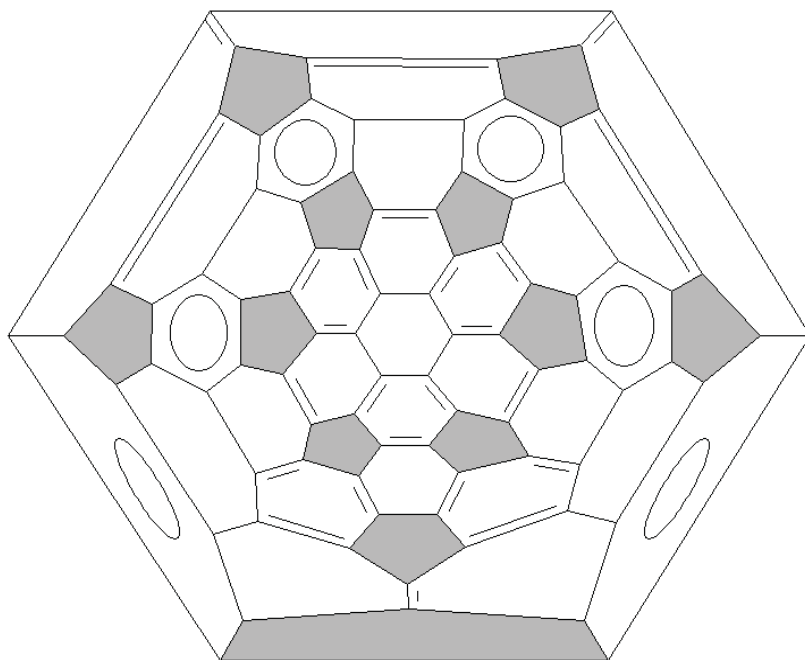


$C_{84} 12 (C_1)$

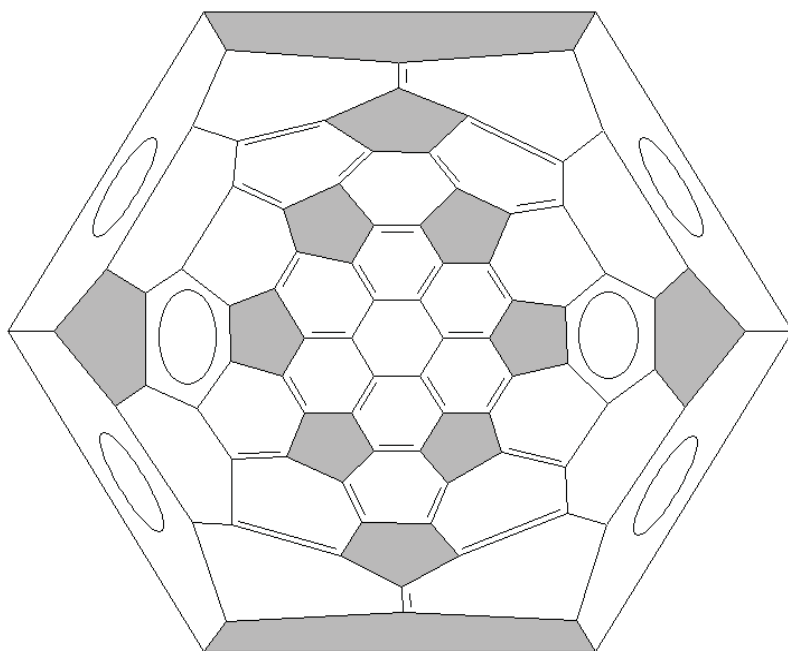


$C_{84} 13 (C_2)$

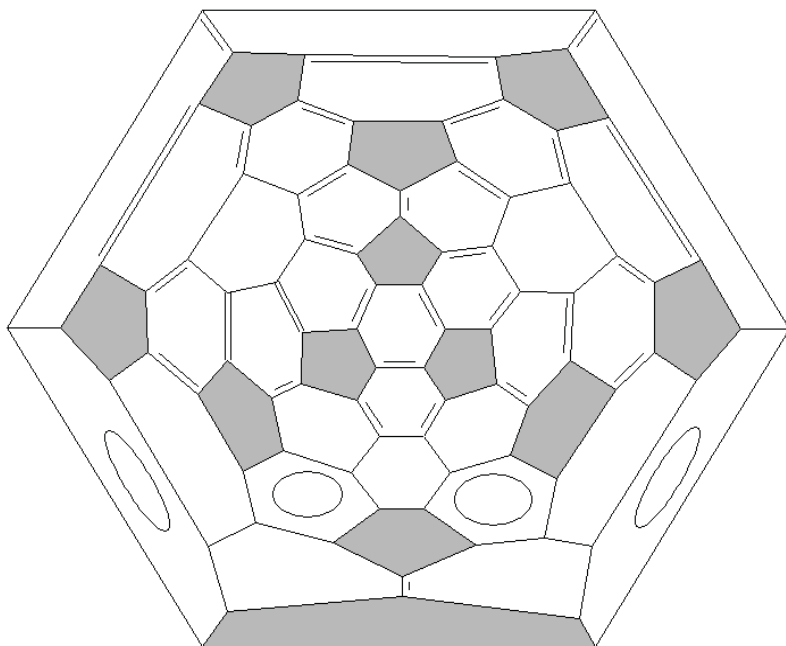
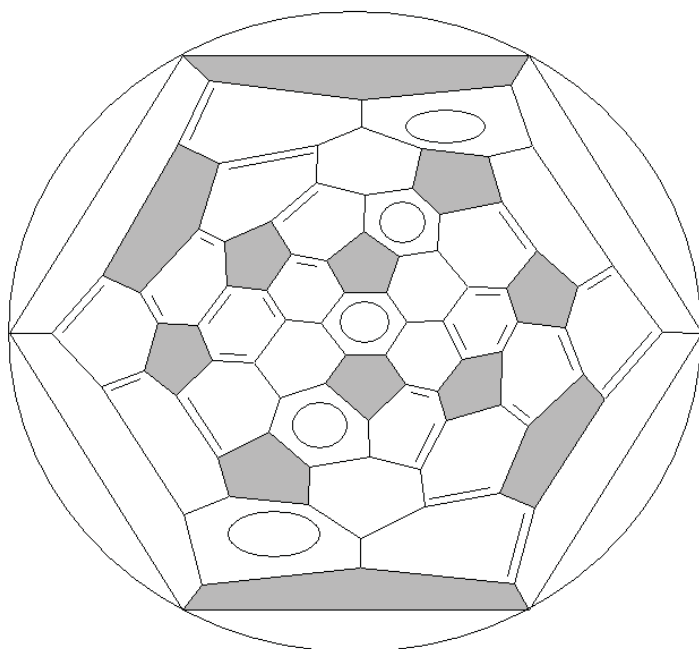
 $C_{84} 14 (C_5)$  $C_{84} 15 (C_5)$

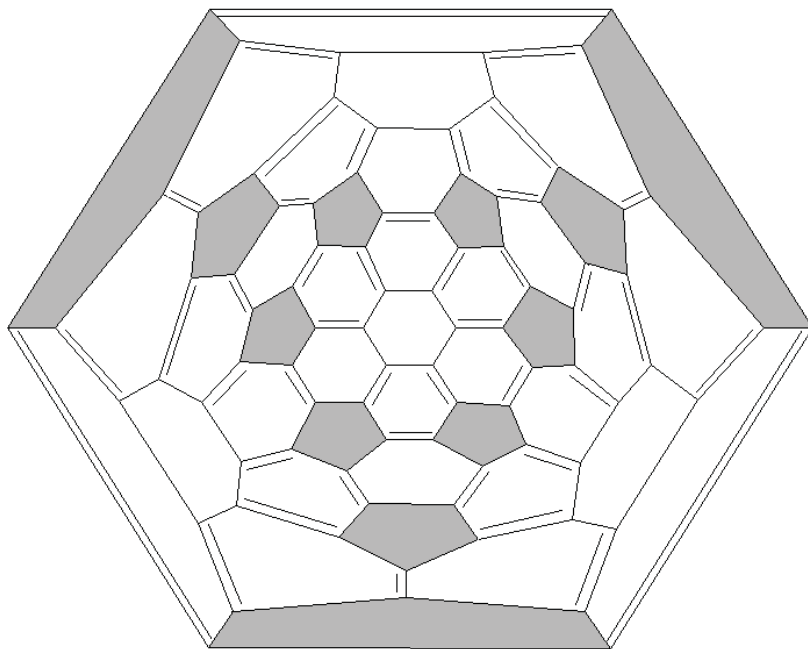


$C_{84} 16 (C_s)$

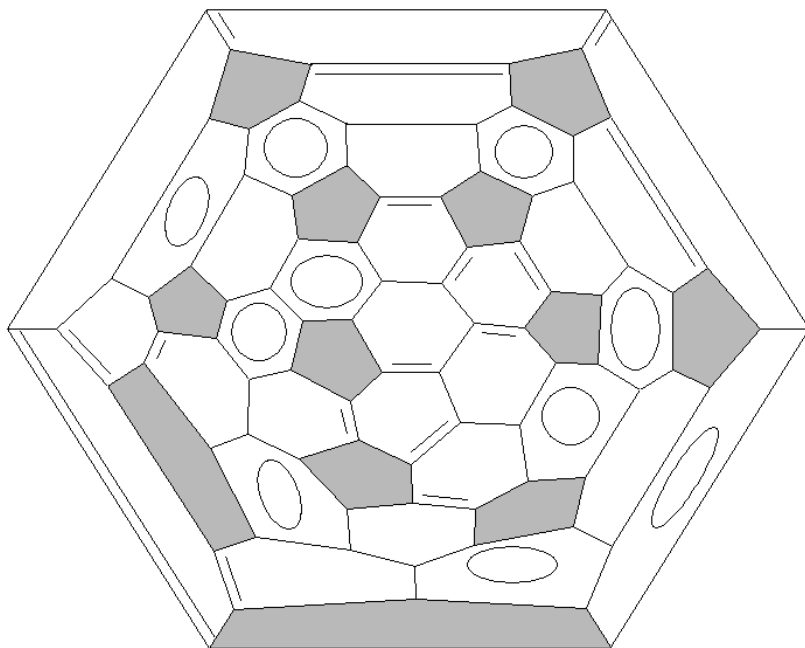


$C_{84} 17 (C_{2v})$

 $C_{84} 18 (C_{2v})$  $C_{84} 19 (D_{3d})$

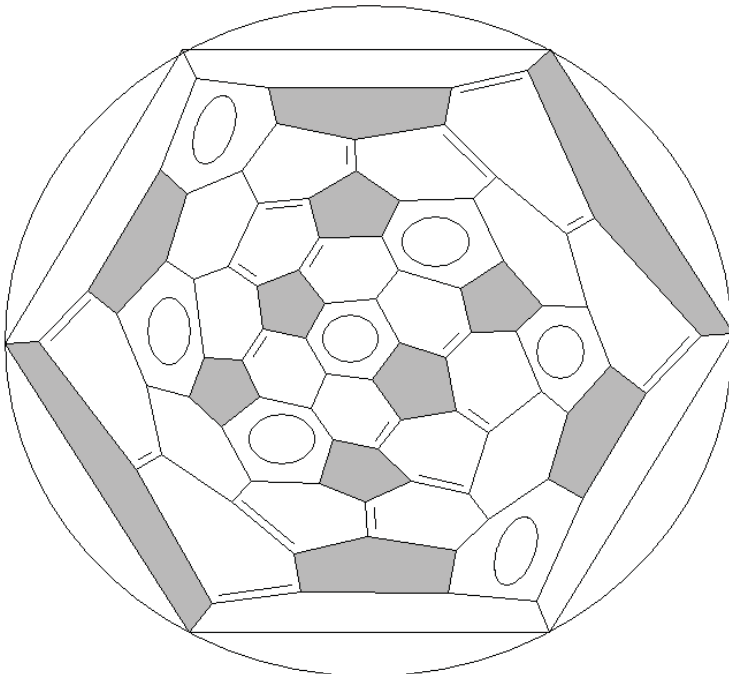
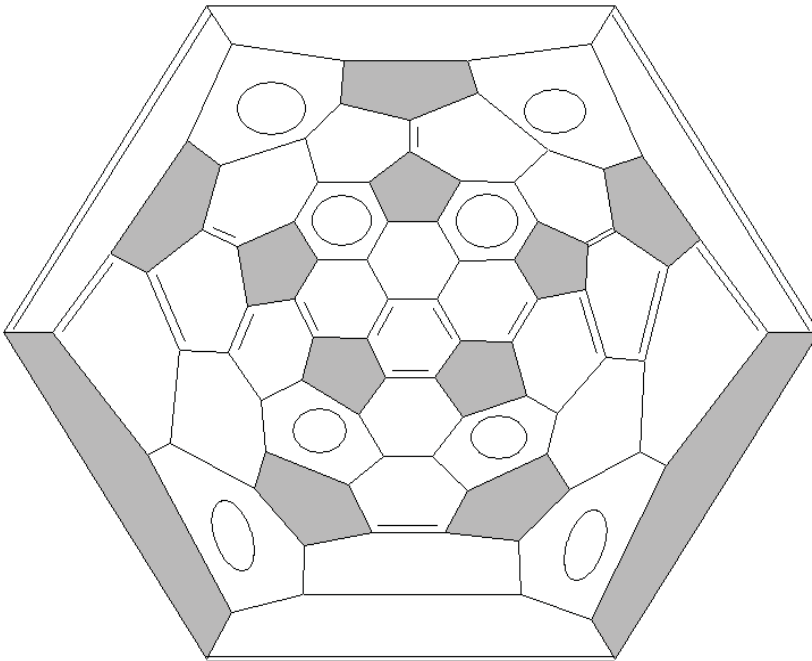


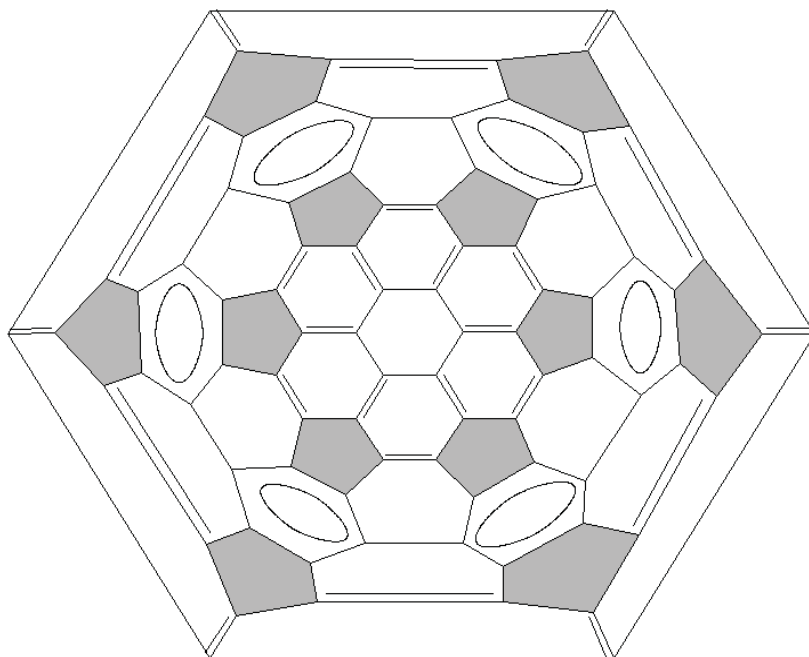
$C_{84} 20 (T_d)$



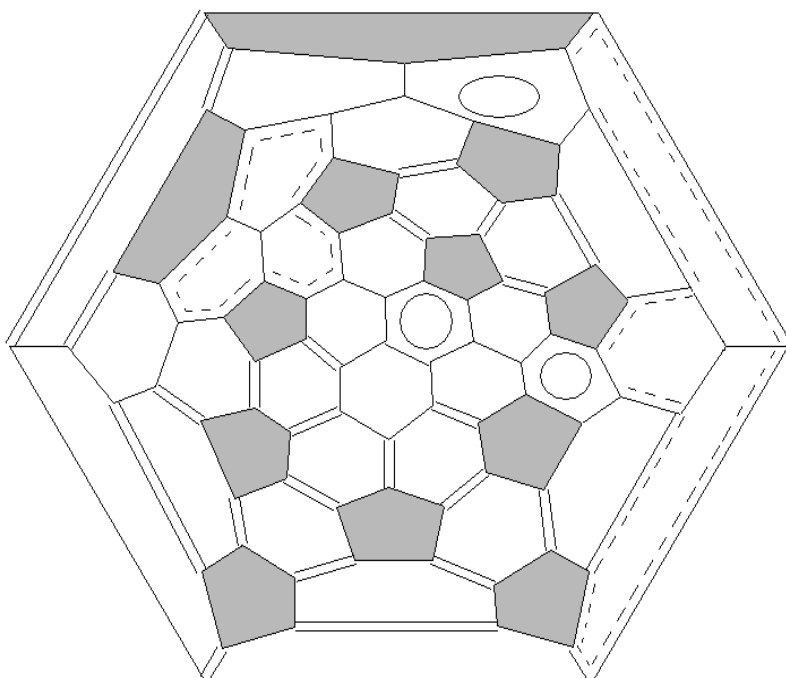
$C_{84} 21 (D_2)$



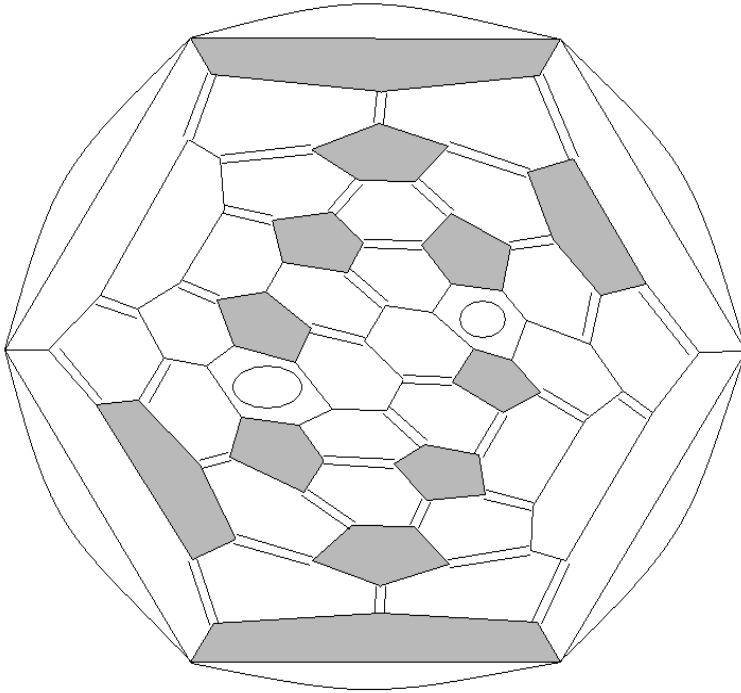
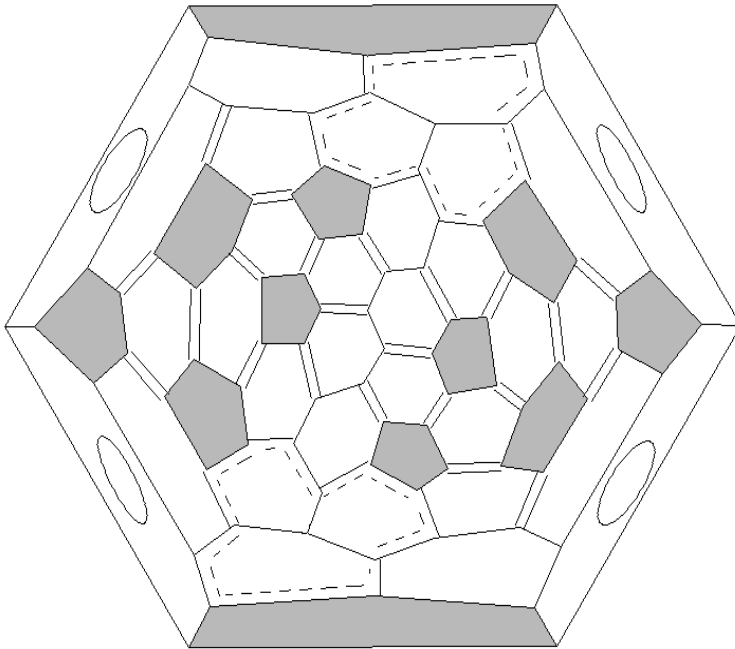
 $C_{84} 22 (D_2)$  $C_{84} 23 (D_{2d})$

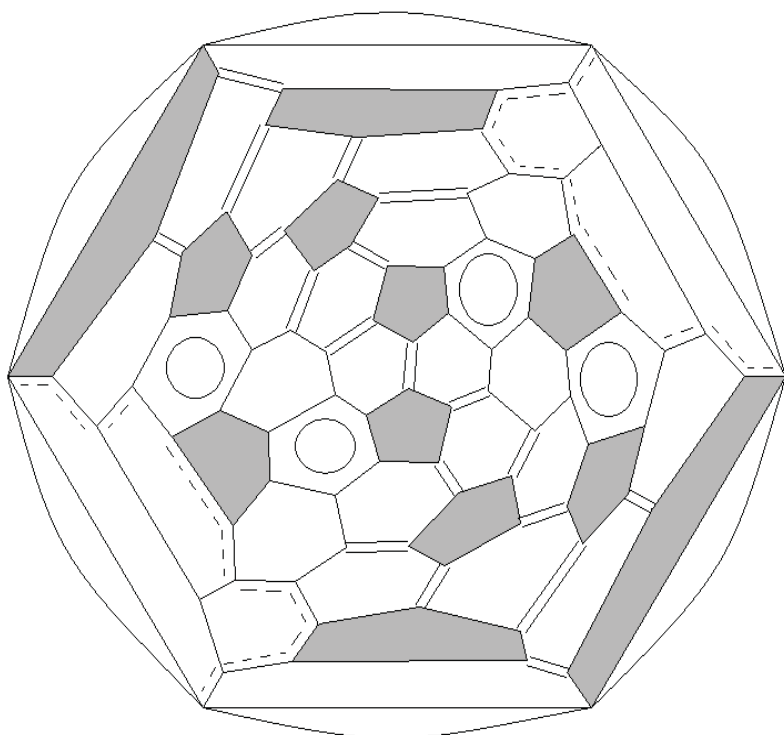


$C_{84} 24 (D_{6h})$

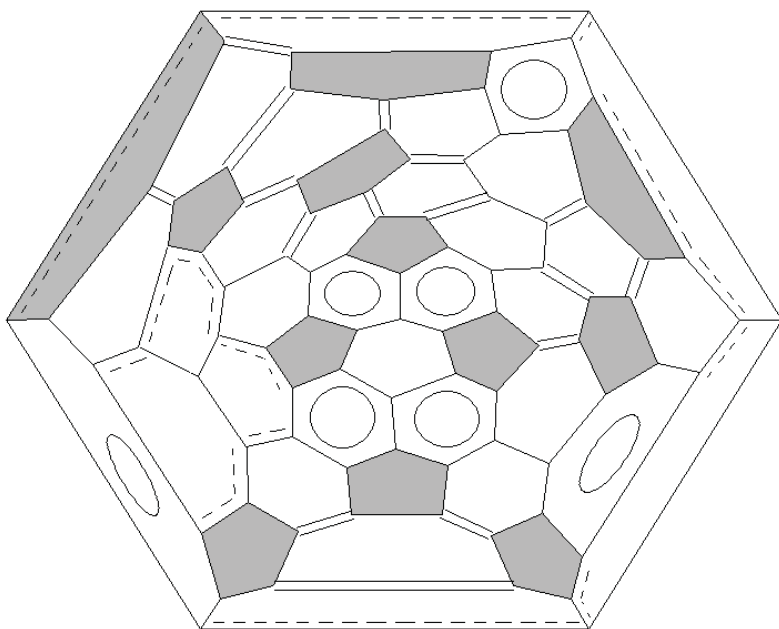


$C_{86} 1 (C_1)$

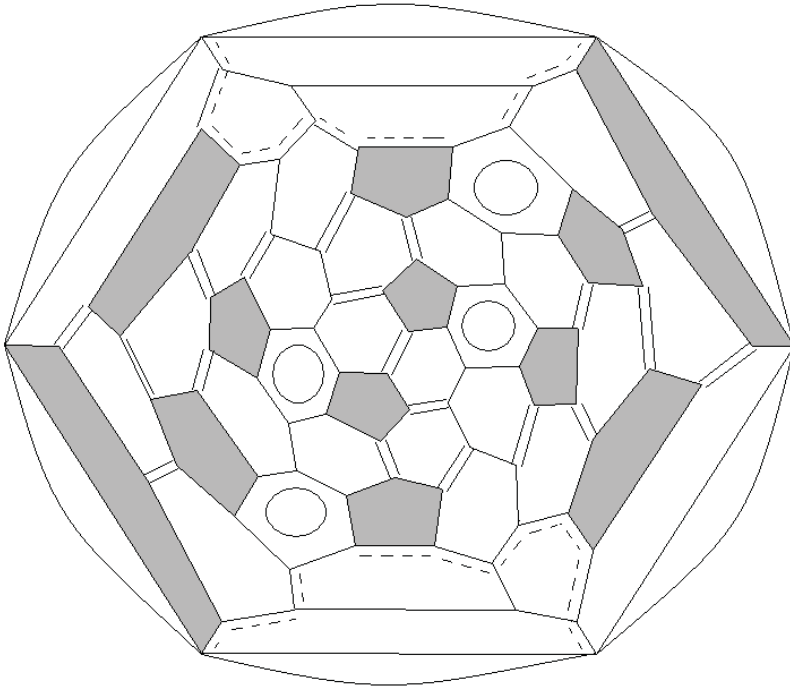
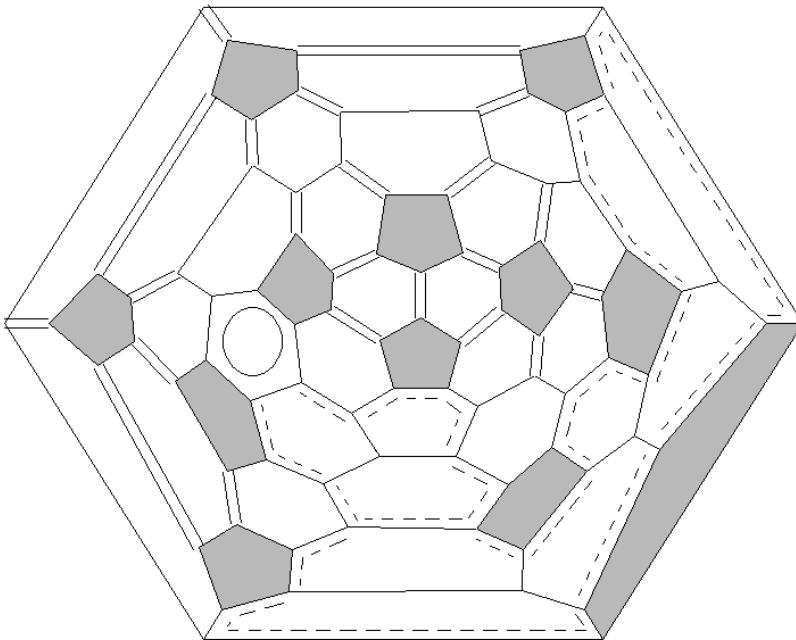
 $C_{86} 2 (C_2)$  $C_{86} 3 (C_2)$

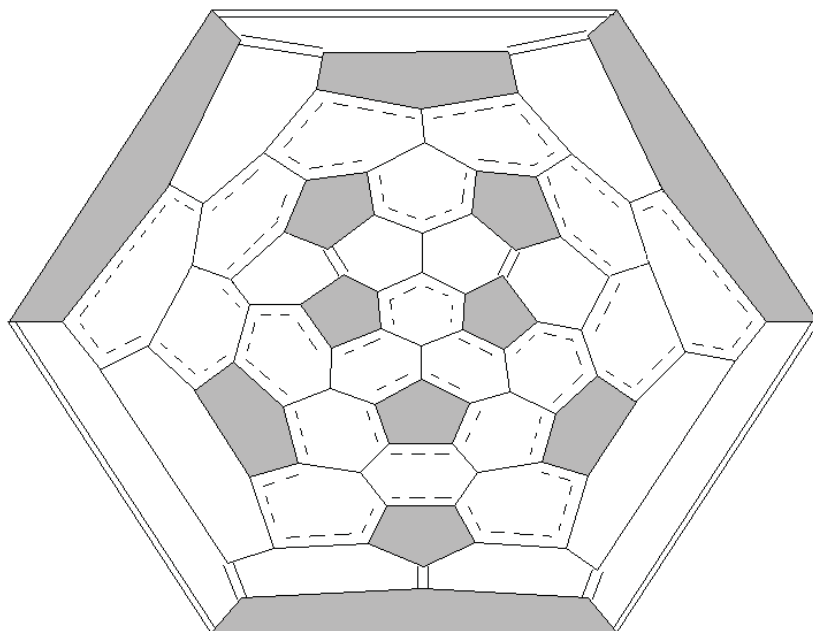


$C_{86} 4(C_2)$

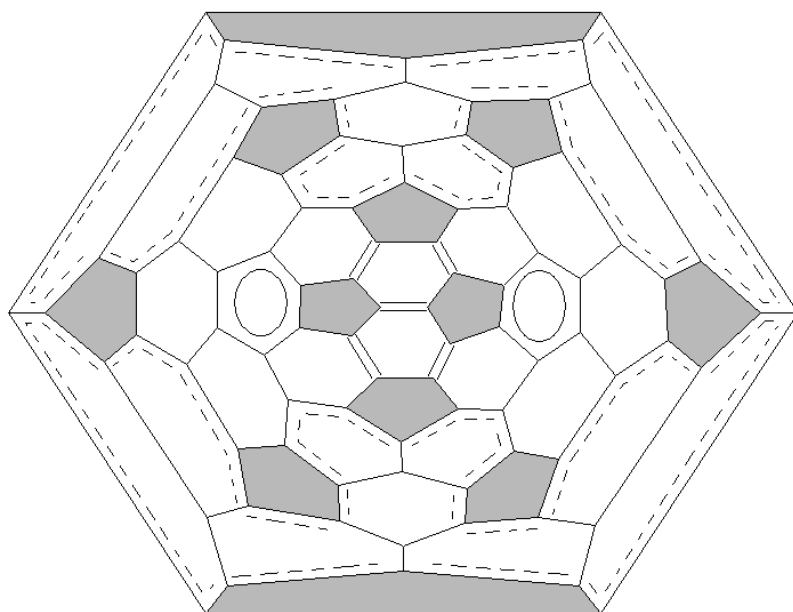


$C_{86} 5(C_1)$

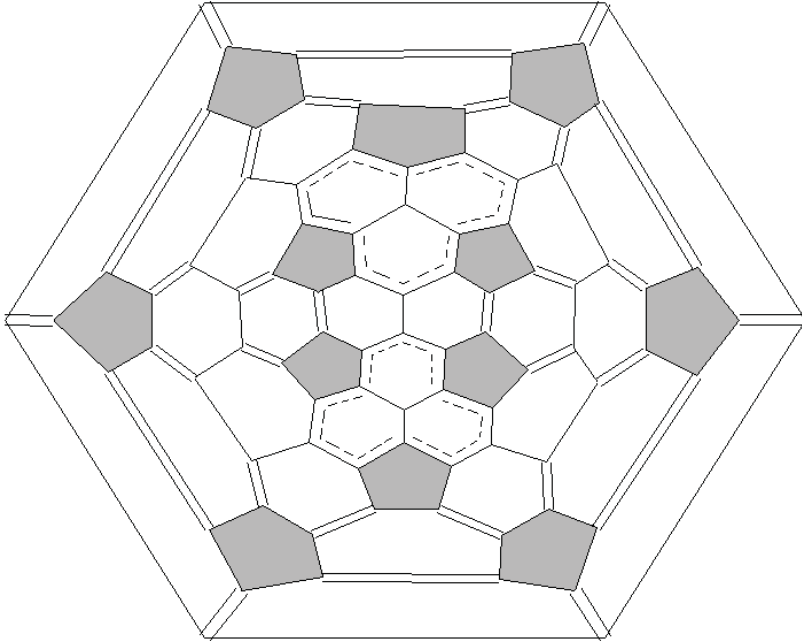
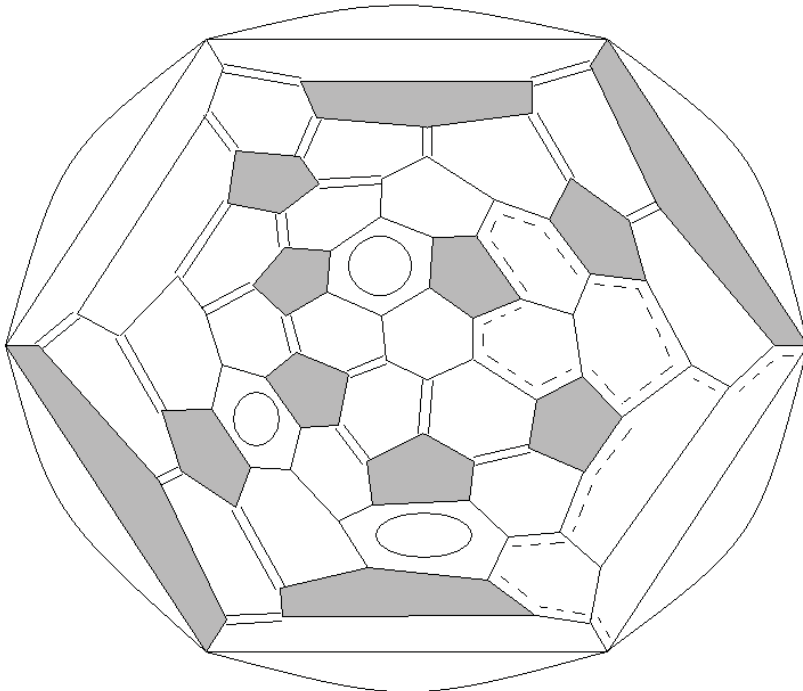
 $C_{86} 6 (C_2)$  $C_{86} 7 (C_1)$

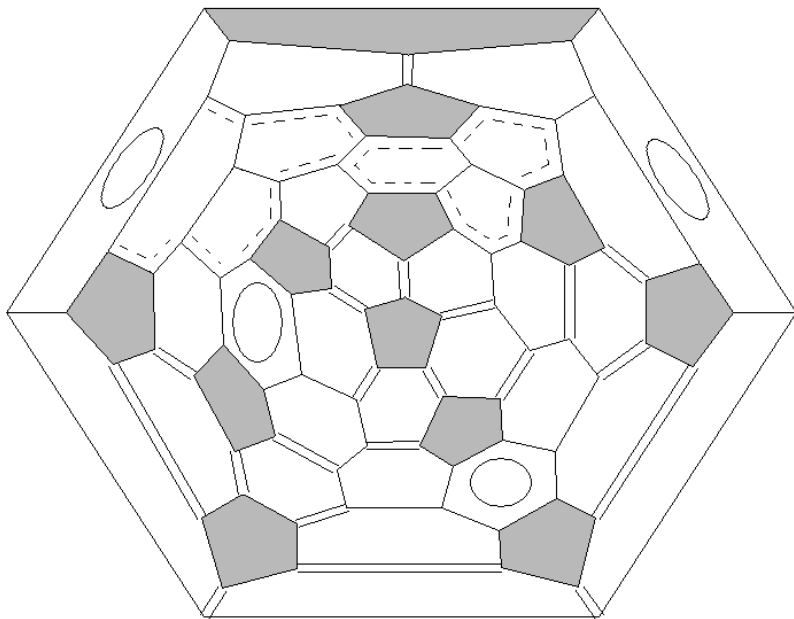


$C_{86} 8 (C_3)$

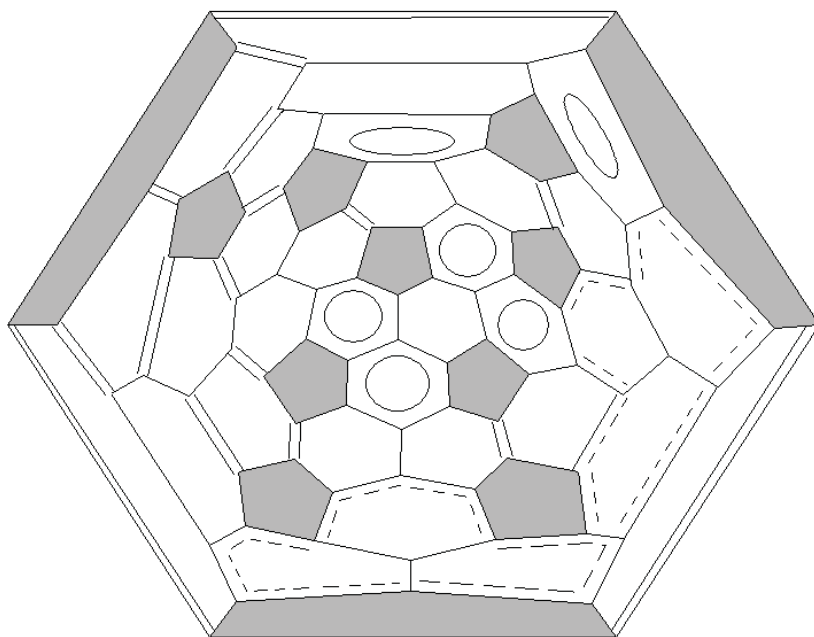


$C_{86} 9 (C_{2v})$

 $C_{86} 10 (C_{2v})$  $C_{86} 11 (C_1)$

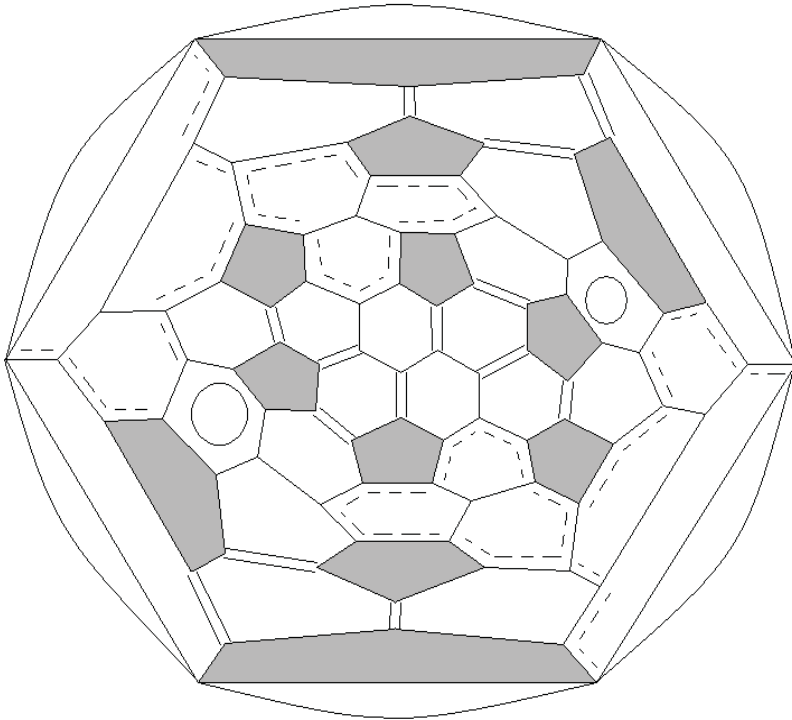
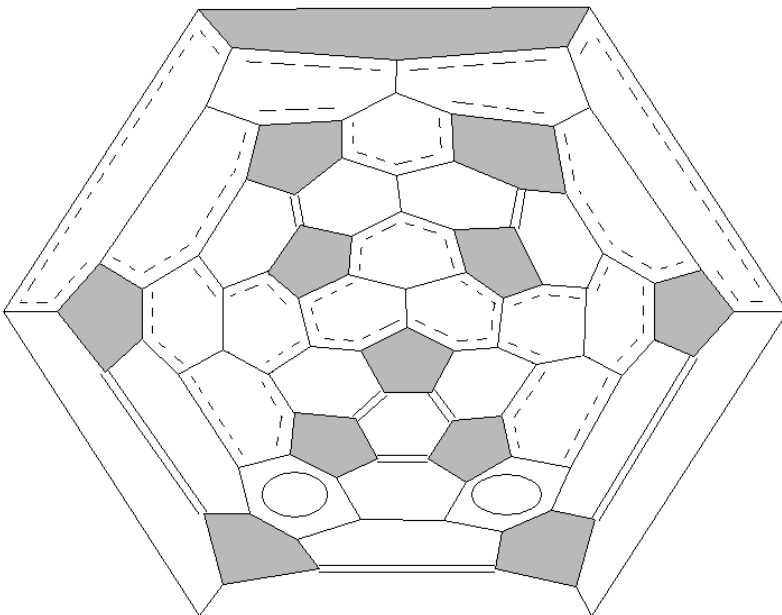


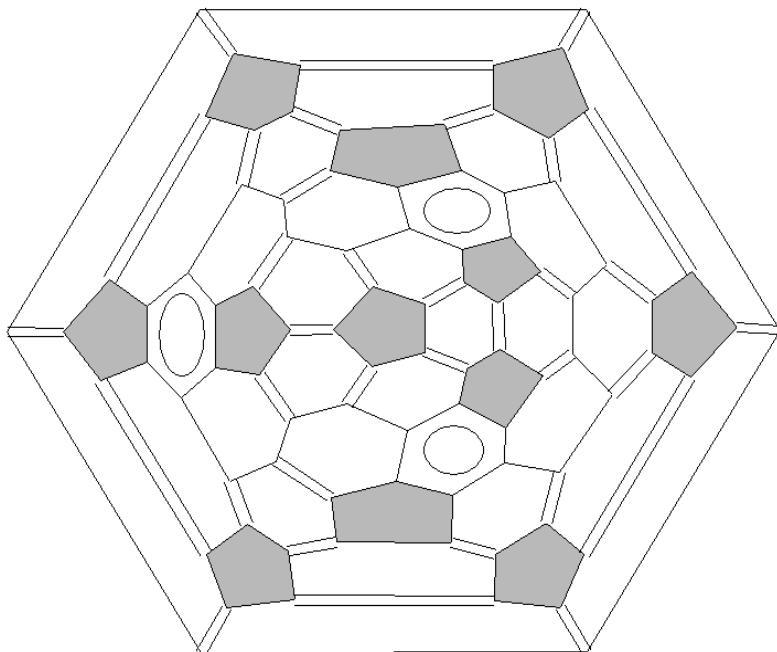
$C_{86} 12 (C_1)$



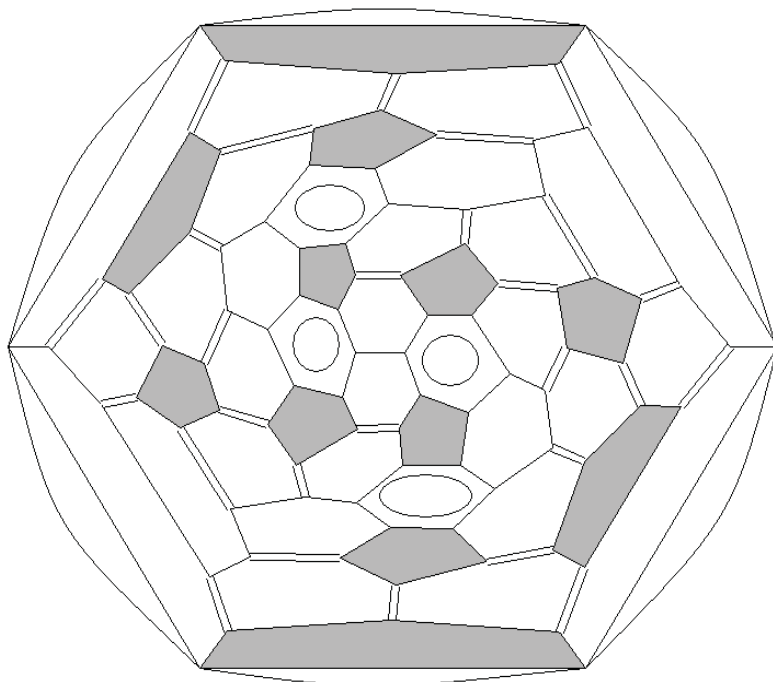
$C_{86} 13 (C_1)$



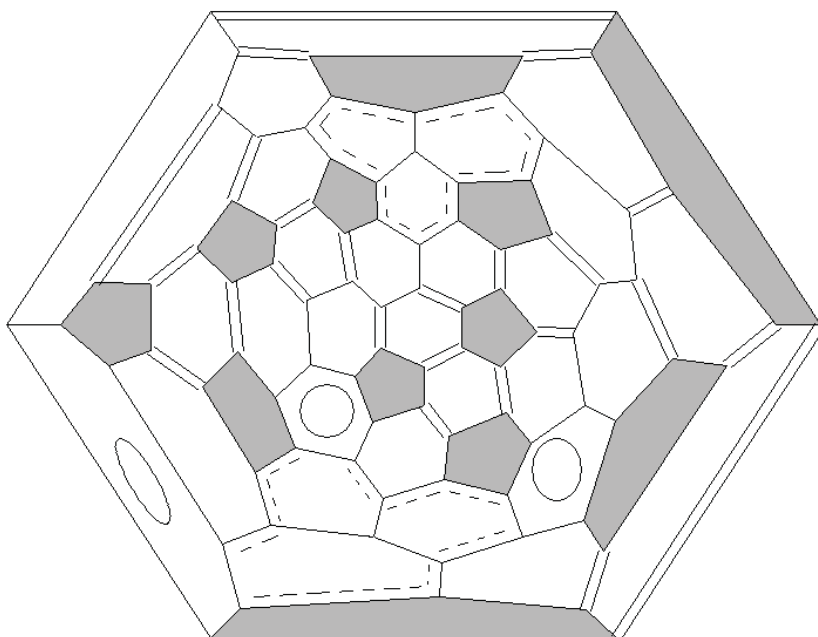
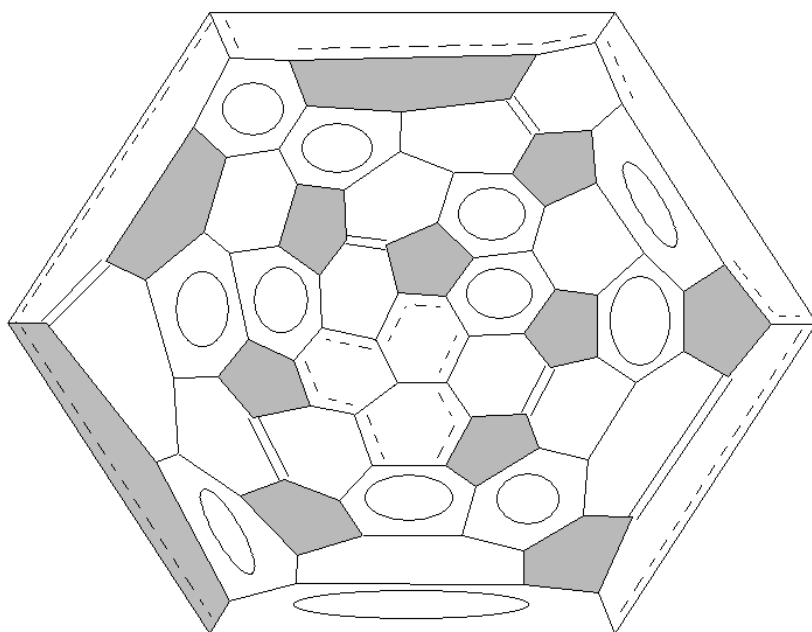
 $C_{86} 14 (C_2)$  $C_{86} 15 (C_s)$



C<sub>86</sub> 16 (C<sub>s</sub>)



C<sub>86</sub> 17 (C<sub>2</sub>)

 $C_{86} 18 (C_3)$  $C_{86} 19 (D_3)$

---

В.И. Коваленко, А.Р. Хаматгалимов

Строение и стабильность  
высших фуллеренов

Издатель – Российская академия наук

Публикуется в авторской редакции

Издается по решению Научно-издательского совета  
Российской академии наук (НИСО РАН) и  
распространяется бесплатно

Подписано в печать 05.11.2019.

Формат 70x100/16. Бумага офсетная. Гарнитура Times.  
Уч.-изд. л. 12,84. Усл.-печ. л. 15,65. Заказ № 2591.2. Тираж 300.

Отпечатано в типографии ООО «Принт».  
426035, г. Ижевск, ул. Тимирязева, 5.