

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение  
Уфимский федеральный исследовательский центр  
Российской академии наук (УФИЦ РАН)

Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение  
Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского  
федерального исследовательского центра  
Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН)

*На правах рукописи*



**ТУХБАТУЛЛИНА АЛИНА АСХАТОВНА**

**СТРОЕНИЕ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ЭКЗОЭДРАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ  
ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub>**

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, доцент  
Сабиров Денис Шамилевич

Уфа – 2021

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1 Основные классы производных фуллеренов.....	9
1.2 Экзоэдральные производные фуллеренов с простыми (не фуллереновыми) аддендами.....	12
1.2.1 Основные реакции синтеза циклоаддуктов фуллерена C <sub>60</sub> .....	12
1.2.2 Структурная изомерия циклоаддуктов фуллерена C <sub>60</sub> .....	16
1.3 Экзоэдральные производные фуллеренов с фуллереновыми аддендами...	18
1.3.1 [2+2]-Димеры фуллерена C <sub>60</sub> .....	19
1.3.2 Димеры с опосредованным соединением каркасов фуллеренов.....	22
1.3.3 Тримеры фуллерена C <sub>60</sub> .....	28
1.4 Понятие о поляризуемости молекул.....	29
1.4.1 Основные характеристики и соотношения поляризуемости .....	31
1.4.2 Связь поляризуемости с некоторыми физико-химическими характеристиками .....	33
1.4.3 Расчет главных значений тензора поляризуемости и анизотропии поляризуемости.....	35
1.5 Поляризуемость фуллеренов C <sub>60</sub> и C <sub>70</sub> и их соединений.....	37
1.5.1 Поляризуемость фуллеренов, определенная экспериментальными методами .....	37
1.5.2 Поляризуемость фуллеренов, определённая квантово-химическими методами .....	39
1.5.3 Поляризуемость экзоэдральных производных фуллеренов. ....	41
1.6 Аддитивный подход к оценке поляризуемости молекул и его применение к экзоэдральным производным фуллерена C <sub>60</sub> .....	44
1.7 Использование теоретических данных о поляризуемости для прогнозирования свойств фуллеренов.....	47
1.8 Заключение к литературному обзору.....	53
ГЛАВА 2. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ.....	55
2.1 Квантовохимические методы исследования .....	55
2.2 Вычисление средней поляризуемости молекул.....	59

2.3	Сайт-специфический анализ поляризуемости молекул .....	59
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....		61
3.1	Поляризуемость экзоэдральных производных фуллерена $C_{60}$ , с простыми аддендами .....	61
3.1.1	Общие закономерности .....	61
3.1.2	Выражение депрессии поляризуемости через взаимодействие типа «каркас-адденды» .....	66
3.1.3	Выражение депрессии поляризуемости через взаимодействия типа «адденд-адденд» .....	69
3.1.4	Сайт-специфический анализ поляризуемости моно- и бисаддуктов $C_{60}X_n$ ( $X = CH_2, O$ ) .....	75
3.2	Поляризуемость экзоэдральных производных фуллерена $C_{60}$ , с фуллереновыми аддендами .....	80
3.2.1	Поляризуемость димеров фуллерена $C_{60}$ .....	80
3.2.2	Поляризуемость олигомеров фуллерена $C_{60}$ .....	89
3.2.3	Связь между структурной изомерией олигомеров и их поляризуемостью .....	97
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....		101
ВЫВОДЫ .....		102
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ .....		103
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....		104

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Поляризуемость – физико-химическая величина, определяющая поведение молекулы в наложенном электрическом поле, которое может быть сгенерировано соседними атомами или молекулами. Поэтому поляризуемость является одним из факторов, влияющих на межмолекулярные (индукционное и дисперсионное) взаимодействия, и представляет собой важный физико-химический параметр для определения поведения молекул при взаимодействии с другими нейтральными или заряженными частицами. Средняя поляризуемость также связана с электромагнитными свойствами веществ (например, диэлектрической проницаемостью и показателем преломления), физико-химическими процессами (ионизацией, светорассеянием, двойным лучепреломлением и др.), служит индикатором физических размеров и коррелирует с устойчивостью в рядах изомерных соединений; анизотропия поляризуемости отражает химическое строение молекул.

В последние десятилетия широкое распространение получили исследования, направленные на синтез, изучение свойств и поиск возможных областей применения производных фуллеренов – открытой в 1980–1990-е гг. аллотропной модификации углерода. Средняя поляризуемость ( $\alpha$ ) наиболее известных представителей семейства фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  была изучена разными экспериментальными и теоретическими методами, согласно которым  $C_{60}$  и  $C_{70}$  характеризуются высокими значениями  $\alpha$  ( $\sim 80$  и  $\sim 100 \text{ \AA}^3$  соответственно). Высокая поляризуемость молекул фуллеренов оказывает существенное влияние на различные физико-химические процессы в фуллеренсодержащих системах (образование межмолекулярных комплексов, высокоэффективное тушение электронно-возбужденных состояний, экранирование инкапсулированных атомов и молекул от внешнего электрического поля, катализ, реакции циклоприсоединения и др.).

В настоящее время фокус исследований в области физической химии фуллеренов смещается с самих фуллеренов на их многочисленные функциональные экзоэдральные производные – экзоэдральные аддукты, в которых к каркасу фуллеренов присоединены органические или неорганические адденды, а также димеры и олигомеры фуллеренов – соединения, молекулы которых содержат два и более фуллереновых каркаса. Такая экзоэдральная функционализация каркаса фуллерена позволяет получать соединения  $C_{60}$  и  $C_{70}$  с регулируемыми физико-химическими свойствами (например, высокой водорастворимостью и электроноакцепторными свойствами), что, в свою очередь, открывает перспективы их применения в материаловедении, фотовольтаике и медицине. В то же время, поляризуемость аддуктов фуллеренов оставалась практически не исследованной, что связано с трудностями её экспериментального изучения, а именно необходимостью макроскопических количеств чистого вещества и склонностью производных фуллеренов к изомеризации и диссоциации. В связи с этим в ИНК УФИЦ РАН проводится систематическое исследование поляризуемости производных фуллеренов, и тема диссертационной работы лежит в русле этого направления исследований современной физической химии фуллеренов.

Работа выполнена в соответствии с планами НИОКТР ИНК УФИЦ РАН *«Разработка новых теоретических подходов и программного обеспечения для моделирования сложных химических процессов и поиска соединений с заданными физико-химическими свойствами»* (рег. номер АААА-А19-119022290011-6, 2019–2021 гг.) при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 16-03-00822 *«Теоретическое исследование изомерии и анизотропии поляризуемости полиаддуктов фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , перспективных в качестве электроноакцепторных материалов органических солнечных батарей»*, 2016–2017 гг.) и Программы №27 Президиума РАН (проект *«Новый теоретический подход к конструированию фуллереносодержащих наноструктур с регулируемыми физико-химическими свойствами с использованием данных об их поляризуемости»*, 2012–2014 гг.).

**Степень разработанности темы исследования.** В настоящее время расчётные значения средней поляризуемости используются для анализа различных химических и физико-химических процессов с участием производных фуллеренов. В этом аспекте наиболее изучена поляризуемость эндоэдральных комплексов  $C_{60}$ , тогда как поляризуемость фуллереновых аддуктов – наиболее представительного класса соединений фуллеренов – специально не изучалась, в частности, отсутствуют исследования, посвященные поиску корреляций между строением и поляризуемостью одно- и многокаркасных экзоэдральных производных  $C_{60}$ .

**Целью** диссертационной работы является установление связи между строением и средней поляризуемостью одно- и многокаркасных экзоэдральных производных фуллерена  $C_{60}$  с использованием методов теории функционала плотности и аддитивных схем.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие **задачи**:

1. Квантовохимический расчет поляризуемости экзоэдральных производных фуллерена  $C_{60}$ , содержащих 1–7 фуллереновых каркасов в молекуле.
2. Изучение влияния числа, типа и взаимного расположения аддендов на среднюю поляризуемость соединений  $C_{60}X_n$  с простыми аддендами.
3. Сайт-специфический анализ средней поляризуемости бисаддуктов  $C_{60}X_2$  ( $X = O, CH_2$ ).
4. Поиск корреляции между строением и средней поляризуемостью димеров и олигомеров  $C_{60}$  с различным типом связи между каркасами.

**Научная новизна работы.** Впервые методом теории функционала плотности проведено систематическое исследование поляризуемости функциональных производных, димеров и олигомеров фуллерена  $C_{60}$ .

Предложено аналитическое выражение, устанавливающее связь между средней поляризуемостью фуллереновых аддуктов с простыми аддендами и числом аддендов в молекуле.

Обнаружена корреляция между экзальтацией поляризуемости димеров и олигомеров  $C_{60}$  и расстоянием между фуллереновыми каркасами.

Изучено влияние изомерии на поляризуемость гексамеров фуллерена  $C_{60}$ .

**Теоретическая и практическая значимость.** В настоящее время развиваются методы синтеза одно- и двухкаркасных производных  $C_{60}$  с регулируемым числом и расположением аддендов. Обнаруженные в работе корреляции могут быть использованы для конструирования производных фуллеренов с заранее известной поляризуемостью и зависимыми от неё физико-химическими параметрами. Получаемые теоретические оценки поляризуемости могут быть использованы для анализа физикохимических процессов с участием соединений фуллеренов.

**Методология и методы исследования.** Моделирование молекулярных структур и расчёт тензоров поляризуемости производились с использованием современных квантово-химических программ и методов (методы теории функционала плотности, приближение конечного поля, сайт-специфический анализ поляризуемости).

**Положения, выносимые на защиту:**

- корреляционные зависимости между структурными характеристиками и средней поляризуемостью производных фуллеренов;
- аддитивные схемы расчета поляризуемости, адаптированные к структурам производных фуллеренов;
- выражение для расчета средней поляризуемости аддуктов  $C_{60}X_n$  по числу аддендов в молекуле.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается использованием современных квантовохимических методов, ранее апробированных на широком ряду соединений фуллеренов, соответствием полученных теоретических оценок известным литературным экспериментальным данным по строению и поляризуемости фуллеренов и их производных, а также основным концепциям теоретической химии. Результаты исследования были опубликованы в

рецензируемых журналах и обсуждены на международных и российских научных конференциях.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации представлены на «Всероссийской конференции по квантовой и математической химии» (Уфа, 2017) и на VIII Международной школе-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» (Уфа, 2016); международных конференциях “Advanced Carbon Nanostructures” (Санкт-Петербург, 2015), II International Conference “Advances in Functional Materials” (Чеджу, Республика Корея, 2016).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 10 научных работ, в том числе 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертаций.

**Личный вклад автора.** В диссертационной работе представлены результаты исследований, выполненных автором в лаборатории математической химии ИНК УФИЦ РАН. Личный вклад автора заключается в сборе и анализе литературных данных по теме диссертации, планировании и проведении квантовохимических исследований с последующим анализом полученных расчетных данных, подготовке научных публикаций. Вывод аналитической зависимости  $\alpha(C_{60}X_n) = f(n)$  осуществлен совместно с д.х.н. Д.Ш. Сабиловым. Расчётные данные для проведения сайт-специфического анализа аддуктов  $C_{60}X_2$  предоставлены к.х.н. Э.М. Хамитовым (УфИХ УФИЦ РАН).

**Структура и объём работы.** Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения, выводов, списка сокращений и списка литературы (196 наименований). Объём диссертации составляет 124 страницы, включая 49 рисунков и 23 таблицы.

**Благодарность.** Автор выражает искреннюю признательность и благодарность научному руководителю д.х.н., доценту Сабирову Денису Шамиловичу за неоценимую помощь при выборе темы исследования, постановке целей и задач, интерпретации полученных результатов.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Диссертационное исследование посвящено теоретическому изучению поляризуемости экзоэдральных производных фуллеренов и установлению связи со строением молекул. Литературный обзор включает в себя общие сведения о классах производных фуллеренов, основные термины и понятия связанные с поляризуемостью молекул, а также теоретические и экспериментальные данные о поляризуемости экзоэдральных производных фуллеренов.

### 1.1 Основные классы производных фуллеренов

Фуллерены – это полые полиэдрические углеродные структуры  $C_N$ , с четным числом атомов  $N$ , состоящие из 12 пятиугольных и  $(N/2-10)$  шестиугольных циклов[1-5].

Наиболее изученными являются фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Каркас  $C_{60}$  [6] состоит из двух типов С–С связей: смежных между пятиугольными и шестиугольными циклами [5,6]- и общих для пар шестиугольных циклов [6,6]-связей. Согласно результатам ряда исследований [7-10], [6,6]-связи несколько короче, по сравнению с [5,6]-связями, поэтому их принято рассматривать в виде двойных и одинарных соответственно. Менее симметричный фуллерен  $C_{70}$  содержит 5 неэквивалентных атомов, образующих 8 неэквивалентных типов связей [11, 12] (Рисунок 1).

Полая структура углеродного каркаса фуллеренов и наличие двойных и одинарных связей различной степени эквивалентности открывает широкие возможности для внешней (экзоэдральной) и внутренней (эндоэдральной) функциолизации каркаса (Рисунок 2).

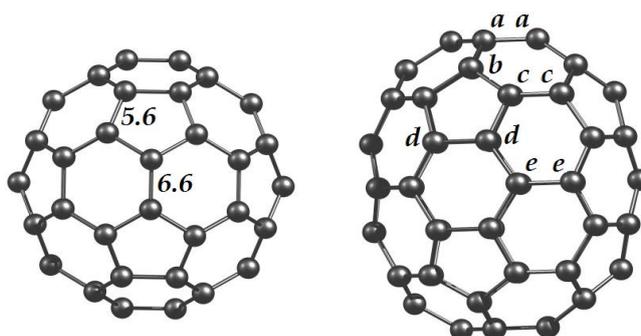


Рисунок 1 – Схематическое изображение неэквивалентных связей в фуллеренах  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

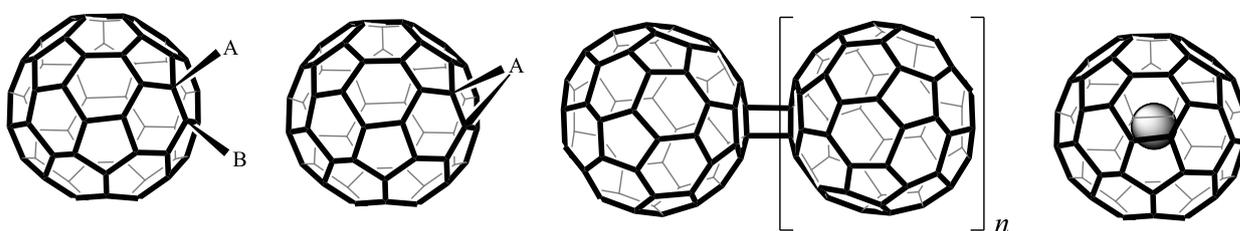


Рисунок 2 – Варианты функционизации углеродного каркаса на примере фуллерена  $C_{60}$

Присоединение аддендов к каркасу с внешней стороны приводит к образованию экзоэдральных производных фуллеренов. В настоящее время широко известны такие классы экзопроизводных фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  как фуллеренолы, галогенпроизводные, аддукты фуллеренов с карбо- и гетероциклами, продукты радикальных реакций [13-15]. В качестве аддендов, присоединяемых к каркасу, могут выступать и сами фуллерены. Так фуллереновые димеры и олигомеры представляют собой класс экзоэдральных производных, в которых молекулы содержат по несколько фуллереновых коров связанных между собой. В литературе присутствуют данные об экспериментальном обнаружении димеров фуллеренов, отличительной особенностью которых является [2+2]-циклоприсоединение каркасов: молекула  $(C_{60})_2$  и ее производные [16-20], димеры  $C_{60}C_{70}$  [17, 21], изомерные тримеры  $(C_{60})_3$

[22] и димер  $(C_{70})_2$  [23]. Молекулы, состоящие из большего числа фуллереновых каркасов, лабораторно не выявлены, однако подобные структуры могут быть смоделированы и изучены теоретически, например, с помощью квантово-химического подхода [24].

В результате внедрения в полость фуллерена атомов и молекул формируются эндоэдральные комплексы фуллеренов, в которых инкапсулированные элементы и углеродный каркас не связаны химически. Наиболее распространенными представителями этого вида производных фуллеренов являются металлофуллерены и эндоэдральные молекулы с инкапсулированными атомами благородных газов [25-27]. Внедрение более объемных структур является затруднительным, однако использование современного метода молекулярной хирургии [28] позволяет успешно синтезировать такие эндопроизводные как  $H_2@C_{60}$ ,  $H_2@C_{70}$ ,  $H_2O@C_{60}$  [29-31]. Вопрос образования связей внутри молекулы является не решенным и рассматривается в некоторых теоретических исследованиях [32-35].

Специфическим методом получения производных фуллеренов является химическая трансформация углеродного каркаса (удаление атомов углерода, замена атомов углерода на атомы других элементов, и разрыв связей), благодаря которой образуются норфуллерены, гетерофуллерены и секофуллерены (Рисунок 3). Фуллероидные структуры, с контролируемыми размерами отверстий, образующимися при раскрытии фуллереного каркаса, используются в синтезе эндопроизводных с объемными инкапсулированными элементами.

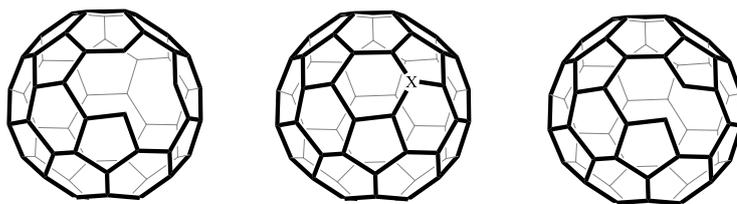


Рисунок 3 – Специфические виды производных фуллеренов на примере  $C_{60}$

Поскольку в диссертационной работе была теоретически исследована поляризуемость экзоэдральных аддуктов  $C_{60}$ , этот класс производных рассмотрен более подробно.

## 1.2 Экзоэдральные производные фуллеренов с простыми (не фуллереновыми) аддендами

Согласно литературным данным во многих химических реакциях фуллерены легко вступают во взаимодействие с электродонорными соединениями. Поэтому характерными для фуллеренов являются реакции радикального и циклоприсоединения.

Благодаря богатой  $\pi$ -электронной структуре молекула фуллерена  $C_{60}$  теоретически способна присоединить до 60 свободных радикалов. Проявляя электроноакцепторные свойства, фуллерены практически не взаимодействуют с электрофильными соединениями, однако легко вступают в реакции галогенирования, которые протекают согласно радикальному механизму [36]. В качестве радикалов могут выступать также атомы водорода ( $C_{60}H_{2-36}$ ) [37, 38].

В ходе реакций циклоприсоединения характерно образование  $[2+n]$ -циклоаддуктов фуллеренов с  $n = 1 - 4$ .

### 1.2.1 Основные реакции синтеза циклоаддуктов фуллерена $C_{60}$

Замещенные циклопропафуллерены представляют собой наиболее синтезируемый и исследуемый класс  $[2+1]$ -циклоаддуктов фуллеренов. Для получения циклопропановых производных  $C_{60}$  используются три синтетических стратегии: присоединение к фуллерену  $\alpha$ -галогенкарбоанионов в присутствии сильного основания, функционализация диазосоединениями и использование

карбенов. Наиболее распространенным способом производства метанофуллеренов является реакция присоединения к фуллерену  $\alpha$ -галогенкарбоанионов, генерируемых *in situ* (реакция Бингеля-Хирша) [39]. Реакция протекает быстро и позволяет получить целевой продукт в препаративном количестве (Рисунок 4).

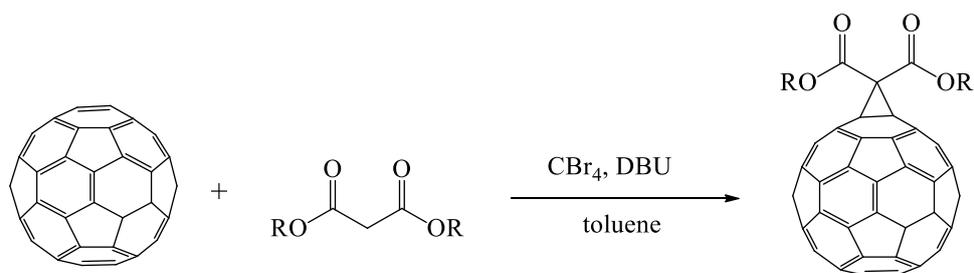


Рисунок 4 – Реакция Бингеля-Хирша

Альтернативным путем фуллероциклопропаны получают в реакциях взаимодействия фуллерена с диазосоединениями. Теоретически, образование циклопропанового кольца в подобных реакциях может происходить двумя способами: присоединением по двойной связи каркаса  $C_{60}$  карбенов, полученных при термической деструкции диазосоединений, и 1,3-диполярным присоединением, с последующим отщеплением молекулы азота [40, 41]. Обзор экспериментальных работ [42-44] показывает, что преимущественно рассматривается образование промежуточного пиразолинового интермедиата (Рисунок 5).

Для селективного синтеза [6,6]-закрытых аддуктов, предлагается использовать каталитические методы синтеза. Например, авторами [45] показано, что в ходе реакции фуллерена  $C_{60}$  с диазометаном, генерируемым *in situ* из *N*-нитрозо-*N*-метилмочевины в хлорбензоле, в присутствии катализатора  $Pd(acac)_2$ , образовывается метанофуллерен с выходом 75%. В работе также оговаривается влияние вида растворителя на итоговое соотношение [6,6]-закрытых и [5,6]-открытых аддуктов.

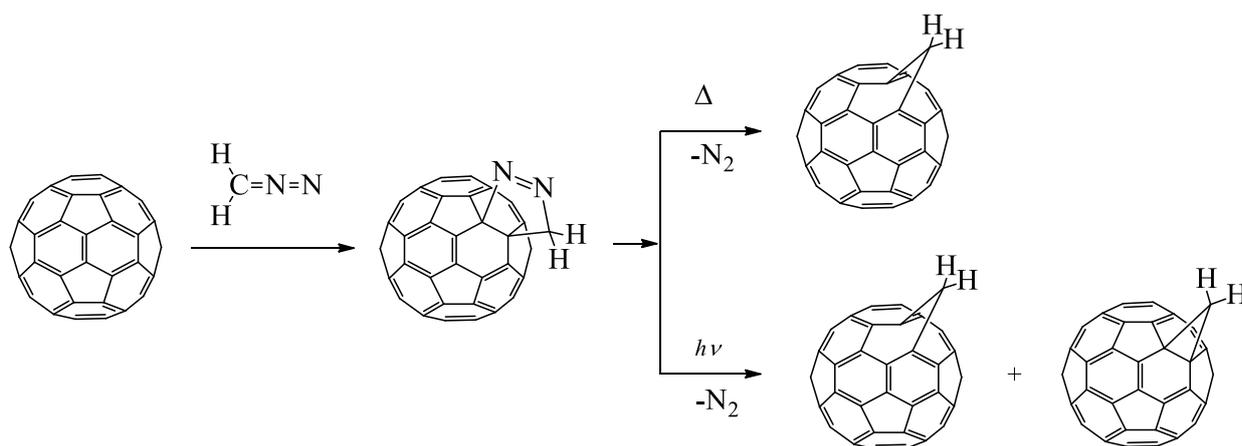


Рисунок 5 – Взаимодействие фуллерена  $C_{60}$  с диазоалканами на примере диазометана

Карбены также используются для синтеза метанофуллеренов, с различными заместителями при атоме углерода: реакция протекает в одну стадию, карбены присоединяются к каркасу фуллерена по 6.6-связи с образованием закрытого аддукта.

В результате реакций [2+2]-циклоприсоединения получают структуры фуллеренов, содержащие циклобутановый фрагмент. Известны способы получения [2+2]-циклоаддуктов фуллерена  $C_{60}$  при его взаимодействии с алкинами и алкенами, бензолом и его производными, непредельными кетонами [13]. Ранее реакции подобного рода носили чисто теоретический интерес в силу малой практической ценности. Однако, на сегодняшний день, получили широкое распространение так называемые «механохимические реакции» [46, 47], благодаря которым в твердой фазе успешно синтезируются димеры и тримеры фуллерена  $C_{60}$ , с каркасами, соединенными по [6.6.]-связям.

Перспективным способом синтеза практически значимых пирролидинофуллеренов является реакция Прато, заключающаяся во взаимодействии фуллеренов с азометиновыми илидами. Фуллерены как диенофильные соединения функционализируются 1,3-диполями (илидами) с образованием пятичленного цикла. Вступающие в реакцию азометинилиды,

генерируются *in situ* различными способами: из эфиров  $\alpha$ -аминокислот и карбонильных соединений, фотохимическим раскрытием циклов в азиридинах, отщеплением малых молекул из гетероциклических соединений, при взаимодействии альдегидов с водным аммиаком, таутомеризацией иминов, содержащих активированную метиленовую группу [48]. Однако самым используемым способом является саркозиновый метод Прато (Рисунок 6), в котором азометиновые илиды получают декарбоксилированием смеси N-метилглицина и параформальдегида. Ожидаемый продукт реакции – N-метилпирролидиновое производное фуллерена  $C_{60}$  – получается с выходом 82% [49].

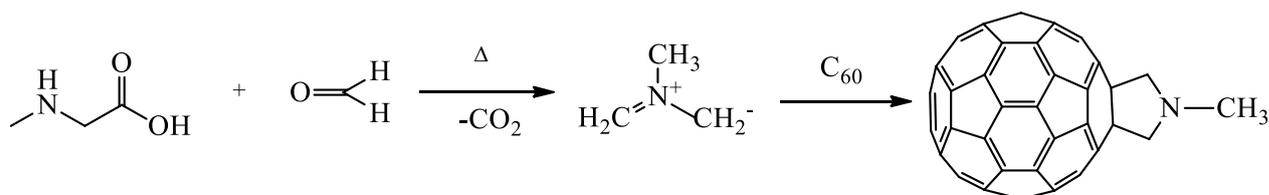


Рисунок 6 – Саркозиновый метод Прато синтеза пирролидинофуллеренов  $C_{60}$

Благодаря диенофильным качествам фуллерены способны образовывать [2+4]-циклоаддукты в реакции Дильса-Адлера [50, 51]. В качестве диенов могут быть использованы ацены и их производные. В настоящее время реакция Дильса-Адлера практически вытеснена более удобными реакциями Бингеля-Хирша и Прато.

Согласно обзору экспериментальных работ, высшими функцианилизированными продуктами реакций полициклоприсоединения, выделенными в индивидуальном виде являются гексакисаддукты. Однако в работе [52] приводится масс-спектр смеси фуллероциклопропанов – продукта полиприсоединения диазометана к фуллерену  $C_{60}$  – с числом аддендов от 1 до 15 (Рисунок 7).

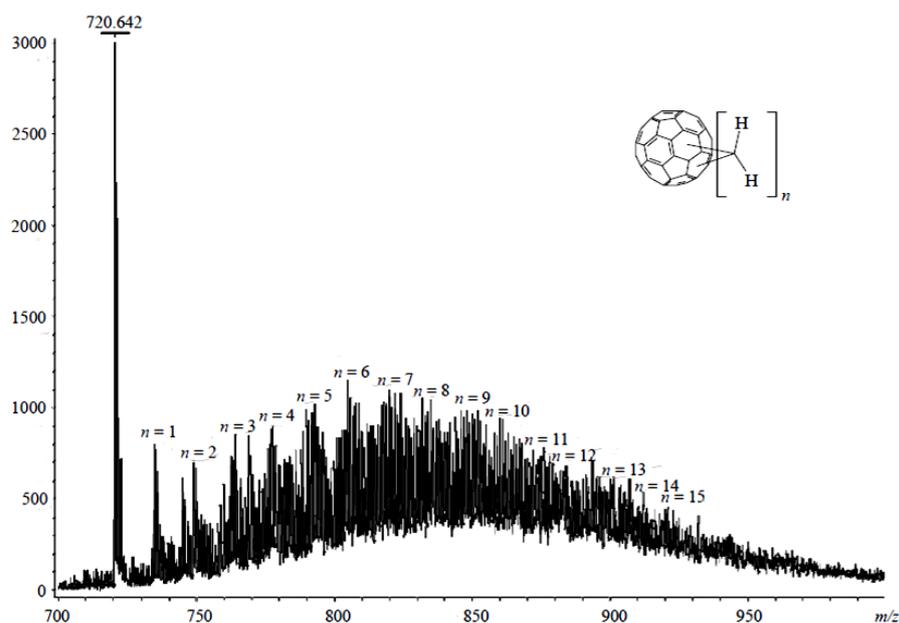


Рисунок 7 – Масс-спектр MALDI TOF продукта полиприсоединения диазометана к фуллерену  $C_{60}$

### 1.2.2 Структурная изомерия циклоаддуктов фуллерена $C_{60}$

Первоначально исследования производных фуллеренов были обращены на всестороннее изучение свойств моноаддуктов. Теоретически, в случае образования циклоаддуктов, в зависимости от присоединения аддендов к каркасу фуллерена по связи смежной для пентагона и гексагона или для двух гексагонов, продуктами реакций  $[2+n]$ -циклоприсоединения могут быть  $[5,6]$ - и  $[6,6]$ -открытые фуллероидные структуры или  $[5,6]$ - и  $[6,6]$ -закрытые аддукты (структуры **1**, **2** и **3**, **4** на Рисунке 8 соответственно для  $[2+1]$ -циклоаддуктов). Известно, что в случае реакций  $[2+1]$ -циклоприсоединения  $[5,6]$ -открытые производные обычно образуются в смеси с их  $[6,6]$ -закрытыми изомерами, а затем превращаются в них спонтанно или при термической обработке [40].

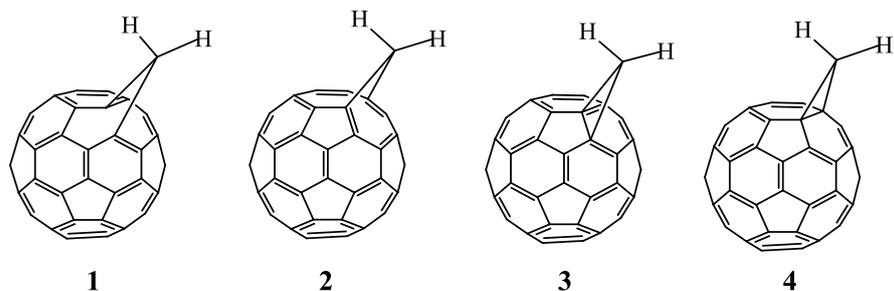


Рисунок 8 – Гипотетически возможные структуры  $\text{C}_{60}(\text{CH}_2)$

Согласно теоретическому исследованию 1,3-диполярного циклоприсоединения диазометана, нирилоксида и нитрона к фуллерену  $\text{C}_{60}$  реакции, приводящие к [5,6]-закрытым и [5,6]-открытым аддуктам характеризуются эндотермичностью, в то время как [5,6]-открытые и [6,6]-закрытые структуры – экзотермичностью. Наиболее термодинамически стабильными во всех указанных реакциях являются [6,6]-закрытые азопроизводные [53].

Для обозначения аддендов в изомерных бисциклоаддуктах используется схема (Рисунок 9), согласно которой присоединяемые функциональные группы характеризуются степенью удаленности от адденда с фиксированным положением.

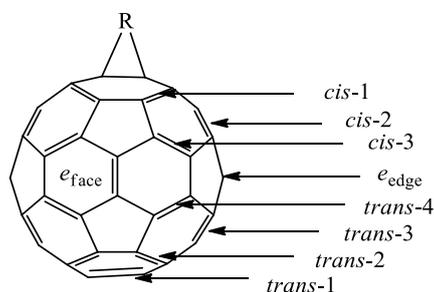


Рисунок 9 – Изомеры бисаддуктов фуллерена  $\text{C}_{60}$

На практике исследования бис- и полициклоаддуктов  $C_{60}$  значительно усложняются образованием трудноразделимых изомеров, как результат наличия в фуллереновом остове 30 одинаково реакционноспособных двойных связей. Поэтому, в этом направлении ведутся работы по нахождению новых способов селективного синтеза целевых полициклоаддуктов (темплатный метод [54], электрохимическая изомеризация [55] и др). Альтернативным подходом к изучению свойств региоизомеров является их моделирование с помощью квантово-химических методов.

### 1.3 Экзоэдральные производные фуллеренов с фуллереновыми аддендами

В качестве экзоэдральных циклоаддуктов фуллеренов можно рассматривать димеры и олигомеры, т.е. соединения, в которых адденды представлены каркасами фуллеренов (Рисунок 10).

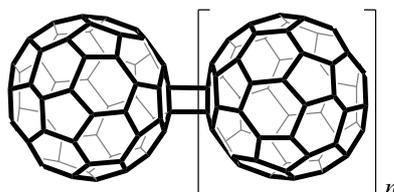


Рисунок 10 – Схематическое изображение [2+2]-димеров и олигомеров  $C_{60}$

Возможность дополнительной экзоэдральной и эндоэдральной функционализации каркасов входящих в состав молекулы делает их привлекательной основой для синтеза новых производных фуллеренов с различающимися физическо-химическими свойствами, перспективными во многих отраслях, таких как наноархитектура, материаловедение, нелинейная оптика, а также в качестве наноустройств и элементов квантовых компьютеров.

В настоящее время в мировой литературе имеются данные о димерах фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  с различным строением. Наряду с аддуктами, в которых фуллереновые остовы соединены непосредственно друг с другом (распространенные [1+1]- и [2+2]- мотивы соединения каркасов), экспериментально получены димеры, содержащие мостиковые группы разной химической природы. К синтезированным молекулам с большим числом фуллереновых каркасов в молекуле относятся тримеры фуллеренов  $C_{60}$ .

### 1.3.1 [2+2]-Димеры фуллерена $C_{60}$

К числу наиболее изученных димерных структур фуллерена  $C_{60}$  относится [2+2]-аддукт  $C_{120}$  [16, 18, 56], представляющий собой соединение из двух каркасов фуллеренов объединенных циклобутановым кольцом (Рисунок 11). Длины связей  $C1-C1^*$  и  $C1-C2$  равны 1,58 Å и 1,581 Å соответственно.

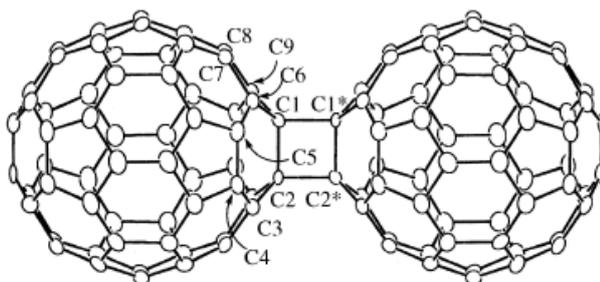


Рисунок 11 – Молекулярная структура  $C_{120}$ , определенная методом рентгеновской кристаллографией (взято из статьи [18])

Димер  $C_{120}$  синтезирован твердофазным механохимическим методом, при взаимодействии фуллерена  $C_{60}$  с цианидом калия в атмосфере азота в боксе высокоскоростной вибрационной мельницы (Рисунок 12).



Показано, что использование технологии темплатного синтеза и избыточного количества 2-броммалонового эфира позволило получить симметричный декакис-аддукт димера  $C_{120}$  **9** [57] с выходом продукта 26%. В качестве темплата был выбран 9,10-диметилантрацен (DMA) (Рисунок 14). Общей особенностью димера  $C_{60}$  и его соединений является тенденция к разложению на фуллеренсодержащие фрагменты. Наличие слабых межкаркасных связей способствует термической диссоциации и фотолизу.

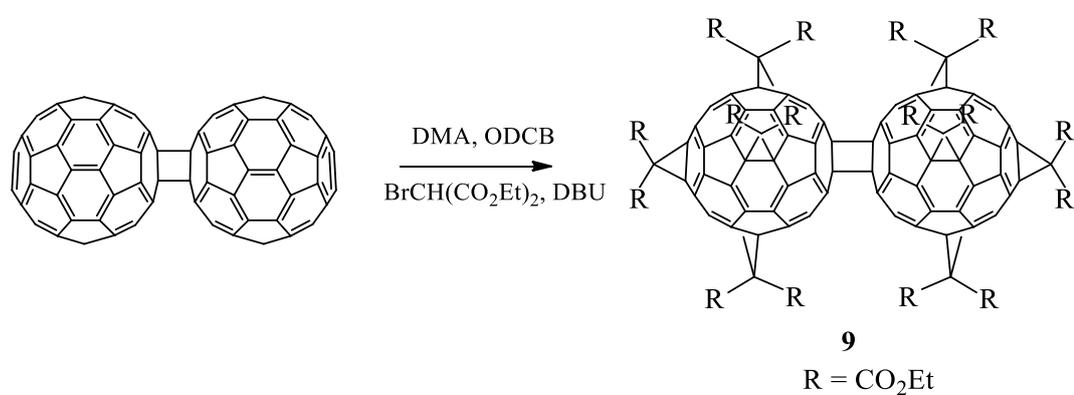


Рисунок 14 – Схема получения декакис-аддукта димера  $C_{120}$

К димерным соединениям с непосредственно связанными фуллереновыми корами относится также двухкаркасное фторпроизводное фуллерена  $C_{60}$  (Рисунок 15) [58]. Наличие циклобутанового фрагмента между  $C_{60}$  и  $C_{60}F_{18}$  установлено с помощью рентгеноструктурного исследования монокристаллов секции продукта.

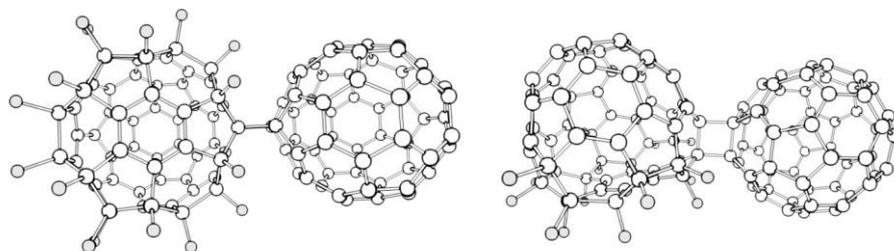


Рисунок 15 – Структура молекулы димера  $C_{60}C_{60}F_{18}$

### 1.3.2 Димеры с опосредованным соединением каркасов фуллеренов

Несмотря на то, что димер  $C_{120}$  представляет собой наиболее простую структуру в ряду соединений содержащих две молекулы фуллерена, более ранние работы в этой области посвящены синтезу димерных оксидов фуллеренов, интерес к которым стимулировался открытием нечетных фуллереновых кластеров и предложенным Тейлором [59] механизмом генерации  $C_{119}$  посредством термического декарбонилирования  $C_{60}O$ . Димер  $C_{120}O$  **10**, представляющий собой два каркаса фуллерена  $C_{60}$  связанных тетрагидрофурановым циклом, образуется в ходе термолиза эпоксида  $C_{60}O$  в присутствии  $C_{60}$  [60, 61]. При замене исходного реагента  $C_{60}O$  циклопропановым аналогом  $C_{60}CH_2$  образуется продукт реакции **11** (Рисунок 16).

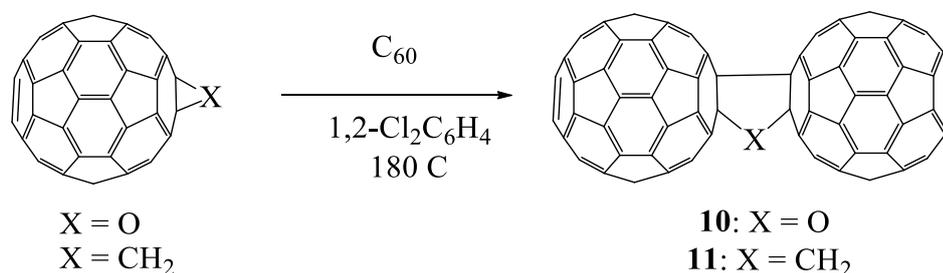


Рисунок 16 – Схема образования димеров с пятичленным циклом между каркасами

Громовым и соавторами, было показано, что в процессе термолиза  $C_{60}O$  образуются также различные по строению диоксиды  $C_{120}O_2$  (**11** и **12**). Соединение **12**, в котором второй атом кислорода располагается на одном из фуллереновых каркасов, является количественно незначительным, побочным продуктом нагревания смеси  $C_{60}$  и  $C_{60}O$  [62]. Изомерное ему соединение **13** образуется при нагревании  $C_{120}O$  при температуре свыше  $300\text{ }^\circ\text{C}$  и содержит в своей структуре

два фураноподобных цикла [63]. Аналогичное по строению серосодержащее соединение  $C_{120}OS$  (**14**) было синтезировано посредством термической реакции  $C_{120}O$  с элементарной серой в атмосфере аргона (Рисунок 17) [64].

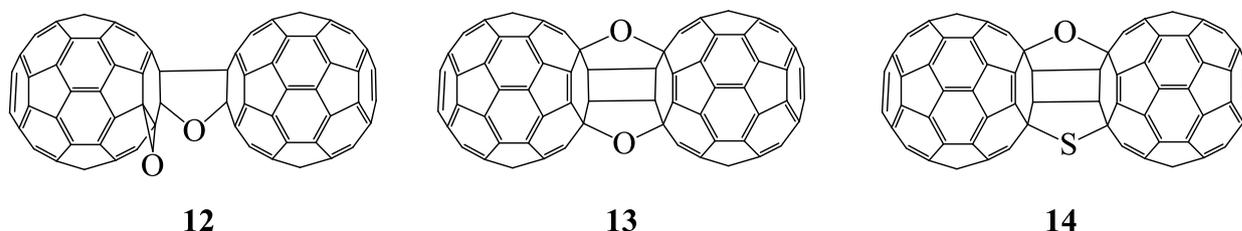


Рисунок 17 – Димеры фуллерена  $C_{60}$  с пятичленными циклами между каркасами

Следует отметить, что анализ термодинамической устойчивости димеров фуллерена  $C_{60}$ , содержащих кислородные мостики был проведен отдельно для соединений в твердом агрегатном состоянии [65]. Двухкаркасные кислородсодержащие производные фуллерена были получены в ходе механохимической реакции  $C_{60}$  с  $K_2CO_3$  и разделены методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Термическая стабильность  $C_{120}$ ,  $C_{120}O$  и  $C_{120}O_2$  изучалась в интервале температур 150–350 °С. Оказалось, что наличие мостиковых атомов кислорода существенно повышает стабильность молекул димеров. Так, наименее устойчивым в ряду исследованных соединений является димер  $C_{120}$  с непосредственно связанными каркасами фуллеренов, диссоциирующий на молекулы  $C_{60}$  при температуре 150 °С. Наиболее устойчивый  $C_{120}O_2$  не разлагается даже при температуре 350 °С.

Драгое и соавторами рассмотрено взаимодействие  $C_{60}CBr_2$ ,  $C_{60}CH_2$  и  $C_{60}(COOEt)_2$  с фуллереном  $C_{60}$  при нагревании. Показано, что образующийся в процессе нагревания карбеновый интермедиат и фуллерен превращаются в димерную молекулу  $C_{121}$  (**15**) (Рисунок 18). При другом варианте протекания реакции карбеновые частицы димеризуются с образованием молекулярной структуры  $C_{122}$  (**16**) [66].



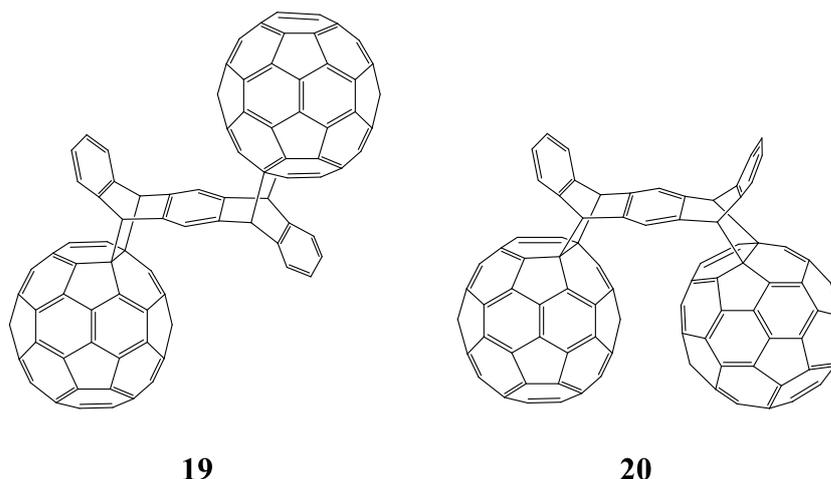
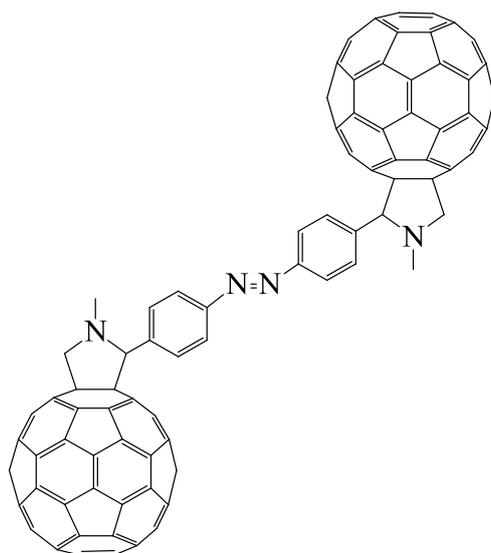


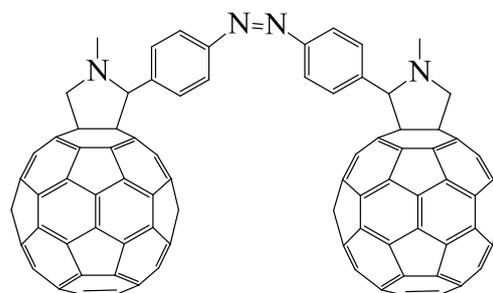
Рисунок 20 – Пространственные изомеры димера  $C_{60}$  с пентаценовым мостиком

Часто для изомеров *trans*- и *cis*-формы в литературе встречаются такие названия как *anti*- и *syn*-изомеры. Подобная пространственная изомерия характерна также для синтезированного димера  $C_{60}$  с азобензольной мостиковой группой **21** и **22** (Рисунок 21) [70]. Интерес к димерам, существующим в *syn*- и *anti*-формах вызван их способностью к фотоизомеризации, и перспективностью использования в качестве молекулярных переключателей. Так в случае азобензольного димера показано, что *anti*-форма переходит в *syn*-форму при облучении ее ультрафиолетом (370 нм), а обратный переход происходит при воздействии световых волн видимого диапазона (458 нм).

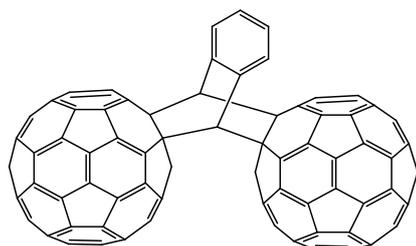
В качестве молекулярных переключателей могут выступать димерные соединения  $C_{60}$ , в которых кроме мостиковой группы присутствует [2+2]-циклоприсоединение каркасов. В подобных соединениях, образование и разрыв связей, образующих циклобутановый фрагмент является основой для конструирования переключателей (Рисунок 22). Например, димер с ксилольным (бензольным) мостиком **23** при облучении видимым светом в  $CHCl_3$  или нагревании в 1,2-дихлорбензоле изомеризуется с образованием **24** [71]. Известно также о фотоизомеризующихся метанофуллереновых димерах с арильными мостиками **25** и **26** [72].



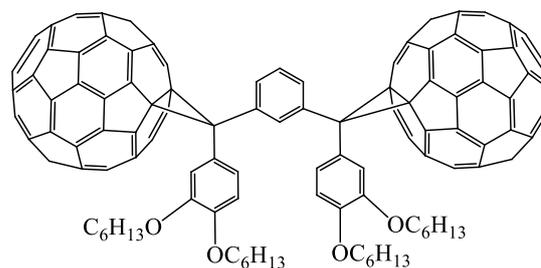
21



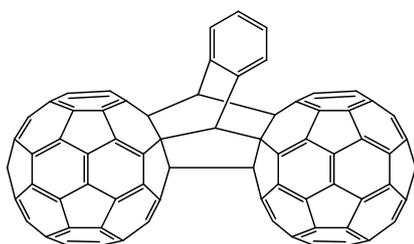
22

Рисунок 21 – Пространственные изомеры димера  $C_{60}$  с азобензольным мостиком

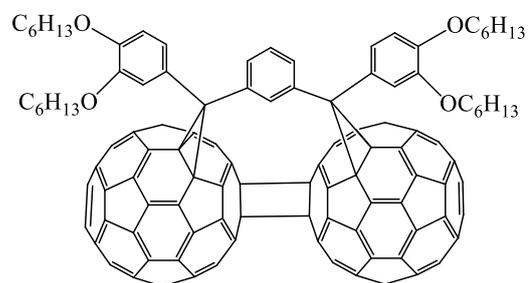
23



25



24



26

Рисунок 22 – Фотоизомеризующиеся димеры фуллерена  $C_{60}$

Активно изучаемым аспектом в области димеров фуллеренов является вопрос о наличии и степени внутримолекулярных взаимодействий между фуллереновыми каркасами (а именно об электронных переходах). Согласно представленным выше работам по синтезу димеров, в зависимости от природы мостиковых групп между фрагментами  $C_{60}$  проявляются различные степени взаимодействия. Так методом вольтамперометрии для  $C_{120}$  и димеров с фураноподобным, дифенилсилановым, дифенилгерманиевым спейсерами установлено наличие взаимодействия между фуллереновыми каркасами, тогда как для димеров с бензольным мостиком степень взаимодействия мала, а в случае димера с пентаценовой группой вообще не выявлена. Поэтому особенно интересны димеры фуллеренов, содержащие в структуре электроактивные мостиковые группы. Примерами таких соединений являются триады **27** – **29** (Рисунок 23), синтезированные в ходе реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения для диальдегидов олиготиофенов, фуллерена  $C_{60}$  и N-метилглицина в хлорбензоле [73].

Исследование фотоиндуцированного переноса электронов в триадах методом спектроскопии фотоиндуцированного поглощения и флуоресценции показало, что перенос электронов осуществляется как в синглетном, так и в триплетном возбужденном состоянии олиготиофеновых и фуллереновых фрагментов. Различие между процессами переноса энергии и электронов сильно зависит от диэлектрической проницаемости среды.

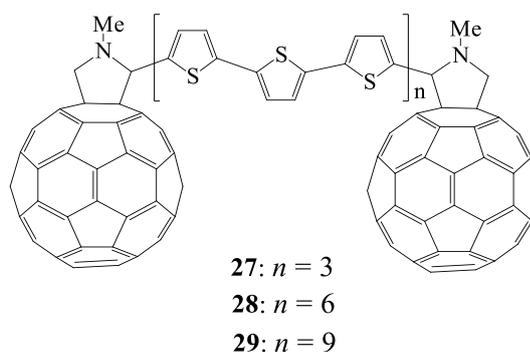


Рисунок 23 – Олиготиофеновые димерные производные фуллерена  $C_{60}$

### 1.3.3 Тримеры фуллерена $C_{60}$

При более тщательном исследовании реакции синтеза димеров  $C_{60}$  было установлено, что аналогично могут быть синтезированы также [2+2]-тримеры фуллерена [74]. В ходе исследования методом ВЭЖХ продукта механохимической реакции  $C_{60}$  с 4-аминопиридином в качестве катализатора зарегистрировано наличие небольшого и широкого пика при времени удержания 29 минут в дополнение к пикам  $C_{60}$  и  $C_{120}$ . Методами ИК- спектроскопии и УФ-спектроскопии в видимом диапазоне соединение было охарактеризовано как  $C_{180}$  (Рисунок 24).

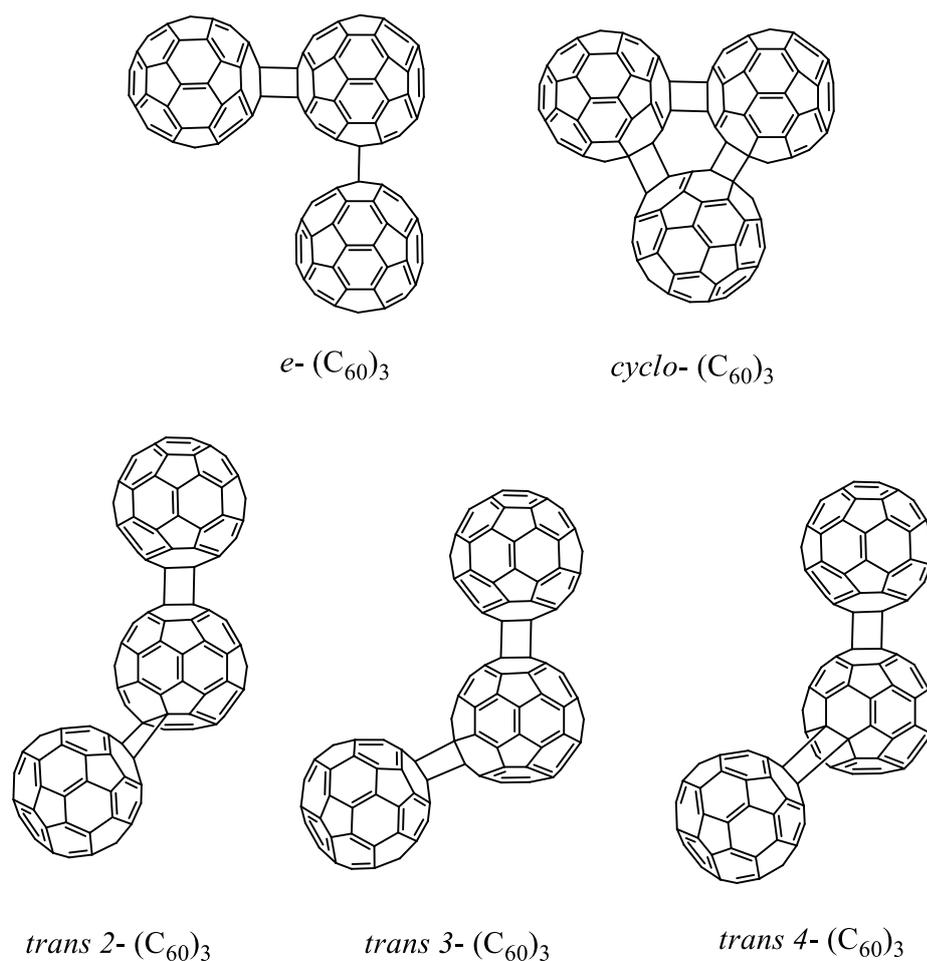


Рисунок 24 – Структура изомеров  $C_{180}$ , установленная методом сканирующей туннельной микроскопии.

В последующем, в целях определения структуры и количественного соотношения изомеров  $C_{180}$  методом сканирующей туннельной микроскопии изучена эпитаксиальная пленка  $C_{180}$ , нанесенных на поверхность Au(111) [74]. Визуально зарегистрированы *e-*, *trans-4*, *trans-3*, *trans-2* и циклический (*cis-2/cis-2/cis-2*) изомеры, с количественным соотношением не циклических изомеров 58, 25, 13 и 4%, соответственно (Рисунок 24). На основе анализа ВЭЖХ пиков и значений энергий  $\Delta E_{tot}$ , рассчитанных теоретическим методом HF/3-21G, наиболее стабильным является изомер с экваториальным мотивом присоединения фуллереновых фрагментов. Изомер *trans-1* визуально зафиксирован не был.

#### 1.4 Понятие о поляризуемости молекул

Наличие 30-ти двойных связей характеризует фуллерены как ярко выраженные электронно-акцепторные соединения. Перспективы использования соединений фуллеренов в областях нанoeлектроники, наномашинерии и солнечной энергетики предполагает возникновение интереса к их свойствам, определяющим поведение молекул во внешних электрических полях. Одним из таких свойств является поляризуемость. В литературе понятие поляризуемости вводится в контексте определения индуцированного дипольного момента.

Система из разноименно заряженных, но равных по абсолютной величине зарядов представляет собой диполь, обладающий дипольным моментом  $\mu$ :

$$\mu = ql \quad (1)$$

где  $q$  – значение положительного заряда системы,  $l$  – вектор, направленный от положительного заряда к отрицательному.

Для системы из нескольких частиц, дипольный момент рассчитывается по формуле:

$$\mu = \sum_i e_i r_i \quad (2)$$

где  $e_i$  — заряды частиц в молекуле; а  $r_i$  — их радиус-векторы

Дипольный момент молекулы, рассматриваемой в качестве системы, состоящей из положительного заряда ядер и отрицательного заряда электронов, может быть представлен в виде произведения суммы положительных зарядов и вектора, направленного от центра тяжести положительных зарядов к центру тяжести отрицательных зарядов.

$$\mu = ql = \left( e \sum_i z_i \right) l \quad (3)$$

Величина собственного дипольного момента  $\mu_0$  ( $\mu_0 \geq 0$ ) имеющего место в отсутствии электрического поля служит критерием разделения молекул на полярные и неполярные и характеризует поведение молекулы во внешнем электрическом поле. Способность молекулы приобретать индуцированный дипольный момент  $\mu_{ind}$  под воздействием внешнего электрического поля, в том числе и полей других молекул, называется *поляризуемостью*.

Под воздействием внешнего электрического поля ядро и электронное облако молекул сдвигаются, и наблюдается деформационная поляризация. Для полярных молекул, обладающих собственным дипольным моментом кроме деформационной характерна ориентационная поляризация, в ходе которой электрический диполь молекулы стремится ориентироваться вдоль линий напряженности воздействующего электрического поля. Таким образом, полная поляризуемость молекулы с учетом вклада всех видов поляризаций выглядит как:

$$\alpha = \alpha_d + \alpha_{op} = \alpha_{эл} + \alpha_{я} + \frac{\mu^2}{3kT} \quad (4)$$

Значение ориентационная поляризация  $\alpha_{op}$  равно нулю для неполярных молекул.

В системе СИ поляризуемость измеряется в Кл·м<sup>2</sup>·В<sup>-1</sup> или Ф·м<sup>2</sup>. В СГС поляризуемость имеет размерность объема, измеряется в кубических сантиметрах и имеет порядок 10<sup>-24</sup> см<sup>3</sup> или 1 Å<sup>3</sup> (1 Å = 10<sup>-8</sup> см). В атомной системе единиц поляризуемость измеряется в кубических атомных единицах длины, т.е.  $a_0^3 = 0.148 \text{ Å}^3$ , где  $a_0$  — это боровский радиус.

### 1.4.1 Основные характеристики и соотношения поляризуемости

В общем случае, индуцированный дипольный момент молекулы, находящейся под воздействием электрического поля с вектором напряженности  $E$  выражается в виде

$$\mu_{ind} = \alpha E + \frac{1}{2} \beta E^2 + \frac{1}{6} \gamma E^3 + \dots \quad (5)$$

В выражении (5)  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  представляют собой поляризуемость и гиперполяризуемости высших порядков соответственно [75, 76].

В слабом поле  $\mu_{ind}$  характеризуется значением поляризуемости  $\alpha$ , которое представляется в виде некоторого коэффициента пропорциональности

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \vec{E} \quad (6)$$

В действительности, поляризуемость  $\alpha$  является тензорной величиной и в прямоугольной системе координат описывается тензором второго порядка – матрицей  $3 \times 3$ , симметричной относительно главной диагонали  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$

$$\alpha_{ij} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (7)$$

Вектор индуцированного дипольного момента  $\mu_{ind}$ , полученный при преобразовании тензором может не совпадать по направлению с исходным вектором напряженности. Тензор поляризуемости, при котором исходный вектор  $E$  меняет только величину, но не направление описывается диагональной матрицей вида

$$\alpha_{diag} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (8)$$

Значения  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$  называются собственными значениями тензора поляризуемости и являются корнями уравнения

$$\det(\alpha_{ij} - \lambda E) = 0 \quad (9)$$

Сумма диагональных элементов тензора является его инвариантом, т.е.

$$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz} = \alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}.$$

Собственные значения тензора используют при вычислении средней поляризуемости  $\alpha$  и анизотропии поляризуемости  $a^2$ :

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (10)$$

$$a^2 = \frac{1}{2}((\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2) \quad (11)$$

Величину анизотропии поляризуемости можно также вычислить, используя элементы не диагонализированного тензора. Тогда формула для расчета  $a^2$  примет вид

$$a^2 = \frac{1}{2}((\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2)) \quad (12)$$

Графически, поляризуемость частицы описывается эллипсоидом поляризуемости (Рисунок 25), в котором длина главных полуосей равна собственным значениям диагонализированного тензора поляризуемости  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$ .

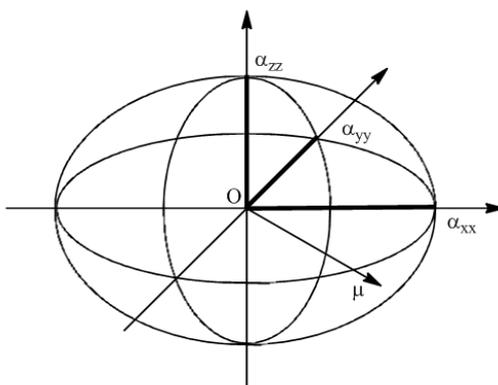


Рисунок 25 – Эллипсоид поляризуемости

### 1.4.2 Связь поляризуемости с некоторыми физико-химическими характеристиками

Поскольку поляризуемость относится к тем параметрам, которые измеряются не напрямую, как масса или температура, а рассчитываются из ранее выведенных соотношений, связи между значениями  $\alpha$  и экспериментально устанавливаемыми физико-химическими характеристиками являются основополагающими факторами при расчете. На практике в большинстве случаев значения поляризуемости определяют исходя из изменения характеристик световой волны при взаимодействии с веществом. Наиболее простые и используемые способы определения поляризуемости основанные на результатах рефрактометрических измерений или связанные с диэлектрической проницаемостью веществ позволяют оценить величину средней поляризуемости молекул  $\alpha$ , что достаточно для описания поляризуемости изотропной молекулы. В случае анизотропных молекул для полного описания поляризуемости необходимо определение молекулярных характеристик  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  и анизотропии поляризуемости  $a^2$ .

Поляризуемость как электрическое свойство вещества связана с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$  формулой Клаузиуса–Моссотти, используемой для вычисления молярной поляризации неполярных диэлектриков

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha \quad (13)$$

Поскольку  $n = \frac{\rho}{M} N_A$ , то согласно предыдущему равенству значения поляризуемости  $\alpha$  можно вычислить по формуле

$$\alpha = \frac{3}{4\pi} \left( \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \quad (14)$$

В случае полярных диэлектриков, с учетом вклада ориентационной поляризации зависимость средней поляризуемости  $\alpha$  от  $\varepsilon$  выглядит как

$$\alpha = \frac{3}{4\pi n} \left( \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) - \frac{\mu_0^2}{3kT} \quad (15)$$

Формулой расчета молекулярной рефракции Лоренца-Лоренца, поляризуемость связывается с показателем преломления. Средняя поляризуемость выражается через показатель преломления  $\eta$  в виде

$$\alpha = \frac{3}{4\pi n} \left( \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \right) \quad (16)$$

Приобретение индуцированных дипольных моментов молекулами и атомами возможно не только в случае воздействия внешнего электрического поля, но и при воздействии электрических полей других молекул вещества, поэтому поляризуемость тесно связана с силами межмолекулярных взаимодействий атомов и молекул, которые представляют собой диполь-дипольные взаимодействия без образования и разрыва связей. Известно, что межмолекулярные взаимодействия разделяются на ориентационное взаимодействие диполей полярных молекул, поляризационное взаимодействие, основанное на индуцировании дипольных моментов полярными молекулами во всем объеме соединения и дисперсионное взаимодействие присущее как полярным, так и неполярным молекулам. Значениями поляризуемости характеризуются дисперсионные и поляризационные составляющие сил Ван-дер-Ваальса, тогда как ориентационные взаимодействия зависят от величины дипольных моментов [77, 78].

В большинстве случаев (когда дипольные моменты молекул малы), наибольший вклад в силы Ван-дер-Ваальса вносят дисперсионные взаимодействия, имеющие универсальный характер и играющие важную роль в процессах конденсации газов, адсорбции и др. Зависимость дисперсионного взаимодействия от поляризуемости выражается формулой расчета константы дисперсионного взаимодействия:

$$C_{disp} = \frac{3}{2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \quad (17)$$

где  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  – это поляризуемости, а  $I_1$ ,  $I_2$  – потенциалы ионизации взаимодействующих молекул.

Энергия индукционного взаимодействия между молекулами примерно на порядок меньше энергии электростатического взаимодействия двух диполей и дисперсионного взаимодействия. Однако ее вклад значительно различается для соединений в газообразной и жидкой форме. Константа индукционного взаимодействия выражается в виде

$$C_{ind} = \mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1 \quad (18)$$

где  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  соответствуют дипольным моментам взаимодействующих молекул, а  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  – значениям поляризуемости.

### 1.4.3 Расчет главных значений тензора поляризуемости и анизотропии поляризуемости

Тензорное описание поляризуемости основано на свойстве анизотропии поляризуемости молекул [79]. Известно, что поляризуемость атомов химических элементов изотропна, вне зависимости от направления приложенного поля, тогда как поляризуемость молекул зависит от их симметрии и направления вектора напряженности приложенного электрического поля. В литературе приводят примеры аксиально-симметричных молекул, для которых  $\alpha_{\parallel} \neq \alpha_{\perp}$ , где  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$  – величины поляризуемости по направлению оси симметрии и перпендикулярно ей соответственно [80]. Молекулярная анизотропия поляризуемости находит отражение в таких явлениях как эффект Керра и рассеяние света Релея.

В приближении упругого рассеяния, свет, представляющий собой электромагнитную волну, падая на молекулу, индуцирует частотно-зависимый электрический диполь, который в свою очередь становится источником деполяризованного рассеянного электрического поля. В зависимости от величины анизотропии поляризуемости молекулы интенсивности рассеянного света с

поляризацией в различных направлениях OX, OY, OZ различаются. Исследование степени деполяризации рассеянного света индуцированным диполем позволяет вычислить величину анизотропии поляризуемости по формуле

$$a^2 = 45\alpha^2 \frac{\Delta_u}{6 - 7\Delta_u} \quad (19)$$

где  $\Delta_u = \frac{I_y}{I_z}$  является коэффициентом деполяризации рассеянного света в случае неполяризованной световой волны (естественный свет), описывающийся величинами  $I_y$  и  $I_z$  равными интенсивностям деполяризованного рассеянного света с колебаниями электрического вектора вдоль осей OY и OZ соответственно [81].

В результате воздействия внешнего электрического поля на изотропное вещество, содержащее как изотропные, так и анизотропные молекулы возникает искусственная анизотропия поляризуемости, при которой анизотропные молекулы ориентируются по направлению вдоль вектора напряженности приложенного поля (эффект Керра) [81]. Определенные при исследовании эффекта Керра анизотропные и дипольные члены константы Керра ( $K$ ) связаны с величинами  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$  выражениями:

$$\Theta_1 = \frac{1}{45kT} (\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 \quad (20)$$

$$\Theta_2 = \frac{1}{45k^2T^2} \mu_x^2 (2\alpha_{xx} - \alpha_{yy} - \alpha_{zz}) + \mu_y^2 (2\alpha_{yy} - \alpha_{zz} - \alpha_{xx}) + \mu_z^2 (2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}) \quad (21)$$

Таким образом, пользуясь соотношениями, полученными в результате экспериментов по релеевскому рассеянию света, эффекту Керра и молярной рефракции можно определить собственные значения тензора поляризуемости  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$  и анизотропию поляризуемости молекул [79, 81, 82]. Диагональные значения тензора поляризуемости представляются в виде функциональной зависимости от A, B и C, введенных для обозначения экспериментально установленных величин:

$$\alpha_{xx} = (A + C)/3 \quad (22)$$

$$\alpha_{yy} = A/3 - C/6 + (6B - 3C^2)^{1/2}/6 \quad (23)$$

$$\alpha_{zz} = A/3 - C/6 - (6B - 3C^2)^{1/2} / 6 \quad (24)$$

где

$$MR = \frac{4\pi N}{3} \cdot \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} = \frac{4\pi N}{9} A \quad (25)$$

$$a^2 = ((\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2) / 2 = B / 2 \quad (26)$$

$$45kT\theta_1(P_e / P_d) = (\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 = B \quad (27)$$

$$45k^2T^2\theta_2 = \mu^2(2\alpha_{xx} - \alpha_{yy} - \alpha_{zz}) = \mu^2 C \quad (28)$$

Стоит отметить, что подобный подход к определению компонент тензора поляризуемости применим только в случае экспериментов в газовой фазе.

## 1.5 Поляризуемость фуллеренов $C_{60}$ и $C_{70}$ и их соединений

### 1.5.1 Поляризуемость фуллеренов, определённая экспериментальными методами

Одним из традиционных способов вычисления значений средней поляризуемости молекул является определение ее посредством экспериментально установленных значений диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  (формула Клаузиуса–Моссотти) или показателя преломления  $\eta$  (формула Лоренца–Лоренца). Этот подход также использовался и по отношению к фуллеренам.

Экспериментальные значения диэлектрической проницаемости получены рядом авторов, при исследовании частотно-зависимой комплексной диэлектрической функции  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + j\varepsilon_2$ . Значение диэлектрической проницаемости определяется как действительная часть комплексной функции  $\varepsilon_1$  при частоте  $\omega$  равной 0 Гц. Так в работах Рена и соавторов [83, 84] при исследовании методами эллипсометрии и спектроскопии отражения и пропускания пленок  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , нанесенных на супрасил и кремниевые подложки установлены значения  $\varepsilon_1$  равные 3.61 и 3.75 соответственно. Значения

поляризуемости соответствующие им по формуле Клаузиуса-Моссотти равны  $\alpha(C_{60}) = 79.0 \text{ \AA}^3$  и  $\alpha(C_{70}) = 98.3 \text{ \AA}^3$ . При расчете использовались значения постоянных решетки  $a$  равные  $14.17 \text{ \AA}$  и  $15.1 \text{ \AA}$  для  $C_{60}$  и  $C_{70}$  соответственно и  $n = \frac{4}{a^3}$ . В более позднем исследовании тем же методом спектроскопии отражения и пропускания пленки фуллерена  $C_{60}$  Экландом и соавторами [85] была представлена диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon_1 = 4.08 \pm 0.05$ , с соответствующим значением  $\alpha = 85 \text{ \AA}^3$ .

В процессе исследования плёнок фуллеритов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  методом спектрометрии характеристических потерь энергии электронами были вычислены значения показателей преломления  $\eta(C_{60}) = 3.7$  и  $\eta(C_{70}) = 2.7$  [86]. Соответствующие значения поляризуемости фуллеренов, рассчитанные по формуле Лоренца-Лоренца равны  $137.3 \text{ \AA}^3$  и  $139.1 \text{ \AA}^3$ . Полученные значения поляризуемости не сравнимы со значениями, полученными из других работ, что предположительно связано с использованием показателей преломления в качестве подгоночных параметров, при описании графиков. Однако в целом эти результаты можно использовать для грубой оценки  $\alpha$ .

Кроме экспериментов над твердыми пленками фуллеренов, в настоящее время известны также исследования фуллеренов в газовой фазе. Так, значения поляризуемости изолированных молекул фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  получены методом молекулярного пучка, в котором отклонение  $d$  пучка ионов в электрическом поле прямо пропорционально значению поляризуемости  $\alpha$  этих молекул.

$$d = K \frac{\alpha E}{mv^2} \frac{dE}{dz} \quad (29)$$

где  $K$  – константа, зависящая от геометрии аппаратуры используемой в эксперименте, а  $m$  и  $v$  – это масса и скорость молекулы. Для генерации молекулярного пучка и ионизации молекул использовался лазер с низкой мощностью облучения во избежание фрагментации молекул. В результате эксперимента, авторами были представлены значения средней поляризуемости фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  равные  $76.5 \pm 8.0$  и  $101.9 \pm 13.9 \text{ \AA}^3$  соответственно [87, 88].

Поляризуемость фуллерена  $C_{60}$  также была вычислена при исследовании кластеров фуллерена методом времяпролетной спектроскопии [89]. В работе представлено значение  $\alpha(C_{60})$  равное  $79 \pm 4 \text{ \AA}^3$  полученное из равенства

$$V(y, z) = \frac{16\pi^2}{M\lambda c} F(y, z) \alpha_{zz}, \quad \text{где } F(y, z) = \frac{c}{8\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E^2(y, z, t) dt \quad (30)$$

Здесь  $M$  – это масса кластера,  $c$  – скорость света, а  $V$  – характеристическая скорость. Значение поляризуемости оценивали по компоненте тензора поляризуемости  $\alpha_{zz}$ .

Таким образом, обзор экспериментально полученных значений позволяет утверждать, что поляризуемость фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  приблизительно равна 80 и 100  $\text{\AA}^3$  соответственно.

### 1.5.2 Поляризуемость фуллеренов, определённая квантовохимическими методами

Для теоретического расчета значений поляризуемости фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  активно используются различные квантовохимические методы. Оценка поляризуемости производятся как *ab initio* так и полуэмпирическими способами.

К первым исследованиям, содержащим квантовохимические вычисления поляризуемости фуллеренов, относится работа Фоулера и соавторов [90], изучавших электрические и магнитные свойства молекулы  $C_{60}$  *ab initio* с помощью ряда базисных наборов, таких как STO-3G, STO-3G\*, 6-31G и 6-31G\*. Значения поляризуемости, рассчитанные минимальным набором базисных функций STO-3G и STO-3G\* равны 45,3  $\text{\AA}^3$  и 49,5  $\text{\AA}^3$ . Для сравнения, значения  $\alpha$ , полученные при расчете валентно-расщепленными базисами 6-31G и 6-31G\* выше и равны 63,7  $\text{\AA}^3$  и 65,5  $\text{\AA}^3$ , соответственно. Поляризуемость фуллерена  $C_{70}$  рассчитанная тем же базисом STO-3G равна 56,7  $\text{\AA}^3$  [91]. Таким образом, базис STO-3G значительно занижает значения поляризуемости фуллеренов, а

использование валентно расщепленных базисов расширенных поляризационными функциями значительно улучшает качество расчета.

В дальнейших *ab initio* исследованиях, поляризуемость  $C_{60}$  и  $C_{70}$  была рассчитана расширенным базисным набором 6-31++G, дополненным диффузными функциями. Значения  $\alpha$  фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  согласно работе равны 75,1  $\text{\AA}^3$  и 89,8  $\text{\AA}^3$  [92]. В этой же работе поляризуемость  $C_{60}$  оценивали с помощью гибкого базиса 4-31G(p,d), содержащего как диффузную (p), так и поляризационную (d) функцию. Согласно этому базису поляризуемость  $\alpha(C_{60})$  равна 75.3  $\text{\AA}^3$ .

Поляризуемость фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , вычисленная полуэмпирическими способами существенно не отличаются от значений полученных *ab initio* с использованием валентно-расщепленных базисов, за исключением методов MNDO и INDO (Таблица 1).

Таблица 1 – Поляризуемость фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , рассчитанная некоторыми полуэмпирическими методами ( $\text{\AA}^3$ )

Метод	$C_{60}$	$C_{70}$	$C_{70}/C_{60}$
AM1 [93]	63.4	78.5	1.24
PM3 [93]	64.3	79.4	1.25
PM3 [94]	63.9	79.0	1.24
PM6 [93]	78.5	95.5	1.22
MNDO [95]	85.9	102.3	1.19
INDO [96]	81.7	–	–

В настоящее время, метод теории функционала плотности (DFT), является одним из популярных методов квантово-химических вычислений, поскольку этот метод учитывает электронную корреляцию в совокупности с приемлемыми вычислительными затратами. Как и в случае с полуэмпирическими методами, где значения поляризуемости фуллеренов зависят от выбора базисного набора, точность метода DFT зависит от выбора функционала плотности. Одними из

часто используемых функционалов плотности являются PBE и B3LYP. Стоит отметить, что при использовании функционала B3LYP значения поляризуемости занижаются и значительно зависят от расширения базиса дополнительными поляризационными и диффузными функциями (Таблица 2).

Таблица 2 – Поляризуемость фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>, рассчитанная в рамках теории функционала плотности (Å<sup>3</sup>)

Метод	C <sub>60</sub>	C <sub>70</sub>	C <sub>70</sub> /C <sub>60</sub>
PBE/3ζ [97]	82.7	102.7	1.24
PBE/NRLMOL [98]	82.9	102.8	1.24
PBE/GGA [99]	82.0	–	–
PBE0/SVPD [100]	81.6	–	–
B3LYP/6-31G [95]	68.2	79.0	1.16
B3LYP/6-31G(d) [95]	69.8	84.3	1.21
B3LYP/6-31G(d,p) [95]	75.2	94.4	1.26

### 1.5.3 Поляризуемость экзоэдральных производных фуллеренов

В литературе присутствуют единичные данные о попытках экспериментального определения поляризуемости соединений фуллеренов. Например, в статье [101] приведены значения динамической поляризуемости фторфуллеренов C<sub>60</sub>F<sub>36</sub> и C<sub>60</sub>F<sub>48</sub> (532 нм) равные 60.3±7.7 Å<sup>3</sup> и 60.1±7.5 Å<sup>3</sup> соответственно, с помощью интерферометрии Капицы-Дирака-Талбота-Лау. Аналогичным методом измерена частотнозависимая поляризуемость перфторалкил производного фуллерена C<sub>60</sub> α<sub>532</sub>[C<sub>60</sub>(C<sub>12</sub>F<sub>25</sub>)<sub>8</sub>] = 190 Å<sup>3</sup> [102].

На достоверность результатов исследований по экспериментальному установлению поляризуемости производных фуллеренов могут оказывать влияние такие факторы как устойчивость к облучению либо к другим воздействиям на образец, проводимым в ходе эксперимента, чистота вещества, изомерный состав и способность к спонтанной изомеризации. Так в эксперименте [101] значения поляризуемости для аддуктов с различным значением аддендов

$\alpha_{532}[\text{C}_{60}\text{F}_{36}]$  и  $\alpha_{532}[\text{C}_{60}\text{F}_{48}]$  практически совпадает. Однако, в работе [103] сообщалось, что для фторфуллеренов  $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$  наблюдается превращение изомеров  $\text{C}_1$  в  $\text{C}_3$  в результате внутримолекулярной перегруппировки аддендов. Теоретическое исследование механизмов изомеризации фторидов фуллерена  $\text{C}_{60}$  и его перфторааддуктов представлено в работе [104]. Более того, известно, что для соединений  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_n$  и  $\text{C}_{60}\text{H}_n$ , изоструктурных  $\text{C}_{60}\text{F}_n$  [105], характерно отщепление аддендов в процессе облучения [106, 107]. Таким образом, затруднительно определить является ли столь незначительное различие значений поляризуемости исследованных фторфуллеренов их характерной чертой или следствием неточности эксперимента.

Существующие теоретические исследования поляризуемости экзоэдральных производных  $\text{C}_{60}$  (галогенпроизводные, гидриды и гидроксиды, азиридино- и пирролидинофуллерены) характеризуются не систематичностью и носят поверхностный характер. Поляризуемость соединений рассчитывается в процессе исследования представляющих научный интерес структур и описания их свойств, и выкладывается в виде констатации фактов, без углубления в природу явления. При моделировании структур и расчете свойств соединений фуллеренов широкое применение получили методы теории функционала плотности [108]. Рассчитанные этими методами величины средней поляризуемости и элементы тензора поляризуемости (для некоторых соединений) представлены в Таблице 3.

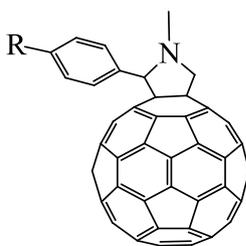
Таблица 3 – Теоретические значения поляризуемости экзоэдральных соединений фуллеренов, рассчитанные методами DFT, Å<sup>3</sup>

Соединение	Метод	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{zz}$	$\alpha$	Ссылка
$\text{C}_{50}\text{Cl}_{10}$	PBE/DNP	110.2	110.2	58.2	92.9	[109]
$\text{C}_{56}\text{H}_{10}$	B3LYP/6-31G(d)	74.3	73.1	53.8	67.1 (70.2*)	[110]
$\text{C}_{56}\text{Cl}_{10}$		75.8	75.0	55.0	91.0 (70.2)	
$\text{C}_{56}\text{F}_{10}$		101.5	107.0	64.4	68.6 (70.2)	

## Продолжение таблицы 3

$C_{60}H_2$	B3LYP/6-311G(d)	–	–	–	74.7 (73.8)	[111]
$C_{60}H_{60}$		–	–	–	77.9 (73.8)	
$C_{60}Cl_{30}$	B3LYP/6-31G(d)	155.5	155.5	129.9	147.0 (70.9)	[112]
$C_{60}F_{18}$	B3LYP/DNP	101.49	99.42	94.47	98.46 (71.32)	[113]
$C_{60}F_{17}CF_3$		100.96	100.88	93.78	98.54 (71.32)	
$C_{60}OH$	B3LYP/6-31G(d,p)	–	–	–	72.00 (69.48)	[114]
$C_{60}(OH)_2$		–	–	–	72.00 (69.48)	
$C_{60}(OH)_3$		–	–	–	74.22 (69.48)	
$C_{60}(OH)_4$		–	–	–	74.22 (69.48)	
$C_{60}(OH)_8$		–	–	–	79.55 (69.48)	
$C_{60}(OH)_{10}$		–	–	–	81.19 (69.48)	
$C_{60}(OH)_{16}$		–	–	–	82.37 (69.48)	
$C_{60}(OH)_{18}$		–	–	–	103.41 (69.48)	
$C_{60}(OH)_{24}$		–	–	–	85.48 (69.48)	
PCBM		B3LYP/3-21G*	93.21	86.75	76.77	
N-метил-3,4-фуллеропирролидин (NMFP)	B3LYP/6-31G(d)	–	–	–	77.3(–)	[116]
<b>30</b>	B3LYP/6-31G(d)	–	–	–	100.1 (71.7)	[117]
<b>31</b>	B3LYP/6-31G(d)	–	–	–	96.5 (71.7)	
<b>32</b>	B3LYP/6-31G(d)	–	–	–	100.8 (71.7)	

\*В скобках даны значения поляризуемости исходного фуллерена



30 R: NO<sub>2</sub>

31 R: NH<sub>2</sub>

32 R: NO

## 1.6 Аддитивный подход к оценке поляризуемости молекул и его применение к экзоэдральным производным фуллерена C<sub>60</sub>

Альтернативным подходом к оценке поляризуемости фуллерена C<sub>60</sub> и его производных является применение аддитивных схем расчета поляризуемости молекул. Под понятием аддитивности молекулярных свойств предполагается количественная оценка результирующего свойства молекулы в виде суммы парциальных вкладов элементов (заранее известных) из которых эта молекула состоит. Естественно, что вычисленное аддитивное значение может варьироваться в зависимости от способа разбиения структуры молекулы на фрагменты, поэтому выбор разбиения должен быть целенаправленным и учитывать общую тенденцию исследования. Однако следует помнить, что, несмотря на разнообразие в выборе возможных разбиений структур, «ни одно физическое свойство не может быть строго аддитивным» [76].

Правомерность использования принципов аддитивности при описании поляризуемости молекул исходит из установленного факта об аддитивности мольных рефракций и поляризаций, непосредственно связанных с поляризуемостью [118].

В настоящее время выделяется два основных класса аддитивных схем поляризуемости [76]:

- конкретизированные аддитивные схемы, с введенными инкрементами, соответствующими вкладам атомов какого-либо элемента в зависимости от валентного состояния, характера замещения у соседнего атома и т.д.;

- аддитивные схемы, в которых, помимо вкладов атомов или связей, вводятся «сверхаддитивные» вклады, возникающие благодаря внутримолекулярным взаимодействиям.

К числу основных использующихся аддитивных схем расчета поляризуемости относятся схемы, в которых поляризуемость молекулы равна суммарной поляризуемости входящих в них атомов либо содержащихся в структуре связей.

Так, Таккар предлагает классификацию атомистических аддитивных схем [119, 120], в которых уточнение аддитивных значений поляризуемости молекул и приближение их к истинному значению  $\alpha$  основано на введении различного числа инкрементов  $\alpha_X$  для атомов одного химического элемента X:

- модель свободных атомов, в которой для атомов одного химического элемента ставится в соответствие одно неизменное значение инкремента, равное поляризуемости изолированных атомов;
- модель эффективных атомов, в которой вместо поляризуемости изолированных атомов используется эффективная поляризуемость атома, подразумевающая учет взаимного влияния атомов;
- модель атомных типов, учитывающая окружение атома и содержащая более одного инкремента для описания вклада атомов химического элемента (в зависимости от атомного номера и типов гибридизации атома);
- модель функциональных и связевых инкрементов, аналогична модели атомных типов с дополнительным учетом типов связей и наличия функциональных групп;
- модель на основе матрицы связности.

Для оценки поляризуемости молекулы может быть использовано не только значение средней поляризуемости фрагментов соединения. Эллипсоиды поляризуемости связей в сумме представляют эллипсоид поляризуемости молекулы. При построении эллипсоидов поляризуемости каждой связи ставятся в соответствие продольные (совпадающие с направлением связи), поперечные

(перпендикулярные межъядерным осям либо лежащие в плоскостях двойных связей) и вертикальные оси эллипсоида (перпендикулярные плоскостям, образованным продольными и поперечными осями). Соответствующие значения полуосей эллипсоидов обозначаются  $\alpha_{\parallel}$ ,  $\alpha_{\perp}$ ,  $\alpha_{\perp\perp}$  и являются элементами диагонализированного тензора поляризуемости связи [76]

$$\alpha_{ij} = \begin{bmatrix} \alpha_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp\perp} \end{bmatrix} \quad (31)$$

Общий метод суммирования эллипсоидов поляризуемости связей предложен Смитом и Мортенсенем [121]. К аддитивным схемам подобного рода относятся схемы Ботореля [122], Вукса [123] и Ле Февра [124].

В настоящее время благодаря развитию квантово-химических методов исследования молекул аддитивные схемы для описания поляризуемости практически не применяются. Однако их использование эффективно при интерпретации вычисленных с помощью компьютерных программ значений  $\alpha$ . Особенно это актуально для соединений, экспериментальное установление поляризуемости которых сопряжено с методологическими трудностями (в том числе и поляризуемость соединений фуллеренов).

Так Ху и Рукенштейном [125] выведена формула расчета  $\alpha$ , применимая к фуллеренам, подчиняющимся правилу изолированных пятиугольников, где каждый атом углерода связан с тремя соседними атомами, в которой значения поляризуемости  $\alpha(C_{60})$  и  $\alpha(C_{70})$  вычисляются на основе соотношения между поляризуемостью С-С связи и ее порядком  $x$ :  $\alpha_{C-C} = 0.631x$ . Общая поляризуемость фуллеренов, рассчитанная по формуле  $\alpha = 1.262n$ , где  $n$  – число атомов в молекуле, равна  $75.7 \text{ \AA}^3$  и  $88.3 \text{ \AA}^3$  для молекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$  соответственно. Поляризуемость отдельных связей 1, 1.5, и 2 порядков (связи в этане, бензоле и этилене соответственно) вычислены методом теории функционала плотности B3LYP/6-311G(d) и равны  $3.6269 \text{ \AA}^3$ ,  $8.7074 \text{ \AA}^3$  и  $3.2483 \text{ \AA}^3$ .

В работе [126], исследователи представили формулу расчета удельных диагональных компонент тензора поляризуемости соединений вида  $C_{60}F_n$

$$\Delta\alpha_{ii} = \frac{[\alpha_{ii}(C_{60}F_n) - \alpha(C_{60})]}{n}, \quad (32)$$

на основе которой оценивали изменение поляризуемости молекулы в процессе функциолизации каркаса фуллерена в пересчете на один атом фтора (Таблица 4). Оптимизация и расчет тензоров поляризуемости молекул проведены с использованием полуэмпирического метода MNDO. Поляризуемость аддуктов растет по мере увеличения числа аддендов, однако ее значения для фуллерена  $C_{60}$  изначально значительно занижены по сравнению с экспериментальными данными. Авторы оговаривают, что целью их работы является исследование общих тенденций, а не получение максимально точных значений поляризуемости.

Таблица 4 – Поляризуемость некоторых фторидов фуллерена  $C_{60}$ ,  $\text{Å}^3$

Молекула	$\Delta\alpha_{xx}$	$\Delta\alpha_{yy}$	$\Delta\alpha_{zz}$	$\Delta\alpha$	$\alpha$
$C_{60}F$	3.764	4.964	0.771	3.171	67.365
$C_{60}F_2$	-0.230	2.312	-0.408	0.556	65.306
$C_{60}F_{18}$	–	-0.089	–	–	–
$C_{60}F_{20}$	1.008	1.008	-1.001	0.408	72.354
$C_{60}F_{36} (T)$	0.334	0.333	0.167	0.333	76.182
$C_{60}F_{36} (C_3)$	0.466	0.249	0.084	0.321	75.750
$C_{60}F_{36} (C_1)$	0.478	0.295	0.018	0.319	75.678
$C_{60}F_{48} (D_3)$	0.332	0.332	0.116	0.304	78.786
$C_{60}F_{48} (S_6)$	0.336	0.336	0.112	0.305	78.834

$\alpha(C_{60}) = 64.194 \text{ Å}^3$  [126]

### 1.7 Использование теоретических данных о поляризуемости для прогнозирования свойств фуллеренов

Рассчитанные квантовохимическим путем значения поляризуемости молекул имеют предсказательную ценность при первичном прогнозировании свойств этих соединений и их физико-химического поведения. Так, в химии

фуллеренов поляризуемость предлагается использовать для объяснения и прогнозирования их хроматографического поведения [127, 128], химических [129, 130], электрохимических [131], астрохимических [132, 133], каталитических свойств [134-136], фотопереключения в фуллеренсодержащих системах [137, 138], межмолекулярных взаимодействий [139-141].

В зависимости от вида симметрии, произвольная молекула фуллерена  $C_n$ , может иметь более одного реакционного центра. В работе [142] показано, что в рамках реакций 1,3-диполярного присоединения озона и diazometana к фуллеренам  $C_n$  ( $n = 60, 70, 76, 78$ ) данные об индексах поляризуемости  $\sigma$ -связей применимы для оценки эффективности неэквивалентных реакционных центров в молекуле: реакционные центры (связи) термодинамическом плане являются более выгодными, если соответствующие им индексы поляризуемости больше значений средней поляризуемости соединения. Однако авторы отмечают, что индекс поляризуемости связи как критерий ее реакционной способности методологически зависит от средней поляризуемости исследуемой молекулы, что в результате не предполагает возможности сравнения реакционности связей в группе соединений.

Высокими значениями средней поляризуемости фуллеренов объясняется явление высокоэффективного тушения фотоактивированных электронно-возбужденных состояний таких соединений как ионы тербия, 9,10-дибромантрацен и адамантанон [97]. Константы скорости тушения, рассчитанные для молекулы  $C_{70}$  значительно превосходят значения, полученные для  $C_{60}$ , что коррелирует с данными о средней поляризуемости фуллеренов.

Известно, что фуллерены и их производные относятся к классу  $\pi$ -акцепторов [143]: они склонны образовывать донорно-акцепторные соединения с частичным или полным переносом заряда (ион-радикальные соли фуллерена) либо межмолекулярные ван-дер-Ваальсовы комплексы, в которых перенос заряда отсутствует (например, сольваты и клатраты). Обширные литературные данные о соединениях фуллеренов, относящихся к донорно-акцепторному типу, обобщены и систематизированы в работе Любовской Р.Н. и Конарева Д.В. [144]. Более того,

в обзоре указана ключевая роль поляризуемости при образовании межмолекулярных комплексов и ион-радикальных солей фуллеренов. Так, в общем случае, большие значения поляризуемости фуллеренов и их соединений благоприятствуют образованию Д-А комплексов.

Открытие фотоиндуцированного переноса энергии в комплексах фуллерена  $C_{60}$  с проводящими полимерами [145, 146] положило начало моделированию и синтезу новых фуллеренсодержащих композиционных материалов, перспективных в качестве органических фотопреобразователей солнечной энергии [147]. В настоящее время, с целью улучшения выходных параметров, в качестве электронных акцепторов в органических солнечных батареях (ОСБ) наряду с известными моноаддуктами  $PC_{61}BM$  и  $PC_{71}BM$  предлагается использовать соединения фуллеренов с большим числом аддендов – бис-, трис- и полиаддукты. В связи с многочисленностью региоизомеров бис-, трис- и полиаддуктах фуллеренов, на примере бисдигидронафтопроизводных фуллерена  $C_{60}$ , проведено исследование влияния взаимного расположения функциональных групп на характеристики фотоэлектрических устройств [148]. В качестве параметра, характеризующего структурные особенности изомеров, рассматривалась величина анизотропии поляризуемости  $a^2$ . Установлено, что в ряду рассматриваемых бисаддуктов  $C_{60}$  изомеры с минимальным значением анизотропии показывают более высокую эффективность преобразования энергии. Аналогичные корреляции между анизотропией поляризуемости и эффективностью преобразования энергии выявлены и для некоторых изомерных моно-, бис- и высших аддуктов  $C_{70}$  [149], синтезированных и испытанных отдельно в качестве акцепторов электронов ОСБ в недавних экспериментальных работах [150-153]. На основании работ был сделан вывод о разумности применения изолированных и очищенных аддуктов фуллеренов для повышения эффективности преобразования энергии по сравнению с использованием изомерных смесей, а также сформулирована гипотеза, имеющая общий характер, независимо от типа фуллерена и природы аддендов: аддукты фуллеренов с низкой анизотропией поляризуемости более эффективны в качестве акцепторных

материалов для органических солнечных элементов, чем их высокоанизотропные региоизомеры. Гипотеза подтверждается сравнением соответствующих экспериментальных и вычислительных данных с редкими исключениями и рекомендуется в качестве вспомогательного инструмента для молекулярного дизайна и скрининга новых производных фуллеренов, перспективных в фотовольтаике.

Поляризуемость может выступать в качестве показателя, связанного с особенностями электронного строения аддуктов фуллеренов, тестирующихся в качестве молекулярных переключателей, а также прогнозировать сравнительную термодинамическую устойчивость соединения в разных состояниях. В работе [137] представлена концепция молекулярного переключателя, созданного на основе аддукта фуллерена со спиропираном. Склонность адденда к фотоизомеризации приводит к тому, что эта фуллеренсодержащая система может существовать в виде двух изомеров – закрытого и открытого аддуктов, соответствующих двум состояниям переключателя (изомеры А и Б на Рисунке 26). Изомеры А и Б характеризуются разными значениями средней поляризуемости: разность значений  $\alpha_A$  и  $\alpha_B$  равна  $13.1 \text{ \AA}^3$ . Согласно значениям средней поляризуемости, авторы предполагают, что закрытый изомер А является термодинамически более устойчивым, по сравнению с открытым изомером Б.

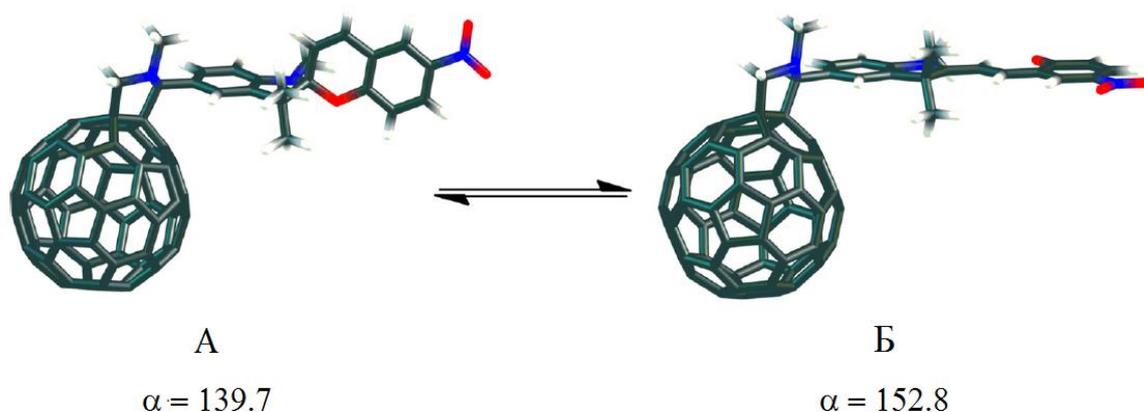


Рисунок 26 – Два состояния спиропиранового аддукта фуллерена  $C_{60}$  и рассчитанные значения средней поляризуемости в  $\text{\AA}^3$  [137].

С использованием значений средней поляризуемости была объяснена неустойчивость гидридов фуллеренов, потенциальных соединений фуллерена  $C_{60}$  в условиях астрофизических объектов [132]. Их устойчивость оценивалась по величинам  $\Delta E_T$  энергий их образования при взаимодействии фуллерена  $C_{60}$  и молекулярного кислорода в ходе химической реакции  $C_{60} + (n/2)H_2 \rightarrow C_{60}H_n$ , где  $C_{60}H_n$  – это гидриды фуллерена вида  $C_{60}H_2$ -I ( $C_{2v}$ ),  $C_{60}H_2$ -II ( $C_S$ ),  $C_{60}H_2$ -III ( $C_2$ ),  $C_{60}H_4$ -I ( $C_S$ ),  $C_{60}H_4$ -II ( $C_S$ ),  $C_{60}H_6$ -I ( $C_2$ ),  $C_{60}H_6$ -II ( $C_S$ ),  $C_{60}H_{18}$  ( $C_{3v}$ ),  $C_{60}H_{36}$  ( $C_1$ ),  $C_{60}H_{36}$  ( $C_3$ ),  $C_{60}H_{36}$  ( $T$ ). Поляризуемость гидридов  $C_{60}H_n$  увеличивается до присоединения 18 аддендов, а затем снижается. Авторы предполагают, что гидрирование термодинамически выгодно, если в результате оно приводит к снижению поляризуемости. Для рассматриваемых гидридов  $C_{60}H_n$  это условие ( $\Delta\alpha_{hyd} < 0$ ) выполняется для наиболее соединений с большим содержанием водорода. Значения  $\Delta\alpha_{hyd} > 0$  для первых соединений ряда  $C_{60}H_n$  обуславливают невыгодность дальнейшего гидрирования, которое могло бы привести к образованию менее поляризуемых (и потому более устойчивых) соединений. Однако отмечено, что согласно энергетическому параметру  $\Delta E_T$  благоприятно образование гидридов  $C_{60}H_n$  с любым  $n$ . Позже было обнаружено, что в условиях лабораторного синтеза некоторых производных фуллерена  $C_{70}$  в бóльшем количестве выделяют не термодинамически выгодные аддукты, а соединения с наименьшим значением средней поляризуемости (например, аддукты  $C_{70}$  с 1,4-диоксаном [154]). Выявленные корреляции между химическими свойствами производных фуллеренов и их средней поляризуемостью объясняется тем, что во многих случаях поляризуемость связана с кинетической устойчивостью соединений [155].

Сообщается о связи селективности фуллеренсодержащих катализаторов с величиной их поляризуемости. В работе [135] были синтезированы и протестированы в качестве катализаторов триады, состоящие из центрального фуллерена  $C_{60}$  с присоединенным основанием амина с одной стороны и соединениями, повышающими общую поляризуемость молекулы с другой стороны (Рисунок 27). В качестве модельной реакции выбрано катализируемое взаимодействие



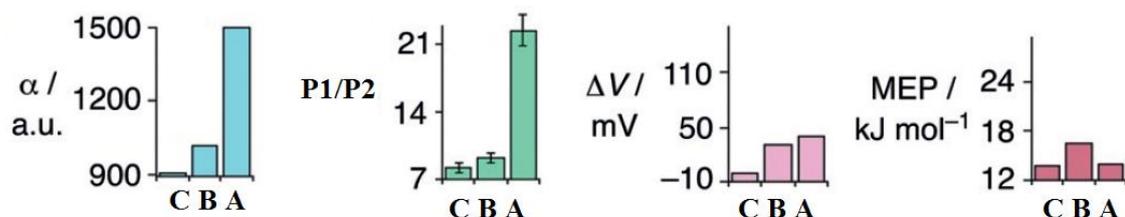


Рисунок 29 – Физико-химические характеристики катализаторов А – С: поляризуемость  $\alpha$ , соотношение продуктов реакции на выходе (P1/P2) при использовании различных катализаторов, величина первого потенциала  $\Delta V$  восстановления фуллерена относительно соединения С, наибольшая  $\pi$ -впадина на поверхности молекулярного электростатического потенциала для катализаторов (MEP)

## 1.8 Заключение к литературному обзору

В настоящее время детально изучена средняя поляризуемость самих фуллеренов, но не их производных. Вместе с тем, экзоэдральные аддукты  $C_{60}$  являются самым широким классом соединений фуллеренов, перспективным для различных химических и материаловедческих приложений.

Поляризуемость и связанные с ней физико-химические свойства используются для анализа процессов с участием фуллеренов (гомогенные каталитические реакции, дезактивация электронно-возбужденных состояний, межмолекулярные взаимодействия, лежащие в основе хроматографии фуллеренов, превращения производных фуллеренов под действием облучения и др.). В связи с этим представляет интерес изучение зависимости средней поляризуемости от строения экзоэдральных производных фуллерена  $C_{60}$ . Для этой цели могут быть использованы современные квантовохимические методы (методы теории функционала плотности) в сочетании с релевантными

аддитивными схемами, позволяющими оценивать вклады отдельных химических групп в молекулярное свойство.

## ГЛАВА 2. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Квантовохимические методы исследования

Согласно литературным данным [90-100], для корректного описания поляризуемости фуллеренов квантовохимическими методами необходимо использование расширенных валентно-расщепленных базисных наборов с включенными в них поляризационными функциями. С другой стороны, расчет поляризуемости больших молекул, таких как фуллерены и их производные, является довольно затратным в плане ресурсов и времени. Поэтому в целях упрощения сложности расчетов и сокращения временных потерь, использование полуэмпирических методов для оценки поляризуемости представляется более предпочтительным. Так, полуэмпирическим методом PM6, были получены средние поляризуемости фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (Таблица 1) довольно близкие к экспериментально полученным значениям. Однако, в силу низкой предсказательной способности, использование полуэмпирических методов рекомендовано в основном для сравнительного анализа расчетных данных, полученных другими методами [156].

В данной работе исследование поляризуемости производных фуллеренов проведено в рамках теории функционала плотности (DFT). В качестве основного метода для описания поляризуемости молекул был использован стандартный метод, реализованный в программе Priroda [157] – PBE/3 $\zeta$ . Метод PBE/3 $\zeta$  представляет собой расчет структуры и свойств молекулы с помощью функционала в обобщенном градиентном приближении [158], в сочетании с набором контрактированных трехэкспоненциальных базисных функций 3 $\zeta$  [159]. Описание базисного набора представлено в Таблице 5.

Выбранный для расчетов метод PBE/3 $\zeta$  хорошо воспроизводит экспериментальные данные о поляризуемости фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , полученные методом молекулярных пучков для молекул, находящихся в газовой фазе (Таблица 6).

Таблица 5 – Описание базисного набора 3 $\zeta$  [159, 160]

Элемент	Основной базис (исходный/сжатый)	Вспомогательный базис
H	(5s1p)/[3s1p]	5s2p
He	(5s1p)/[3s1p]	5s1p
C, O, N, F, Ne	(11s6p2d)/[6s3p2d]	10s3p3d1f
Si, Cl, Ar	(15s11p2d)/[10s6p2d]	14s3p3d1f1g
Br, Kr	(18s14p9d)/[13s10p5d]	18s3p3d1f1g
I, Xe	(21s17p12d)/[15s12p8d]	23s3p3d1f1g

Таблица 6 – Средняя поляризуемость фуллеренов, рассчитанная теоретическими и экспериментальными методами [87, 88, 97], Å<sup>3</sup>

Метод вычисления	C <sub>60</sub>	C <sub>70</sub>
PBE/3 $\zeta$	82.7	102.7
TPSS/TZVP	80.3	–
Эксперимент	76.5±8.0	102±14

Более того, метод воспроизводит (Таблица 7) экспериментально установленный факт о равных значениях поляризуемости фторидов фуллерена C<sub>60</sub>F<sub>n</sub>, с числом присоединенных атомов фтора  $n = 36, 48$ [101].

Таблица 7 – Поляризуемость C<sub>60</sub>F<sub>n</sub>,  $n = 36, 48$  рассчитанная в Å<sup>3</sup>

Молекула	Расчет методом PBE/3 $\zeta$ *		Эксперимент
	$\alpha$	Среднее значение $\alpha$ для изомеров	
C <sub>1</sub> -C <sub>60</sub> F <sub>36</sub>	88.8	88.9	60.3±7.7
C <sub>3</sub> -C <sub>60</sub> F <sub>36</sub>	88.8		
T-C <sub>60</sub> F <sub>36</sub>	89.0		
D <sub>3</sub> -C <sub>60</sub> F <sub>48</sub>	90.5	90.5	60.1±7.5
S <sub>6</sub> -C <sub>60</sub> F <sub>48</sub>	90.4		

\*Согласно работе [161]

Структурные данные фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  рассчитанные методом функционала плотности PBE находятся в соответствии с экспериментально установленными результатами. Для сравнения в Таблицах 8 и 9 представлены длины связей фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  установленные методом дифракции электронов в газовой фазе и ИК-спектры. В настоящей работе была исследована поляризуемость димеров и многокаркасных соединений, поэтому в дополнение в Таблице 9 приведены ИК-спектрометрические данные димера  $C_{120}$ , состоящего из двух каркасов  $C_{60}$ .

Таблица 8 – Экспериментальные и квантовохимические данные о длине связей в фуллеренах  $C_{60}$  и  $C_{70}$

Тип связи	Длина связи		
	Эксперимент	PBE/3 $\zeta$	TPSS/TVZP
$C_{60}$			
(5.6)	1.458[8]	1.453	1.452
(6.6)	1.401	1.399	1.397
$C_{70}^*$			
(5.6)	1.461[12]	1.452	–
(6.6)	1.388	1.400	–
(5.6)	1.453	1.449	–
(6.6)	1.386	1.394	–
(5.6)	1.468	1.446	–
(5.6)	1.425	1.439	–
(6.6)	1.405	1.422	–
(6.6)	1.538	1.469	–

\*Длины связей фуллерена  $C_{70}$ , полученные другими экспериментальными методами представлены в работе [162]

Таблица 9 – Частоты ИК-спектров фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , и димера  $C_{120}$ ,  $cm^{-1}$

Молекула	Частоты ИК-спектра	
	Экспериментальные	Теоретические (PBE/3 $\zeta$ )
$C_{60}$	527[163]	526
	577	576
	1183	1179
	1428	1432

## Продолжение таблицы 9

C <sub>70</sub>	458[163]	457
	535	529
	565	565
	578	574
	642	642
	674	674
	795	793
	1134	1131
	1414	1414
	1430	1430
	1460	1460
C <sub>120</sub>	1464[16]	1467
	1425	1433
	1188	1187
	770	802
	762	778
	746	716
	710	710
	612	609
	574	574
	560	564
	551	551
	548	544
	527	526
	480	476
449	446	
419	440	

В целях сайт-специфического анализа поляризуемости исследуемых моно- и бисаддуктов фуллерена C<sub>60</sub> в рамках теории функционала плотности были проведены дополнительные расчеты с помощью метода TPSS/TZVP [164, 165] в программе Gaussian 09 (RevD.01) [166].

Средняя поляризуемость фуллерена C<sub>60</sub> вычисленная методом TPSS/TZVP, равная 80.30 Å<sup>3</sup>, соответствует значениям  $\alpha(C_{60})$ , измеренным для фуллерена в газовой фазе и рассчитанным теоретически методом PBE/3 $\zeta$  (Таблица 6).

## 2.2 Вычисление средней поляризуемости молекул

Структуры исследуемых соединений моделировались в программе HyperChem. Полученные первичные геометрии были полностью оптимизированы в программе Priroda. Все стационарные точки на поверхностях потенциальной энергии, соответствующие исследуемым молекулам являются минимумами.

Элементы тензоров поляризуемости рассчитывались в произвольной системе координат в приближении конечного поля, согласно которому

$$\alpha_{ij} = -\frac{\partial U}{\partial E_i \partial E_j} \quad (33)$$

где  $U$  – полная энергия молекулы,  $E_i$  и  $E_j$  – компоненты приложенного однородного электрического поля  $E$ .

Диагонализация тензоров поляризуемости проводилась с использованием программы Polariz [167, 168], в которой собственные значения тензоров находились с помощью метода Леверье – Фадеева [169].

В дальнейшем, на основании значений диагональных элементов тензоров  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$  по формуле (10) вычислялась средняя поляризуемость молекул.

Для интерпретации результатов, полученных квантовохимическим путем, использовались аддитивные схемы, по которым экзоэдральные соединения фуллеренов разбивались на части: каркас фуллерена и имеющиеся адденды (простые и фуллеренсодержащие, в случае димеров и олигомеров). Сами аддитивные схемы представлены далее в разделе 3.

## 2.3 Сайт-специфический анализ поляризуемости молекул

С целью оценки величины вкладов в общую поляризуемость молекул аддендов и каркаса фуллерена  $C_{60}$  в рамках модели распределенной

поляризуемости вычислены значения атомных поляризуемостей рядов изомерных бисаддуктов  $C_{60}X_2$ ,  $X = CH_2, O$ .

Для этого в рамках теории Хиршфельда [170] исследовано распределение зарядов по атомам аддуктов при воздействии на них полей  $E_\gamma$ , с векторами напряженности направленными вдоль осей  $\gamma = x, y, z$  и при отсутствии внешнего электрического поля. На основании данных о распределении зарядов для каждого  $i$ -го атома молекулы вычислены дипольные моменты, в полях  $E_\gamma$

$$\mu_{\gamma i} = q_i R_{\gamma i} + \delta \mu_{\gamma i} \quad (34)$$

где  $q_i$  – это атомные заряды Хиршфельда, а  $R_{\gamma i}$  – координаты атомов в молекуле.

Таким образом, зная значения собственных дипольных моментов атомов соединения ( $\mu_{E=0}$ ) и дипольных моментов атомов при наложении поля ( $\mu_{\gamma i}$ ) по определению индуцированного внешним полем дипольного момента (6) возможно вычисление диагональных элементов тензора поляризуемости атомов молекулы по формуле

$$\alpha_{\gamma i} = \frac{\mu_{\gamma i}(F_\gamma) - \mu_{\gamma i}(0)}{E_\gamma} \quad (35)$$

где  $E_\gamma = -0.001$  а.е. (рекомендованное значение [171]). Величина средней поляризуемости атома  $i$  рассчитывается стандартно как усредненное значение суммы  $\alpha_{\gamma i}$  при  $\gamma = x, y, z$

$$\alpha_i = \frac{\sum_\gamma \alpha_{\gamma i}}{3}, \quad (36)$$

Более детальное описание используемого алгоритма расчета атомной поляризуемости представлено в электронном дополнении работы [171].

### ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе данного диссертационного исследования для выведения зависимости поляризуемости  $\alpha$  от числа аддендов  $n$  для соединений вида  $C_{60}X_n$  была теоретически изучена средняя поляризуемость циклопропа- и азиридинофуллеренов  $C_{60}CH_2$  и  $C_{60}NH$ , изомерных бисаддуктов  $C_{60}(CH_2)_2$  и  $C_{60}(NH)_2$ , а также полиаддуктов  $C_{60}(CH_2)_n$  и  $C_{60}(NH)_n$ , с числом аддендов  $n \leq 30$  (общее число кратных связей в каркасе фуллерена  $C_{60}$ ). В рамках фундаментального исследования рассмотрен вопрос о поляризуемости многокаркасных производных фуллерена  $C_{60}$ , которые могут быть систематизированы как экзоэдральные производные фуллеренов  $C_{60}$  с фуллереновыми аддендами.

#### 3.1 Поляризуемость экзоэдральных производных фуллерена $C_{60}$ , с простыми аддендами

##### 3.1.1 Общие закономерности

Средняя поляризуемость [2+1]-аддуктов фуллерена  $C_{60}$  с аннелированными циклопропановыми и азиридиновыми циклами была исследована методом теории функционала плотности PBE/3 $\zeta$ . В результате исследования структур выявлены общие тенденции, имеющие место при описании средней поляризуемости всех рассматриваемых соединений вида  $C_{60}X_n$  [172]:

- 1) аддукты  $C_{60}$  обладают большими значениями средней поляризуемости  $\alpha$  по сравнению с исходным фуллереном;
- 2) изомерия не оказывает влияния на общую поляризуемость аддуктов;
- 3) средняя поляризуемость  $\alpha$  аддуктов характеризуется отрицательным отклонением от  $\alpha_{add}$ , рассчитанного по аддитивной схеме.

Действительно, значение средней поляризуемости соединений возрастает с присоединением функциональных групп к каркасу фуллерена. Поляризуемость некоторых [2+1]-аддуктов  $C_{60}X_n$ , представлены в Таблице 10.

Таблица 10 – Значения средней поляризуемости  $\alpha_{DFT}$  циклоаддуктов  $C_{60}X_n$  ( $n = 1, 2, 6, 15, 30$ ), рассчитанные методом PBE/3 $\zeta$  и выраженные в  $\text{\AA}^3$

Аддукт Адденд	$C_{60}X$	$C_{60}X_2$	$C_{60}X_6$	$C_{60}X_{15}$	$C_{60}X_{30}$
X = CH <sub>2</sub>	85.0 (2.3*)	87.2 (4.5)	94.8 (2.1)	107.4 (24.7)	120.2 (37.5)
X = NH	84.3 (1.6)	85.7 (3.0)	90.7 (8.0)	98.4 (15.7)	104.0 (21.3)

\*В скобках дано значение  $\Delta\alpha = \alpha(C_{60}X_n) - \alpha(C_{60})$

Из таблицы видно, что поляризуемости производных фуллерена  $C_{60}$  превосходят значение средней поляризуемости изолированного фуллерена  $\alpha_{C_{60}}^{DFT} = 82.7 \text{ \AA}^3$ . По определению поляризуемость характеризует смещение электронной плотности при наложении электрического поля, т.е. зависит от числа электронов в молекуле. Таким образом, предполагается, что увеличение поляризуемости аддуктов  $C_{60}$  связано с изменением числа электронов в молекулах за счет добавления электронов присоединяющихся аддендов. Аналогичное увеличение поляризуемости молекул в процессе функционализации каркаса фуллерена продемонстрировано в ранних теоретических исследованиях моно- и полиаддуктов фуллеренов [110, 112-116, 173].

[2+1]-бисаддукты фуллерена  $C_{60}$  могут существовать в виде восьми изомеров (Рисунок 30), различающихся взаимным расположением функциональных групп на каркасе фуллерена. С увеличением числа аддендов количество региоизомеров быстро возрастает. Так для трисаддуктов  $C_{60}(\text{CH}_2)_3$  с симметричными аддендами выявлено наличие 47 различных изомеров. В связи с этим была рассчитана средняя поляризуемость двух рядов изомерных бисаддуктов  $C_{60}X_2$ , с аддендами X = CH<sub>2</sub>, NH. Установлено, что поляризуемость  $\alpha$

этих соединений приблизительно одинакова и составляет  $\sim 87$  и  $\sim 86 \text{ \AA}^3$  (Таблица 11).

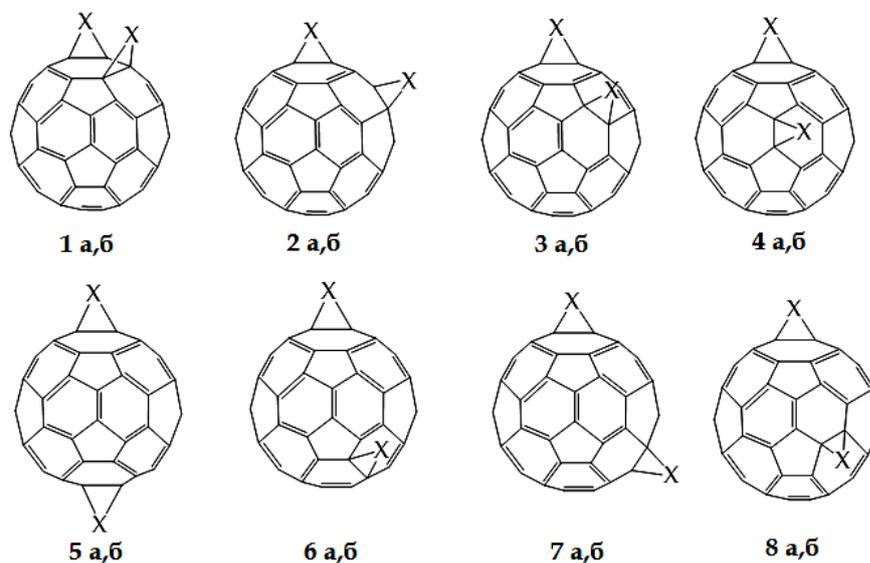


Рисунок 30 – Формы существования [2+1]-бисаддуктов  $C_{60}X_2$

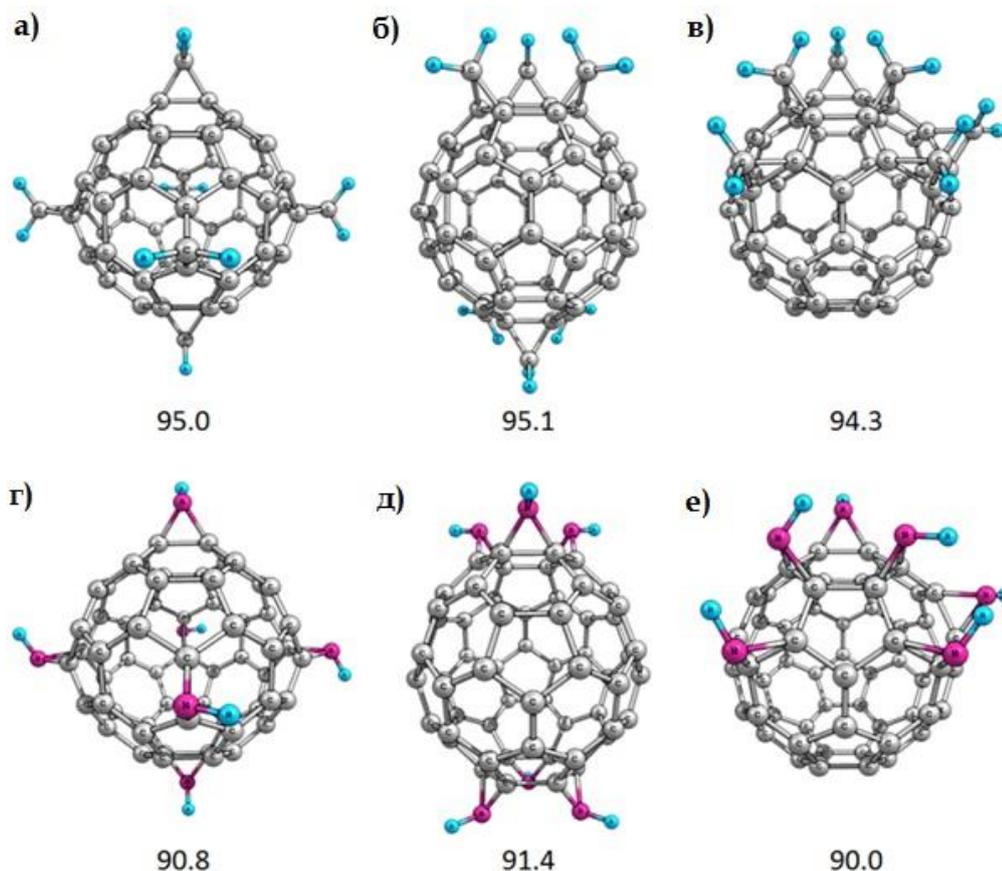
Таблица 11 – Элементы диагонализированного тензора поляризуемости и средняя поляризуемость  $C_{60}X_2$  ( $X = CH_2, NH$ ), вычисленные методом РВЕ/3 $\zeta$ ,  $\text{\AA}^3$

Соединение	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{zz}$	$\alpha$
$C_{60}(CH_2)_2$				
<i>cis</i> -1- $C_{60}(CH_2)_2$ ( <b>1a</b> )	83.0	84.7	93.5	87.0
<i>cis</i> -2- $C_{60}(CH_2)_2$ ( <b>2a</b> )	82.6	86.5	92.7	87.3
<i>cis</i> -3- $C_{60}(CH_2)_2$ ( <b>3a</b> )	83.3	87.4	91.0	87.2
<i>e</i> - $C_{60}(CH_2)_2$ ( <b>4a</b> )	82.9	89.2	89.6	87.2
<i>trans</i> -1- $C_{60}(CH_2)_2$ ( <b>5a</b> )	82.7	83.4	95.5	87.2
<i>trans</i> -2- $C_{60}(CH_2)_2$ ( <b>6a</b> )	83.4	84.1	94.4	87.3
<i>trans</i> -3- $C_{60}(CH_2)_2$ ( <b>7a</b> )	83.0	86.5	92.7	87.4
<i>trans</i> -4- $C_{60}(CH_2)_2$ ( <b>8a</b> )	83.3	87.1	91.2	87.2
$C_{60}(NH)_2$				
<i>cis</i> -1- $C_{60}(NH)_2$ ( <b>1b</b> )	82.4	83.4	90.8	85.5
<i>cis</i> -2- $C_{60}(NH)_2$ ( <b>2b</b> )	82.0	85.2	90.2	85.8
<i>cis</i> -3- $C_{60}(NH)_2$ ( <b>3b</b> )	82.8	85.9	88.7	85.8
<i>e</i> - $C_{60}(NH)_2$ ( <b>4b</b> )	82.4	87.1	87.7	85.7
<i>trans</i> -1- $C_{60}(NH)_2$ ( <b>5b</b> )	82.0	82.8	92.1	85.7

## Продолжение таблицы 11

<i>trans</i> -2-C <sub>60</sub> (NH) <sub>2</sub> ( <b>66</b> )	82.8	83.3	91.2	85.8
<i>trans</i> -3-C <sub>60</sub> (NH) <sub>2</sub> ( <b>76</b> )	82.3	85.2	89.9	85.8
<i>trans</i> -4-C <sub>60</sub> (NH) <sub>2</sub> ( <b>86</b> )	82.7	85.6	88.7	85.7

Подобными значениями  $\alpha$  характеризуются также региоизомерные гексакисаддукты C<sub>60</sub>X<sub>6</sub> (X = CH<sub>2</sub>, NH) с равномерным (а, г), островковым (б, д) и компактным (в, е) расположением присоединенных групп (Рисунок 31). Из этого, нами был сделан вывод, что взаимное расположение аддендов на каркасе фуллеренов не оказывает существенного влияния на общую поляризуемость молекул. Поэтому, в исследовании, для каждого из соединений C<sub>60</sub>X<sub>n</sub> ( $n = const$ ) рассчитывалась поляризуемость произвольно выбранного изомера.

Рисунок 31 – Региоизомеры [2+1]-гексакисаддуктов C<sub>60</sub>X<sub>6</sub>

Для оценки значений  $\alpha_{DFT}$ , рассчитанных квантово-химическим способом была использована аддитивная схема, согласно которой поляризуемость аддукта равна сумме поляризуемости фуллерена  $C_{60}$  и  $n$  инкрементов  $\alpha_X$

$$\alpha_{C_{60}X_n}^{add} = \alpha_{C_{60}} + n\alpha_X \quad (37)$$

Значение инкремента  $\alpha_X = \alpha_{C_{60}X} - \alpha_{C_{60}}$  соответствует изменению поляризуемости аддукта при присоединении одного адденда  $X$  и является положительным для всех исследуемых соединений.

Согласно аддитивной схеме (37), поляризуемость  $\alpha_{C_{60}X_n}^{add}$  должна линейно возрастать по мере увеличения числа присоединенных функциональных групп, однако установлено, что квантово-химические значения поляризуемости находятся в нелинейной зависимости от  $n$  (Рисунок 32а). Величины  $\alpha_{DFT}$  характеризуются отрицательным отклонением от  $\alpha_{add}$  (Рисунок 32б), т.е. депрессией поляризуемости равной

$$\Delta\alpha = \alpha_{C_{60}X_n}^{DFT} - \alpha_{C_{60}X_n}^{add} \quad (38)$$

Вычисленные значения инкрементов  $\alpha_X$  и максимальные отклонения DFT-поляризуемости от аддитивных значений  $\Delta\alpha_{max}(C_{60}X_n)$  представлены в Таблице 12.

Таблица 12 – Характеристики аддитивной поляризуемости соединений  $C_{60}X_n$  с аддендами  $X = CH_2, NH$

X	$n_{max}$	$\alpha_X, \text{\AA}^3$	$\Delta\alpha(C_{60}X_{n_{max}}), \text{\AA}^3$
CH <sub>2</sub>	30	2.31	-31.83
NH	30	1.55	-25.24

По определению инкремент  $\alpha_X$  учитывает уменьшение поляризуемости молекулы происходящее в результате обеднения  $\pi$ -электронной системы и увеличение  $\alpha$  благодаря присоединению электронов аддендов. Однако инкрементом не учитываются изменения, возникающие вследствие внутримолекулярных

взаимодействий (например, взаимодействия электронных облаков фуллеренового остова и аддендов, а также взаимное парное влияние аддендов друг на друга). Предполагая, что воздействие подобных взаимодействий на поляризуемость лежит в основе возникновения отклонения  $\Delta\alpha$ , рассматриваемую аддитивную схему можно конкретизировать, установив аналитический вид зависимости  $\Delta\alpha(n)$ .

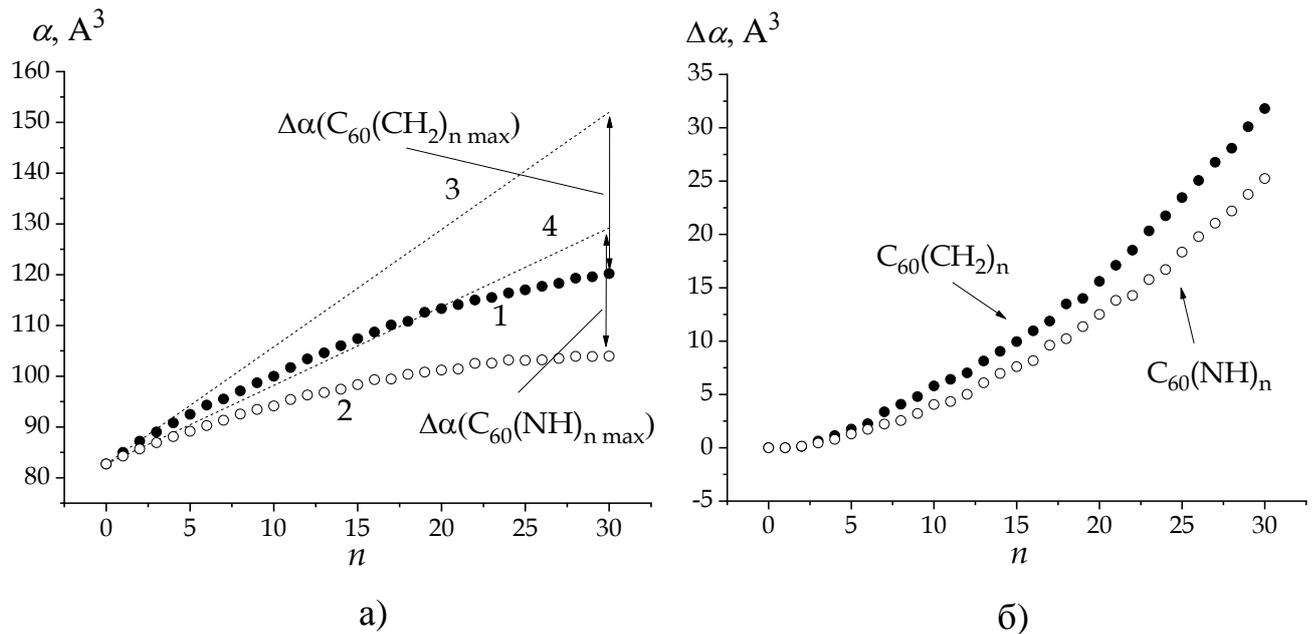


Рисунок 32 – а) поляризуемость  $\text{C}_{60}\text{X}_n$ , где  $\text{X} = \text{CH}_2$  ( $\bullet$ ),  $\text{NH}$  ( $\circ$ ), рассчитанная по аддитивной схеме и вычисленная квантовохимически; б) зависимость депрессии поляризуемости аддуктов от количества функциональных групп  $n$

### 3.1.2 Выражение депрессии поляризуемости через взаимодействие типа «каркас-адденды»

В работе [174] по исследованию поляризуемости эндодральных соединений фуллерена  $\text{C}_{60}$  с благородными газами в качестве объяснения отклонения средней поляризуемости от аддитивной схемы было приведено сжатие электронного облака инкапсулированного атома под давлением каркаса  $\text{C}_{60}$ . Используя подобный подход к объяснению возникновения депрессии

поляризуемости экзоэдральных соединений  $C_{60}$ , можно предположить, что наличие  $\Delta\alpha$  является результатом давления электронных облаков присоединенных функциональных групп на углеродный каркас [172]. В этом случае, величину депрессии поляризуемости можно оценить в виде

$$\Delta\alpha(C_{60}X_n) = A(C_{60}X_n)n \quad (39)$$

где  $A(C_{60}X_n)$  – поправка, учитывающая увеличение значений  $\Delta\alpha$  при присоединении одного адденда X.

На основании графика представленного на Рисунок 32б предполагаем, что между  $\Delta\alpha$  и  $n$  есть некоторая функциональная зависимость, т.е.  $A(C_{60}X_n) = f(n)$ . Действительно, количественная мера сжатия электронного облака фуллеренового каркаса зависит от числа присоединенных групп, неодинакова при различном значении  $n$  и достигает своего максимума при полной функционализации углеродного остова (при  $n=30$ ). В условиях подобного допущения, с учетом парциального отклонения  $\Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}})/n_{\max}$ , возникающего при аннелировании к каркасу одного адденда, и степени функцианализации остова  $\omega = n/n_{\max}$ , зависимость  $A(C_{60}X_n) = f(n)$  принимает вид

$$A(C_{60}X_n) = \frac{\Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}})}{n_{\max}} \cdot \frac{n}{n_{\max}} \quad (40)$$

Подставляя полученное выражение в (39) получаем формулу для расчета депрессии поляризуемости соединений  $C_{60}X_n$  в рамках установленных допущений

$$\Delta\alpha(C_{60}X_n) = \frac{\Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}})n^2}{n_{\max}^2} \quad (41)$$

и общий вид формулы для вычисления поляризуемости исследуемых [2+1]-аддуктов

$$\alpha(C_{60}X_n) = \alpha(C_{60}) + n\alpha_X - \frac{\Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}})n^2}{n_{\max}^2} \quad (42)$$

Используя конкретные значения максимальных  $\Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}})$  и инкрементов  $\alpha_X$  из Таблицы 12 выписываем выражения  $\alpha(n)$  для циклопропа- и азиридинофуллеренов

$$\alpha(C_{60}(CH_2)_n) = 82.7 + 2.31n - 0.035n^2 \quad (43)$$

$$\alpha(C_{60}(NH)_n) = 82.7 + 1.55n - 0.028n^2 \quad (44)$$

Графики функций (43) и (44) представлены на Рисунке 33. Из рисунка видно, что функции с высокой точностью описывают полученные методом РВЕ/3z данные по поляризуемости производных фуллеренов. Отметим, что параболическая функция (42) характеризуется наличием максимума при

$n = \frac{\alpha_X n_{\max}^2}{2\Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}})}$ . Так, в случае циклопропафуллеренов ( $X=CH_2$ ) максимум поляризуемости будет достигнут при  $n \approx 32$ , что невозможно, поскольку  $n > n_{\max}$ .

Достижение  $\alpha_{\max}$  при  $n \approx 28$  в случае азиридинофуллеренов ( $X=NH$ ) соответствует данным квантовохимического расчета.

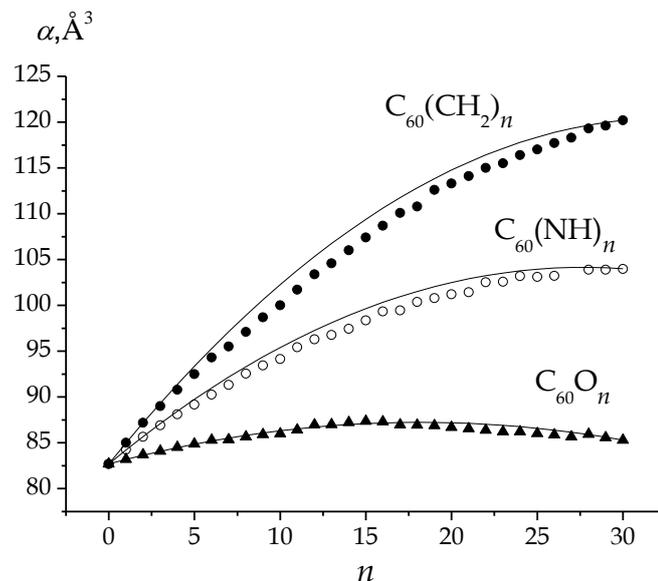


Рисунок 33 – Зависимость поляризуемости производных фуллерена  $C_{60}X_n$  от количества аддендов в молекуле. Точки соответствуют значениям  $\alpha$ , вычисленным квантовохимически; линии – по формулам 43, 44, 45.

Выражение (42) может быть применено к другим классам [2+1]-циклоаддуктов. Так, была проанализирована зависимость  $\alpha(n)$  для эпоксифуллеренов  $C_{60}O_n$ , полученная квантовохимически и с использованием уравнения (42), принимающего вид

$$\alpha(C_{60}O_n) = 82.7 + 0.55n - 0.0138n^2 \quad (45)$$

при величине инкремента  $\alpha_O = 0.55 \text{ \AA}^3$  и  $\Delta\alpha(C_{60}O_{30}) = 12.4 \text{ \AA}^3$  (данные расчетов методом РВЕ/3 $\zeta$  были взяты из работы [175]).

### 3.1.3 Выражение депрессии поляризуемости через взаимодействия типа «адденд-адденд»

В качестве альтернативного способа оценки величины депрессии поляризуемости является рассмотрение ее как вклад внутримолекулярных парных взаимодействий аддендов в общую среднюю поляризуемость молекулы.

Согласно комбинаторике, количество всех возможных парных взаимодействий  $X\dots X$ , равно числу сочетаний из  $n$  по два:

$$C_n^2 = \frac{n!}{(n-2)!2!} = \frac{n(n-1)}{2} \quad (46)$$

Величина отклонения поляризуемости приходящаяся на одно парное взаимодействие рассчитывается как

$$\Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}})_{y\delta} = \frac{2}{n_{\max}(n_{\max}-1)} \Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}}) \quad (47)$$

где  $n_{\max} = 30$ .

Тогда депрессия поляризуемости  $\Delta\alpha(C_{60}X_n)$  равна произведению общего числа парных сочетаний  $C_n^2$  для конкретного значения  $n$  и удельной депрессии поляризуемости максимально функционализированного аддукта  $\Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}})_{y\delta}$

$$\Delta\alpha(C_{60}X_n) = C_n^2 \cdot \Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}})_{y\delta} = \frac{n(n-1)}{n_{\max}(n_{\max}-1)} \Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}}) \quad (48)$$

Подстановкой поправки на депрессию поляризуемости, выраженной через  $n$ , в уравнение аддитивной схемы выводим формулу, связывающую среднюю поляризуемость с числом аддендов в молекуле (в рамках используемого подхода):

$$\alpha(C_{60}X_n) = \alpha_{C_{60}} + n\alpha_X + \frac{n(n-1)}{n_{\max}(n_{\max}-1)} \Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}}) \quad (49)$$

На основании, рассчитанных значений  $\alpha_X$  и  $\Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}})$  (Таблица 12) выводятся квадратичные функции  $\alpha(n)$ , описывающие поляризуемость исследуемых аддуктов  $C_{60}(CH_2)_n$  и  $C_{60}(NH)_n$  (Рисунок 34):

$$\alpha_{C_{60}(CH_2)_n} = 82.7 + 2.35n - 0.036n^2 \quad (50)$$

$$\alpha_{C_{60}(NH)_n} = 82.7 + 1.58n - 0.029n^2 \quad (51)$$

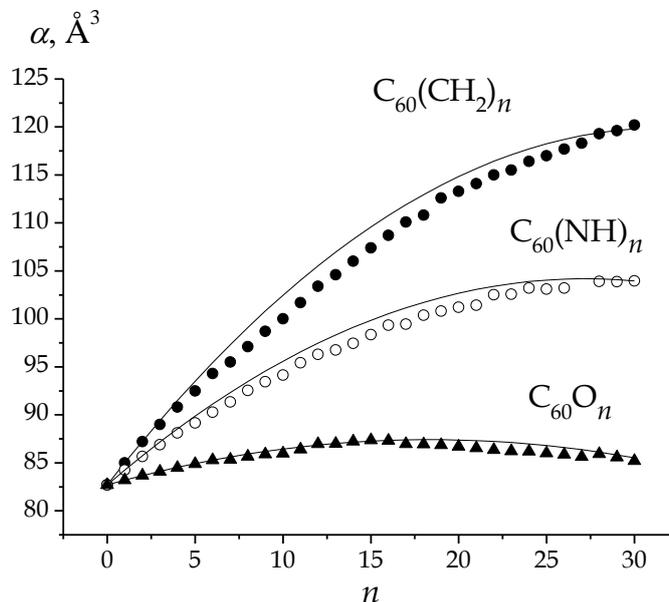


Рисунок 34 – Зависимости  $\alpha(n)$  для молекул метано-, азиридино- и эпоксифуллеренов  $C_{60}X_n$ , рассчитанные квантовохимическим способом (точки) и вычисленные по формулам 50 и 51 (линии)

Аналогично подходу, представленному в пункте 3.1.2., формула (49) была апробирована на эпоксидах фуллерена  $C_{60}$ . С учетом данных, представленных в работе [175], зависимость  $\alpha(n)$  для группы молекул  $C_{60}O_n$  принимает вид

$$\alpha_{C_{60}O_n} = 82.7 + 0.51n - 0.0141n^2 \quad (52)$$

Как видно из графика на Рисунке 34 функция с приемлемой точностью описывает изменение поляризуемости молекул  $C_{60}X_n$  ( $n = 1-30$ ), происходящее в процессе [2+1]-циклоприсоединения. Таким образом, формула (49) применима к [2+1]-аддуктам независимо от природы аддендов.

Несмотря на то, что в основе оценки величины депрессии поляризуемости лежат взаимодействия различных элементов («каркас-адденды» и «адденд-адденд») обе аддитивные схемы, расширенные за счет поправки на  $\Delta\alpha$ , в достаточной степени характеризуют поляризуемость [2+1]-аддуктов фуллерена  $C_{60}$  (Таблица 13). Однако, стоит заметить, что в схеме (42) заложено некоторое противоречие в определении аддитивной поляризуемости моноаддуктов  $C_{60}X$ . С одной стороны, в результате присоединения адденда X и взаимодействия электронных облаков углеродного каркаса и адденда должно возникать отклонение  $\Delta\alpha$ , а с другой – т.к. по правилу, для вычисления величины инкрементов  $\alpha_X$  используются расчетные данные о поляризуемости  $\alpha(C_{60})$  и  $\alpha(C_{60}X)$ , то аддитивная и квантовохимическая поляризуемости моноаддуктов должны быть идентичны друг другу. В случае формулы (49) требование нулевой депрессии поляризуемости для фуллерена  $C_{60}$  и его моноаддуктов, в которых отсутствуют парные взаимодействия аддендов лежащие в основе возникновения  $\Delta\alpha$  (согласно используемому подходу) удовлетворяется.

Таблица 13 – Сравнительные характеристики поляризуемости аддуктов  $C_{60}X_n$ , вычисленные по расширенным аддитивным схемам (42) и (49) в  $\text{Å}^3$

Аддукт	$\alpha^{PBE/3\zeta}$	$\alpha^{yp.42}$	$\alpha^{yp.49}$	$\varepsilon_1^*$ , %	$\varepsilon_2$ , %
X=CH <sub>2</sub>					
$C_{60}X$	85.01	84.97	85.01	0.04	0.00
$C_{60}X_2$	87.05	87.18	87.25	0.15	0.23

## Продолжение таблицы 13

$C_{60}X_6$	94.99	95.29	95.46	0.31	0.50
$C_{60}X_{15}$	107.49	109.39	109.67	1.77	2.03
$C_{60}X_{30}$	120.17	120.17	120.17	0.00	0.00
X=NH					
$C_{60}X$	84.25	84.22	84.25	0.03	0.00
$C_{60}X_2$	85.53	85.69	85.74	0.18	0.25
$C_{60}X_6$	90.75	90.99	91.13	0.26	0.42
$C_{60}X_{15}$	98.35	99.64	99.86	1.31	1.53
$C_{60}X_{30}$	103.96	103.96	103.96	0.00	0.00

$$* \varepsilon_{1,2} = \left( \left| \alpha^{PBE/3\zeta} - \alpha^{yp} \right| / \alpha^{PBE/3\zeta} \right) \cdot 100\%$$

Расширенные аддитивные схемы (42) и (49) применимы при оценке средней поляризуемости соединений фуллеренов различного размера и с различными типами присоединения аддендов к углеродному каркасу. В работе [161] показано, что средние поляризуемости трет-бутил пероксидов фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  с [1+1]-мотивом присоединения аддендов  $X = {}^t\text{BuOO}$ , вычисленные по аддитивной схеме (42) в достаточной степени описывают результаты квантово-химических расчетов (Таблица 14). Конкретно для  $C_{60}(\text{OO}^t\text{Bu})_n$  и  $C_{70}(\text{OO}^t\text{Bu})_n$  выражение (42) преобразуется как

$$\alpha_{C_{60}(\text{OO}^t\text{Bu})_n} = 82.7 + 12.02n - 0.211n^2 \quad (53)$$

$$\alpha_{C_{70}(\text{OO}^t\text{Bu})_n} = 102.7 + 11.02n - 0.038n^2 \quad (54)$$

Таблица 14 – Средняя поляризуемость соединений  $C_{60}(\text{OO}^t\text{Bu})_n$  ( $n = 2, 4, 6$ ) и  $C_{70}(\text{OO}^t\text{Bu})_n$  ( $n = 2, 4, 6, 8, 10$ ) в  $\text{\AA}^3$ , рассчитанная *DFT*-методом и по аддитивным схемам

Аддукт	$\alpha^{PBE/3\zeta}$	$\alpha^{\text{add}*}$	$\Delta\alpha^{**}$	$\alpha^{\text{yp.42}}$	$\varepsilon^{***}, \%$
1,2- $C_{60}(\text{OO}^t\text{Bu})_2$	106.4	106.74	-0.3	105.9	0.5
1,4- $C_{60}(\text{OO}^t\text{Bu})_2$	106.7	106.74	0.0	105.9	0.8
$C_{60}(\text{OO}^t\text{Bu})_4$	128.5	130.78	-2.3	127.4	0.9
$C_{60}(\text{OO}^t\text{Bu})_6$	147.2	154.82	-7.6	147.2	0.0

## Продолжение таблицы 14

$ab-C_{70}(OO^tBu)_2$	126.7	124.74	2.0	124.6	1.7
$cc-C_{70}(OO^tBu)_2$	125.2	124.74	0.5	124.6	0.5
$ac-C_{70}(OO^tBu)_2$	126.3	124.74	1.6	124.6	1.4
$dd'-C_{70}(OO^tBu)_2$	124.7	124.74	0.0	124.6	0.1
$ddd'd'-C_{70}(OO^tBu)_4$	147.4	146.78	0.6	146.2	0.8
$abce-C_{70}(OO^tBu)_4$	148.7	146.78	1.9	146.2	1.7
$dddd'd'd'-C_{70}(OO^tBu)_6$	167.8	168.82	-1.0	167.5	0.2
$abccee-C_{70}(OO^tBu)_6$	166.6	168.82	-2.2	167.5	0.5
$C_{70}(OO^tBu)_8$	188.1	190.86	-2.8	188.4	0.2
$C_{70}(OO^tBu)_{10}$	209.1	212.9	-3.8	209.1	0.0

\*  $\alpha^{add} = \alpha^{PBE/3\zeta}(C_{60/70}) + n \cdot \alpha_X$ ;  $X = OO^tBu$ ; где  $\alpha_X(C_{60}) = 12.02 \text{ \AA}^3$  и  $\alpha_X(C_{70}) = 11.02 \text{ \AA}^3$

\*\*  $\Delta\alpha = \alpha^{PBE/3\zeta} - \alpha^{yp.42}$

\*\*\*  $\varepsilon = \left( \left| \alpha^{PBE/3\zeta} - \alpha^{yp.42} \right| / \alpha^{PBE/3\zeta} \right) \cdot 100\%$

Схема (49) была использована при исследовании поляризуемости циклопропановых производных наименьшего из представителей фуллеренов –  $C_{20}$  [177]. Подстановкой в (49) значений  $\alpha(C_{20})$ ,  $\alpha_X$  и  $\Delta\alpha(C_{20}X_{n_{max}})$  представленных в Таблице 15 получаем выражение для расчета средней поляризуемости аддуктов  $C_{20}(CH_2)_n$

$$\alpha_{C_{20}(CH_2)_n} = 27.8 + 2.09n - 0.080n^2 \quad (55)$$

Таблица 15 – Поляризуемость фуллерена  $C_{20}$ , число двойных связей, величина инкремента  $\alpha_X$  и депрессия поляризуемости максимально функционализированного аддукта

Аддукт	$\alpha(C_{20}), \text{ \AA}^3$	$n_{max}$	$\alpha(CH_2), \text{ \AA}^3$	$\Delta\alpha(C_{20}X_{n_{max}}), \text{ \AA}^3$
$C_{20}(CH_2)_n$	27.78	10	2.01	7.22

Поляризуемость  $C_{20}(CH_2)_n$ , характеризуется особенностью, которая связана со строением этих соединений (Рисунок 35). Отклонения от аддитивной схемы

для аддуктов с  $n > 5$  выше, чем для остальных представителей этого класса соединений. Это связано с тем, что в соединениях с числом аддендов  $n \leq 5$  связь С–С, по которой происходит присоединение группы  $\text{CH}_2$ , разрывается, в то время как в случае  $n > 5$  сохраняется. Ранее, при изучении [5,6]-открытых производных фуллерена  $\text{C}_{60}\text{X}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{NH}, \text{CH}_2$ ) отмечалось, что разрыв связи фуллеренового каркаса является фактором, увеличивающим поляризуемость системы [175]. Очевидно, это правило применимо и к [5,5]-открытым производным фуллерена  $\text{C}_{20}$ .

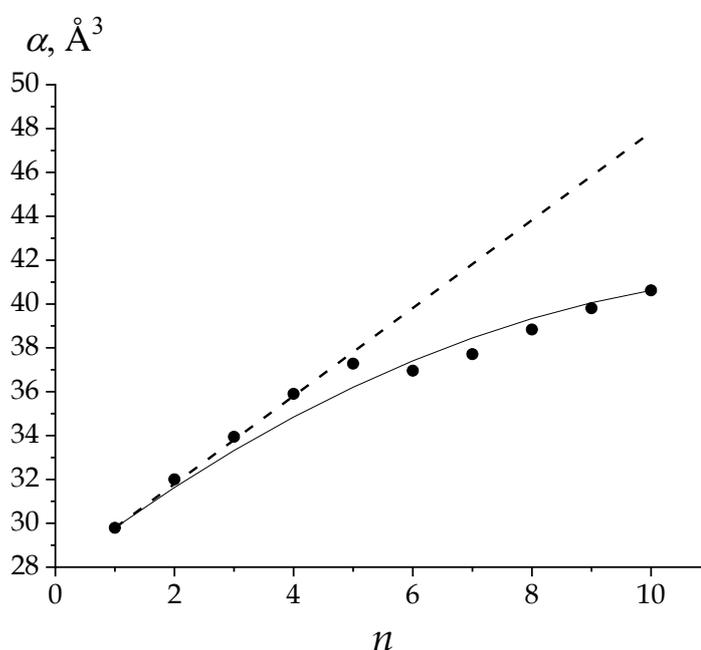


Рисунок 35 – Поляризуемость аддуктов  $\text{C}_{20}(\text{CH}_2)_n$ ,  $n = 0 - 10$ , вычисленная квантовохимически (точки), по аддитивной схеме (пунктирная линия) и по формуле (55) (непрерывная линия)

Таким образом, в терминах аддитивной схемы (37), при расчете поляризуемости аддендов принимаются во внимание следующие допущения:

- 1) поляризуемость каркаса  $\alpha_{\text{C}_{60}}$  в ряду соединений  $\text{C}_{60}\text{X}_n$  одинакова и равна поляризуемости молекулы фуллерена  $\text{C}_{60}$ ;

2) значение инкремента  $\alpha_x$  вычисленное единожды для моноаддуктов  $C_{60}X$  используется для нахождения аддитивной поляризуемости аддуктов  $\alpha_{C_{60}X_n}^{\text{add}}$  для всех  $n$  вплоть до 30.

В действительности, средняя поляризуемость  $C_{60}$  в изолированном состоянии не равна  $\alpha_{C_{60}}$  в аддуктах, а инкремент  $\alpha_x$  принимает различные значения в зависимости от числа  $n$ . Изменения в поляризуемости фуллеренового остова и аддендов в процессе функциолизации, в аддитивной схеме (37), выражаются в виде отклонений  $\Delta\alpha$ . Формулы (42) и (49), представляющие собой варианты расширенной за счет поправки  $\Delta\alpha$  аддитивной схемы, позволяют вычислить поляризуемость экзоэдральных производных фуллеренов с приемлемой точностью (относительно квантовохимических расчетов), однако они не дают возможности разграничить вклады каркаса и аддендов в молекулярную поляризуемость конкретного аддукта  $C_{60}X_n$ .

В связи с этим в настоящей работе был проведен сайт-специфический анализ поляризуемости [171, 178, 179] экзоэдральных соединений фуллерена  $C_{60}$ . В качестве модельных соединений были выбраны метанофуллерены и эпоксифуллерены с одной и двумя присоединенными функциональными группами. Бисаддукты фуллерена  $C_{60}$  представлены наименьшим числом возможных изомеров, а адденды  $X = CH_2, O$  являются симметричными. Сайт-специфический анализ поляризуемости позволяет оценивать вклад каждого атома/группы атомов в общую (среднюю) поляризуемость молекулы.

### 3.1.4 Сайт-специфический анализ поляризуемости моно- и бисаддуктов $C_{60}X_n$ ( $X = CH_2, O$ )

В рамках сайт-специфического анализа поляризуемости  $C_{60}X$  и  $C_{60}X_2$  с присоединенными циклопропа- и эпокси-группами, были вычислены отдельно вклады в поляризуемость аддендов и фуллереновых остовов [180]. Для

молекулярной структуры  $C_{60}X_2$  была изучена поляризуемость ряда возможных изомеров. Несмотря на то, что ранее был установлен факт минимального влияния изомерии положения аддендов на общую поляризуемость молекул (разница в поляризуемости не более  $0.4 \text{ \AA}^3$ ) представляет интерес исследование распределения молекулярной поляризуемости в изомерах бисаддуктов. Для того чтобы оценить величины вкладов каркаса и аддендов в молекулах были рассчитаны поляризуемости атомов из которых состоят исследуемые фрагменты. Вычислительные процедуры проведены с использованием метода TPSS/TZVP в программе Gaussian-09 в рамках теории распределения зарядов Хиршфельда.

Вычисленная методом TPSS/TZVP средняя поляризуемость фуллера  $C_{60}$  равная  $80.3 \text{ \AA}^3$ , соответствует экспериментальному ( $76.5 \pm 8 \text{ \AA}^3$ ) и установленному ранее методом PBE/3 $\zeta$  теоретическому значению ( $82.7 \text{ \AA}^3$ ).

Аналогично данным метода PBE/3 $\zeta$ , поляризуемость ряда изомеров практически одинакова и находится в диапазоне  $84.64\text{--}84.98 \text{ \AA}^3$  и  $81.34\text{--}81.50 \text{ \AA}^3$  для циклопропа- и эпоксифуллеренов соответственно. По результатам расчетов методом TPSS/TZVP и анализу данных по предложенной в пункте 3.1.1. аддитивной схеме, соединениям  $C_{60}X_2$  характерна неаддитивность, а именно депрессия поляризуемости  $\Delta\alpha < 0$ , за исключением *cis*-3-изомера  $C_{60}O_2$  и обоих *trans*-3-изомеров (Таблица 16).

Таблица 16 – Средняя и аддитивная поляризуемости соединений  $C_{60}X_2$  ( $X = CH_2$ , O),  $\text{\AA}^3$

Молекула	X = CH <sub>2</sub>			X = O		
	$\alpha^{TPSS}$	$\alpha^{add*}$	$\Delta\alpha$	$\alpha^{TPSS}$	$\alpha^{add}$	$\Delta\alpha$
$C_{60}$	80.30	–	–	80.30	–	–
$C_{60}X$	82.61	82.61	0	80.89	80.89	0.00
$C_{60}X_2\text{-cis-1}$	84.63	84.93	-0.30	81.35	81.48	-0.13
$C_{60}X_2\text{-cis-2}$	84.87	84.93	-0.06	81.48	81.48	0.00
$C_{60}X_2\text{-cis-3}$	84.85	84.93	-0.08	81.49	81.48	+0.01
$C_{60}X_2\text{-e}$	84.86	84.93	-0.07	81.43	81.48	-0.05
$C_{60}X_2\text{-trans-4}$	84.81	84.93	-0.12	81.37	81.48	-0.11

## Продолжение таблицы 16

$C_{60}X_2-trans-3$	84.98	84.93	+0.05	81.50	81.48	+0.02
$C_{60}X_2-trans-2$	84.92	84.93	-0.01	81.46	81.48	-0.02
$C_{60}X_2-trans-1$	84.82	84.93	-0.11	81.34	81.48	-0.14

\*При расчете аддитивной поляризуемости, использованы значения инкрементов равные  $\alpha_{CH_2}^{add} = 2.31 \text{ \AA}^3$  и  $\alpha_O^{add} = 0.59 \text{ \AA}^3$ .

Различие в величине вкладов фрагментов молекул в общую поляризуемость, зависящее от числа аддендов и места их присоединения, может быть описано в виде выражений

$$\alpha_{C_{60}X} = \alpha_{[C_{60}]'} + \alpha_{[X]'} \quad (56)$$

$$\alpha_{C_{60}X_2} = \alpha_{[C_{60}]''} + 2\alpha_{[X]''} \quad (57)$$

в которых вклады в моно- и бисаддуктах обозначаются одинарными и двойными верхними индексами, причем значения  $\alpha_{[C_{60}]'}$  и  $\alpha_{[X]''}$  разнятся в ряду изомеров.

Вычисленные значения фрагментарной поляризуемости представлены в Таблице 17. В процессе функциолизации вклад в поляризуемость каркаса фуллерена  $\alpha_{[C_{60}]}$  уменьшается, изменяясь от  $80.30 \text{ \AA}^3$  в фуллерене  $C_{60}$  до  $77.63 \text{ \AA}^3$  в моноаддукте, и до  $74.62\text{--}75.29 \text{ \AA}^3$  в случае изомеров  $C_{60}(CH_2)_2$ . Аналогично, в соединениях  $C_{60}O$  и  $C_{60}O_2$  каркасы  $C_{60}$  обладают меньшими значениями поляризуемости  $78.21 \text{ \AA}^3$  и  $75.86\text{--}76.24 \text{ \AA}^3$  соответственно, по сравнению с исходным фуллереном.

Таблица 17 – Средняя поляризуемость моно- и бисаддуктов  $C_{60}X_n$  ( $X = CH_2, O$ ), вычисленная методом TPSS/TZVP в рамках сайт-специфического анализа

Молекула	Средняя поляризуемость, $\alpha^{TPSS}, \text{ \AA}^3$	Вклад в поляризуемость фрагментов молекулы, $\text{ \AA}^3$				$L, \text{ \AA}$
		$\alpha_{[C_{60}]'}$	$\alpha_{[C_{60}]''}$	$\alpha_{[CH_2]'}$	$\alpha_{[CH_2]''}$	
Циклопропафуллерены						
$C_{60}$	80.30	—	—	—	—	—

Продолжение таблицы 17

$C_{60}CH_2$	82.61	77.63 (2.67*)	–	4.98	–	–
$C_{60}(CH_2)_2-cis-1$	84.63	–	75.29 (2.34)	–	4.67	3.21
$C_{60}(CH_2)_2-cis-2$	84.87	–	75.03 (2.60)	–	4.92	4.98
$C_{60}(CH_2)_2-cis-3$	84.85	–	75.17 (2.46)	–	4.84	5.79
$C_{60}(CH_2)_2-e$	84.86	–	74.88 (2.75)	–	4.99	6.98
$C_{60}(CH_2)_2-trans-4$	84.81	–	74.81 (2.82)	–	5.00	8.00
$C_{60}(CH_2)_2-trans-3$	84.98	–	74.88 (2.75)	–	5.05	8.59
$C_{60}(CH_2)_2-trans-2$	84.92	–	74.80 (2.83)	–	5.06	9.41
$C_{60}(CH_2)_2-trans-1$	84.82	–	74.62 (3.01)	–	5.10	9.90
Эпоксифуллерены						
$C_{60}$	80.30	–	–	–	–	–
$C_{60}O$	80.89	78.21 (2.09)	–	2.68	–	–
$C_{60}O_2-cis-1$	81.35	–	76.24 (1.97)	–	2.56	3.05
$C_{60}O_2-cis-2$	81.48	–	76.10 (2.11)	–	2.69	4.86
$C_{60}O_2-cis-3$	81.49	–	76.24 (1.97)	–	2.63	5.67
$C_{60}O_2-e$	81.43	–	76.04 (2.17)	–	2.69	6.83
$C_{60}O_2-trans-4$	81.37	–	75.99 (2.22)	–	2.69	7.82
$C_{60}O_2-trans-3$	81.50	–	76.07 (2.14)	–	2.72	8.38
$C_{60}O_2-trans-2$	81.46	–	76.00 (2.21)	–	2.73	9.19
$C_{60}O_2-trans-1$	81.34	–	75.86 (2.35)	–	2.74	9.67

\*В скобках представлены значения  $\Delta\alpha_{core,n=1}$  и  $\Delta\alpha_{core,n=2}$  для метанофуллеренов и эпоксидов.

Влияние разрыва  $\pi$ -связи на поляризуемость молекулы в результате присоединения одного адденда к каркасу фуллерена отражается в разнице между вкладами каркасов в  $C_{60}X$  и  $C_{60}X_2$

$$\Delta\alpha_{core,n=1} = \alpha(C_{60}) - \alpha_{[C_{60}]}, \quad (58)$$

$$\Delta\alpha_{core,n=2} = \alpha_{[C_{60}]} - \alpha_{[C_{60}]}, \quad (59)$$

для моно- и бисаддуктов соответственно. При присоединении первого адденда  $X = CH_2$  уменьшение поляризуемости каркаса составляет  $2.67 \text{ \AA}^3$ , и принимает значения в диапазоне  $(2.34\text{--}3.01 \text{ \AA}^3)$  при присоединении к каркасу второго адденда. В случае эпоксифуллеренов поляризуемость фуллеренового каркаса убывает на  $2.09 \text{ \AA}^3$  и  $1.97\text{--}2.35 \text{ \AA}^3$  для  $C_{60}O$  и  $C_{60}O_2$  соответственно.

Корреляций между значениями  $\Delta\alpha_{core,n=2}$  и расстоянием между аддендами в молекулах  $C_{60}X_2$  не установлено, однако она наблюдается для поляризуемостей  $\alpha_{[C_{60}]}$  и  $\alpha_{[X]}$  (Рисунок 36, 37).

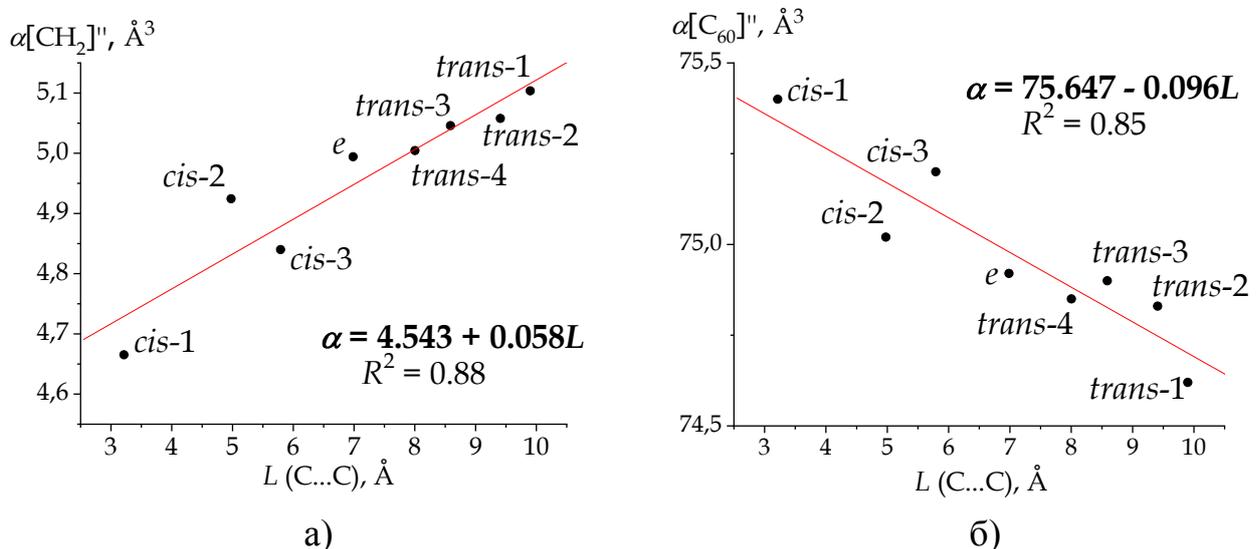


Рисунок 36 – Корреляция между инкрементами  $\alpha_{[CH_2]}'$  (а) и  $\alpha_{[C_{60}]}'$  (б) в среднюю поляризуемость бисаддуктов  $C_{60}(CH_2)_2$  и расстоянием между аддендами  $L$

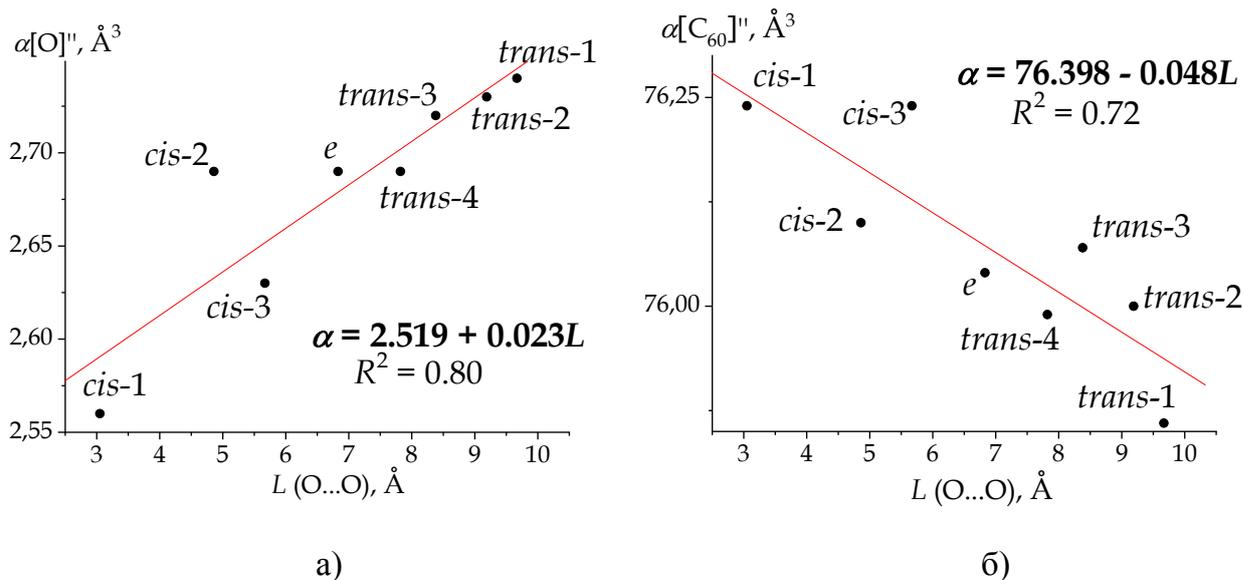


Рисунок 37 – Корреляция между инкрементами  $\alpha_{[O]^n}$  (а) и  $\alpha_{[C_{60}]^n}$  (б) в среднюю поляризуемость бисаддуктов  $C_{60}(NH)_2$  и расстоянием между аддендами  $L$

Таким образом, вклады каркаса фуллера и аддендов в среднюю поляризуемость определяются числом аддендов  $n$  и расстоянием между ними. Несмотря на близкие значения средней поляризуемости региоизомерных аддуктов фуллера  $C_{60}X_2$ , вклады каркаса и аддендов фуллера не одинаковы для разных изомеров. В пределах одного изомерного набора оба вклада зависят от расстояния между аддендами  $X$ , тогда как в ряду аддуктов с различным числом одинаковых аддендов вклады зависят от степени функционализации каркаса фуллера.

## 3.2. Поляризуемость экзоэдральных производных фуллера $C_{60}$ , с фуллереновыми аддендами

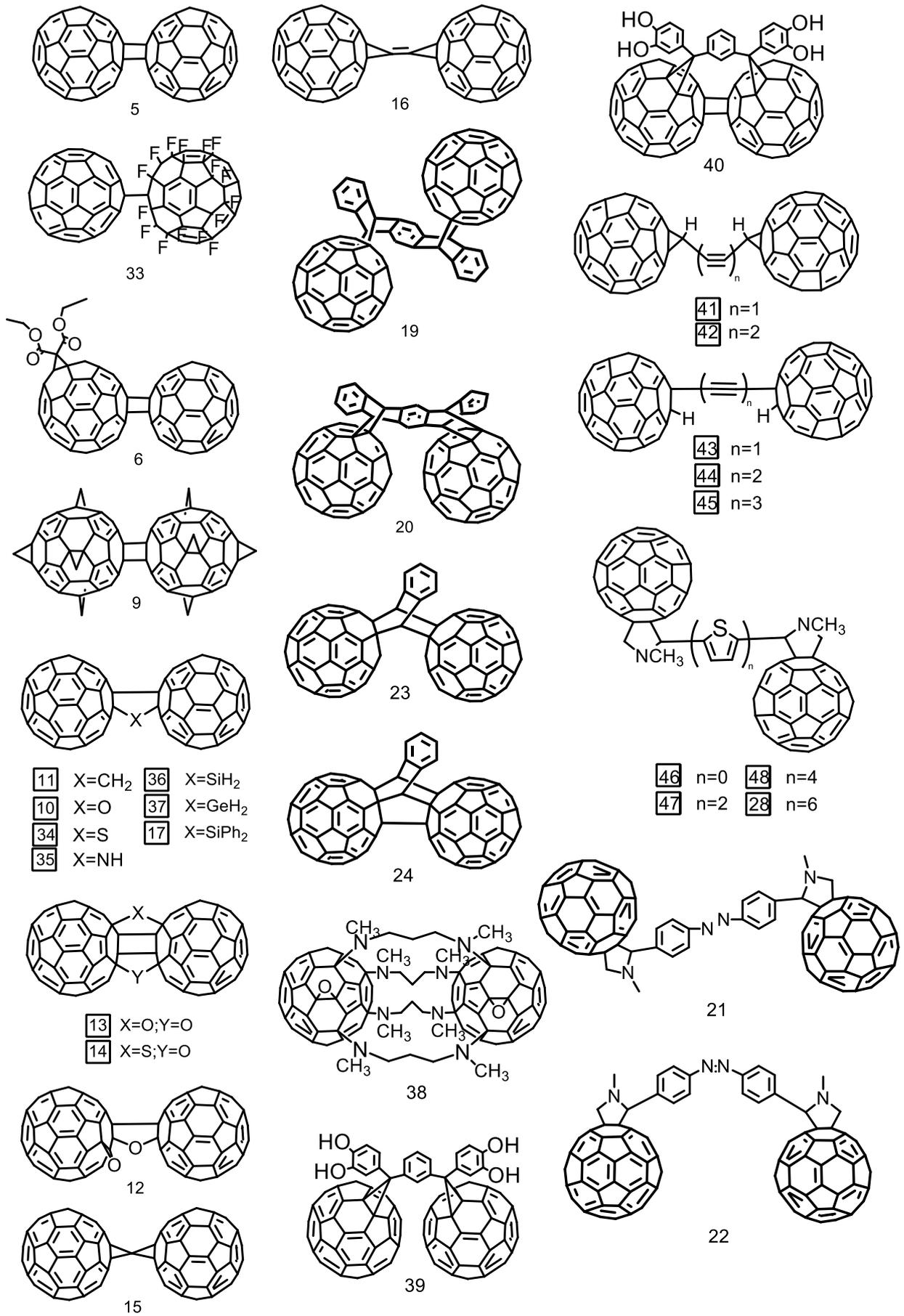
### 3.2.1 Поляризуемость димеров фуллера $C_{60}$

Используемые для оценки поляризуемости фуллеренов экспериментальные методы, такие как метод молекулярного пучка или интерферометрия

предполагают лазерное облучение молекул. А как известно, димер  $(C_{60})_2$  диссоциирует даже при комнатном освещении. Вероятно, вследствие этого поляризуемость димеров фуллерена  $C_{60}$  экспериментально не исследовалась. Результаты теоретических исследований поляризуемости некоторых [1+1]- и [2+2]-димеров представлены в работах [24, 181-183].

В рамках данного диссертационного исследования методом теории функционала плотности PBE/3 $\zeta$  нами была теоретически исследована средняя поляризуемость ряда различных димеров фуллерена  $C_{60}$  и ее связь со структурными особенностями молекул [184]. В качестве объектов исследования были выбраны димеры, в которых фуллеренсодержащие фрагменты соединены непосредственно по 6.6-связям, и соединения, содержащие промежуточные мостиковые группы различной химической природы. В зависимости от наличия мостиковой группы и его химической природы выборка димеров была разбита на следующие группы (Рисунок 38):

- 1) димеры с мотивом [2+2]-циклоприсоединения фуллеренсодержащих фрагментов (**5, 6, 9, 33**);
- 2) димеры, сшитые пятичленным циклом (**10 – 12, 17, 34 – 37**);
- 3) димеры, сшитые двумя пятичленными циклами (**13, 14**);
- 4) димеры, полученные в результате димеризации карбеновых интермедиатов фуллерена  $C_{60}$  (**15, 16**);
- 5) пары димеров со свойственной им syn- и anti-изомерией (**19 и 20, 21 и 22**);
- 6) димеры содержащие полииновые мостиковые группы (**41–45**);
- 7) политиофеновые димеры с метилпиридиновым циклом (**28, 46–48**);
- 8) другие димерные структуры (**23, 24, 38–40**).

Рисунок 38 – Исследуемые димерные производные фуллерена C<sub>60</sub>

Вычисленные элементы диагонализированных тензоров поляризуемости  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$  и значения средней поляризуемости  $\alpha$  представлены в Таблице 18. Анализ полученных данных был проведен с помощью аддитивной схемы: предложенная в работе [24] аддитивная схема была обобщена на случай мостика между каркасами. По схеме, молекула димера делится на  $(n + m)$  фрагментов (субмолекул), где  $n=2$  – число фрагментов, включающих каркас  $C_{60}$ ;  $m$  – число мостиковых групп (одинаковых или разных), соединяющих воедино фуллеренсодержащие фрагменты. Свободные валентности, образующиеся при таком разбиении молекулы, закрываются атомами водорода в следующих случаях:

- а) если они локализованы на концевых атомах мостиковых групп;
- б) если они локализованы на атомах фуллеренсодержащих фрагментов, не принадлежащих каркасу  $C_{60}$ .

В общем виде, формула вычисления поляризуемости по аддитивной схеме выглядит как:

$$\alpha_{add} = 2\alpha_{[C_{60}]} + m\alpha_{bridge} \quad (60)$$

где  $m$  – число мостиков соединяющих каркасы димера, а  $\alpha_{bridge}$  соответствует их поляризуемости. Следует заметить, что типы фуллереновых каркасов, входящие в состав молекулы в ряде случаев различаются, а значит, обозначение  $2\alpha_{[C_{60}]}$  является обозначением их общей поляризуемости.

Сравнение значений поляризуемости, рассчитанных методом PBE/3 $\zeta$  ( $\alpha_{DFT}$ ), со значениями  $\alpha_{add}$ , полученными по аддитивной схеме, указывает на положительное отклонение  $\alpha_{DFT}$  от  $\alpha_{add}$ , т.е. для всех димеров характерна экзальтация поляризуемости выражающаяся в виде

$$\Delta\alpha = \alpha_{DFT} - \alpha_{add} \quad (61)$$

Так, в наиболее простом, с точки зрения структуры димере  $(C_{60})_2$  (5) симметрии  $D_{2h}$  с непосредственным соединением каркасов, поляризуемость каждого каркаса равна  $89.99 \text{ \AA}^3$ , что на  $\sim 9 \%$  поляризуемости молекулы фуллерена в изолированном состоянии ( $82.7 \text{ \AA}^3$ ), рассчитанной тем же методом

РВЕ/3ζ. Подобное увеличение поляризуемости, в расчете на один каркас в ряду «изолированные фуллерены C<sub>60</sub> – ванн-дер-ваальсовы комплексы – фуллерит» установлено в работе Мунна и Петеленца [185]. В этом исследовании были использованы экспериментально установленные значения средней поляризуемости. Эффект возрастания поляризуемости объяснен авторами переносом заряда между ближайшими молекулами C<sub>60</sub> в межмолекулярных комплексах и кристаллах фуллерита.

В исследуемых нами димерных структурах каркасы связаны друг с другом химическими связями, однако их π-электронные системы не становятся общими. Однако, в рамках теории орбитальных взаимодействий, возможна взаимная поляризация разделённых систем одной молекулы посредством связей или через пространство [186–188]. Так, в [2+2]-димере (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub> сопряженные π-системы разделены тремя σ-связями: по одной опорной в каждом каркасе фуллерена и одной шарнирной связи. Более того, в работе по исследованию природы связей циклобутанового фрагмента, обнаружены значительные орбитальные взаимодействия π – σ – π типа [189]. В связи с этим, мы предполагаем, что взаимодействие π-электронных систем фуллереновых остовов может быть причиной возникновения экзальтации поляризуемости.

Таблица 18 – Характеристики поляризуемости димеров фуллерена и расстояние между фуллеренсодержащими фрагментами молекул

№*	$\alpha_{xx}, \text{Å}^3$	$\alpha_{yy}, \text{Å}^3$	$\alpha_{zz}, \text{Å}^3$	$\alpha_{\text{DFT}}, \text{Å}^3$	$\alpha_{\text{add}}, \text{Å}^3$	$\Delta\alpha, \text{Å}^3$	$L, \text{Å}$
5	189.89	174.12	175.95	179.99	165.43	14.56	9.10
33	150.44	185.36	213.15	182.98	170.15	12.84	9.22
6	259.35	161.22	175.59	198.72	182.73	16.00	9.11
9	235.18	190.26	173.00	199.48	186.60	12.88	9.08
11	251.40	152.78	152.15	185.45	167.73	17.71	9.37
10	249.44	151.83	151.50	184.26	166.51	17.75	9.36
34	268.62	153.81	152.92	191.78	168.45	23.34	9.38
35	253.33	152.47	151.90	185.90	167.11	18.79	9.36
36	261.79	154.94	153.80	190.18	170.01	20.17	9.40
37	265.72	155.72	154.32	191.92	170.43	21.49	9.40

## Продолжение таблицы 18

17	252.68	185.61	193.74	210.68	190.26	20.42	9.39
13	152.11	231.76	160.98	181.62	167.58	14.03	8.67
14	154.36	240.70	163.61	186.22	169.52	16.70	9.12
12	246.62	151.37	152.05	183.35	168.11	15.23	9.35
15	234.35	153.87	154.61	180.94	167.73	13.21	9.82
16	182.05	214.87	155.02	183.98	169.18	14.80	10.94
19	189.61	202.71	251.08	214.47	203.90	10.57	13.85
20	219.20	174.46	248.10	213.92	203.66	10.26	10.34
23	158.83	170.38	248.89	192.70	179.43	13.37	9.71
24	155.66	172.05	252.91	193.54	179.43	14.21	9.01
38	257.32	228.31	195.34	226.99	216.90	10.09	12.23
39	176.68	220.97	245.95	214.54	203.20	11.33	10.77
40	173.52	222.16	267.20	220.96	203.20	17.76	9.04
41	222.24	158.29	170.32	183.62	173.04	10.57	10.73
42	177.76	163.86	235.32	192.31	176.98	15.33	12.28
43	213.43	172.89	160.83	182.39	168.45	13.94	11.84
44	217.46	209.31	161.77	196.18	172.39	23.79	14.43
45	245.59	231.81	164.52	213.98	178.30	35.67	16.99
46	200.02	182.52	197.84	193.46	183.90	9.56	10.07
47	183.94	270.31	204.40	219.55	204.35	15.20	17.08
48	204.40	396.45	217.69	272.85	239.85	32.99	23.84
28	222.35	557.87	235.81	338.68	291.55	47.12	31.12
21	182.77	199.16	303.40	228.44	212.27	16.17	19.36
22	182.33	214.53	275.61	224.16	208.23	15.93	16.00

\*нумерация соединений сквозная, соответствует структурам, указанным на Рисунок 27.

Вопрос о влиянии величины  $\pi$ -электронных систем на значение экзальтации поляризуемости обсуждается в теоретическом исследовании поляризуемости димеров чашеобразных углеводородов  $C_xH_y$ , которые можно считать структурными предшественниками фуллерена [24]. Установлено, что с увеличением числа двойных связей в молекулах димеров  $(C_xH_y)_2$ , величина  $\Delta\alpha$  возрастает с  $0.1 \text{ \AA}^3$  до  $12.0 \text{ \AA}^3$  для гемифуллерена  $C_{30}H_{12}$  (число связей  $N = 15$ ) и углеводорода  $C_{50}H_{10}$  ( $N = 25$ ) соответственно, причем для  $C_{30}H_{12}$ ,  $C_{36}H_{12}$  и  $C_{42}H_{18}$  она значительно увеличивается при замене одного фрагмента  $C_xH_y$  на богатый  $\pi$ -связями фуллерен  $C_{60}$  (Таблица 19).

Таблица 19 – Средняя поляризуемость ( $\alpha$ ) и отклонение поляризуемости ( $\Delta\alpha$ ) димеров чашеобразных углеводородов

Молекула	N	$\Delta\alpha, \text{Å}^3$	
		$(C_xH_y)_2$	$C_xH_y-C_{60}$
$C_{21}H_{12}$	9	-3.2	+3.4
$C_{30}H_{12}$	15	+0.1	+6.4
$C_{36}H_{12}$	18	+3.5	+8.6
$C_{42}H_{18}$	21	+2.6	+9.3
$C_{50}H_{10}$	25	+12.0	+13.4

Подобная закономерность, но в меньших масштабах наблюдается при сравнении значений  $\Delta\alpha$  димеров **5** и **33**, **5** и **9**, **10** и **12**: на величину экзальтации поляризуемости оказывает влияние степень функционизации связанных фуллереновых каркасов. Отклонение  $\Delta\alpha$  димеров **33** и **9** несколько меньше, по сравнению с соответствующим значением для димера **5**. Аналогично, экзальтация поляризуемости димера **12** меньше, значения  $\Delta\alpha$  рассчитанного для димера **10**. Из этой закономерности выбивается димер **6**, в котором один из фуллереновых каркасов несет циклопропановый фрагмент с карбоксильными группами. В этом случае, обеднение  $\pi$ -электронной системы одного из фуллереновых каркасов компенсируется появлением двух связей C=O, что обуславливает его большую  $\alpha$  и  $\Delta\alpha$  по сравнению с менее функционализированным димером **5**.

Исследованные в работе димеры содержат в своей структуре мостики разнообразного вида. Зависимость средней поляризуемости ( $\alpha$  значит, и экзальтации поляризуемости) от химической природы мостика наглядно демонстрируется на примере ряда димеров **10**, **11**, **17**, **34** – **37** (Рисунок 39). Образование димеров происходит по 6.6-связям каркасов, с присоединением атома или группы атомов, в результате чего между фуллереновыми корами образуются пятичленные циклы. Отметим, что для данных димеров расстояние между каркасами существенно не различается и находится в пределах от 9.36 до 9.40 Å. В качестве параметра, характеризующего различную химическую природу мостиковой группы, был выбран ковалентный радиус связующего атома мостика

$r_{cov}$  (например, атома С в мостиковой группе  $\text{CH}_2$  или атома Si в группе  $\text{SiPh}_2$ ). Средняя поляризуемость димеров **10**, **11**, **17**, **34** – **37** коррелирует со значениями  $r_{cov}$  увеличиваясь, по мере возрастания ковалентных радиусов. На Рисунке 39 не указана поляризуемость димера **17** с  $X = \text{SiPh}_2$  содержащего два объемных заместителя. Этот димер обладает наибольшим значением  $\alpha$  этого ряда за счет вклада  $\pi$ -связей бензольных колец.

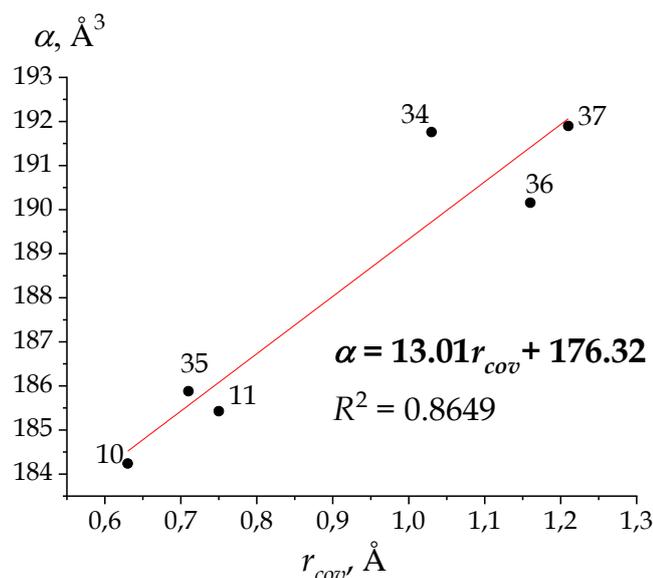


Рисунок 39 – Зависимость значений средней поляризуемости  $\alpha$  от ковалентных радиусов  $r_{cov}$  в димерах типа  $\text{C}_{60}\text{-X-C}_{60}$ , где  $X = \text{CH}_2, \text{O}, \text{S}, \text{NH}, \text{SiH}_2, \text{GeH}_2$

Ранее для некоторых [2+2]-димеров было обнаружено, что  $\Delta\alpha$  возрастает с увеличением удаленности каркасов одной молекулы ( $L$ ) [24]. Величина  $L$  соответствует расстоянию между центрами тяжести фуллереновых каркасов. В случае более широкого ряда соединений общая зависимость  $\Delta\alpha$  от  $L$  отсутствует, поскольку величина экзальтации  $\Delta\alpha$  зависит и от химической природы мостикового фрагмента. Однако корреляции  $\Delta\alpha(L)$  найдены для отдельных групп фуллереновых димеров с мостиком одной химической природы – групп димеров с полииновыми (**43** – **45**) и политиофеновыми (**28**, **46** – **48**) мостиками (Рисунок 40).

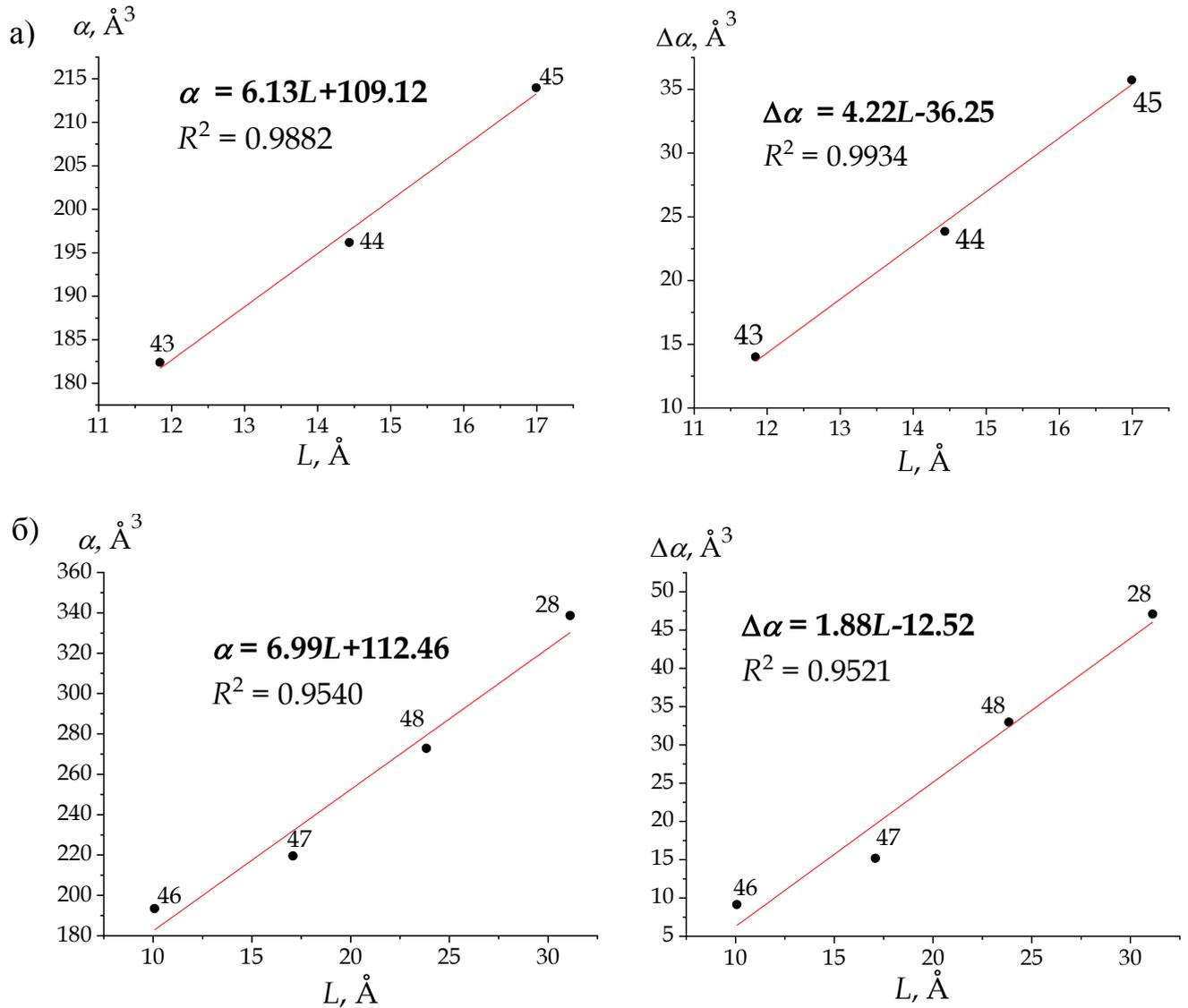


Рисунок 40 – Корреляционные зависимости средней поляризуемости  $\alpha$  и экзальтации поляризуемости  $\Delta\alpha$  от расстояния между каркасами  $L$  в димерах с полииновыми (а) и политиофеновыми (б) мостиками

Изменение поляризуемости димерных производных  $C_{60}$  вызываемое удаленностью фуллереновых фрагментов друг от друга можно использовать при создании молекулярных переключателей. В качестве таких устройств могут быть рассмотрены димеры фуллеренов, обладающие гибким мостиком, способным претерпевать обратимые химические трансформации, сопровождающиеся изменением расстояния между каркасами  $C_{60}$  (например, фотоиндуцированную изомеризацию или конформационные переходы). Состояния подобного

молекулярного переключателя будут характеризоваться разными значениями средней поляризуемости.

В связи с этим нами были рассчитаны средние поляризуемости двух пар *syn-anti* димеров фуллерена: **22** – **21** и **20** – **19**. Пара соединений **22** – **21** экспериментально протестирована в качестве молекулярного переключателя. Значения средней поляризуемости равны  $224.16 \text{ \AA}^3$  и  $228.44 \text{ \AA}^3$  для димеров **22** и **21** соответственно ( $\Delta\alpha(22) = 15.93 \text{ \AA}^3$  и  $\Delta\alpha(21) = 16.17 \text{ \AA}^3$ ). Разница в поляризуемости между формами равная  $\sim 4 \text{ \AA}^3$  небольшая, однако изменение межкаркасного расстояния при переходе из одной формы в другую также мало. Значения поляризуемости второй пары димеров **20** – **19** практически идентичны и равны  $213.92 \text{ \AA}^3$  и  $214.47 \text{ \AA}^3$  соответственно. Поскольку для детектируемого изменения поляризуемости, как показателя состояния переключателя необходимы соединения с более заметным изменением длины мостиковой группы в ходе химического превращения, пара **20** – **19** менее перспективна в качестве переключателя, основанного на данных о поляризуемости. Таким образом, экзальтация поляризуемости присуща димерам фуллерена  $C_{60}$  вне зависимости от наличия и числа мостиковых групп, их химической природы и длины. Действительно, экзальтация поляризуемости также характерна для димеров с большим количеством мостиков. Например, димер **38** с четырьмя идентичными мостиками между фрагментами фуллеренов характеризуется средней поляризуемостью  $\alpha = 226.99 \text{ \AA}^3$  и её экзальтацией, равной  $\Delta\alpha = 10.09 \text{ \AA}^3$ .

### 3.2.2 Поляризуемость олигомеров фуллерена $C_{60}$

Методом теории функционала плотности PBE/3 $\zeta$  были рассчитаны значения средней поляризуемости [2+2]-олигомеров фуллерена  $(C_{60})_n$  с  $n \leq 7$  [190]. Для установления корреляций между структурой и поляризуемостью олигомеров было рассмотрено два ряда соединений с различными мотивами присоединения

фуллеренсодержащих аддендов и совокупность гипотетически возможных изомеров гексамеров – олигомеров с шестью каркасами  $C_{60}$  в составе структуры.

Выбор мотивов присоединения сделан на основе данных работы [74] по исследованию структуры и свойств изомерных тримеров  $(C_{60})_3$ . Так, согласно количественной оценке присутствия в образцах изомеров того или иного рода, а также квантовохимической оценке энергий тримеров предполагается, что структуры с экваториальным мотивом присоединения термодинамически более предпочтительны, в то время как присоединение по типу *trans*-1 приводит к менее устойчивым молекулам. В перспективе, использование невыгодного *trans*-1 – соединения приводит к образованию линейных олигомеров. Подобные молекулярные структуры могут быть сформированы в продольных ограниченных пространствах, например, в углеродных нанотрубках [191-194]. Поэтому нами была изучена поляризуемость зигзагообразных (присоединение каркасов по экваториальной связи *e*, под углом  $90^\circ$ ) и линейных (присоединение клеток  $C_{60}$  в положении *trans*-1) с последовательным присоединением каркасов (Рисунок 41).

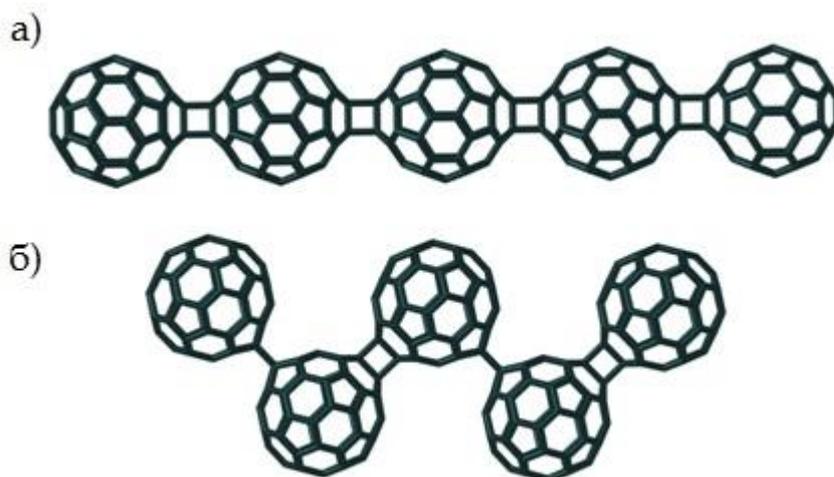


Рисунок 41 – Линейная (а) и зигзагообразная (б) формы олигомеров на примере пентамера  $(C_{60})_5$

Вычисленные значения диагонализированных элементов тензора поляризуемости  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$ , средней поляризуемости  $\alpha$  и максимального расстояния между каркасами фуллеренов в молекулах приведены в Таблицах 20 и 21 для зигзагообразных  $(C_{60})_n$ ,  $n = 3 - 7$  и линейных  $(C_{60})_n$ ,  $n = 2 - 6$  олигомеров соответственно.

Таблица 20 – Характеристики поляризуемости в зигзагообразных олигомерах  $(C_{60})_n$

$n$	$L, \text{Å}$	$\alpha_{xx}, \text{Å}^3$	$\alpha_{yy}, \text{Å}^3$	$\alpha_{zz}, \text{Å}^3$	$\alpha, \text{Å}^3$	$\Delta\alpha^{(I)}, \text{Å}^3$	$\Delta\alpha^{(II)}, \text{Å}^3$
3	12.83	287.20	326.66	215.28	276.38	28.28	-0.92
4	20.34	279.51	491.98	357.55	376.35	45.55	1.75
5	25.71	342.63	620.29	470.82	477.91	64.41	6.01
6	32.81	549.48	406.28	785.88	580.54	84.34	11.34
7	38.58	652.13	931.55	468.96	684.21	105.31	17.71

Таблица 21 – Характеристики поляризуемости линейных олигомеров  $(C_{60})_n$

$n$	$L, \text{Å}$	$\alpha_{xx}, \text{Å}^3$	$\alpha_{yy}, \text{Å}^3$	$\alpha_{zz}, \text{Å}^3$	$\alpha, \text{Å}^3$	$\Delta\alpha^{(I)}, \text{Å}^3$	$\Delta\alpha^{(II)}, \text{Å}^3$
2	9.10	238.61	151.34	150.21	180.05	14.65	0.05
3	18.22	423.47	216.52	218.75	286.25	38.15	8.95
4	27.34	285.81	282.55	622.87	397.07	66.27	22.47
5	36.46	829.60	352.73	348.34	510.22	96.72	38.32
6	45.57	419.57	414.15	1040.32	624.68	128.48	55.48

Результаты расчетов были проанализированы с использованием аддитивных схем, примененных ранее для интерпретации рассчитанной квантовохимическим способом поляризуемости изомерных тримеров в работе [24]. В рамках первой аддитивной схемы поляризуемость олигомеров представляется в виде  $n$ -кратной поляризуемости фуллерена  $C_{60}$ .

$$\alpha_{add}^{(I)}((C_{60})_n) = n\alpha_{C_{60}} \quad (62)$$

Согласно второй схеме, молекула разбивается на элементы двух типов: выделяется один центральный каркас  $C_{60}$  и  $n-1$  периферических. В этом случае аддитивная поляризуемость  $\alpha_{add}^{(II)}$  будет иметь вид

$$\alpha_{add}^{(II)}((C_{60})_n) = \alpha_{C_{60}} + (n-1)\alpha_{[C_{60}]} \quad (63)$$

где  $\alpha_{[C_{60}]} = \alpha_{(C_{60})_2} - \alpha_{C_{60}} = 97.3 \text{ \AA}^3$  – это инкремент, соответствующий изменению поляризуемости при присоединении периферийного фуллеренового каркаса к центральному.

Отметим, что аддитивная схема (62) не учитывает влияния изменения в гибридизации атомов каркаса  $C_{60}$  при образовании олигомеров на поляризуемость, в отличие от схемы (63). Однако схема (63) в случае исследуемых зигзагообразных и линейных олигомеров по определению применима только к  $(C_{60})_3$ , в которых можно выделить центральный фуллереновый каркас, т.е. первая аддитивная схема (62) является более общей и описывает поляризуемость олигомеров независимо от степени функционализации входящих в состав олигомера фуллеренов.

Установлено, что для обоих классов олигомеров характерна экзальтация поляризуемости  $\Delta\alpha^{(I)} > 0$ ,  $\Delta\alpha^{(II)} > 0$  (лишь для  $e-(C_{60})_3$  значения  $\Delta\alpha^{(II)} \leq 0$ ;  $\Delta\alpha^{(II)} = 0$  для  $(C_{60})_2$  по определению) равная

$$\Delta\alpha^{(I)} = \alpha_{DFT} - \alpha_{add}^{(I)} \quad (64)$$

$$\Delta\alpha^{(II)} = \alpha_{DFT} - \alpha_{add}^{(II)} \quad (65)$$

Значения  $\Delta\alpha^{(I)}$  и  $\Delta\alpha^{(II)}$  для зигзагообразных и линейных олигомеров даны в таблицах (20) и (21) соответственно.

Очевидно, что в качестве структурных характеристик олигомеров  $(C_{60})_n$  могут выступать количество фуллереновых каркасов в молекуле ( $n$ ), их протяженность ( $L$ ) и мотив присоединения, выбранный при конструировании.

Поляризуемость олигомеров (а также их экзальтации поляризуемости) возрастет при увеличении числа каркасов  $C_{60}$  в молекулах. По мере присоединения фуллеренов увеличиваются также линейные размер молекул. В качестве параметра, характеризующего протяженность молекулы, было выбрано

максимальное расстояние между каркасами  $C_{60}$  ( $L$ ), вычисленное в виде расстояния между центрами тяжести максимально удаленных фуллереновых клеток.

Установлено, что значения  $\alpha$ ,  $\Delta\alpha^{(I)}$  и  $\Delta\alpha^{(II)}$  линейно коррелированы с максимальной удаленностью каркасов в молекулах  $(C_{60})_n$  (Рисунок 42–44). Объяснение подобной корреляции между экзальтацией поляризуемости и величиной  $L$ , установленной для некоторых [2+2]-олигомеров  $(C_{60})_n$ ,  $n = 2-5$ , было сделано в работах [195, 196]. Из предположения, что центры положительного и отрицательного зарядов молекулы располагаются на максимально удаленных каркасах следует прямо пропорциональное возрастание индуцированного дипольного момента  $\mu_{ind}$  с увеличением длины олигомера. Это объясняет, почему наиболее протяженные линейные структуры обладают наибольшими значениями  $\Delta\alpha$ .

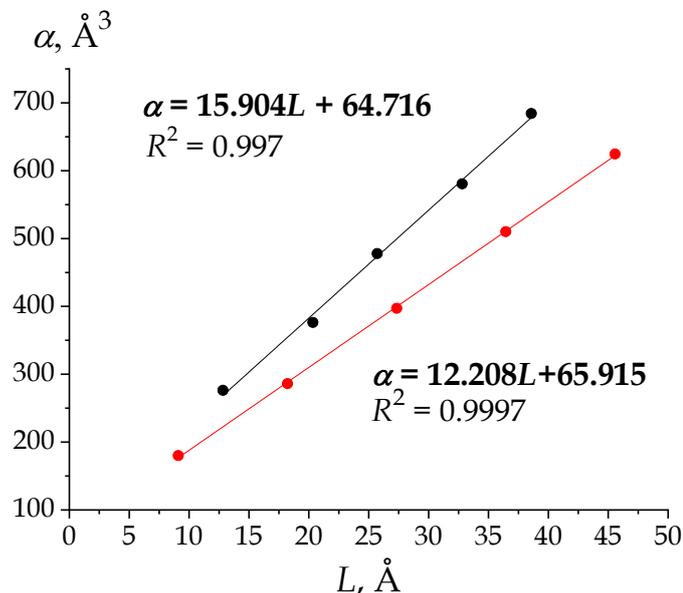


Рисунок 42 – Корреляционная зависимость между средней поляризуемостью  $\alpha$  зигзагообразных (черные) и линейных (красные) олигомеров  $(C_{60})_n$  и максимальным расстоянием между фуллереновыми каркасами в молекуле

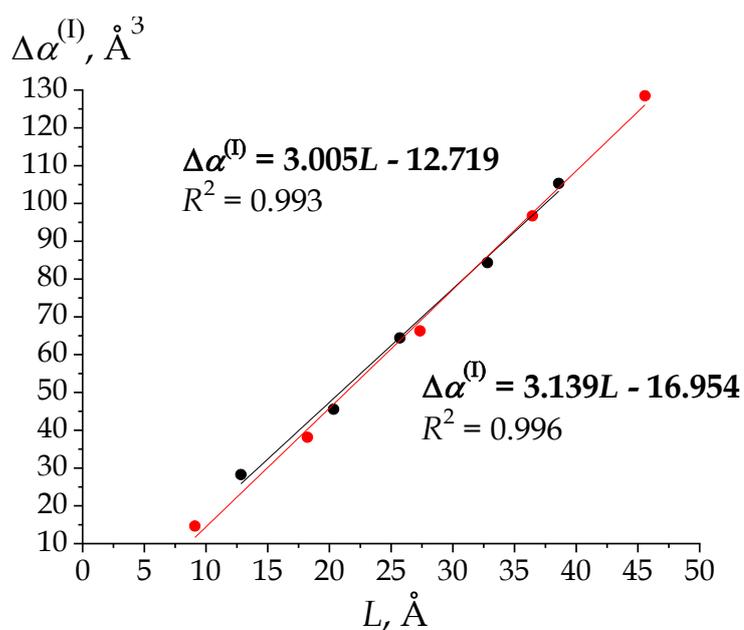


Рисунок 43 – Корреляционная зависимость между экзальтацией поляризуемости  $\Delta\alpha^{(I)}$  зигзагообразных (черные) и линейных (красные) олигомеров  $(C_{60})_n$  и максимальным расстоянием между фуллереновыми каркасами в молекуле

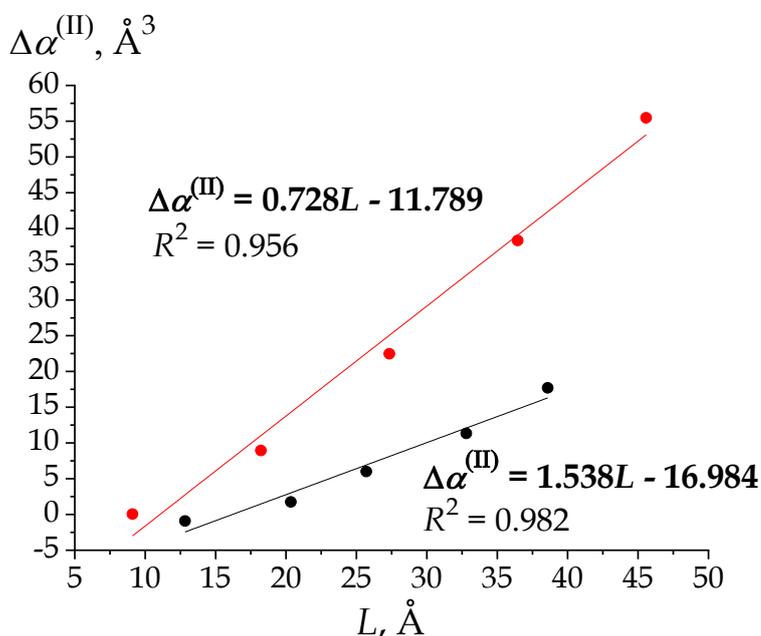


Рисунок 44 – Корреляционная зависимость между экзальтацией поляризуемости  $\Delta\alpha^{(II)}$  для зигзагообразных (черные) и линейных (красные) олигомеров  $(C_{60})_n$  и максимальным расстоянием между фуллереновыми каркасами в молекуле

В целом, величины экзальтации поляризуемости  $\Delta\alpha^{(I)}$  и  $\Delta\alpha^{(II)}$  для зигзагообразных олигомеров меньше, чем для их линейных аналогов. Например, для пентамера линейного строения  $\Delta\alpha^{(I)}$  равно  $96.72 \text{ \AA}^3$ , тогда как для зигзагообразного  $(C_{60})_5$  –  $64.41 \text{ \AA}^3$ . Ранее в обзоре [24] была показана связь экзальтации поляризуемости с устойчивостью димерных аддуктов фуллерена  $C_{60}$ : более устойчивые аддукты описываются меньшими значениями  $\Delta\alpha$ . Поэтому нами были рассчитаны энергии образования зигзагообразных и линейных олигомеров.

Для оценки стабильности олигомеров  $(C_{60})_n$  рассчитывали изменение энергии при образовании олигомерных структур из изолированных молекул  $C_{60}$ :

$$\Delta E = E((C_{60})_n) - nE(C_{60}) \quad (66)$$

Для обеих групп олигомеров (линейных и зигзагообразных) абсолютные значения  $\Delta E$  линейно возрастают с ростом  $n$  (Таблица 22, Рисунок 45).

Таблица 22 – Энергии образования  $\Delta E$  и  $\Delta E/n$  олигомеров  $(C_{60})_n$  в кДж/моль

$n$	$\Delta E$		$\Delta E/n$	
	Зигзагообразные	Линейные	Зигзагообразные	Линейные
2	–	–1926.36	–	–963.18
3	–2889.90	–2881.22	–963.30	–960.41
4	–3854.05	–3836.9	–963.51	–959.23
5	–4818.84	–4793.11	–963.77	–958.62
6	–5783.92	–5749.72	–963.99	–958.29
7	–6749.36	–	–964.19	–

Энергия образования  $(C_{60})_n$  в пересчете на один каркас  $\Delta E/n$ , хотя и не изменяется в широких пределах, является более характеристичной для двух разных групп олигомеров. Абсолютное значение величины  $\Delta E/n$  уменьшается с ростом  $n$  для линейных структур (экспоненциальная корреляция), стремясь к  $958.29$  кДж/моль, т.е. устойчивость линейных олигомеров падает с увеличением их размеров. Наоборот, для зигзагообразных структур абсолютное значение

величины  $\Delta E/n$  линейно увеличивается с ростом  $n$  (хотя наклон линейной корреляции невелик), что свидетельствует об их большей стабильности (Рисунок 46).

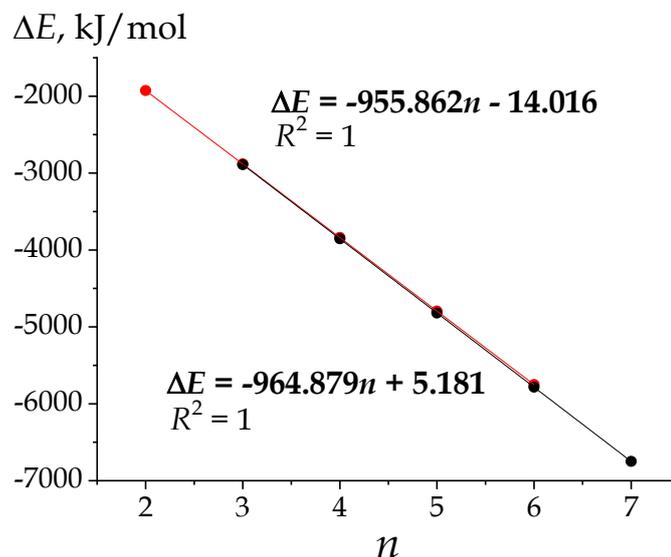


Рисунок 45 – Зависимость энергии образования линейных (красные) и зигзагообразных (черные) структур  $(C_{60})_n$  от числа фуллереновых каркасов

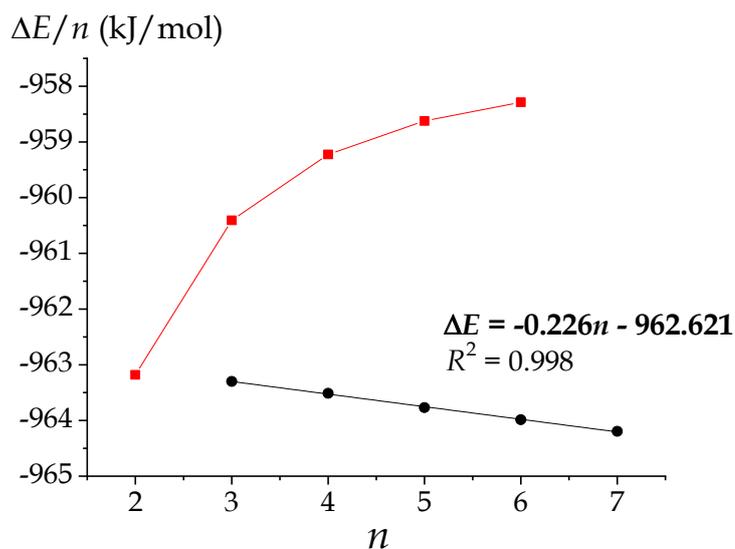


Рисунок 46 – Зависимость энергии образования  $\Delta E/n$  от числа каркасов  $n$  в молекулах  $(C_{60})_n$

Основываясь на том, что величины  $\Delta\alpha^{(I)}$  и  $\Delta\alpha^{(II)}$  всегда меньше для зигзагообразных структур, по сравнению с линейными  $(C_{60})_n$  с тем же значением  $n$ , и увеличиваются по мере возрастания числа каркасов в молекуле (и уменьшения термодинамической устойчивости) можно рассматривать экзальтацию поляризуемости в качестве параметра характеризующего сравнительную устойчивость олигомеров  $(C_{60})_n$ .

### 3.2.3 Связь между структурной изомерией олигомеров и их поляризуемостью

Благодаря широкому набору возможных мотивов присоединения каркасов фуллеренов  $C_{60}$  друг к другу для олигомеров  $(C_{60})_n$  характерна структурная изомерия. Ранее было показано, что средняя поляризуемость экзоэдральных соединений фуллеренов с простыми (не фуллереновыми) аддендами мало зависит от их (аддендов) взаимного расположения. Однако влияние изомерии на поляризуемость аддуктов с объемными фуллереновыми аддендами систематически изучена не была. В связи с этим, мы исследовали гексамеры  $(C_{60})_6$  с различным взаимным расположением фуллереновых фрагментов [190]. В их числе плоские и объемные структуры, такие как гексамеры с последовательным (**51**, **57**, **58**, **60**) и разветвленным присоединением каркасов (**59**, **61–65**), гексамер – призма (**49**), гексамер – книга (**50**), звездоподобная структура (**52**), циклические гексамеры, структура которых аналогична конформациям циклогексана кресло (**54**) и ванна (**56**), а также их сшитые аналоги (**53**, **55**) соответственно (Рисунок 47). Общей особенностью химического строения этих  $(C_{60})_6$  является [2+2]-соединение каркасов.

Значения средней поляризуемости изомерных гексамеров  $(C_{60})_6$  представлены в Таблице 23. В случае многокаркасных соединений фуллеренов, взаимное расположение фуллереновых фрагментов сильно влияет на

поляризуемость. Разность значений  $\alpha$  между наиболее поляризуемым **57** и наименее поляризуемым **49** гексамерами равна  $\sim 65 \text{ \AA}^3$ .

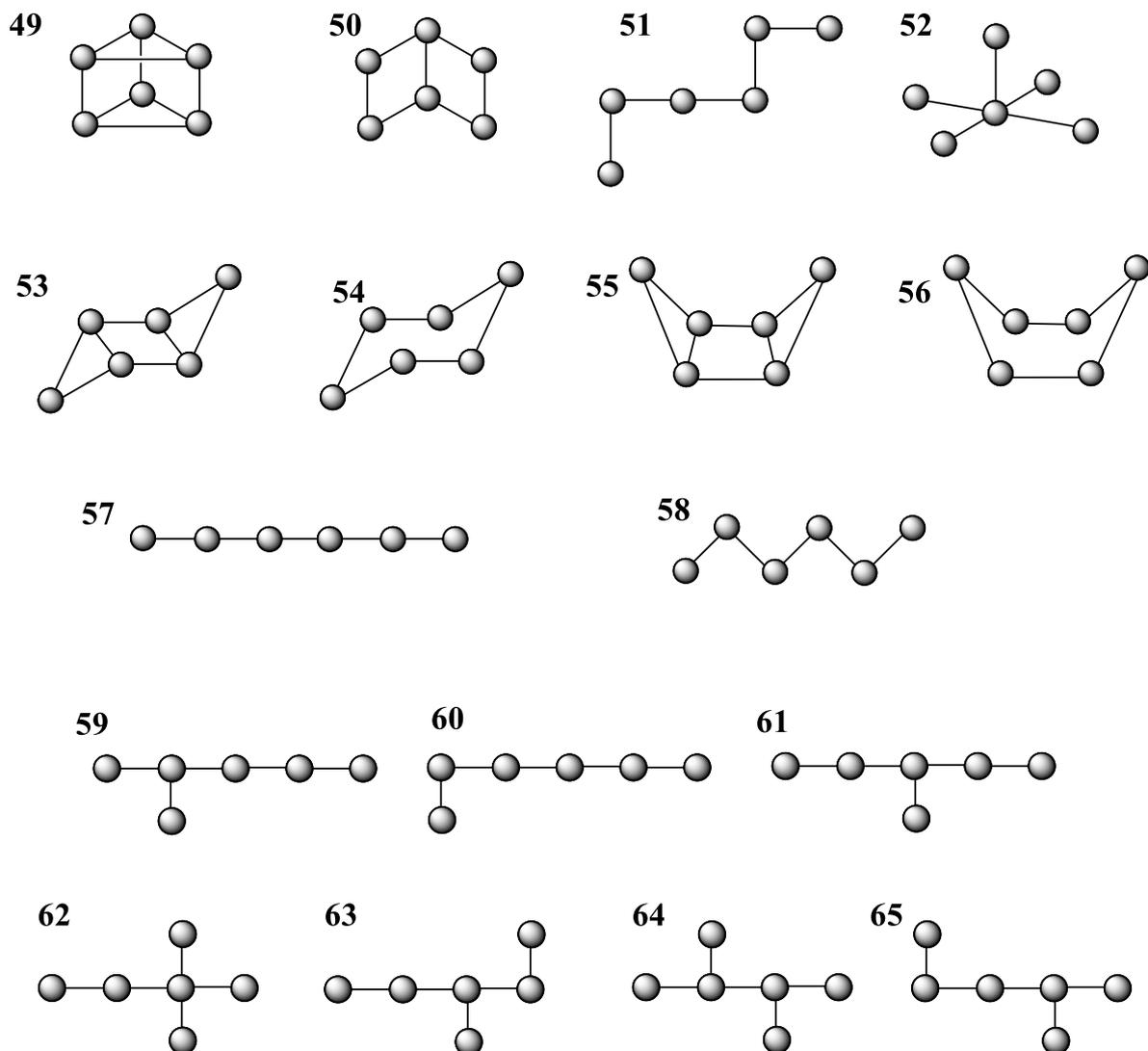


Рисунок 47 – Структуры гексамеров  $(C_{60})_6$ . Здесь «—» соответствует двум химическим связям

Таблица 23 – Поляризуемость и энергии образования олигомеров  $(C_{60})_6$

$(C_{60})_6$	$N_C$	$L, \text{ \AA}$	$\alpha_{xx}, \text{ \AA}^3$	$\alpha_{yy}, \text{ \AA}^3$	$\alpha_{zz}, \text{ \AA}^3$	$\alpha, \text{ \AA}^3$	$\Delta E,$ кДж/моль	$\Delta E/n,$ кДж/моль
<b>49</b>	18	14.70	551.97	631.11	495.33	559.47	-5549.94	-924.99
<b>50</b>	14	15.72	586.46	505.72	606.27	566.15	-5740.06	-956.68

## Продолжение таблицы 23

<b>51</b>	10	27.26	565.34	491.99	672.58	576.64	-5777.55	-962.92
<b>52</b>	10	18.21	491.88	606.22	604.94	567.68	-5767.48	-961.25
<b>53</b>	16	20.76	464.59	560.97	700.03	575.20	-5644.18	-940.70
<b>54</b>	12	20.36	698.37	553.24	470.07	573.89	-5653.49	-942.25
<b>55</b>	16	14.63	599.47	543.05	559.80	567.44	-5644.93	-940.82
<b>56</b>	12	14.64	551.95	537.84	607.11	565.63	-5673.76	-945.63
<b>57</b>	10	45.57	419.57	414.15	1040.32	624.68	-5749.72	-958.29
<b>58</b>	10	32.81	549.48	406.28	785.88	580.54	-5783.92	-963.99
<b>59</b>	10	36.47	900.08	502.35	411.89	604.77	-5759.75	-959.96
<b>60</b>	10	37.50	910.84	500.65	415.22	608.90	-5758.88	-959.81
<b>61</b>	10	36.47	411.40	900.96	501.82	604.73	-5760.06	-960.01
<b>62</b>	10	27.37	612.62	404.18	757.59	591.46	-5757.65	-959.61
<b>63</b>	10	28.80	597.32	407.55	772.69	592.52	-5768.76	-961.46
<b>64</b>	10	27.37	598.79	404.45	760.17	587.80	-5769.49	-961.58
<b>65</b>	10	28.78	407.75	777.13	586.54	590.47	-5768.71	-961.45

Перечисленные соединения характеризуются не только разной максимальной удаленностью фуллереновых фрагментов друг от друга ( $L$ ), но и степенью связности. Степень связности мы оценивали по параметру  $N_C$ , представляющему собой общее число  $[2+2]$ -присоединений между каркасами в молекуле. Параметр  $N_C$  позволяет грубо оценить топологические особенности строения молекул  $(C_{60})_6$ . Установлено, что средняя поляризуемость гексамеров коррелирует с максимальным расстоянием между каркасами (Рисунок 48). В то же время, корреляционной зависимости между  $\alpha$  и степенью связности  $N_C$  не наблюдается (Рисунке 49). Таким образом, геометрический фактор в большей степени определяет значения средней поляризуемости, чем топологический.

Анализ энергий образования гексамеров из фуллеренов  $C_{60}$  показывает, что среди соединений  $(C_{60})_6$  наиболее устойчивым является гексамер **58** зигзагообразной формы со значением средней поляризуемости равным  $580.54 \text{ \AA}^3$ . Таким образом, для структурных изомеров  $(C_{60})_6$  не работает принцип минимума поляризуемости, который гласит, что в ряду изомеров наиболее устойчивая структура характеризуется наименьшим значением средней поляризуемости.

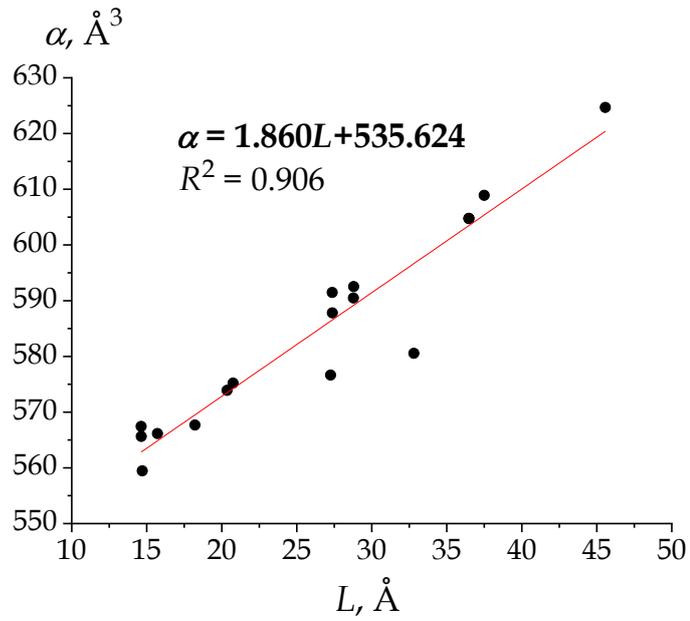


Рисунок 48 – Корреляция между средней поляризуемостью  $(C_{60})_6$  и максимальным межкаркасным расстоянием  $L$

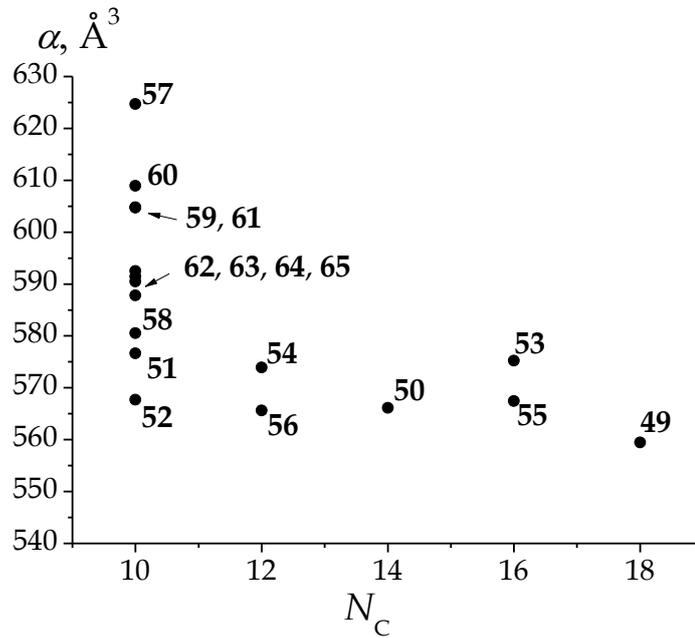


Рисунок 49 – Зависимость средней поляризуемости  $(C_{60})_6$  от параметра  $N_C$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе проведено систематическое исследование поляризуемости экзоэдральных производных фуллерена  $C_{60}$ . Совместное использование квантовохимических методов и аддитивных схем позволило оценить вклад отдельных фрагментов в поляризуемость молекул аддуктов  $C_{60}$  с простыми и фуллереновыми аддендами и установить общие закономерности, связывающие строение и среднюю поляризуемость изученных соединений  $C_{60}$ . Обнаруженные корреляционные зависимости «структура – поляризуемость» представляют фундаментальный интерес для структурной и физической химии фуллеренов, поскольку отклонения средней поляризуемости от аддитивных схем являются характеристичными для разных классов экзоэдральных производных  $C_{60}$  (депрессия – для однокаркасных аддуктов и экзальтация – для многокаркасных производных  $C_{60}$ ). Кроме того, изомерия положения по-разному влияет на среднюю поляризуемость изученных классов экзоэдральных производных.

В настоящее время поляризуемость и связанные с ней физико-химические параметры используются для анализа разнообразных процессов с участием экзоэдральных производных фуллеренов, которые лежат в основе химических и материаловедческих приложений фуллеренов: фотовольтаических устройств, композиционных материалов, гомогенных катализаторов, молекулярных переключателей и др. Установленные в работе корреляции открывают возможности рационального дизайна новых производных фуллеренов с прогнозируемой средней поляризуемостью, перспективных в упомянутых приложениях. Обнаруженная аналитическая зависимость средней поляризуемости аддуктов фуллеренов от числа аддендов позволяет вести поиск новых перспективных соединений без проведения многочисленных квантовохимических расчетов.

**ВЫВОДЫ.**

1. Установлено, что средняя поляризуемость аддуктов фуллерена  $C_{60}$  с простыми аддендами с увеличением числа функциональных групп возрастает нелинейно и характеризуется отрицательным отклонением от аддитивной схемы (депрессией поляризуемости). С использованием метода аддитивных схем получена общая формула, связывающая среднюю поляризуемость аддуктов  $C_{60}X_n$  с числом аддендов в молекуле.
2. Показано, что региоизомерные аддукты характеризуются близкими значениями средней поляризуемости. При этом вклады фуллеренового каркаса и аддендов в среднюю поляризуемость молекул неодинаковы для разных изомеров: в пределах одного изомерного ряда оба вклада зависят от расстояния между аддендами; в ряду фуллереновых аддуктов с различным числом одинаковых аддендов – зависят от степени функционализации каркаса фуллерена.
3. Установлено, что средняя поляризуемость димеров  $C_{60}$  характеризуется положительным отклонением от аддитивной схемы (экзальтацией поляризуемости), которое наблюдается независимо от природы и числа мостиковых групп и возрастает при увеличении расстояния между фуллереновыми каркасами в молекуле.
4. Экзальтация поляризуемости олигомеров  $(C_{60})_n$  линейного и зигзагообразного строения коррелирует с энергией их образования из фуллерена  $C_{60}$ . Средняя поляризуемость изомерных гексамеров  $(C_{60})_6$  возрастает с увеличением максимального расстояния между фуллереновыми каркасами в молекуле.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

- MALDI – матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация
- ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса
- ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография
- ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия
- УФ-спектроскопия – ультрафиолетовая (электронная) спектроскопия
- DFT – теория функционала плотности
- STO – атомные орбитали слетеровского типа
- HF – атомные орбитали Хартри-Фока
- PBE – метод теории функционала плотности Пердю-Бурка-Эрценхофа
- MNDO – модифицированное пренебрежение двухатомным перекрыванием
- INDO – метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием
- B3LYP – гибридный функционал Бека-Ли-Янга-Парра
- TPSS – градиентное приближение Тао-Пердю-Староверова-Скусерии
- TZVP – трехэкспоненциальный поляризационный базисный набор
- Д-А комплекс – донорно-акцепторный комплекс
- ОСБ – органическая солнечная батарея

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Powell, W.H. Nomenclature for the  $C_{60}-I_h$  and  $C_{70}-D_{5h}(6)$  fullerenes: (IUPAC recommendations 2002) / W.H. Powell, F. Cozzi, G.P. Moss, C. Thilgen // *Pure and Applied Chemistry*. – 2002. – V. 74. – P. 629-695.
2. Sokolov, V.I. The fullerenes — new allotropic forms of carbon: molecular and electronic structure, and chemical properties / V.I. Sokolov, I.V. Stankevich // *Russian Chemical Reviews*. – 1993. – V. 62 – P. 419-435.
3. Соколов, В. И. Проблема фуллеренов: химический аспект / В. И. Соколов // *Известия Академии Наук. Серия химическая*. – 1993. – Т.1. – С. 10-19.
4. Fowler, P. W. An atlas of fullerenes / P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos. – Oxford: Clarendon Press, 1995. – 392 p.
5. Елецкий, А. В. Фуллерены и структуры углерода / А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов // *Успехи физических наук*. – 1995. – Т. 165. – С. 977-1009.
6. 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.
7. Yannoni, C. S. NMR determination of the bond lengths in  $C_{60}$  / C. S. Yannoni, P. P. Bernier, D. S. Bethune, G. Meijer, J. R. Salem // *Journal of the American Chemical Society*. – 1991. – V. 113. – P. 3190-3192.
8. 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 // *Science*. – 1991. – V. 254. – P. 410-412.
9. David, W.I.F. Crystal structure and bonding of ordered  $C_{60}$  / 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.
10. Bürgi, H.-B. The structure of  $C_{60}$ : orientational disorder in the low-temperature modification of  $C_{60}$  / H.-B. Bürgi, E. Blanc, D. Schwarzenbach, S. Liu, Y. Lu, M.M. Kappes, J.A. Ibers // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1992. – V. 31. – P. 640-643.

11. Nikolaev, A.V. Molecular structure of the C<sub>70</sub> fullerene / A.V. Nikolaev, T.J.S. Dennis, K. Prassides, A.K. Soper // *Chemical Physics Letters*. – 1994. – V. 223. – P. 143-148.
12. Hedberg, K. Molecular structure of free molecules of the fullerene C<sub>70</sub> from gas-phase electron diffraction / K. Hedberg, L. Hedberg, M. Bühl, D.S. Bethune, C.A. Brown, R.D. Johnson // *Journal of the American Chemical Society*. – 1997. – V. 119 – P. 5314-5320.
13. Hirsh, A. Fullerenes. Chemistry and reactions / A. Hirsh, M. Brettreich – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2005. – 423 p.
14. Thilgen, C. Structural aspects of fullerene chemistry – a journey through fullerene chirality / C. Thilgen, F. Diederich // *Chemical Reviews*. – 2006. – V. 106. – P. 5049-5135.
15. Сидоров, Л. Н. Фуллерены: Учебное пособие / Л. Н. Сидоров, М. А. Юровская, А. Я. Борщевский, И. В. Трушков, И. Н. Иоффе – М.: Экзамен, 2005. – 688 с.
16. Komatsu, K. Mechanochemical synthesis and characterization of the fullerene dimer C<sub>120</sub> / K. Komatsu, G.-W. Wang, Y. Murata, T. Tanaka, K. Fujiwara, K. Yamamoto, M. Saunders // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1998. – V. 63. – P. 9358-9366.
17. Matsumoto, M. Adlayers of C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub> and C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> fullerene dimers formed on Au(111) in benzene solutions studied by STM and LEED / M. Matsumoto, J. Inukai, E. Tsutsumi, S. Yoshimoto, K. Itaya, O. Ito, K. Fujiwara, M. Murata, Y. Murata, K. Komatsu // *Langmuir*. – 2004. – V. 20. – P. 1245-1250.
18. Komatsu, K. The fullerene dimer C<sub>120</sub> and related carbon allotropes / K. Komatsu, K. Fujiwara, T. Tanaka, Y. Murata // *Carbon*. – 2000. – V. 38. – P. 1529-1534.
19. Fujiwara, K. Derivatization of fullerene dimer C<sub>120</sub> by the Bingel reaction and a <sup>3</sup>He NMR study of <sup>3</sup>He@C<sub>120</sub> monoadducts / K. Fujiwara, K. Komatsu, G.-W. Wang, T. Tanaka, K. Hirata, K. Yamamoto, M. Saunders // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – V. 123. – P. 10715-10720.
20. Goedde, B. Nitrogen doped C<sub>60</sub> dimers (N@C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub>) / B. Goedde, M. Waiblinger, P. Jakes, N. Weiden, K.-P. Dinse, A. Weidinger // *Chemical Physics Letters*. – 2001. – V. 334. – P. 12-17.

21. Komatsu, K. The fullerene cross-dimer  $C_{130}$ : synthesis and properties / K. Komatsu, K. Fujiwara, Y. Murata // *Chemical Communications*. – 2000. – V. 17. – P. 1583-1584.
22. Komatsu, K. The mechanochemical synthesis and properties of the fullerene trimer  $C_{180}$  / K. Komatsu, K. Fujiwara, Y. Murata // *Chemistry Letters*. – 2000. – V. 29. – P. 1016-1017.
23. Lebedkin, S. Structure and properties of the fullerene dimer  $C_{140}$  produced by pressure treatment of  $C_{70}$  / S. Lebedkin, W.E. Hull, A. Soldatov, B. Renker, M.M. Kappes // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2000. – V. 104. – P. 4101-4110.
24. Sabirov, D.Sh. Polarizability of  $C_{60}$  fullerene dimer and oligomers: the unexpected enhancement and its use for rational design of fullerene-based nanostructures with adjustable properties / D.Sh. Sabirov // *RSC Advances*. – 2013. – V. 3. – P. 19430-19439.
25. Lu, X. Current status and future developments of endohedral metallofullerenes / X. Lu, L. Feng, T. Akasaka, S. Nagase // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – V. 41. – P. 7723-7760.
26. Yang, S. Endohedral fullerenes / S. Yang, L. Dunsch, R.B. King, R.H. Crabtree, C.M. Lukehart, D.A. Atwood, R.A. Scott // Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2009 – 25 p.
27. Popov, A.A. Endohedral fullerenes / A.A. Popov, S. Yang, L. Dunsch // *Chemical Reviews*. – 2013. – V. 113 – P. 5989-6113.
28. Murata, M. Surgery of fullerenes / M. Murata, Y. Murata, K. Komatsu // *Chemical Communications*. – 2008. – V. 46. – P. 6083-6094.
29. Komatsu, K. Encapsulation of molecular hydrogen in fullerene  $C_{60}$  by organic synthesis / K. Komatsu // *Science*. – 2005. – V. 307. – P. 238-240.
30. Murata, M. Synthesis and reaction of fullerene  $C_{70}$  encapsulating two molecules of  $H_2$  / M. Murata, S. Maeda, Y. Morinaka, Y. Murata, K. Komatsu // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – V. 130. – P. 15800-15801.
31. Kurotobi, K. A single molecule of water encapsulated in fullerene  $C_{60}$  / K. Kurotobi, Y. Murata // *Science*. – 2011. – V. 333. – P. 613-616.

32. Buchachenko, A.L. Chemical bond inside a fullerene cage: is it possible? / A.L. Buchachenko, N.N. Breslavskaya // *Russian Chemical Bulletin*. – 2005. – V. 54. – P. 51-54.
33. Buchachenko, A.L. Chemical bond inside endohedral complexes  $H@C_{59}B$  and  $H@C_{59}P$  / A.L. Buchachenko, N.N. Breslavskaya // *Russian Chemical Bulletin*. – 2007. – V. 56. – P. 1283-1288.
34. Sabirov, D.Sh. Compression of methane endofullerene  $CH_4 @C_{60}$  as a potential route to endohedral covalent fullerene derivatives: a DFT study / D.Sh. Sabirov, A.A. Tukhbatullina, R.G. Bulgakov // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2015. – V. 23. – P. 835-842.
35. Sabirov, D.Sh. From endohedral complexes to endohedral fullerene covalent derivatives: a density functional theory prognosis of chemical transformation of water endofullerene  $H_2O@C_{60}$  upon its compression / D.Sh. Sabirov // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117. – P. 1178-1182.
36. Tzirakis, M.D. Radical reactions of fullerenes: from synthetic organic chemistry to materials science and biology / M.D. Tzirakis, M. Orfanopoulos // *Chemical Reviews*. – 2013. – V. 113. – P. 5262-5321.
37. Goldshleger, N.F. Fullerene hydrides: synthesis, properties, and structure / N.F. Goldshleger, A.P. Moravsky // *Russian Chemical Reviews*. – 1997. – V. 66. – P. 323-342.
38. Nossal, J. The synthesis and characterization of fullerene hydrides / J. Nossal, R.K. Saini, L.B. Alemany, M. Meier, W.E. Billups // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2001. – V. 22. – P. 4167-4180.
39. Camps, X. Efficient cyclopropanation of  $C_{60}$  starting from malonates / X. Camps, A. Hirsch // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*. – 1997. – V. 11. – P. 1595-1596.
40. Reinov, M.V. The formation of [5,6]- and [6,6]-open fulleroid structures / M.V. Reinov, M.A. Yurovskaya // *Russian Chemical Reviews*. – 2007. – V. 76. – P. 715-730.
41. Osterodt, J. Verkronte-Fullerene / J. Osterodt, P.-M. Windscheif, F. Vögtle, M. Nieger // *Chemische Berichte*. – 1993. – V. 126. – P. 2331-2336.

42. Suzuki, T. Dihydrofulleroid  $H_3C_{61}$ : synthesis and properties of the parent fulleroid / T. Suzuki, Q. Li, K.C. Khemani, F. Wudl // *Journal of the American Chemical Society*. – 1992. – V. 114. – P. 7301-7302.
43. Smith, A.B. 1,2-Methanobuckminsterfullerene ( $C_{61}H_2$ ), the parent fullerene cyclopropane: synthesis and structure / A.B. Smith, R.M. Strongin, L. Brard, G.T. Furst, W.J. Romanow, K.G. Owens, R.C. King // *Journal of the American Chemical Society*. – 1993. – V. 115. – P. 5829-5830.
44. Smith, A.B. Synthesis of prototypical fullerene cyclopropanes and annulenes. isomer differentiation via NMR and UV spectroscopy / A.B. Smith, R.M. Strongin, L. Brard, G.T. Furst, W.J. Romanow, K.G. Owens, R.J. Goldschmidt, R.C. King // *Journal of the American Chemical Society*. – 1995. – V. 117. – P. 5492-5502.
45. Tuktarov, A.R. Diazo compounds in the chemistry of fullerenes / A.R. Tuktarov, U.M. Dzhemilev // *Russian Chemical Reviews*. – 2010. – V. 79. – P. 585-610.
46. Boldyrev, V.V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids / V.V. Boldyrev // *Russian Chemical Reviews*. – 2006. – V. 75. – P. 177-189.
47. Takacs, L. The historical development of mechanochemistry / L. Takacs // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – V. 42. – P. 7649-7659.
48. Трошин, П.А. Функциональные производные фуллеренов: методы синтеза и перспективы использования в органической электронике и биомедицине / П.А. Трошин, О. А. Трошина, Р. Н. Любовская, В. Ф. Разумов – 2-е изд., испр. и доп. – Иваново: Ивановский государственный университет, 2010 – 340 с.
49. Maggini, M. Addition of azomethine ylides to  $C_{60}$ : synthesis, characterization, and functionalization of fullerene pyrrolidines / M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato // *Journal of the American Chemical Society*. – 1993. – V. 115. – P. 9798-9799.
50. Wudl, F. Survey of chemical reactivity of  $C_{60}$ , electrophile and dienophilic par excellence / F. Wudl, A. Hirsh, K. C. Khemani, T. Suzuki, P. M. Allemand, A. Koch, H. Eckert, G. Srdanov, H. M. Webb // Washington, DC: American Chemical Society, 1992. – P. 161-175.
51. Rotello, V.M. Isolation of fullerene products from flames: structure and synthesis of the  $C_{60}$ -cyclopentadiene adduct / V.M. Rotello, J.B. Howard, T. Yadav, M.M. Conn, E.

- Viani, L.M. Giovane, A.L. Lafleur // *Tetrahedron Letters*. – 1993. – V. 34. – P. 1561-1562.
52. Tuktarov, A.R. Catalytic cyclopropanation of fullerene[60] with diazomethane / A.R. Tuktarov, V.V. Korolev, L.M. Khalilov, A.G. Ibragimov, Yu.M. Dzhemilev // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2009. – V. 45. – P. 1594-1597.
53. Kavitha, K. Open versus closed 1,3-dipolar additions of  $C_{60}$ : a theoretical investigation on their mechanism and regioselectivity / K. Kavitha, P. Venuvanalingam // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2005. – V. 70. – P. 5426-5435.
54. Diederich, F. Templated regioselective and stereoselective synthesis in fullerene chemistry / F. Diederich, R. Kessinger // *Accounts of Chemical Research*. – 1999. – V. 32. – P. 537-545.
55. Kessinger, R. Selective electrolytic removal of bis(alkoxycarbonyl)methano addends from  $C_{60}$  bisadducts and electrochemical stability of  $C_{70}$  derivatives / R. Kessinger, N.S. Fender, L.E. Echegoyen, C. Thilgen, L. Echegoyen, F. Diederich // *Chemistry A European Journal*. – 2000. – V. 6. – P. 2184-2192.
56. Wang, G.-W. Synthesis and X-ray structure of dumb-bell-shaped  $C_{120}$  / G.-W. Wang, K. Komatsu, Y. Murata, M. Shiro // *Nature*. – 1997. – V. 387. – P. 583-586.
57. Fujiwara, K. First synthesis of a highly symmetrical decakis-adduct of fullerene dimer  $C_{120}$  / K. Fujiwara, K. Komatsu // *Chemical Communications*. – 2001. – V. 19. – P. 1986-1987.
58. Goryunkov, A.A. The former  $C_{60}F_{16}$  is actually a double-caged adduct:  $(C_{60}F_{16})(C_{60})$  / A.A. Goryunkov, I.N. Ioffe, P.A. Khavrel, S.M. Avdoshenko, V.Yu. Markov, Z. Mazej, L.N. Sidorov, S.I. Troyanov // *Chemical Communications*. – 2007. – V. 7. – P. 704-706.
59. Taylor, R. Is  $C_{119}$  a spirane and the first fullerene to contain a four-membered ring? / R. Taylor // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1994. – V. 14. – P. 1629-1630.
60. Lebedkin, S. Synthesis of  $C_{120}O$ : A new dimeric [60]fullerene derivative / S. Lebedkin, S. Ballenweg, J. Gross, R. Taylor, W. Krätschmer // *Tetrahedron Letters*. – 1995. – V. 36. – P. 4971-4974.

61. Smith, A.B. Synthesis of oxo- and methylene-bridged  $C_{60}$  dimers, the first well-characterized species containing fullerene-fullerene bonds / A.B. Smith, H. Tokuyama, R.M. Strongin, G.T. Furst, W.J. Romanow, B.T. Chait, U.A. Mirza, I. Haller // *Journal of the American Chemical Society*. – 1995. – V. 117. – P. 9359-9360.
62. Gromov, A. Isomers of the dimeric fullerene  $C_{120}O_2$  / A. Gromov, S. Lebedkin, W.E. Hull, W. Krätschmer // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1998. – V. 102. – P. 4997-5005.
63. Gromov, A.  $C_{120}O_2$ : The first [60]fullerene dimer with cages bis-linked by furanoid bridges / A. Gromov, S. Lebedkin, S. Ballenweg, A.G. Avent, R. Taylor, W. Krätschmer // *Chemical Communications*. – 1997. – V. 2. – P. 209-210.
64. Giesa, S.  $C_{120}OS$ : the first sulfur-containing dimeric [60]fullerene derivative / S. Giesa, J.H. Gross, R. Gleiter, S. Giesa, A. Gromov, W. Krätschmer, W.E. Hull, S. Lebedkin // *Chemical Communications*. – 1999. – V. 5. – P. 465-466.
65. Zhang, J. Determination of the thermal stability of the fullerene dimers  $C_{120}$ ,  $C_{120}O$ , and  $C_{120}O_2$  / J. Zhang, K. Porfyrakis, M.R. Sambrook, A. Ardavan, G.A.D. Briggs // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – V. 110. – P. 16979-16981.
66. Dragoë, N. Carbon allotropes of dumbbell structure:  $C_{121}$  and  $C_{122}$  / N. Dragoë, S. Tanibayashi, K. Nakahara, S. Nakao, H. Shimotani, L. Xiao, K. Kitazawa, N. Dragoë, K. Kitazawa, Y. Achiba, K. Kikuchi, K. Nojima // *Chemical Communications*. – 1999. – V. 1. – P. 85-86.
67. Fujiwara, K. Mechanochemical synthesis of a novel  $C_{60}$  dimer connected by a silicon bridge and a single bond / K. Fujiwara, K. Komatsu // *Organic Letters*. – 2002. – V. 4. – P. 1039-1041.
68. Murata, Y. Mechanochemical synthesis of a novel  $C_{60}$  dimer connected by a germanium bridge and a single bond / Y. Murata, A. Han, K. Komatsu // *Tetrahedron Letters*. – 2003. – V. 44. – P. 8199-8201.
69. Murata, Y. Solid-State [4 + 2]-cycloaddition of fullerene  $C_{60}$  with condensed aromatics using a high-speed vibration milling technique / Y. Murata, N. Kato, K. Fujiwara, K. Komatsu // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1999. – V. 64. – P. 3483-3488.

70. Zhang, J. Photoisomerization of a fullerene dimer / J. Zhang, K. Porfyrakis, J.J.L. Morton, M.R. Sambrook, J. Harmer, L. Xiao, A. Ardavan, G.A.D. Briggs // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112. – P. 2802-2804.
71. Murata, Y. The Reaction of Fullerene C<sub>60</sub> with phthalazine: the mechanochemical solid-state reaction yielding a new C<sub>60</sub> dimer versus the liquid-phase reaction affording an open-cage fullerene / Y. Murata, N. Kato, K. Komatsu // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2001. – V. 66. – P. 7235-7239.
72. Knol, J. Photodimerization of a *m*-phenylenebis(arylmethanofullerene): the first rigorous proof for photochemical inter-fullerene [2 + 2] cycloaddition / J. Knol, J.C. Hummelen // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – V. 122. – P. 3226-3227.
73. van Hal, P.A. Photoinduced Energy and Electron Transfer in Fullerene–Oligothiophene–Fullerene Triads / P.A. van Hal, J. Knol, B.M.W. Langeveld-Voss, S.C.J. Meskers, J.C. Hummelen, R.A.J. Janssen // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2000. – V. 104. – P. 5974-5988.
74. Kunitake, M. Structural analysis of C<sub>60</sub> trimers by direct observation with scanning tunneling microscopy / M. Kunitake, S. Uemura, O. Ito, K. Fujiwara, Y. Murata, K. Komatsu // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2002. – V. 41. – P. 969-972.
75. Bonin, K.D. Electric-dipole polarizabilities of atoms, molecules, and clusters / K.D. Bonin, V. V. Kresin. – World scientific, Singapore–New Jersey–London–Hong Kong, 1997. – 247 p.
76. Верещагин, А.Н. Поляризуемость молекул / А.Н. Верещагин. – М.: Наука, 1980. – 177 с.
77. Каплан, И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий / И.Г. Каплан. – М.:Наука, 1982. – 312 с.
78. Шахпаронов, М.И. Введение в современную теорию растворов / М.И. Шахпаронов. – М.:Высшая школа, 1976. – 296 с.
79. Верещагин, А.Н. Характеристики анизотропии поляризуемости молекул / А.Н. Верещагин. – М.:Наука, 1982. – 308 с.

80. Парселл, Э. Берклиевский курс физики. Том 2. Электричество и магнетизм / Э. Парселл. – М.:Наука, 1971. – 439 с.
81. Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М.:Мир, ООО "Издательство АСТ", 2003. – 683 с.
82. Фабелинский, И.Л. Молекулярное рассеяние света / И.Л. Фабелинский. – М.:Наука, 1965. – 512 с.
83. Ren, S. Dielectric function of solid  $C_{70}$  films / S. Ren, K.A. Wang, P. Zhou, Y. Wang, A.M. Rao, M.S. Meier, J.P. Selegue, P.C. Eklund // *Applied Physics Letters*. – 1992. – V. 61. – P. 124-126.
84. Ren, S.L. Ellipsometric determination of the optical constants of  $C_{60}$  (buckminsterfullerene) films / S.L. Ren, Y. Wang, A.M. Rao, E. McRae, J.M. Holden, T. Hager, K. Wang, W. Lee, H.F. Ni, J. Selegue, P.C. Eklund // *Applied Physics Letters*. – 1991. – V. 59. – P. 2678-2680.
85. Eklund, P.C. Optical properties of  $C_{60}$ - and  $C_{70}$ -based solid films / P.C. Eklund, A.M. Rao, Y. Wang, P. Zhou, K.-A. Wang, J.M. Holden, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus // *Thin Solid Films*. – 1995. – V. 257. – P. 211-232.
86. Sohmen, E. Electron energy-loss spectroscopy studies on  $C_{60}$  and  $C_{70}$  fullerite / E. Sohmen, J. Fink, Krätschmer W. // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. – 1992. – V. 86. – P. 87-92.
87. Antoine, R. Direct measurement of the electric polarizability of isolated  $C_{60}$  molecules / R. Antoine, Ph. Dugourd, D. Rayane, E. Benichou, M. Broyer, F. Chandezon, C. Guet // *The Journal of Chemical Physics*. – 1999. – V. 110. – P. 9771-9772.
88. Compagnon, I. Electric polarizability of isolated  $C_{70}$  molecules / I. Compagnon, R. Antoine, M. Broyer, P. Dugourd, J. Lermé, D. Rayane // *Physical Review A*. – 2001. – V. 64. - P. 025201.
89. Ballard, A. Absolute measurement of the optical polarizability of  $C_{60}$  / A. Ballard, K. Bonin, J. Louderback // *The Journal of Chemical Physics*. – 2000. – V. 113. – P. 5732-5735.

90. Fowler, P.W. Electric and magnetic properties of the aromatic sixty-carbon cage / P.W. Fowler, P. Lazzeretti, R. Zanasi // *Chemical Physics Letters*. – 1990. – V. 165. – P. 79-86.
91. Baker, J. Structure and properties of  $C_{70}$  / J. Baker, P.W. Fowler, P. Lazzeretti, M. Malagoli, R. Zanasi // *Chemical Physics Letters*. – 1991. – V. 184. – P. 182-186.
92. Jonsson, D. Electric and magnetic properties of fullerenes / D. Jonsson, P. Norman, K. Ruud, H. Ågren, T. Helgaker // *The Journal of Chemical Physics*. – 1998. – V. 109. – P. 572-577.
93. Alparone, A. Validation of semiempirical PM6 method for the prediction of molecular properties of polycyclic aromatic hydrocarbons and fullerenes / A. Alparone, V. Librando, Z. Minniti // *Chemical Physics Letters*. – 2008. – V. 460. – P. 151-154.
94. Matsuzawa, N. Semiempirical calculations of the polarizability and second-order hyperpolarizability of fullerenes ( $C_{60}$  and  $C_{70}$ ), and model aromatic compounds / N. Matsuzawa, D.A. Dixon // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1992. – V. 96. – P. 6241-6247.
95. Седельникова, О.В. Влияние дефектов углеродной сетки на статическую поляризуемость фуллеренов / О.В. Седельникова, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб // *Физика твердого тела*. – 2009. – Т. 51. – С. 815-821.
96. Talapatra, G.B. Nonlinear optical properties of the fullerene ( $C_{60}$ ) molecule: theoretical and experimental studies / G.B. Talapatra, N. Manickam, M. Samoc, M.E. Orczyk, S.P. Karna, P.N. Prasad // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1992. – V. 96. – P. 5206-5208.
97. Bulgakov, R.G. New property of the fullerenes: the anomalously effective quenching of electronically excited states owing to energy transfer to the  $C_{70}$  and  $C_{60}$  molecules / R.G. Bulgakov, D.I. Galimov, D.Sh. Sabirov // *JETP Letters*. – 2007. – V. 85. – P. 632-635.
98. Zope, R.R. The static dipole polarizability of  $C_{70}$  fullerene / R.R. Zope // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. – 2007. – V. 40. – P. 3491-3496.

99. Zope, R.R. Static dielectric response of icosahedral fullerenes from  $C_{60}$  to  $C_{2160}$  characterized by an all-electron density functional theory / R.R. Zope, T. Baruah, M.R. Pederson, B.I. Dunlap // *Physical Review B*. – 2008. – V. 77. – P. 115452.
100. Rappoport, D. Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations / D. Rappoport, F. Furche // *The Journal of Chemical Physics*. – 2010. – V. 133. – P. 134105.
101. Hornberger, K. Theory and experimental verification of Kapitza–Dirac–Talbot–Lau interferometry / K. Hornberger, S. Gerlich, H. Ulbricht, L. Hackermüller, S. Nimmrichter, I. V. Goldt, O. Boltalina, M. Arndt // *New Journal of Physics*. – 2009. – V. 11. – P. 043032.
102. Gerlich, S. Quantum interference of large organic molecules / S. Gerlich, S. Eibenberger, M. Tomandl, S. Nimmrichter, K. Hornberger, P.J. Fagan, J. Tüxen, M. Mayor, M. Arndt // *Nature Communications*. – 2011. – V. 2. – P. 263.
103. Avent, A.G. Fluorine takes a hike: remarkable room-temperature rearrangement of the  $C_1$  isomer of  $C_{60}F_{36}$  into the  $C_3$  isomer via a 1,3-fluorine shift / A.G. Avent, R. Taylor // *Chemical Communications*. – 2002. – V. 22. – P. 2726-2727.
104. Avdoshenko, S.M. Theoretical study of isomerization mechanisms in fluorinated fullerene derivatives / S.M. Avdoshenko, I.N. Ioffe, L.N. Sidorov // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2009. – V. 113. – P. 10833-10838.
105. Boltalina, O.V. The  $^3\text{He}$  NMR spectra of  $C_{60}F_{18}$  and  $C_{60}F_{36}$ ; the parallel between hydrogenation and fluorination / O.V. Boltalina, M. Bühl, A. Khong, M. Saunders, J.M. Street, R. Taylor // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. – 1999. – V. 7. – P. 1475-1480.
106. Хатымов, Р.В. Фрагментация отрицательных ионов трифторметилпроизводных фуллерена  $C_{60}$  / Р.В. Хатымов, Р.Ф. Туктаров, А.В. Погуляй, М.В. Муфтахов // *Химическая физика*. – 2009. – Т. 28. – С. 35-42.
107. Cataldo, F. On the action of UV photons on hydrogenated fullerenes  $C_{60}H_{36}$  and  $C_{60}D_{36}$  / F. Cataldo, S. Iglesias-Groth // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. – 2009. – V. 400. – P. 291-298.

108. Sousa, S.F. General performance of density functionals / S.F. Sousa, P.A. Fernandes, M.J. Ramos // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2007. – V. 111. – P.10439-10452.
109. Yang, Y. Density functional calculations of the polarizability and second-order hyperpolarizability of  $C_{50}Cl_{10}$  / Y. Yang, F.-H. Wang, Y.-S. Zhou, L. Yuan, J. Yang // *Physical Review A*. – 2005. – V. 71. – P. 013202.
110. Tang, S.-W. Thermochemical stabilities, electronic structures, and optical properties of  $C_{56}X_{10}$  (X = H, F, and Cl) fullerene compounds / S.-W. Tang, J.-D. Feng, Y.-Q. Qiu, H. Sun, F.-D. Wang, Z.-M. Su, Y.-F. Chang, R.-S. Wang // *Journal of Computational Chemistry*. – 2011. – V. 32. – P. 658-667.
111. Hu, Y.H. Endohedral Chemistry of  $C_{60}$  -Based Fullerene Cages / Y.H. Hu, E. Ruckenstein // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – V. 127. –P. 11277-11282.
112. Tang, S.-W. Electronic structures and nonlinear optical properties of highly deformed halofullerenes  $C_{3v} C_{60}F_{18}$  and  $D_{3d} C_{60}Cl_{30}$  / S.-W. Tang, J.-D. Feng, Y.-Q. Qiu, H. Sun, F.-D. Wang, Y.-F. Chang, R.-S. Wang // *Journal of Computational Chemistry*. – 2010. – V. 31. – P. 2650-2657.
113. Tang, C. Density functional study on the electronic properties, polarizabilities, NICS values, and absorption spectra of fluorinated fullerene derivative  $C_{60}F_{17}CF_3$  / C. Tang, W. Zhu, H. Zou, A. Zhang, J. Gong, C. Tao // *Computational and Theoretical Chemistry*. – 2012. – V. 991. – P.154-160.
114. Rivelino, R. Structure, stability, depolarized light scattering, and vibrational spectra of fullerenols from all-electron density-functional-theory calculations / R. Rivelino, T. Malaspina, E.E. Fileti // *Physical Review A*. – 2009. – V. 79. – P. 013201.
115. Zhang, C. DFT study on methanofullerene derivative [6,6]-phenyl- $C_{61}$  butyric acid methyl ester / C. Zhang, H. Chen, Y. Chen, Z. Wei, Zh. Pu // *Acta Physico-Chimica Sinica*. – 2008. – V. 24. –P. 1353-1358.
116. Zhang, C. Theoretical studies on the geometrical and electronic structures of N-methyle-3,4-fulleropyrrolidine / C. Zhang, W. Liang, H. Chen, Y. Chen, Z. Wei, Y. Wu // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. – 2008. – V. 862. – P. 98-104.

117. Peyghan, A.A. Structural and electronic properties of pyrrolidine-functionalized [60]fullerenes / A.A. Peyghan, H. Soleymanabadi, M. Moradi // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2013. – V. 74. – P. 1594-1598.
118. Иоффе, Б.В. Рефрактометрические методы химии / Б. В. Иоффе. – 3-е изд., перераб. – Ленинград: Химия, 1983. – 352с.
119. Thakkar, A.J. A hierarchy for additive models of polarizability / A.J. Thakkar // *AIP Conference Proceedings*. – 2012. – V. 1504. – P. 586-589.
120. Blair, S.A. Additive models for the molecular polarizability and volume / S.A. Blair, A.J. Thakkar // *Chemical Physics Letters*. – 2014. – V. 610–611. – P. 163-166.
121. Smith, R.P. Bond and molecular polarizability tensors. I. Mathematical treatment of bond tensor additivity / R.P. Smith, E.M. Mortensen // *The Journal of Chemical Physics*. – 1960. – V. 32. – P. 502-507.
122. Clément, C. Étude de l'anisotropie optique des alcanes normaux : différence d'énergie entre isomères de rotation anisotropies optiques des liaisons atomiques C—C et C—H / C. Clément, P. Bothorel // *Journal de Chimie Physique*. – 1964. – V. 61. – P. 1262-1270.
123. Вукс, М.Ф. Аддитивность тензора поляризуемости и поляризуемости связей / М.Ф. Вукс // *Оптика и спектроскопия*. – 1957. – V. 2. – P. 494-501.
124. Le Fèvre, R.J.W. Molecular Refractivity and Polarizability / Le Fèvre R.J.W. // *Advances in Physical Organic Chemistry*. – 1965. – V. 3. – P. 1-90.
125. Hu, Y.H. Bond order bond polarizability model for fullerene cages and nanotubes / Y.H. Hu, E. Ruckenstein // *The Journal of Chemical Physics*. – 2005. – V. 123. – P. 214708.
126. Zagorodniy, K. Contribution of nuclear displacements to the static polarizability of molecules in an external electric field: Application to fluorinated fullerenes  $C_{60}F_n$  / K. Zagorodniy, M. Taut, H. Hermann // *Physical Review A*. – 2006. – V. 73. – P. 054501.
127. Liu, X. Polarizability effects dominate the chromatographic retention behavior of spheroidal and ellipsoidal metallofullerene nanospheres / X. Liu, T. Zuo, H.C. Dorn // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – V. 121. – P. 4045-4049.

128. Liu, X. DFT prediction of chromatographic retention behavior for a trimetallic nitride metallofullerene series / X. Liu, H.C. Dorn // *Inorganica Chimica Acta*. – 2017. – V. 468. – P. 316-320.
129. Sabirov, D.Sh. A new approach to the estimation of the fullerene reactivity in 1,3-dipolar addition based on polarizability indices / D.Sh. Sabirov, R.G. Bulgakov, S.L. Khursan, U.M. Dzhemilev // *Doklady Physical Chemistry*. – 2009. – V. 425. – P. 54-56.
130. Sabirov, D.Sh. Reactivity of fullerene derivatives  $C_{60}O$  and  $C_{60}F_{18}$  ( $C_{3v}$ ) in terms of local curvature and polarizability / D.Sh. Sabirov, R.G. Bulgakov // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2010. – V. 18. – P. 455-457.
131. Sarhangi, S.M. Half reactions with multiple redox states do not follow the standard theory: a computational study of electrochemistry of  $C_{60}$  / S.M. Sarhangi, M.M. Waskasi, S.M. Hashemianzadeh, D.R. Martin, D.V. Matyushov // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – V. 122. – P. 17080-17087.
132. Sabirov, D.Sh. Polarizability of isomeric and related interstellar compounds in the aspect of their abundance / D.Sh. Sabirov, R.R. Garipova, F. Cataldo // *Molecular Astrophysics*. – 2018. – V. 12. – P. 10-19.
133. Huber, S.E. A precedent of van-der-Waals interactions outmatching Coulomb explosion / S.E. Huber, M. Gatchell, H. Zettergren, A. Mauracher // *Carbon*. – 2016. – V. 109. – P. 843-850.
134. López-Andarias, J. Anion- $\pi$  catalysis on fullerenes / J. López-Andarias, A. Frontera, S. Matile // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – V. 139. – P. 13296-13299.
135. López-Andarias, J. Remote control of anion- $\pi$  catalysis on fullerene-centered catalytic triads / J. López-Andarias, A. Bauzá, N. Sakai, A. Frontera, S. Matile // *Angewandte Chemie*. – 2018. – V. 130. – P. 11049-11053.
136. Zhao, Y. The Emergence of anion- $\pi$  catalysis / Y. Zhao, Y. Cotelle, L. Liu, J. López-Andarias, A.-B. Bornhof, M. Akamatsu, N. Sakai, S. Matile // *Accounts of Chemical Research*. – 2018. – V. 51. – P. 2255-2263.
137. Galimov, D.I. Reversible luminescence switching of a photochromic fullerene[60]-containing spiropyran / D.I. Galimov, A.R. Tuktarov, D.Sh. Sabirov, A.A. Khuzin,

- U.M. Dzhemilev // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2019. – V. 375. – P. 64-70.
138. Sabirov, D.Sh. ChemInform abstract: Fullerene derivatives for molecular switch: recent advances and theoretical insights from the polarizability / D.Sh. Sabirov // *ChemInform*. – 2015. – V. 46. – 47255.
139. Kumar, A. Dipole polarizability, sum rules, mean excitation energies, and long-range dispersion coefficients for buckminsterfullerene  $C_{60}$  / A. Kumar, A.J. Thakkar // *Chemical Physics Letters*. – 2011. – V. 516. – P. 208-211.
140. Schneider, H.-J. Dispersive interactions in solution complexes / H.-J. Schneider // *Accounts of Chemical Research*. – 2015. – V. 48. – P. 1815-1822.
141. Sabirov, D.Sh. Estimation of the energy of intermolecular attraction in the system  $C_{60} + C_{60}O_3 + O_3$  / D.Sh. Sabirov, S.L. Khursan, R.G. Bulgakov // *Vest. Bashkirsk. Un-Ta*. – 2007. – V. 12. – P. 18-19.
142. Сабиров, Д.Ш. Интермедиаты озонолиза фуллеренов и реакционная способность фуллеренов в реакциях 1,3-диполярного присоединения: дис. на соиск. степ. к-та хим. наук: 02.00.04, 02.00.17 / Сабиров Денис Шамилович. – Уфа. 2009. – 128 с.
143. Illescas, B.M. [60]Fullerene-based electron acceptors / B.M. Illescas, N. Martín // *Comptes Rendus Chimie*. – 2006. – V. 9. – P. 1038-1050.
144. Konarev, D.V. Donor–acceptor complexes and radical ionic salts based on fullerenes / D.V. Konarev, R.N. Lyubovskaya // *Russian Chemical Reviews*. – 1999. – V. 68. – P. 19-38.
145. Sariciftci, N.S. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene / N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl // *Science*. – 1992. – V. 258. – P. 1474-1476.
146. Lee, C.H. Sensitization of the photoconductivity of conducting polymers by  $C_{60}$ : photoinduced electron transfer / C.H. Lee, G. Yu, D. Moses, K. Pakbaz, C. Zhang, N.S. Sariciftci, A.J. Heeger, F. Wudl // *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – P. 15425-15433.

147. Thompson, B.C. Polymer–Fullerene composite solar cells / B.C. Thompson, J.M.J. Fréchet // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2008. – V. 47. – P. 58-77.
148. Sabirov, D.Sh. Anisotropy of polarizability of fullerene higher adducts for assessing the efficiency of their use in organic solar cells / D.Sh. Sabirov // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117. – P. 9148-9153.
149. Sabirov, D.Sh. The C<sub>70</sub> fullerene adducts with low anisotropy of polarizability are more efficient electron acceptors for organic solar cells. The minimum anisotropy hypothesis for efficient isomer-free fullerene-adduct photovoltaics / D.Sh. Sabirov // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120. – P. 24667-24674.
150. Zhang, B. Separation and identification of indene–C<sub>70</sub> bisadduct isomers / B. Zhang, J. Subbiah, D.J. Jones, W.W.H. Wong // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – V. 12. – P. 903-911.
151. Zhao, F. Single crystalline indene-C<sub>60</sub> bisadduct: isolation and application in polymer solar cells / F. Zhao, X. Meng, Y. Feng, Z. Jin, Q. Zhou, H. Li, L. Jiang, J. Wang, Y. Li, C. Wang // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3. – P. 14991-14995.
152. Deng, L.-L. Stereomeric effects of bisPC<sub>71</sub>BM on polymer solar cell performance / L.-L. Deng, X. Li, S. Wang, W.-P. Wu, S.-M. Dai, C.-B. Tian, Y. Zhao, S.-Y. Xie, R.-B. Huang, L.-S. Zheng // *Science Bulletin*. – 2016. – V. 61. – P. 132-138.
153. Li, S.-H. Multifunctionalization of C<sub>70</sub> at the two polar regions with a high regioselectivity via oxazolation and benzylation reactions / S.-H. Li, Z.-J. Li, T. Nakagawa, I. Jeon, Z. Ju, Y. Matsuo, X. Gao // *Chemical Communications*. – 2016. – V. 52. – P. 5710-5713.
154. Sabirov, D.Sh. Fullerene–1,4-dioxane adducts: a DFT study of the structural features and molecular properties / D.Sh. Sabirov, R.R. Garipova, Z.S. Kinzybaeva // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2020. – V. 28. – P. 154-159.
155. Sharipov, A.S. Small atomic clusters: quantum chemical research of isomeric composition and physical properties / A.S. Sharipov, B.I. Loukhovitski // *Structural Chemistry*. – 2019. – V. 30. – P. 2057-2084.

156. Блатов, В.А. Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии: Учебное пособие / В. А. Блатов, А. П. Шевченко, Е. В. Пересыпкина – Самара: Универс-групп, 2005. – 32с.
157. Laikov, D.N. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing / D.N. Laikov, Yu.A. Ustynyuk // Russian Chemical Bulletin. – 2005. – V. 54. – P.820-826.
158. Perdew, J.P. Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77. – P. 3865-3868.
159. Laikov, D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules / D.N. Laikov // Chemical Physics Letters. – 2005. – V. 416. – P. 116-120.
160. Лайков, Д.Н. Развитие экономного подхода к расчёту молекул методом теории функционала плотности и его применение к решению сложных химических задач: дис. на соиск. ст. канд. физ.-мат. наук: 02.00.17 / Лайков Дмитрий Николаевич – Москва, 2000. – 97 с.
161. Гарипова, Р.Р. Реакционная способность фуллеренов по отношению к пероксильным радикалам и реакции гибели пероксифуллеренильных радикалов: дис. на соиск. степ. канд. хим. наук: 02.00.04 / Гарипова Раляя Расимовна – Уфа, 2016 – 109 с.
162. Zverev, V.V. An analysis of the structure of fullerene  $C_{70}$  by quantum-chemical methods / V.V. Zverev, V.I. Kovalenko // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2006. – V. 80. – P. 99-105.
163. Bethune, D.S. Vibrational Raman and infrared spectra of chromatographically separated  $C_{60}$  and  $C_{70}$  fullerene clusters / D.S. Bethune, G. Meijer, W.C. Tang, H.J. Rosen, W.G. Golden, H. Seki, C.A. Brown, M.S. de Vries // Chemical Physics Letters. – 1991. – V. 179. – P. 181-186.
164. Schäfer, A. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr / A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs // The Journal of Chemical Physics. – 1994. – V. 100. – P. 5829-5835.

165. Tao, J. Climbing the density functional ladder: nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids / J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria // *Physical Review Letters*. – 2003. – V. 91. – P. 146401.
166. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb. Gaussian 09 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W., Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas,, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, – Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2013.
167. Закирова А. Д., Сабиров Д. Ш., Губайдуллин И. М. Программный комплекс «Polariz» для анализа реакционной способности фуллеренов с использованием индексов поляризуемости: свидетельство о регистрации электронного ресурса № 18667 от 14.11.2012 г. / Закирова А. Д., Сабиров Д. Ш., Губайдуллин И. М. – РАО. Объединённый фонд электронных ресурсов «Наука и образование».
168. Сайтгалина, А.Д. Реализация программных комплексов для анализа реакционной способности молекул фуллеренов / А.Д. Сайтгалина, Д.Ш. Сабиров, И.М. Губайдуллин // *Журнал Средневолжского математического общества*. – 2011. – Т. 13. – С. 132-137.
169. Колобов, А.Г. Численные методы линейной алгебры. Учебно-методическое пособие / А. Г. Колобов, Л. А. Молчанова.– Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 2008. – 36 с.
170. Hirshfeld, F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities / F.L. Hirshfeld // *Theoretica Chimica Acta*. – 1977. – V. 44. – P.129-138.

171. Marenich, A.V. Reduced and quenched polarizabilities of interior atoms in molecules / A.V. Marenich, C.J. Cramer, D.G. Truhlar // *Chemical Science*. – 2013. – V. 4. – P. 2349-2356.
172. Sabirov, D.Sh. Dependence of static polarizabilities of  $C_{60}X_n$  fullerene cycloadducts on the number of added groups  $X = CH_2$  and  $NH$  ( $n = 1-30$ ) / D.Sh. Sabirov, A.A. Tukhbatullina, R.G. Bulgakov // *Computational and Theoretical Chemistry*. – 2012. – V. 989. – P. 18-22.
173. Tang, C. Density functional study of two seven-membered unconventional fullerenes  $C_{58}F_{17}CF_3$  and  $C_{58}F_{18}$  / C. Tang, W. Zhu, K. Deng // *Chinese Journal of Chemistry*. – 2010. – V. 28. – P. 1355-1358.
174. Sabirov, D.Sh. Polarizability exaltation of endofullerenes  $X@C_n$  ( $n = 20, 24, 28, 36, 50,$  and  $60$ ;  $X$  is a noble gas atom) / D.Sh. Sabirov, R.G. Bulgakov // *JETP Letters*. – 2010. – V. 92. – P. 662-665.
175. Sabirov, D.Sh. Polarizability of oxygen-containing fullerene derivatives  $C_{60}O_n$  and  $C_{70}O$  with epoxide/oxidoannulene moieties / D.Sh. Sabirov, R.G. Bulgakov // *Chemical Physics Letters*. – 2011. – V. 506. – P. 52-56.
176. Сабиров, Д.Ш. Поляризуемость кислородсодержащих производных фуллеренов  $C_{60}O_n$  ( $n = 1-3$ ) и  $C_{70}O$ : оценка методом теории функционала плотности / Д.Ш. Сабиров, Р.Г. Булгаков, А.Д. Сайтгалина // *Вестник Башкирского университета*. – 2010. – Т. 15. – С. 615-618.
177. Tukhbatullina, A.A. Positional isomerism, stability, and polarizability of  $C_{20}(CH_2)_n$  ( $n = 1-10$ ), the cyclopropane adducts of the smallest fullerene. General formula for calculation of mean polarizability of fullerene derivatives  $C_{20}X_nY_m$  and  $C_{60}X_nY_m$  with fixed ( $n + m$ ) number of different addends / A.A. Tukhbatullina, I.S. Shepelevich, D.Sh. Sabirov // *Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures*. – 2017. – V. 25. – P. 71-78.
178. Kim, H.-Y. Static polarizabilities of dielectric nanoclusters / H.-Y. Kim, J.O. Sofo, D. Velegol, M.W. Cole, G. Mukhopadhyay // *Physical Review A*. – 2005. – V. 72. – P. 053201.

179. Jackson, K. Site-Specific analysis of dielectric properties of finite systems / K. Jackson, M. Yang, J. Jellinek // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – V. 111. – P. 17952-17960.
180. Tukhbatullina, A.A. Distributed polarizability of fullerene [2+1]-adducts  $C_{60}X_n$  ( $n = 1$  and  $2$ ) with symmetric addends  $X=CH_2$  and  $O$ : A fresh view on the effect of positional isomerism / A.A. Tukhbatullina, E.M. Khamitov, D.Sh. Sabirov // *Computational and Theoretical Chemistry*. – 2019. – V. 1149. – P. 31-36.
181. Sabirov, D.Sh. Density functional theory study on the decay of fullereryl radicals  $RC_{60}^\bullet$ ,  $ROC_{60}^\bullet$ , and  $ROOC_{60}^\bullet$  ( $R = \textit{tert}$ -butyl and cumyl) and polarizability of the formed fullerene dimers / D.Sh. Sabirov, R.R. Garipova, R.G. Bulgakov // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – V. 117. – P. 13176-13183.
182. Sabirov, D.Sh. Polarizability of fullerene [2+2]-dimers: a DFT study / D.Sh. Sabirov, A.O. Terentyev, R.G. Bulgakov // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – V. 16. – P. 14594.
183. Sabirov, D.Sh. Polarizability as a landmark property for fullerene chemistry and materials science / D.Sh. Sabirov // *RSC Adv*. – 2014. – V. 4. – P. 44996-45028.
184. Tukhbatullina, A.A. Exaltation of polarizability as a common property of fullerene dimers with diverse intercage bridges / A.A. Tukhbatullina, I.S. Shepelevich, D.Sh. Sabirov // *Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures* – 2018. – V. 26. – P. 661-666.
185. Munn, R.W. Mechanism for effective polarizability enhancement in molecular crystals:  $C_{60}$  / R.W. Munn, P. Petelenz // *Chemical Physics Letters*. – 2004. – V. 392. – P. 7-10.
186. Hoffmann, R. Interaction of orbitals through space and through bonds / R. Hoffmann // *Accounts of Chemical Research*. – 1971. – V. 4. – P. 1-9.
187. Paddon-Row, M.N. Some aspects of orbital interactions through bonds: physical and chemical consequences / M.N. Paddon-Row // *Accounts of Chemical Research*. – 1982. – V. 15. – P. 245-251.

188. Brodskaya, E.I. Orbital interactions through space and through  $\sigma$ -bonds / E.I. Brodskaya, G.V. Ratovskii, M.G. Voronkov // *Russian Chemical Reviews*. – 1993. – V. 62. – P. 919-933.
189. Ōsawa, S. Nature of cyclobutane bonds in the neutral [2+2]-dimer of  $C_{60}$  / S. Ōsawa, M. Sakai, E. Ōsawa // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1997. – V. 101. – P. 1378-1383.
190. Pankratyev, E.Yu. Dipole polarizability, structure, and stability of [2+2]-linked fullerene nanostructures  $(C_{60})_n$  ( $n \leq 7$ ) / E.Yu. Pankratyev, A.A. Tuxhatullina, D.Sh. Sabirov // *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct* – 2017. – V. 86. – P. 237-242.
191. Smith, B.W. Carbon nanotube encapsulated fullerenes: a unique class of hybrid materials / B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi // *Chemical Physics Letters*. – 1999. – V. 315. – P. 31-36.
192. Chadli, H. Calculation of Raman-active modes in linear and zigzag phases of fullerene peapods / H. Chadli, A. Rahmani, K. Sbai, P. Hermet, S. Rols, J.-L. Sauvajol // *Physical Review B*. – 2006. – V. 74. – P. 205412.
193. Krive, I.V. Carbon “peapods”—a new tunable nanoscale graphitic structure (Review) / I.V. Krive, R.I. Shekhter, M. Jonson // *Low Temperature Physics*. – 2006. – V. 32. – P. 887-905.
194. Chadli, H. Raman spectra of  $C_{60}$  dimer and  $C_{60}$  polymer confined inside a (10, 10) single-walled carbon nanotube / H. Chadli, A. Rahmani, J.-L. Sauvajol // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2010. – V. 22. – P. 145303.
195. Сабиров, Д.Ш. Теоретическое исследование поляризуемости фуллеренов и их производных: дис. на соиск. степ. д-ра. хим. наук: 02.00.04 / Сабиров Денис Шамилович. – М. 2017. – 256 с.
196. Тухбатуллина, А.А. DFT-исследование трех изомерных фуллереновых структур  $C_{120}$  и их эндоэдральных комплексов с фторидом натрия / А.А. Тухбатуллина, Д.Ш. Сабиров // *Вестник Башкирского университета*. – 2018. – Т.23. – № 2. – С. 390-393.