

На правах рукописи



ТУХБАТУЛЛИНА АЛИНА АСХАТОВНА

**СТРОЕНИЕ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ЭКЗОЭДРАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ФУЛЛЕРЕНА C₆₀**

02.00.04 – Физическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук**

Уфа – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук (в лаборатории математической химии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН))

Научный руководитель: **Сабиров Денис Шамилевич**

доктор химических наук, доцент, заведующий лабораторией математической химии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Официальные оппоненты: **Кузнецов Валерий Владимирович**

доктор химических наук, профессор кафедры физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный авиационный технический университет»

Хаматгалимов Айрат Раисович

доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химического анализа, заместитель руководителя по научной работе Института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный педагогический университет им. М.Акумуллы», г. Уфа

Защита состоится 2 июня 2021 г. в 16 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 002.198.02 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450075, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, д. 141 (ИНК УФИЦ РАН, малый конференц-зал). Тел./факс: (347)2356066. E-mail: dissovetioh@gmail.com

С диссертацией и авторефератом диссертации можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук и на официальном сайте Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ufaras.ru) по адресу:

http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2021/02/2021_2_tukhbatullinaaa_disser.pdf

Автореферат разослан 21 апреля 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.198.02
кандидат химических наук



Цыпышева И. П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 (α) 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 α (~80 и ~100 Å³ 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 фуллеренсодержащих 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 фуллера 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 фуллера 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 физико-химических процессов с участием соединений фуллеренов.

Методология и методы исследования. Моделирование молекулярных структур и расчёт тензоров поляризуемости производились с использованием современных квантовохимических 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. Сабировым. 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 Шамилевичу за неоценимую помощь при выборе темы исследования, постановке целей и задач, интерпретации полученных результатов.

Основное содержание работы

Во введении диссертации обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, представлена характеристика работы с точки зрения научной новизны, практической и теоретической значимости.

Литературный обзор (глава 1) посвящен классификации экзоэдральных соединений фуллеренов и описанию основных методов их синтеза, введению понятий, связанных с поляризуемостью молекул и зависимыми от нее ее физико-химическими свойствами. Экспериментальные и теоретические данные о

поляризуемости фуллеренов обсуждаются в контексте их использования для анализа физико-химических процессов в фуллеренсодержащих системах.

В расчетной части (глава 2) приведены используемые в исследовании квантовохимические методы моделирования молекул и представлены формулы для вычисления средней поляризуемости экзоэдральных производных фуллерена C_{60} на основе рассчитанных тензоров поляризуемости.

В третьей части выведены функциональные и корреляционные зависимости между поляризуемостью экзоэдральных производных фуллеренов и их структурными характеристиками, основанные на теоретических данных о средней поляризуемости аддуктов фуллеренов, полученных квантовохимическими методами и по аддитивным схемам.

1. Поляризуемость экзоэдральных производных фуллерена $C_{60}X_n$ с простыми (нефуллереновыми) аддендами $X = CH_2, NH$

Аннелирование циклопропановых и азиридиновых фрагментов к каркасу фуллерена C_{60} термодинамически предпочтительнее по смежным для двух гексагонов кратным 6.6-связям. Фуллерен C_{60} содержит тридцать двойных связей, функционализация которых приводит к обеднению π -электронной системы, вносящей наибольший вклад в поляризуемость молекулы. В связи с этим одной из задач работы стало изучение изменения поляризуемости в результате функционализации углеродного каркаса фуллерена C_{60} , и установление зависимости средней поляризуемости от числа присоединенных групп.

Увеличение числа аддендов в соединениях фуллерена $C_{60}X_n$ подразумевает рост числа изомеров для каждого следующего значения n : один изомер моноаддукта, 8 бисаддуктов, 47 трисаддуктов и т.д. Однако на основании рассчитанных значений α изомеров бисаддуктов $C_{60}X_2$ (Таблица 1) и некоторых изомерных гексакисаддуктов $C_{60}X_6$ (Рисунок 1) установлено, что взаимное расположение аддендов на фуллереновом каркасе практически не влияет на значения средней поляризуемости молекул. Таким образом, при последующем установлении зависимости $\alpha(n)$ для каждого n были использованы значения средней поляризуемости одного произвольно выбранного изомера $C_{60}X_n$.

Таблица 1 – Поляризуемость изомерных бисаддуктов $C_{60}X_2$, $X = CH_2, NH$

Соединение	$C_{60}(CH_2)_2$				$C_{60}(NH)_2$			
	$\alpha_{xx}, \text{\AA}^3$	$\alpha_{yy}, \text{\AA}^3$	$\alpha_{zz}, \text{\AA}^3$	$\alpha, \text{\AA}^3$	$\alpha_{xx}, \text{\AA}^3$	$\alpha_{yy}, \text{\AA}^3$	$\alpha_{zz}, \text{\AA}^3$	$\alpha, \text{\AA}^3$
<i>cis</i> -1- $C_{60}X_2$ (1)	83.0	84.7	93.5	87.0	82.4	83.4	90.8	85.5
<i>cis</i> -2- $C_{60}X_2$ (2)	82.6	86.5	92.7	87.3	82.0	85.2	90.2	85.8
<i>cis</i> -3- $C_{60}X_2$ (3)	83.3	87.4	91.0	87.2	82.8	85.9	88.7	85.8

Продолжение таблицы 1

<i>e</i> -C ₆₀ X ₂ (4)	82.9	89.2	89.6	87.2	82.4	87.1	87.7	85.7
<i>trans</i> -1-C ₆₀ X ₂ (5)	82.7	83.4	95.5	87.2	82.0	82.8	92.1	85.7
<i>trans</i> -2-C ₆₀ X ₂ (6)	83.4	84.1	94.4	87.3	82.8	83.3	91.2	85.8
<i>trans</i> -3-C ₆₀ X ₂ (7)	83.0	86.5	92.7	87.4	82.3	85.2	89.9	85.8
<i>trans</i> -4-C ₆₀ X ₂ (8)	83.3	87.1	91.2	87.2	82.7	85.6	88.7	85.7

Согласно проведенным расчетам, средняя поляризуемость циклопропа- и азиридинофуллеренов растет по мере увеличения числа аддендов. Исследование α в рамках аддитивной схемы $\alpha_{add}(C_{60}X_n) = \alpha(C_{60}) + n\alpha_X$, где $\alpha_X = \alpha(C_{60}X) - \alpha(C_{60})$ – инкремент, соответствующий изменению поляризуемости молекулы при присоединении одного адденда, показало, что $\alpha(C_{60}X_n)$ не аддитивна, т.е. возникает отклонение $\Delta\alpha$ равное $\Delta\alpha = \alpha_{DFT}(C_{60}X_n) - \alpha_{add}(C_{60}X_n)$. Установление зависимости $\Delta\alpha(n)$ позволяет вывести общую формулу расчета поляризуемости соединений вида C₆₀X_n, основываясь на данных о количестве присоединенных аддендов и величине инкремента α_X .

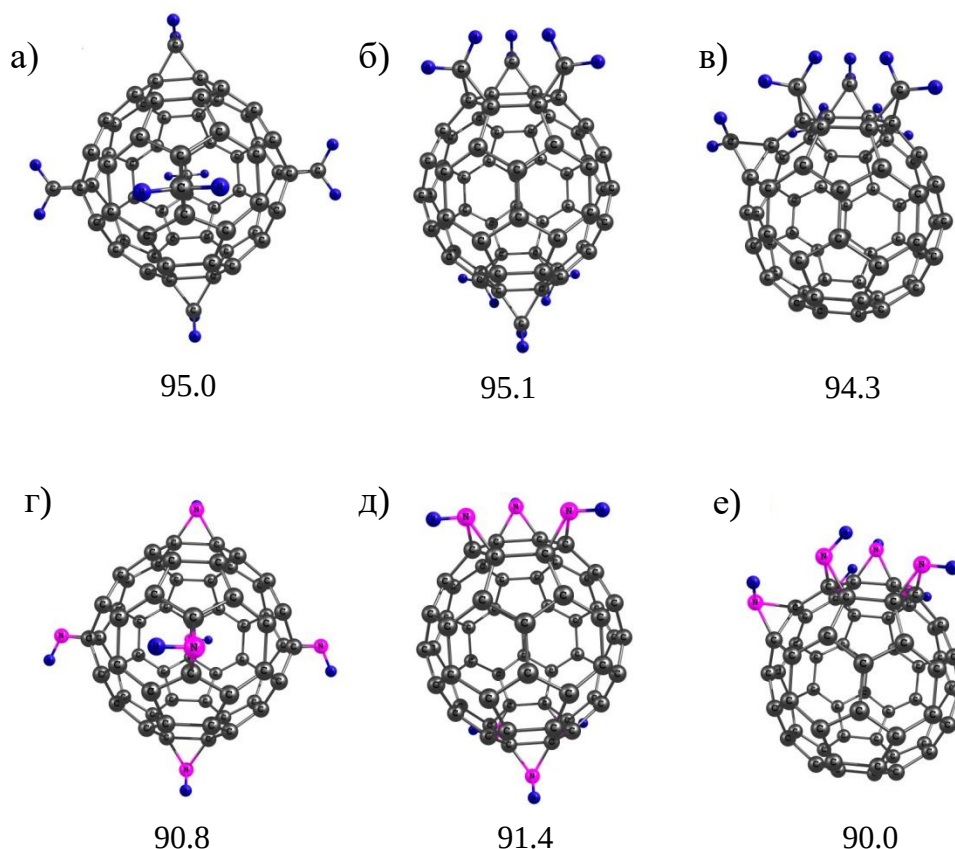


Рисунок 1 – Строение и средняя поляризуемость ($\text{\AA}^3$) гексакисаддуктов C₆₀X₆ (X = NH, CH₂) с компактным (а, г), равномерным (б, д) и островковым (в, е) распределением аддендов

Используемая в работе аддитивная схема учитывает уменьшение поляризуемости аддуктов $C_{60}X_n$, связанное с исчезновением π -связи при функциолизации углеродного каркаса, и увеличению α за счет вклада присоединяемого адденда. Однако она не учитывает взаимного влияния аддендов друг на друга и на π -электронную систему каркаса. Таким образом, депрессия поляризуемости $\Delta\alpha$ для соединения $C_{60}X_n$ с определенным числом аддендов n может быть вычислена как отклонение, вызванное внутримолекулярными взаимодействиями между каркасом и аддендами или парными взаимодействиями аддендов X.

2. Выражение депрессии поляризуемости через взаимодействие «каркас–адденды»

Ранее отклонение средней поляризуемости от аддитивной схемы в эндофуллеренах $X@C_n$ (X – атомы благородных газов) было объяснено сжатием электронного облака инкапсулированного атома под давлением каркаса C_{60} . Аналогично, можно предположить, что наличие $\Delta\alpha$ в случае экзоэдральных соединений является результатом давления электронных облаков присоединенных функциональных групп на углеродный каркас. Тогда величину депрессии поляризуемости $\Delta\alpha$ можно оценить в виде:

$$\Delta\alpha(C_{60}X_n) = A(C_{60}X_n)n \quad (1)$$

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

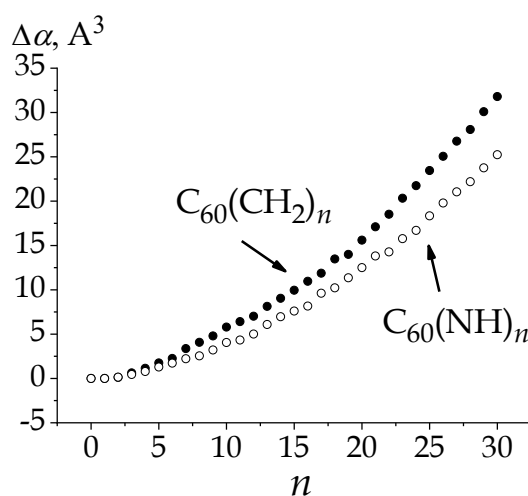


Рисунок 2 – Изменение $\Delta\alpha$ аддуктов $C_{60}X_n$ от количества функциональных групп n

Изменение величины $\Delta\alpha$ в циклопропа- и азиридинофуллеренах с ростом числа аддендов n представлено на Рисунке 2. На основании этого графика предполагаем, что между $\Delta\alpha$ и n есть некоторая функциональная зависимость

$A(C_{60}X_n) = f(n)$. Действительно, количественная мера сжатия электронного облака фуллеренового каркаса зависит от числа присоединенных групп, неодинакова при разных n и достигает своего максимума при полной функцианизации углеродного остова (при $n = 30$). Тогда с учетом парциального отклонения $\Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}})/n_{\max}$, соответствующего присоединению к каркасу одного адденда, и степени функцианизации остова $\omega = n/n_{\max}$, зависимость $A(C_{60}X_n) = f(n)$ принимает вид:

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

Подставляя выражение (2) в (1) получаем формулу для расчета депрессии поляризуемости соединений $C_{60}X_n$ в рамках установленных допущений:

$$\Delta\alpha(C_{60}X_n) = \frac{\Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}})n^2}{n_{\max}^2} \quad (3)$$

и средней поляризуемости исследуемых [2+1]-аддуктов как функции n :

$$\alpha(C_{60}X_n) = \alpha(C_{60}) + n\alpha_X - \frac{\Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}})n^2}{n_{\max}^2} \quad (4)$$

Используя значения максимальных $\Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}})$ и инкрементов α_X , рассчитанных квантовохимически (Таблица 2), выписываем выражения $\alpha(n)$ для циклопропа- и азиридинофуллеренов:

$$\alpha(C_{60}(CH_2)_n) = 82.7 + 2.31n - 0.035n^2 \quad (5)$$

$$\alpha(C_{60}(NH)_n) = 82.7 + 1.55n - 0.028n^2 \quad (6)$$

Таблица 2 – Параметры уравнения (9) для расчета средней 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 ₂	30	2.31	–31.83
NH	30	1.55	–25.24

Графики функций (5) и (6) представлены на Рисунке 3. Из рисунка видно, что функции с высокой точностью описывают полученные методом РВЕ/3 ζ данные по поляризуемости производных фуллеренов.

Выражение (4) может быть применено к другим классам [2+1]-циклоаддуктов, например, эпоскидам $C_{60}O_n$:

$$\alpha(C_{60}O_n) = 82.7 + 0.55n - 0.0138n^2 \quad (7)$$

Здесь параметры уравнения (4) $\alpha_O = 0.55 \text{ \AA}^3$ и $\Delta\alpha(C_{60}O_{30}) = 12.4 \text{ \AA}^3$ были взяты из работы (Sabirov D.Sh., Bulgakov R.G. Polarizability of oxygen-containing fullerene derivatives $C_{60}O_n$ and $C_{70}O_n$ with epoxide/oxidoannulene moieties // Chemical Physics Letters. 2011. V. 506. P. 52-56) (данные расчетов методом PBE/3 ζ).

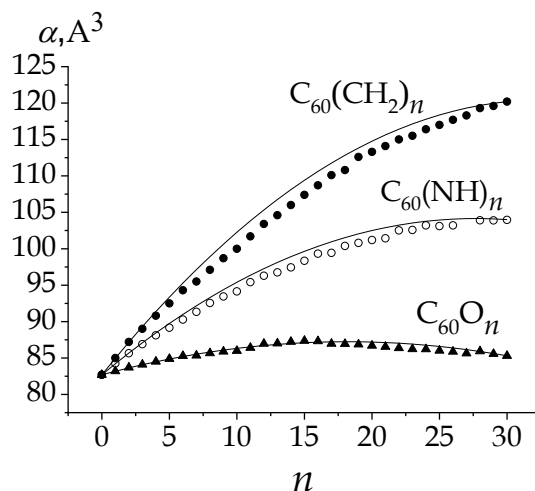


Рисунок 3 – Средняя поляризуемость производных фуллерена $C_{60}X_n$: точки соответствуют значениям α , вычисленным квантовохимическим методом; линии – по формулам 5, 6, 7

3. Выражение депрессии поляризуемости через взаимодействие «адденд–адденд»

Возрастание значений $\Delta\alpha$ по мере увеличения числа присоединенных функциональных групп может быть интерпретировано через парные взаимодействия $X...X$ в молекулах $C_{60}X_n$. Их число в аддукте равно числу сочетаний из n по два:

$$C_n^2 = \frac{n!}{(n-2)!2!} = \frac{n(n-1)}{2} \quad (8)$$

Величина отклонения поляризуемости приходящаяся на одно парное взаимодействие (удельная депрессия поляризуемости) рассчитывается как:

$$\Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}})_{y\partial} = \frac{2}{n_{\max}(n_{\max}-1)} \Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}}) \quad (9)$$

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 $\Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}})_{y\partial}$:

$$\Delta\alpha(C_{60}X_n) = C_n^2 \cdot \Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}})_{y\partial} = \frac{n(n-1)}{n_{\max}(n_{\max}-1)} \Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}}) \quad (10)$$

Формула удовлетворяет требованию нулевой депрессии поляризуемости для фуллерена C_{60} ($n = 0$) и его моноаддуктов ($n = 1$), в которых парные взаимодействия аддендов отсутствуют.

Таким образом, общая формула, отражающая зависимость поляризуемости соединений $C_{60}X_n$ от числа аддендов n примет вид:

$$\alpha(C_{60}X_n) = \alpha_{C_{60}} + n\alpha_X + \frac{n(n-1)}{n_{\max}(n_{\max}-1)}\Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}}) \quad (11)$$

Подставив в (11) квантовохимически рассчитанные значения инкрементов (Таблица 2), получим выражения для расчета средней поляризуемости [2+1]-циклоаддуктов:

$$\alpha_{C_{60}(CH_2)_n} = 82.7 + 2.34n - 0.0366n^2 \quad (12)$$

$$\alpha_{C_{60}(NH)_n} = 82.7 + 1.58n - 0.0290n^2 \quad (13)$$

Аналитические выражения (12) и (13) с высокой точностью описывают изменение поляризуемости в процессе функцианализации каркаса (Рисунок 4). Этот подход применим для других соединений C_{60} с аналогичным [2+1]-мотивом присоединения аддендов (эпоскиды), а также соединений фуллеренов с иным числом атомов углерода, например, $C_{20}X_n$, $n = 0 - 10$ (Рисунок 5).

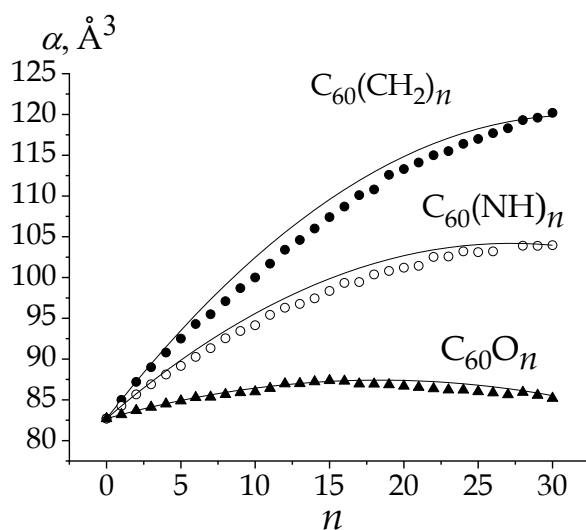


Рисунок 4 – Зависимость поляризуемости α производных фуллерена $C_{60}X_n$ ($X = CH_2, NH, O$) от количества функциональных групп в молекуле n (точки – результаты DFT-расчетов, линии – значения, полученные по формуле (11))

Отметим, что, несмотря на хорошее соответствие значений α , получаемых по формуле (16) и квантовохимическими методами, в аддитивную схему заложены следующие допущения:

- 1) двойные связи в C_{60} идентичны двойным связям в соединениях фуллерена;

- 2) вклады в поляризуемость молекулы от аддендов в моно-, бис-, трис- и т.д. аддуктах одинаковы и равны поляризуемости адденда в моноаддукте.

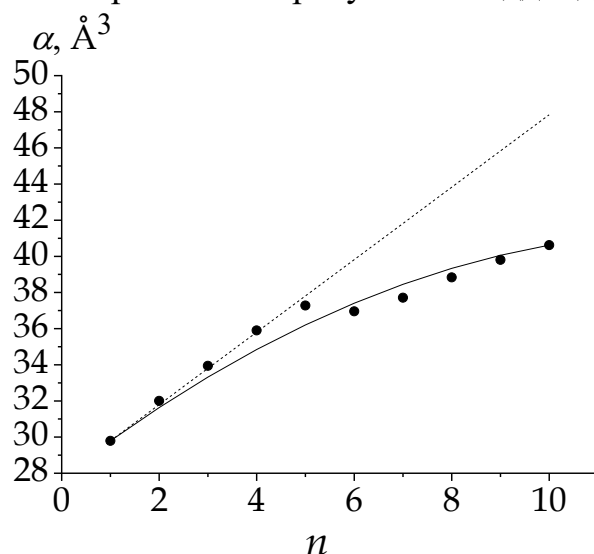


Рисунок 5 – Поляризуемость аддуктов $C_{20}(CH_2)_n$, $n = 0 - 10$, вычисленная квантовохимически (точки), по аддитивной схеме (пунктирная линия) и по формуле (11) (непрерывная линия)

Поэтому в работе был выполнен сайт-специфический анализ средней поляризуемости [2+1]-циклоаддуктов C_{60} , в котором вклады от различных фрагментов молекулы в молекулярное свойство рассчитываются квантовохимически.

5. Сайт-специфический анализ средней поляризуемости бисаддуктов $C_{60}X_2$ ($X = CH_2, O$)

В качестве модельных соединений были выбраны простейшие соединения $C_{60}X_n$ с симметричными аддендами: изомерные бисаддукты $C_{60}(CH_2)_2$ и эпоксиды $C_{60}O_2$. Для оптимизации структур использовался DFT-метод TPSS с базисным набором TZVP. Средняя поляризуемость аддендов $X = CH_2, O$ в моно- и бисаддуктах вычислена по хиршфельдовским зарядам. Средняя поляризуемость $\alpha_{TPSS}(C_{60})$, равная 80.3 Å^3 , хорошо согласуется с экспериментальным ($76.5 \pm 8 \text{ Å}^3$) и с рассчитанным ранее теоретическим α_{PBE} (82.7 Å^3) значениями. Поляризуемость изомеров бисаддуктов практически одинакова (аналогично данным метода PBE/3 ζ) и находится в интервале $84.64\text{--}84.98 \text{ Å}^3$ и $81.34\text{--}81.50 \text{ Å}^3$ для циклопропа- и эпоксифуллеренов соответственно. По результатам расчетов методом TPSS/TZVP и анализу данных по предложенной в п.3.1. аддитивной схеме, для соединений $C_{60}X_2$ характерна неаддитивность, а именно депрессия поляризуемости $\Delta\alpha < 0$, за исключением *cis*-3-изомера $C_{60}(CH_2)_2$ и обоих *trans*-3-изомеров (Таблица 3).

Таблица 3 – Средняя и аддитивная поляризуемости молекул $C_{60}(CH_2)_2$ и $C_{60}O_2$, $\text{\AA}^3$

Молекула	X = CH ₂			X = O		
	α_{TPSS}	α_{add}^*	$\Delta\alpha$	α_{TPSS}	α_{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 -cis-1	84.63	84.93	−0.30	81.35	81.48	−0.13
C ₆₀ X ₂ -cis-2	84.87	84.93	−0.06	81.48	81.48	0.00
C ₆₀ X ₂ -cis-3	84.85	84.93	−0.08	81.49	81.48	+0.01
C ₆₀ X ₂ -e	84.86	84.93	−0.07	81.43	81.48	−0.05
C ₆₀ X ₂ -trans-4	84.81	84.93	−0.12	81.37	81.48	−0.11
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

*. Для расчета α_{add} использованы значения инкрементов $\alpha_{CH_2}^{add} = 2.31 \text{ \AA}^3$ и $\alpha_O^{add} = 0.59 \text{ \AA}^3$

Сайт-специфический анализ дает возможность оценить вклады фрагментов в общую поляризуемость молекулы, в зависимости от числа аддендов и их взаимного расположения. Средние поляризуемости моно- и бисаддуктов в таком подходе равны:

$$\alpha_{C_{60}X} = \alpha_{[C_{60}]'} + \alpha_{[X]'} \quad (14)$$

$$\alpha_{C_{60}X_2} = \alpha_{[C_{60}]''} + 2\alpha_{[X]''} \quad (15)$$

где $\alpha_{[X]'} \neq \alpha_{[X]''}$. Значения $\alpha_{[X]''}$ для региоизомерных бисаддуктов неодинаковы.

Вычисленные вклады аддендов и фуллеренового каркаса в среднюю поляризуемость аддуктов представлены в Таблицах 4 и 5. С увеличением степени функционализации вклад каркаса фуллерена $\alpha_{[C_{60}]}$ в общую поляризуемость уменьшается с $80.30 \text{ \AA}^3$ в исходном C₆₀ до $77.63 \text{ \AA}^3$ в моноаддукте и $74.62\text{--}75.29 \text{ \AA}^3$ в изомерах C₆₀(CH₂)₂. Аналогично вклад фуллеренового каркаса в среднюю поляризуемость C₆₀O и C₆₀O₂ составляет $78.21 \text{ \AA}^3$ и $75.86\text{--}76.24 \text{ \AA}^3$ соответственно.

Таблица 4 – Средняя поляризуемость моно- и бисаддуктов C₆₀(CH₂)_n, 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 ($\text{\AA}$)
		$\alpha_{[C_{60}]'}$	$\alpha_{[C_{60}]''}$	$\alpha_{[CH_2]}'$	$\alpha_{[CH_2]}''$	
C ₆₀ CH ₂	82.61	77.63 (2.67)	—	4.98	—	—

Продолжение таблицы 4

$C_{60}(CH_2)_2-cis-1$	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

Таблица 5 – Средняя поляризуемость моно- и бисаддуктов $C_{60}O_n$, вычисленная методом TPSS/TZVP в рамках сайт-специфического анализа

Молекула	Средняя поляризуемость, $\alpha^{TPSS} (\text{\AA}^3)$	Вклад в поляризуемость фрагментов молекулы ($\text{\AA}^3$)				$L (\text{\AA})$
		$\alpha_{[C_{60}]'}$	$\alpha_{[C_{60}]''}$	$\alpha_{[O]}'$	$\alpha_{[O]}''$	
$C_{60}O$	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

Установлена корреляция между вкладами $\alpha_{[C_{60}]''}$ и $\alpha_{[X]''}$ и расстоянием между аддендами (Рисунок 6, 7).

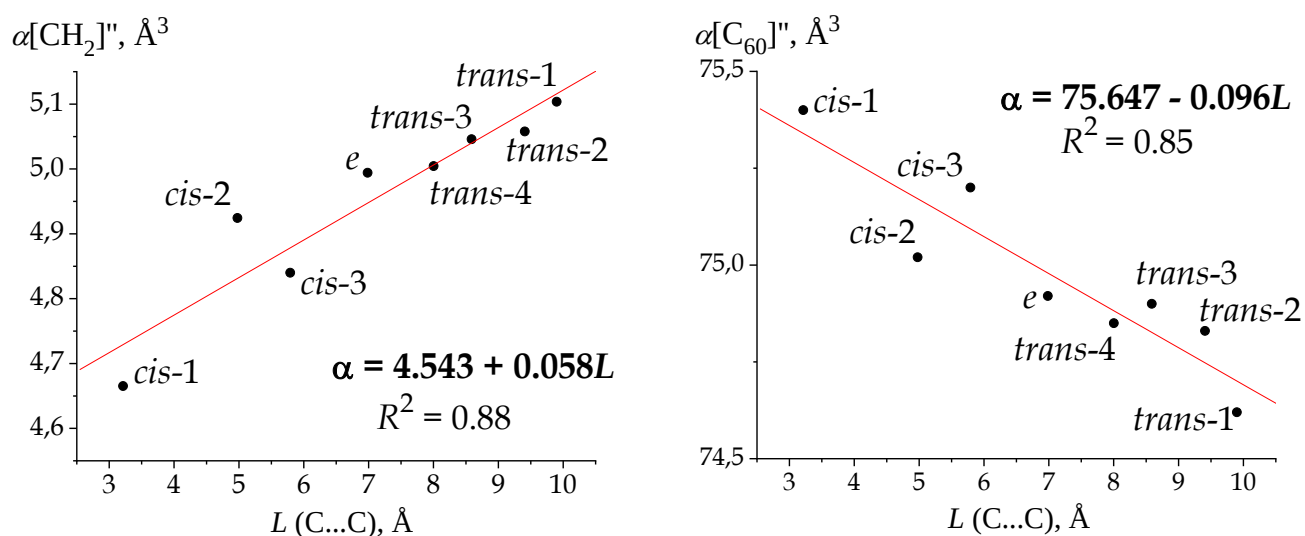


Рисунок 6 – Корреляция между вкладами $\alpha_{[C_{60}]''}$ и $\alpha_{[X]''}$ в среднюю поляризуемость бисаддуктов $C_{60}(CH_2)_2$ и взаимным расположением аддендов в молекуле

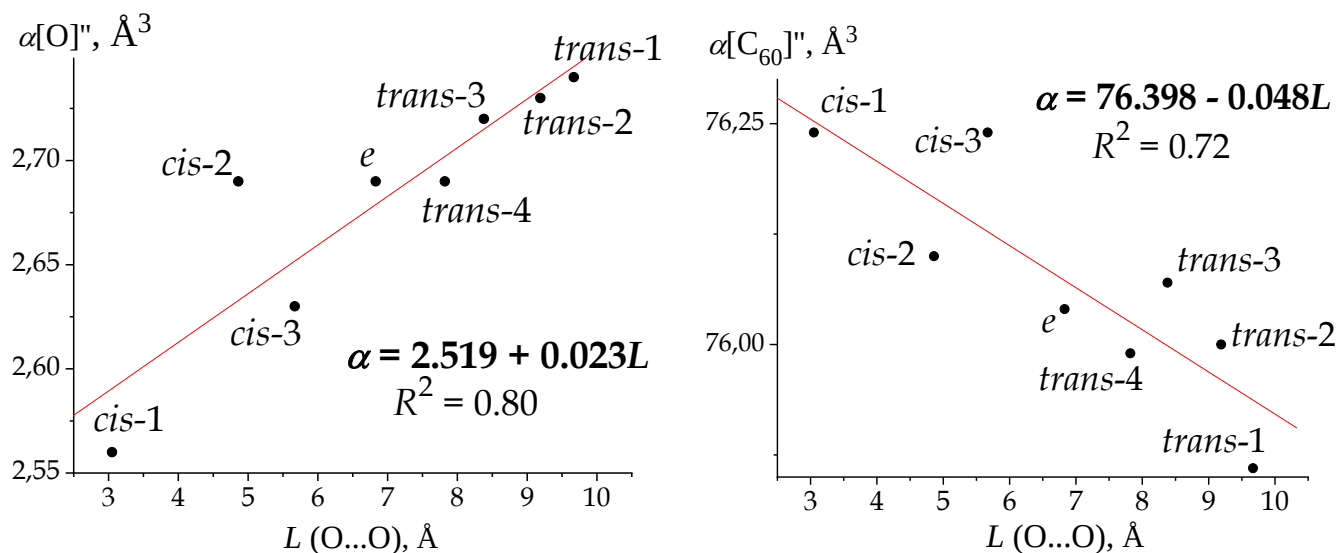


Рисунок 7 – Корреляция между вкладами $\alpha_{[C_{60}]''}$ и $\alpha_{[X]''}$ в среднюю поляризуемость бисаддуктов $C_{60}O_2$ и взаимным расположением аддендов в молекуле

Влияние разрыва π -связи в результате присоединения одного адденда к каркасу фуллерена на поляризуемость молекулы отражается в разнице между вкладами фуллеренового каркаса для $C_{60}X$ и $C_{60}X_2$:

$$\Delta\alpha_{core,n=1} = \alpha(C_{60}) - \alpha_{[C_{60}]}, \quad (16)$$

$$\Delta\alpha_{core,n=2} = \alpha_{[C_{60}]} - \alpha_{[C_{60}]}, \quad (17)$$

для моно- и бисаддуктов соответственно. При присоединении первого адденда 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 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.

Таким образом, вклады фрагментов молекулы в среднюю поляризуемость производных C_{60} определяются количеством и взаимным расположением аддендов.

5. Поляризуемость димеров фуллерена C_{60}

К экзоэдральным производным фуллеренов относят димеры и олигомеры фуллеренов, в которых в качестве аддендов выступают сами фуллерены (либо их функционализированные аналоги). Изученные в работе димеры фуллерена C_{60} структурно подразделяются на два типа: димеры с прямым соединением каркасов по 6.6-связям, и димеры с опосредованным «мостиковым» соединением (Рисунок 8).

Поляризуемость димеров была рассчитана методом PBE/3 ζ и исследована в рамках аддитивной схемы:

$$\alpha_{add} = 2\alpha_{[C_{60}]} + m\alpha_{bridge} \quad (18)$$

где m – число мостиков, соединяющих каркасы димера, α_{bridge} соответствует их поляризуемости. Фуллеренсодержащие фрагменты, входящие в состав молекулы в ряде случаев различаются, поэтому, обозначение $2\alpha_{[C_{60}]}$ необходимо понимать как сумму их поляризуемостей.

Нами было установлено, что для димеров C_{60} разного строения характерна экзальтации поляризуемости $\Delta\alpha$, т.е. положительное отклонение поляризуемости, рассчитанной квантовохимическим методом α_{PBE} , от значений, полученных по аддитивной схеме α_{add} . Величина экзальтации поляризуемости зависит от следующих факторов:

- 1) целостности π -электронной системы фуллеренсодержащих фрагментов, в димерах с непосредственно соединенными фуллереновыми фрагментами;
- 2) химической природы мостиковых групп в димерах с опосредованным соединением каркасов;
- 3) расстояния между фуллереновыми фрагментами в молекулах с одинаковой химической природой мостиков.

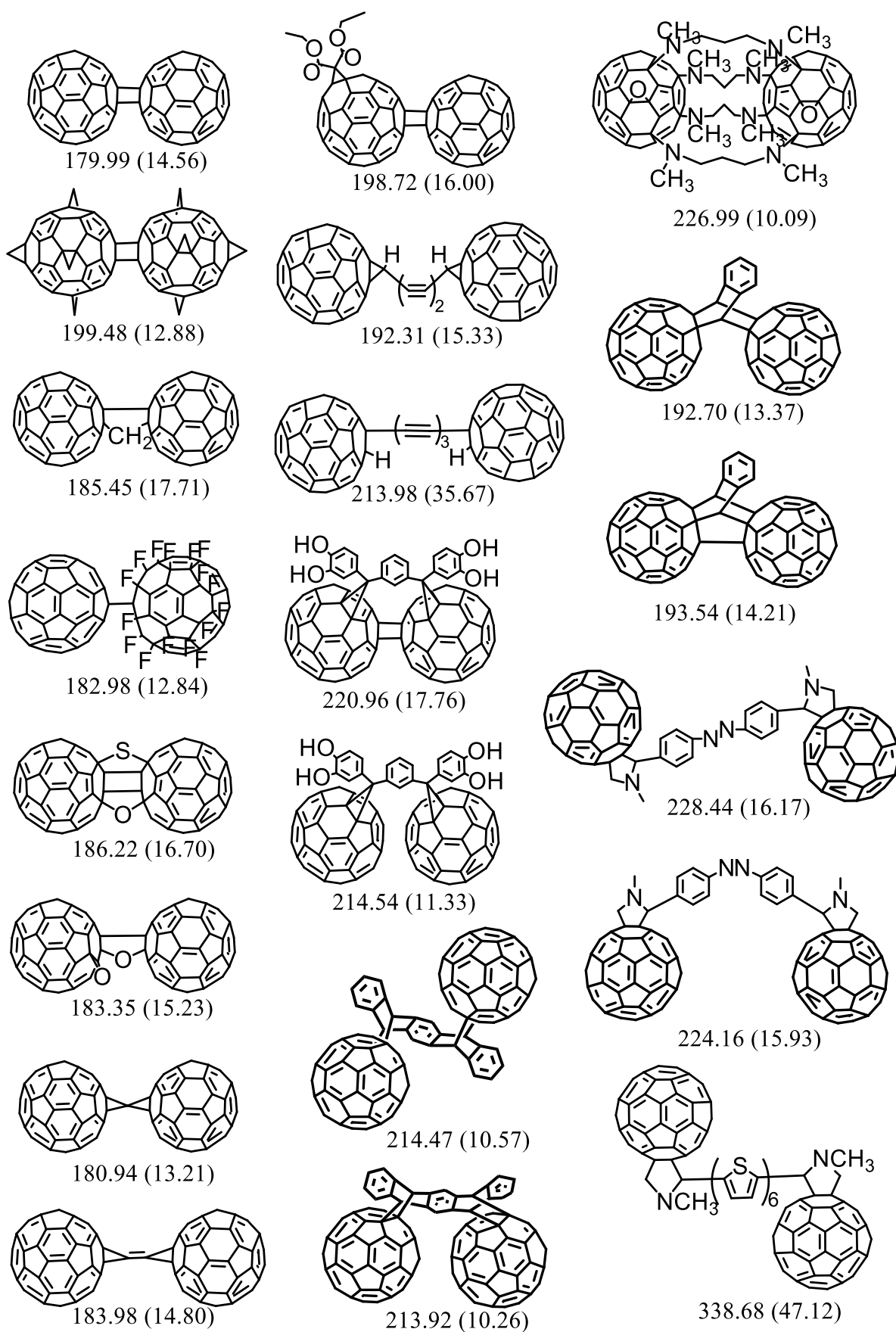


Рисунок 8 – Средняя поляризуемость и экзальтация поляризуемости (в скобках) исследованных димерных производных фуллерена C_{60} , $\text{\AA}^3$

6. Поляризуемость олигомеров C₆₀

Поляризуемость олигомеров фуллерена (C₆₀)_n с $n \leq 7$ была исследована на примере зигзагообразных и линейных структур с [2+2]-циклоприсоединением каркасов C₆₀ (Рисунок 9). Согласно экспериментальной работе [М. Kunitake, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, V. 41, P. 969], присоединение фуллеренов под углом 90° приводит к наиболее устойчивым структурам, в то время как соединение по связям *trans*-1 является наименее предпочтительным.



Рисунок 9 – Пентамеры (C₆₀)₅ с линейным и зигзагообразным мотивом присоединения каркасов

Полученные значения средней поляризуемости олигомеров проанализированы в рамках аддитивных схем:

$$\alpha_{add}^{(I)}((C_{60})_n) = n\alpha_{C_{60}} \quad (19)$$

$$\alpha_{add}^{(II)}((C_{60})_n) = \alpha_{C_{60}} + (n-1)\alpha_{[C_{60}]} \quad (20)$$

В первой аддитивной схеме поляризуемость олигомеров (C₆₀)_n представляется в виде суммы поляризуемости n фуллеренов C₆₀. Вторая схема учитывает неравнозначность вкладов фуллереновых фрагментов в результирующую поляризуемость молекулы. В ней вводится инкремент, соответствующий изменению поляризуемости при присоединении периферийного фуллеренового каркаса к центральному, равный $\alpha_{[C_{60}]} = \alpha_{(C_{60})_2} - \alpha_{C_{60}} = 97.3 \text{ \AA}^3$.

Олигомеры обоих типов характеризуются экзальтацией поляризуемости. Возникновение экзальтации связывают с обособленностью π -электронных систем в олигомерах и возможностью их взаимного влияния друг на друга через пространство (Бродская Е.И., Ратовский Г.В., Воронков М.Г. Орбитальные взаимодействия через пространство // *Успехи химии*. 1993. Т. 62. С. 975-990). Значения $\Delta\alpha^{(I)}$ и $\Delta\alpha^{(II)}$ зигзагообразных олигомеров ниже по сравнению с их изомерами линейного строения. Расчет изменения полной энергии при образовании олигомеров из молекул фуллерена $\Delta E = E((C_{60})_n) - nE(C_{60})$ (Таблица 6) указывает на большую устойчивость зигзагообразных олигомеров по сравнению с линейными структурами. Таким образом, экзальтация поляризуемости связана с термодинамической стабильностью олигомеров.

Таблица 6 – Изменения полной энергии при образовании олигомеров $(C_{60})_n$ из C_{60}

n	ΔE , кДж/моль		$\Delta E/n$, кДж/моль	
	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	–

Экзальтация поляризуемости коррелирует с максимальным межкаркасным расстоянием в олигомерах L (Рисунок 10). Отметим, что значения поляризуемости, рассчитанные по аддитивной схеме II, более близки к α_{DFT} , чем значения, полученные по схеме I (например, для $(C_{60})_6$ линейного строения отклонения равны: $\Delta\alpha^{(I)} = 128.48 \text{ \AA}^3$ и $\Delta\alpha^{(II)} = 55.48 \text{ \AA}^3$).

В отличие от соединений $C_{60}X_n$ с простыми аддендами, изомерия молекул $(C_{60})_n$ оказывает существенное влияние на поляризуемость. Например, в случае гексамеров $(C_{60})_6$, разность значений α между наиболее и наименее поляризуемыми изомерами (А и I) составляет $\sim 65 \text{ \AA}^3$ (Рисунок 11). Установлено, что средняя поляризуемость $(C_{60})_6$ коррелирует с максимальным расстоянием между каркасами (Рисунок 12).

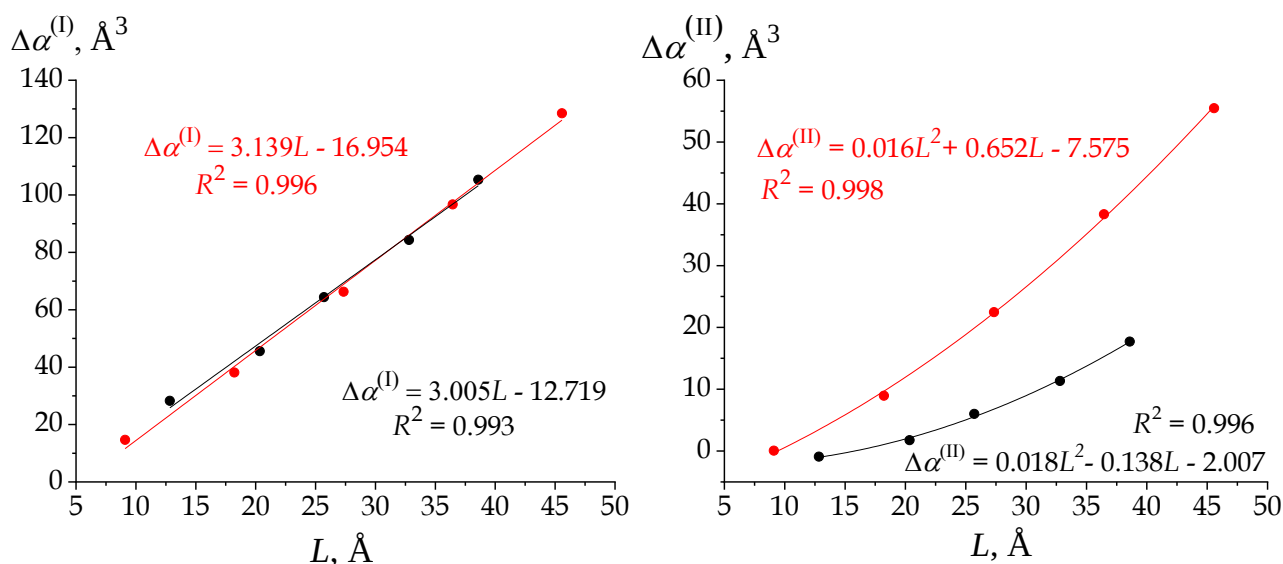


Рисунок 10 – Корреляции между отклонениями поляризуемости, рассчитанными по схемам I и II и максимальной удаленностью каркасов фуллере́на друг от друга L , в линейных (красный) и зигзагообразных (черный) олигомерах

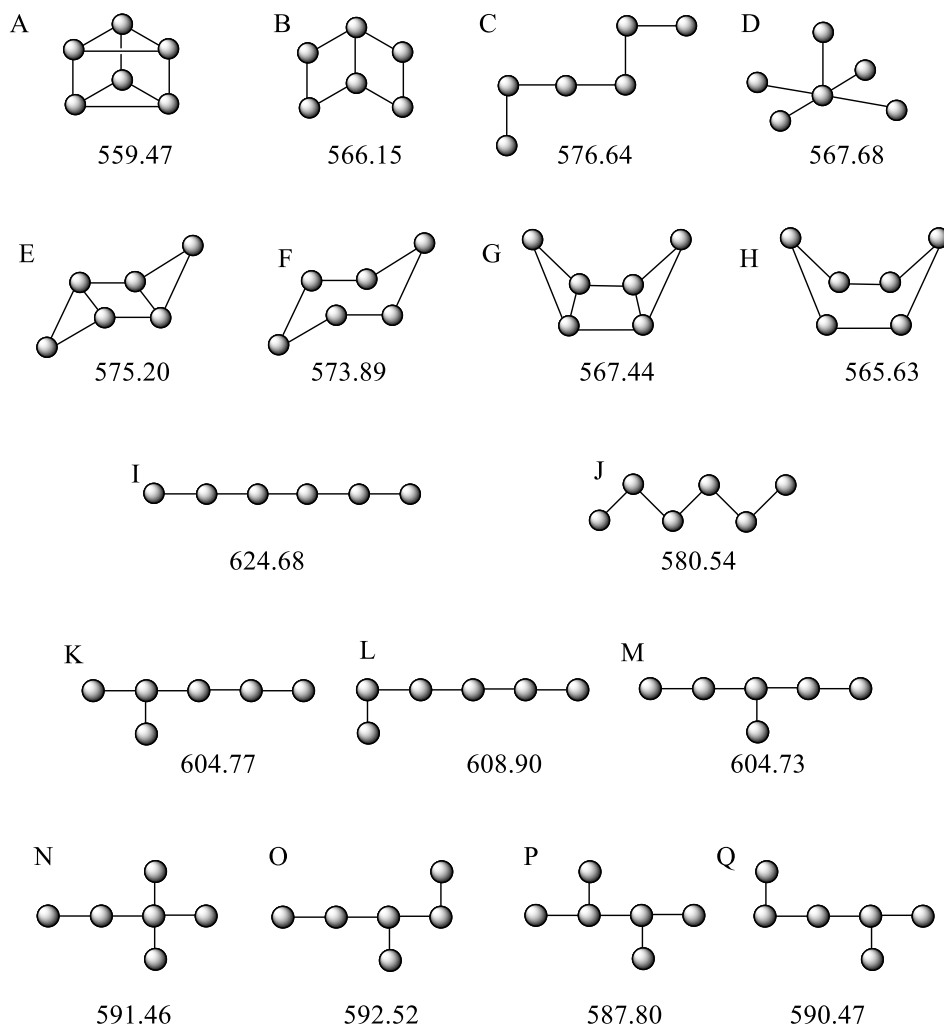


Рисунок 11 – Средняя поляризуемость изомерных [2+2]-гексамеров (C_{60})₆ ($\text{\AA}^3$, расчет методом PBE/3 ζ)

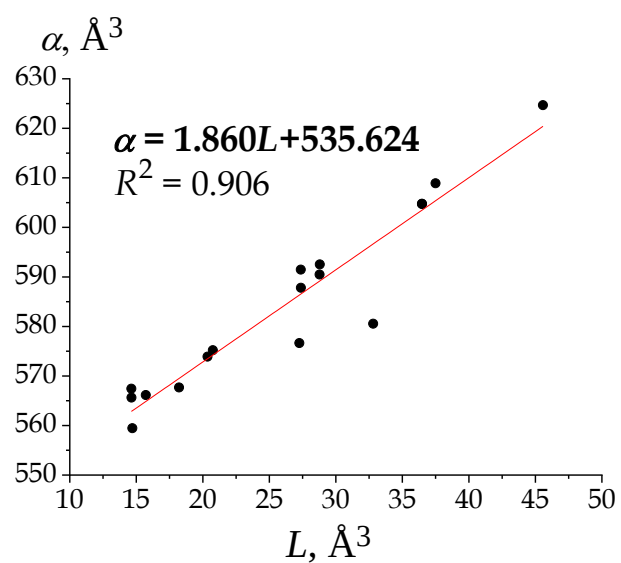


Рисунок 12 – Корреляция между средней поляризуемостью (C_{60})₆ и максимальным межкаркасным расстоянием L

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.

Публикации по теме диссертации

1. **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.
2. **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.
3. **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.
4. 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. Tukhbatullina**, D.Sh. Sabirov // Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures. – 2017. – V. 86. – P. 237-242.
5. **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.
6. 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.

Тезисы докладов конференций

7. **Тухбатуллина, А.А.** Квантовохимическое исследование [2+2]-олигомеров фуллерена C_{60} / **А.А. Тухбатуллина**, Е.Ю. Панкратьев, Д.Ш. Сабиров. // Всероссийская конференция по квантовой и математической химии: сб. тезисов докладов. Уфа, 2017. – С. 54.
8. Sabirov, D. Sh. Modeling of polarizability of fullerene-based compounds. insights from computational chemistry to materials science / D.Sh. Sabirov, **A.A. Tukhbatullina**, A.O. Terentyev // II International Conference “Advances in Functional Materials”, Symposia 7 – Low Dimensional, Nano and 2D Materials: сб. тезисов докладов. Jeju Island, Rep. of Korea, 2016. – P. 49-50.
9. **Тухбатуллина, А.А.** Поляризуемость [2+1]-циклоаддуктов фуллерена $C_{60}X_n$. / **А.А. Тухбатуллина**, Д.Ш. Сабиров // VIII Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании»: сб. тезисов докладов. Уфа, 2015. – С. 147.
10. Sabirov, D.Sh. Molecular simulation on fullerene derivatives: algorithms and programs for calculation of their curvature, polarizability and volume / D.Sh. Sabirov, A.D. Saitgalina, R.R. Garipova, **A.A. Tukhbatullina**, R.G. Bulgakov // Computer simulation of advanced materials. International Summer School: сб. тезисов докладов. Moscow, 2012. – P. 35.