

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИИ И КАТАЛИЗА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК



На правах рукописи

САБИРОВ ДЕНИС ШАМИЛЕВИЧ

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ
ФУЛЛЕРЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

доктора химических наук

Уфа – 2017

Работа выполнена в лаборатории химии высоких энергий и катализа Института нефтехимии и катализа Российской академии наук.

Официальные оппоненты – ***Коваленко Валерий Игнатьевич***
*доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник
лаборатории физико-химического анализа
Института органической и физической
химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН*

Борисов Юрий Андреевич
*доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник
лаборатории механизмов реакций
Института элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*

Дьячков Павел Николаевич
*доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник
лаборатории квантовой химии
Института общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН*

Защита диссертации состоится «15» декабря 2017 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.04 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, Химический факультет МГУ, ауд. 446.

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/76420155/>

Автореферат разослан «__» октября 2017 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



М.И. Шилина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Фуллерены – класс полиэдрических молекул, состоящих из атомов углерода. Характерными особенностями фуллеренов являются наличие богатой сфероидной системы π -электронов и внутренней полости, в которую могут попадать атомы и молекулы; размер порядка 10^{-9} м (нижняя граница размеров наночастиц); большое число реакционных центров в молекуле и высокая реакционная способность в силу неплоского расположения sp^2 -гибридизованных атомов углерода; строгая регулярность строения (фуллерены построены из шести- и пятичленных циклов) и, как правило, высокие точечные группы симметрии молекул, вплоть до I_h – для C_{60} , самого известного представителя фуллеренов. Сочетание перечисленных структурных особенностей, не свойственное соединениям других классов, обуславливает уникальные физико-химические свойства фуллеренов, которые изучаются уже более 30 лет, и интерес к ним по-прежнему не ослабевает.

Первые работы по химии фуллеренов были посвящены в основном наиболее распространённым фуллеренам C_{60} и C_{70} , и по мере развития методов синтеза и выделения соединений фуллеренов в фокус химических исследований попадают их разнообразные производные – моно-, бис- и полиаддукты, димеры и тримеры, эндоэдральные комплексы. Химическая функционализация и инкапсулирование позволяют регулировать важные физико-химические параметры, например, полярность, склонность к агрегации, фотостабильность, делая производные фуллеренов более эффективными для практического применения по сравнению с исходными фуллеренами. Полученные в настоящее время фуллереновые аддукты и эндофуллерены перспективны в качестве акцепторов электронов для органических солнечных батарей, ингибиторов биохимических радикальных процессов, молекулярных переключателей, радиофармацевтических препаратов и элементов квантовых компьютеров.

В то же время, многие физико-химические свойства соединений фуллеренов остаются малоизученными. В их числе *поляризуемость* (α) – способность молекул приобретать индуцированный дипольный момент во внешнем электрическом поле. Эта фундаментальная характеристика вещества определяет другие важные физико-химические свойства (диэлектрическую проницаемость, рефракцию и др.) и процессы (образование межмолекулярных комплексов, химические реакции, дисперсионное и индукционное

взаимодействие, рэлеевское светорассеяние, электрооптические эффекты и др.), многие из которых лежат в основе приложений фуллеренов и их производных. Таким образом, данные о поляризуемости могут быть использованы для направленного поиска новых соединений фуллеренов с заданными физико-химическими свойствами.

В настоящее время экспериментально изучена поляризуемость ограниченного ряда фуллеренов и их производных (C_{60} , C_{70} , $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{48}$), что объясняется трудностями измерения (в том числе необходимостью макроскопических количеств вещества высокой чистоты и склонностью фуллереновых аддуктов к диссоциации при высокоэнергетических воздействиях, используемых для измерения α). Поэтому для оценки поляризуемости соединений фуллеренов целесообразно применение теоретических, в первую очередь, квантовохимических методов.

К началу диссертационного исследования данные о поляризуемости производных фуллеренов, полученные с использованием разных квантовохимических приближений, носили фрагментарный характер, были малоприспособны для обобщения и оценки эффективности производных фуллеренов в различных приложениях. Оставалась неизученной связь между поляризуемостью и строением фуллереновых аддуктов – самым распространённым типом производных фуллеренов. В связи с этим систематическое исследование поляризуемости соединений фуллеренов представляется актуальной задачей физической химии фуллеренов.

Цель диссертационной работы – установление связи между строением и поляризуемостью основных типов производных фуллеренов и разработка теоретических подходов для анализа реакционной способности и эффективности применения фуллеренов в материаловедении с использованием данных о поляризуемости.

Для достижения этой цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Поиск зависимости характеристик поляризуемости экзоэдральных аддуктов фуллеренов от природы, числа и взаимного расположения аддендов в молекуле.
2. Поиск корреляции между строением и средней поляризуемостью фуллереновых димеров и олигомеров.
3. Изучение влияния размера фуллеренового каркаса на неаддитивность средней поляризуемости эндофуллеренов.
4. Поиск корреляции между зарядом и средней поляризуемостью ионов C_{60} .

5. Разработка теоретического подхода к оценке реакционной способности фуллеренов с использованием данных об их поляризуемости.
6. Оценка эффективности соединений фуллеренов в материаловедческих приложениях с использованием данных о поляризуемости.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР Института нефтехимии и катализа РАН (тема 01201460336 «*Механизмы генерации и дезактивации каталитически активных и электронно-возбуждённых ионов лантанидов, фуллеренов и тетраксанов*») при финансовой поддержке Программы №27 Президиума РАН (проект «*Новые подходы к оценке реакционной способности каркасных наноструктур с использованием индексов кривизны поверхности и индексов поляризуемости*», 2009–2011 гг.), Программы №24 Президиума РАН (проект «*Новый теоретический подход к конструированию фуллеренсодержащих наноструктур с регулируемыми физико-химическими свойствами с использованием данных об их поляризуемости*», 2012–2014 гг.) и гранта РФФИ (проект 16-03-00820 «*Теоретическое исследование изомерии и анизотропии поляризуемости полиаддуктов фуллеренов C_{60} и C_{70} , перспективных в качестве электроноакцепторных материалов органических солнечных батарей*», 2016–2017 гг.).

Научная новизна работы. Впервые проведено систематическое теоретическое исследование поляризуемости основных типов соединений фуллеренов (аддуктов фуллеренов, димеров и олигомеров, фуллереновых ионов, эндофуллеренов) с использованием современных квантовохимических методов расчёта и аддитивных схем.

Установлен ряд важных закономерностей между характеристиками поляризуемости и строением соединений фуллеренов, в частности:

- между средней поляризуемостью фуллереновых аддуктов и числом аддендов в молекуле;
- между размером фуллеренов и неаддитивностью поляризуемости их эндоэдральных комплексов;
- между экзальтацией поляризуемости димеров и олигомеров фуллеренов и расстоянием между фуллереновыми каркасами;
- между средней поляризуемостью и величиной заряда катионов и анионов C_{60} .

Обнаружена взаимосвязь между теоретическими оценками характеристик поляризуемости и свойствами фуллеренов и их производных, известных из эксперимента, в частности:

- между поляризуемостью фуллеренов и олигомеров фуллеренов и их реакционной способностью;

- между анизотропией поляризуемости фуллереновых аддуктов и эффективностью преобразования энергии в органических солнечных батареях на их основе.

Научная и практическая значимость. Найдена зависимость между средней поляризуемостью и строением соединений фуллеренов (аддуктов с органическими и неорганическими аддендами, димеров и олигомеров, эндофуллеренов), которая открывает новые возможности для создания соединений фуллеренов с заданными физико-химическими свойствами.

Сформулировано правило, устанавливающее взаимосвязь между легко вычисляемым свойством фуллереновых аддуктов (анизотропией поляризуемости) и измеряемыми выходными параметрами органических солнечных батарей на их основе (эффективностью преобразования энергии). Это правило позволяет установить *a priori* строение наиболее перспективного соединения и сосредоточить экспериментальные усилия на его синтезе и выделении.

Предложен способ расчёта коэффициента экранирования инкапсулированных атомов/молекул с использованием депрессии поляризуемости, который позволяет оценивать эффективность экранирования эндо-атомов в кубитах.

Результаты исследования вносят вклад в современные представления о физико-химических свойствах фуллеренов и создают теоретический базис для дальнейших фундаментальных исследований в этой области.

Достоверность результатов исследований. Научные положения и выводы диссертационного исследования обоснованы результатами квантовохимических расчётов методами теории функционала плотности, являющимися наиболее эффективными для расчёта структуры и физико-химических свойств фуллеренов, и использованием аддитивных схем. Согласие полученных результатов с известными экспериментальными данными и другими теоретическими концепциями указывает на достоверность и прогностическую ценность результатов исследований.

Положения, выносимые на защиту:

- корреляции между строением и средней поляризуемостью соединений фуллеренов (аддуктов с органическими и неорганическими аддендами, димеров и олигомеров, эндофуллеренов, фуллереновых ионов);
- корреляция между строением и анизотропией поляризуемости бисаддуктов фуллеренов;
- аддитивные схемы для анализа значений средней поляризуемости соединений фуллеренов;
- формула, связывающая среднюю поляризуемость фуллереновых аддуктов с числом аддендов в молекуле;
- способ расчёта коэффициента экранирования инкапсулированных атомов/молекул в эндофуллеренах;
- корреляция, между анизотропией поляризуемости изомерных фуллереновых аддуктов и выходными параметрами органических солнечных батарей на их основе.

Апробация работы. Основные результаты диссертации представлены на *Всероссийской конференции по математической и квантовой химии* (Уфа, **2008**) и международных конференциях “*Fullerenes and Atomic Clusters*” (Санкт-Петербург, **2009**), “*Computer Simulation of Advanced Materials*” (Москва, **2012**), “*Advanced Carbon Nanostructures*” (Санкт-Петербург, **2011, 2013, 2015**), “*Density Functional Theory and Its Applications*” (Дарем, Соединённое Королевство, **2013**), II International Conference “*Advances in Functional Materials*” (Чеджу, Республика Корея, **2016**).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 43 научных работы, включая 33 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и RSCI, 2 главы в монографиях и 8 тезисов докладов.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, выводов и списка литературы (369 наименований). Объём диссертации составляет 260 страниц, включая 86 рисунков и 87 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Исследования поляризуемости фуллеренов и их производных в контексте современной физической химии (литературный обзор)

В литературном обзоре кратко изложены современные представления о поляризуемости, методах её измерения и расчёта; обсуждается связь поляризуемости с другими физико-химическими параметрами (диэлектрической проницаемостью, рефракцией,

константами межмолекулярного взаимодействия, углом смачивания, термодинамическими функциями и др.).

Приводятся экспериментальные данные о поляризуемости фуллеренов и фтор[60]фуллеренов. Обсуждается равенство измеренных значений $\alpha(\text{C}_{60}\text{F}_{36})$ и $\alpha(\text{C}_{60}\text{F}_{48})$. Проанализированы имеющиеся к началу диссертационного исследования расчётные характеристики поляризуемости фуллеренов и их производных, в числе которых C_{60}H_n , $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$, $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$, $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$, $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$, $\text{C}_{60}\text{F}_{17}\text{CF}_3$, $\text{C}_{50}\text{Cl}_{10}$, $\text{C}_{56}\text{Hal}_{10}$, $\text{C}_{58}\text{F}_{18}$, $\text{C}_{58}\text{F}_{17}\text{CF}_3$, *N*-метил-3,4-фуллеропирролидин, РСВМ, эндофуллерены $\text{X}@\text{C}_{60}$. Как правило, полученные расчётные оценки поляризуемости приводились в качестве справочного материала, и связь поляризуемости со строением не обсуждалась.

2. Методология квантовохимических расчётов

В качестве основных квантовохимических методов исследования были использованы DFT-методы PBE/3 ζ и B3LYP/Л1 (программа Природа-06 [1]), корректно воспроизводящие экспериментальные данные о строении и физико-химических свойствах фуллеренов и их производных. Строение реагентов и продуктов реакций было полностью оптимизировано. Соответствие найденных структур минимумам поверхности потенциальной энергии устанавливалось по отсутствию мнимых частот в гессiane. В качестве дополнительного структурного параметра вычисляли объём V полиэдра, построенного на атомах фуллеренового каркаса (далее – просто объём).

Элементы тензоров поляризуемости рассчитывались в произвольной системе координат в приближении конечного поля как вторые производные полной энергии U по компонентам внешнего однородного электрического поля \mathbf{E} :

$$\alpha_{ij} = -\frac{\partial^2 U}{\partial E_i \partial E_j}$$

Собственные значения тензоров α использовались для расчёта средней поляризуемости α и анизотропии поляризуемости a^2 :

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

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

В диссертационном исследовании поляризуемость выражалась в \AA^3 или атомных единицах ($1 \text{ a.e.} = 0.148 \text{\AA}^3$).

3. Поляризуемость фуллеренов и фуллереновых ионов

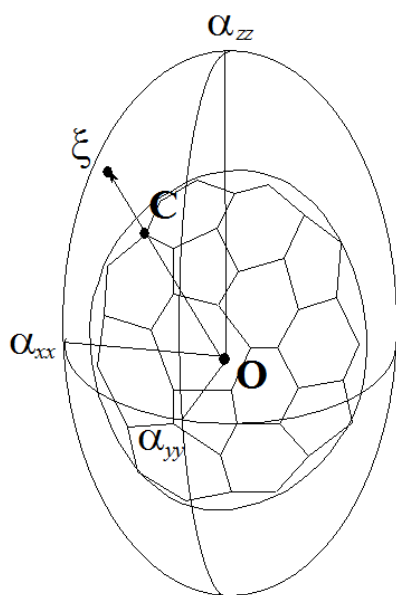
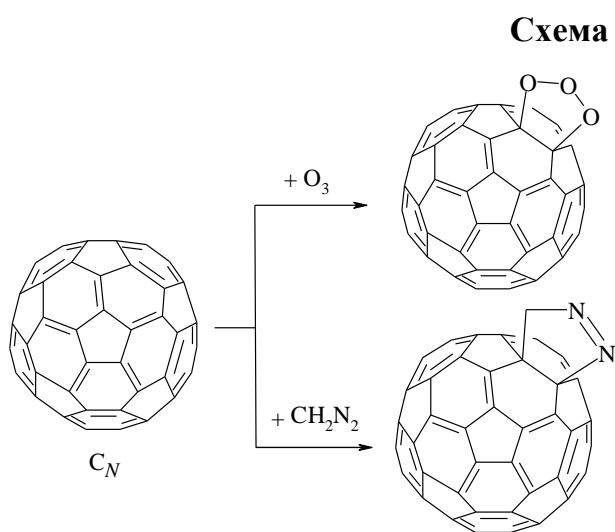


Рисунок 1. Фуллерен и эллипсоид его поляризуемости в полярной системе координат.

3.1. Оценка реакционной способности фуллеренов в реакциях 1,3-диполярного присоединения с использованием индексов поляризуемости

Одной из важных реакций, лежащих в основе окислительной функционализации фуллеренов, является озонлиз. Ранее было показано, что 1,3-диполярное присоединение озона к фуллеренам происходит через стадию образования предреакционного комплекса [2]. При образовании таких комплексов существенную роль играют силы межмолекулярного притяжения, величина которых определяется поляризуемостью взаимодействующих молекул. Очевидная роль поляризуемости в стабилизации предреакционного комплекса, т.е. на начальной стадии реакций 1,3-диполярного присоединения, предполагает возможность использования этой физической величины для оценки реакционной способности.



Средняя поляризуемость является физико-химическим параметром, относящимся к молекуле в целом. Вместе с тем в молекулах высших фуллеренов, могут находиться разные по реакционной способности атомы и связи. Чтобы из общей поляризуемости молекулы «выделить» поляризуемость, относящуюся к реакционному центру, в полярной системе координат были рассмотрены эллипсоид \mathcal{E}_Φ , описанный вокруг каркаса фуллерена (r , ψ и φ – полярные координаты; a , b , c – полуоси)

$$\frac{r^2 \sin^2 \psi \cos^2 \varphi}{a^2} + \frac{r^2 \sin^2 \psi \cos^2 \psi}{b^2} + \frac{r^2 \cos^2 \psi}{c^2} = 1 \quad (1)$$

и эллипсоид его поляризуемости Ξ_{Π} . Если совместить Ξ_{Π} и Ξ_{Φ} в полярной системе координат с началом в центре масс молекулы (рис. 1), то каждому реакционному центру Ξ_{Φ} можно поставить в соответствие точку, принадлежащую Ξ_{Π} , которая имеет те же, что реакционный центр, угловые координаты ψ и φ . Заменяя в уравнении (1) полуоси эллипсоида a, b, c на $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ и выразив координату ξ , получим уравнение для анализа реакционной способности в рамках предлагаемого подхода:

$$\xi = \left(\frac{\sin^2 \psi \cos^2 \varphi}{\alpha_{xx}^2} + \frac{\sin^2 \psi \cos^2 \psi}{\alpha_{yy}^2} + \frac{\cos^2 \psi}{\alpha_{zz}^2} \right)^{-0.5} \quad (2)$$

где ξ – индекс поляризуемости (или поляризуемость по направлению реакционного центра), имеющий, как и поляризуемость, размерность объёма. Индексы поляризуемости связей Ξ вычисляли как среднее арифметическое индексов атомов ξ_1 и ξ_2 , образующих связь: $\Xi = 1/2 (\xi_1 + \xi_2)$.

Были изучены реакции 1,3-диполярного присоединения озона и диазометана к высшим фуллеренам C_{70} (D_{5h}), C_{76} (D_2) и C_{78} (D_3), продуктами которых являются 1,2,3-триоксоланы [2] и пиразолины [3] (схема 1). О вероятности протекания реакции судили по значениям тепловых эффектов, рассчитанных методом РВЕ/3 ζ , положительно зарекомендовавшим себя при описании механизма реакций C_{60} и C_{70} с озоном, а также по имеющимся экспериментальным данным о реакционной способности фуллерена C_{70} . В качестве реакционных центров рассматривали только связи 6.6.

Рассчитанные индексы Ξ неэквивалентных связей 6.6 лежат в характерном для каждого фуллерена интервале $\alpha_{ii}^{(\min)} \leq \Xi \leq \alpha_{ii}^{(\max)}$: для C_{70} – 98.8...109.4 \AA^3 ; C_{76} – 100.2...122.7 \AA^3 ; C_{78} – 108.0...129.9 \AA^3 (табл. 1). Тепловые эффекты реакций присоединения O_3 и CH_2N_2 по неэквивалентным связям 6.6 каждого фуллерена увеличиваются с ростом индекса поляризуемости связи Ξ (рис. 2).

Таблица 1. Средняя поляризуемость и индексы поляризуемости реакционных центров молекул высших фуллеренов, рассчитанные методом РВЕ/3 ζ , \AA^3

Фуллерен	Элементы тензора поляризуемости			α	Связи, удовлетворяющие критерию $\Xi > \alpha_{cp}$ (в скобках указаны значения Ξ)
	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}		
C_{70} (D_{5h})	98.8	98.8	110.5	102.7	ab (107.6), cc (103.0)
C_{76} (D_2)	100.2	113.9	122.7	112.3	α (121.9), β (119.6), γ (118.2), δ (114.4), ϵ (113.0)
C_{78} (D_3)	108.0	108.0	129.9	115.2	α (127.0), β (119.1), γ (116.6)

В случае фуллерена C_{70} максимальными значениями Ξ характеризуются связи ab и cc (107.6 и 103.0 \AA^3), расположенные у полюсов молекулы фуллерена (рис. 2, 3). Реакции 1,3-диполярного присоединения по этим связям имеют бóльшие тепловые эффекты, чем по связям de и ee . Кроме того, присоединение озона по связям ab и cc протекает с наименьшими энергиями активации, а среди продуктов реакции C_{70} с озоном были идентифицированы только два 1,2,3-триоксолана – $ab-C_{70}O_3$ и $cc-C_{70}O_3$ [2]. Отметим, что $\Xi_{ab} > \alpha(C_{70})$ и $\Xi_{cc} > \alpha(C_{70})$, тогда как $\Xi_{de} < \alpha(C_{70})$ и $\Xi_{ee} < \alpha(C_{70})$.

Применение критерия $\Xi > \alpha$ для анализа фуллеренов C_{76} и C_{78} позволяет выявить наиболее реакционноспособные по отношению к озону/диазометану связи, локализованные в полярных гексагонах (находящихся у полюсов молекул фуллеренов) и гексагонах, примыкающих к ним (рис. 3). Расчёты показывают, что реакции присоединения молекул-диполей по связям α - ϵ фуллерена C_{76} и связям α - γ фуллерена C_{78} , индексы Ξ которых превышают значение средней поляризуемости этих молекул, имеют наибольшие тепловые эффекты. Таким образом, перечисленные связи должны характеризоваться большей реакционной способностью по отношению к озону и диазометану.

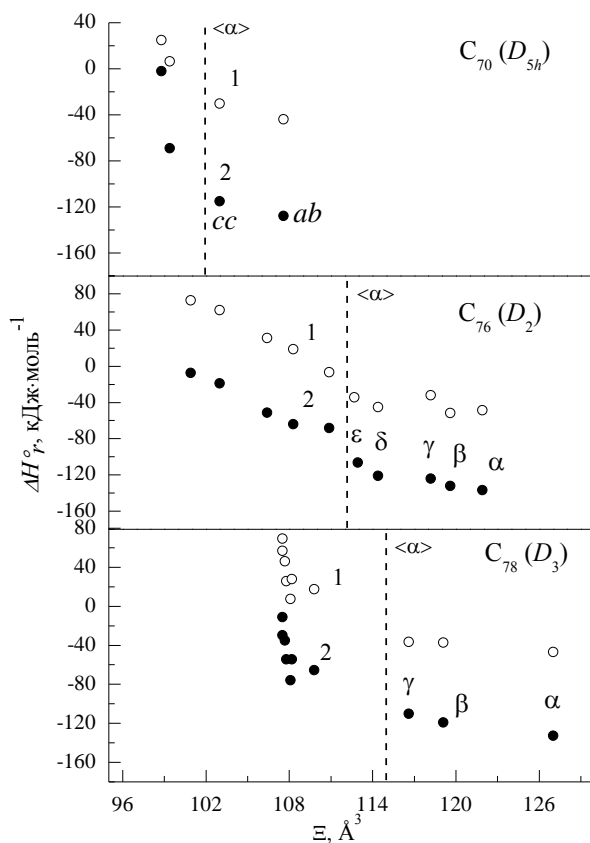


Рисунок 2. Зависимость между тепловыми эффектами реакций присоединения диазометана (1) и озона (2) к фуллеренам ΔH°_r и индексами поляризуемости связей 6.6.

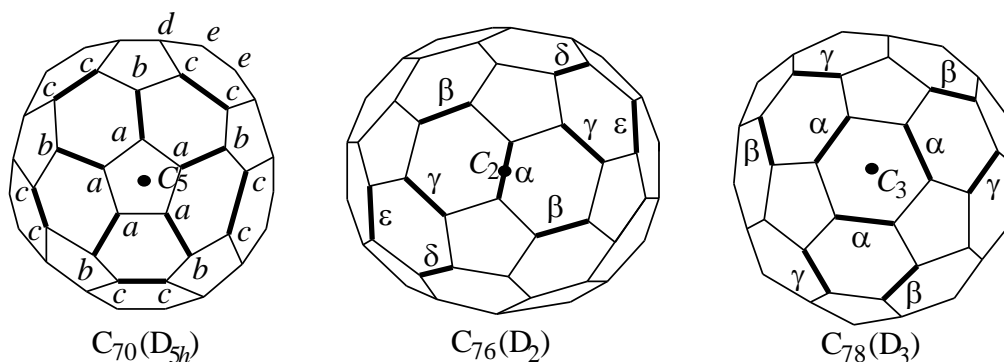


Рисунок 3. Реакционные центры в молекулах высших фуллеренов (для C_{76} и C_{78} обозначены только наиболее вероятные каналы 1,3-диполярного присоединения озона и диазометана).

Разработанный подход имеет ограничения. Во-первых, поскольку средняя поляризуемость зависит от размера молекулы, индексы поляризуемости Ξ должны сравниваться со значением α рассматриваемого фуллерена, что делает невозможным использование Ξ для сравнения реакционных центров молекул разных фуллеренов. Во-вторых, предлагаемый подход применим только к реакциям 1,3-диполярного присоединения, протекающим через обратимую стадию образования предреакционного комплекса. Действительно, известны примеры реакций присоединения высокорекреакционноспособных частиц к фуллерену C_{70} по связям и атомам, которые согласно рассматриваемому подходу должны быть наименее активны (присоединение карбена к C_{70} по связи ee [4]; присоединение радикалов ${}^t\text{BuOO}^\bullet$ к C_{70} по всем реакционным центрам, включая атомы d и e [5], не удовлетворяющие критерию $\xi > \alpha$).

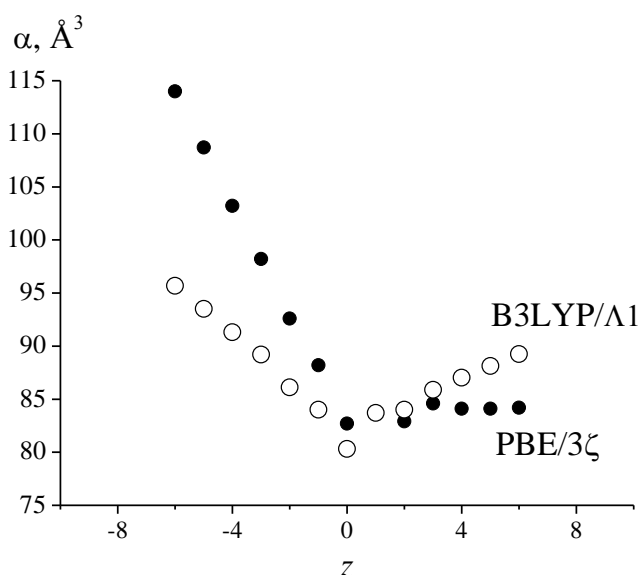


Рисунок 4. Зависимость средней поляризуемости от заряда иона C_{60}^z . Расчёт методами PBE/3 ζ (●) и V3LYP/L1 (○).

3.2. Поляризуемость ионов фуллере

на С₆₀. Для бакминстерфуллерена известны ионы C_{60}^{z-} , $z = 1-6$, и C_{60}^{z+} , $z = 1-3$ [6]. DFT-расчёты показали, что средняя поляризуемость анионов увеличивается с абсолютной величиной заряда (рис. 4). Так, в случае гексааниона C_{60}^{6-} средняя поляризуемость возрастает до 110 / 95 Å³ (PBE/3 ζ / V3LYP/L1; средняя поляризуемость незаряженного C_{60} – 82.7 / 80.3 Å³ соответственно). Это –

ожидаемое поведение, поскольку поляризуемость, зависящая от размера электронного облака молекулы, должна увеличиваться при появлении в системе дополнительных электронов.

Для катионов C_{60}^{z+} также наблюдается увеличение средней поляризуемости с ростом z (хотя и менее выраженное, чем в случае анионов). Согласно классической теории строения молекул, образование катионов должно сопровождаться уменьшением поляризуемости, поскольку электронное облако молекулы теряет электроны. Действительно, такая закономерность наблюдается для многих органических соединений. Иное поведение C_{60} при образовании катионов можно объяснить так называемым «разрыхлением» фуллеренового каркаса – растяжением углерод-углеродных связей, которое делает их более поляризуемыми, что способно компенсировать уменьшение поляризуемости при отрыве электронов из молекулы. В рамках диссертационного исследования этот эффект был изучен с помощью вспомогательного геометрического параметра – объёма фуллеренового каркаса V . Значения V возрастают по мере увеличения заряда ионов относительно минимума (рис. 5), положение которого соответствует иону C_{60}^{+} (отметим, что минимальный объём при $z = 1$ воспроизводят оба использованных метода DFT; в случае поляризуемости минимум приходится на $z = 0$, т.е. на незаряженный C_{60}).

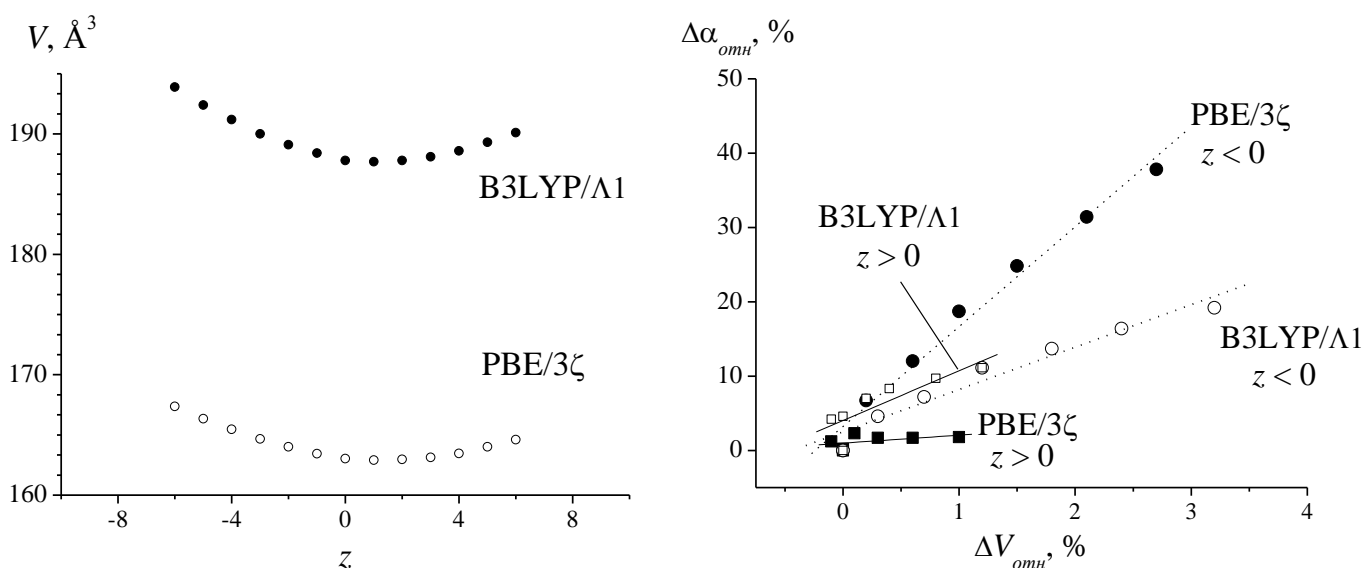


Рисунок 5. Зависимость между объёмом и зарядом ионов C_{60} (слева) и корреляции между относительными изменениями объёма и средней поляризуемости ионов C_{60} (справа): $\Delta\alpha_{\text{омн}} = (\alpha_{\text{ион}} - \alpha_{C_{60}})/\alpha_{C_{60}} \times 100\%$, аналогично – расчёт $\Delta V_{\text{омн}}$.

В случае анионов величины $\Delta V_{отн}$ и $\Delta \alpha_{отн}$ линейно коррелированы ($r^2 = 0.98$); для катионов коэффициенты линейной корреляции низки ($r^2 = 0.49$ и 0.73 – расчёты методами PBE/3 ζ и B3LYP/Л1 соответственно) из-за несовпадения минимумов зависимостей $V = f(z)$ и $\alpha = f(z)$ (рис. 5). Тем не менее, результаты расчётов указывают на симбатность изменения величин $\Delta V_{отн}$ и $\Delta \alpha_{отн}$ катионов, и увеличение средней поляризуемости ионов C_{60}^{z+} по мере роста z можно связать с расширением фуллеренового каркаса.

Отметим, что аналогичная ситуация характерна для некоторых углеводов. В теоретическом исследовании в приближении CCSD/UCCSD [7] было показано, что за исключением простейших представителей (бутадиена-1,3 и бензола) при образовании катионов полисопряжённых и полициклических ароматических углеводов происходит увеличение значений α , причём этот эффект возрастает при увеличении размера молекулярной системы. Увеличение объёма при возникновении заряда на фуллереновом каркасе можно объяснить с точки зрения электронного строения молекулы C_{60} [8]. Образование анионов C_{60}^{z-} сопровождается постепенным заполнением разрыхляющих молекулярных орбиталей – трёх вырожденных LUMO t_{1u} , что приводит к ослаблению связывающих взаимодействий между атомами фуллеренового каркаса и увеличению объёма. В случае катионов C_{60}^{z+} связывающие взаимодействия ослабевают из-за удаления электронов со связывающих орбиталей – пяти вырожденных НОМО h_u .

4. Поляризуемость экзоэдральных производных фуллеренов с простыми аддендами.

4.1. Поляризуемость моноаддуктов C_{60} и C_{70} . Влияние структурной изомерии на среднюю поляризуемость производных фуллеренов. Известно, что в общем случае реакции [2+1]-присоединения к фуллеренам приводят к двум типам аддуктов – 6.6-закрытым и 5.6-открытым [3,10]. В аддуктах первого типа адденд присоединён по связи 6.6; в аддуктах второго типа присоединение происходит по связи 5.6 и сопровождается её разрывом. В парах изомерных аддуктов $C_{60}O$, $C_{60}CH_2$ и $C_{60}NH$ большее значение средней поляризуемости характерно для 5.6-открытых аддуктов ($\alpha_{5.6}$) – значения $\alpha_{5.6}$ превышают соответствующие значения 6.6-закрытых изомеров ($\alpha_{6.6}$) на $\sim 0.5 \text{ \AA}^3$ (табл. 2).

Аналогичная закономерность наблюдается в случае структурных изомеров аддуктов C_{70} . В настоящей работе это было показано на примере эпокси[70]фуллеренов (6.6-

закрытых аддуктов *ab*- и *cc*-C₇₀O) и оксагомо[70]фуллеренов (5.6-открытых производных *aa*-, *bc*-, *cd*- и *dd*-C₇₀O). Среди соединений C₇₀O большей средней поляризуемостью обладают 5.6-открытые изомеры (рис. 6).

Таблица 2. Средняя поляризуемость 6.6-закрытых и 5.6-открытых изомеров [2+1]-аддуктов C₆₀X и C₆₀X₆. Расчёт методом PBE/3ζ, Å³

Аддукт	Средняя поляризуемость		$\Delta\alpha_{5.6/6.6} = \alpha_{5.6} - \alpha_{6.6}$
	6.6-закрытого изомера ($\alpha_{6.6}$)	5.6-открытого изомера ($\alpha_{5.6}$)	
C ₆₀ O	83.2	83.9	0.7
C ₆₀ NH	84.2	84.8	0.6
C ₆₀ CH ₂	85.0	85.5	0.5

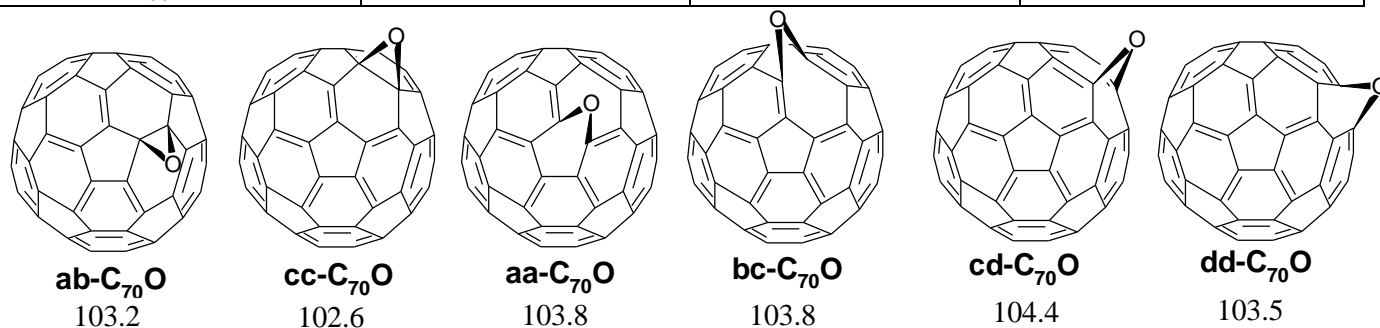


Рис. 6. Поляризуемость изомерных аддуктов C₇₀O. Расчёт методом PBE/3ζ, Å³.

Большая поляризуемость 5.6-открытых аддуктов C₆₀ и C₇₀ объясняется тем, что в случае их образования π-электронная система фуллеренового каркаса практически не претерпевает изменений – 30 легко поляризуемых сопряжённых двойных связей C₆₀ формально сохраняются в 5.6-аддуктах. В случае 6.6-закрытых производных фуллереновый фрагмент «теряет» одну двойную связь, которая в аддукте становится одинарной.

4.2. Поляризуемость бис- и полиаддуктов C₆₀. Влияние изомерии положения.

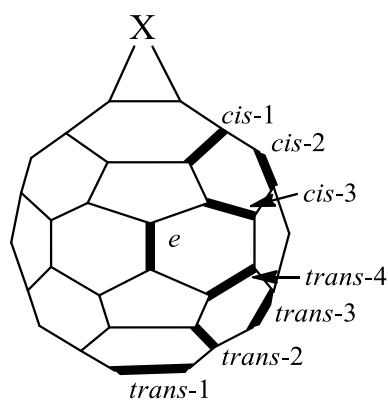


Рисунок 7. Обозначение регио-изомеров C₆₀X₂.

В реакциях присоединения к фуллеренам помимо моноаддуктов образуются бис- и полиаддукты, для которых характерна структурная изомерия, обусловленная различным расположением аддендов на фуллереновом каркасе (рис. 7–9). Методами DFT были рассчитаны тензоры поляризуемости региоизомерных [2+1]-аддуктов C₆₀X₂, X =

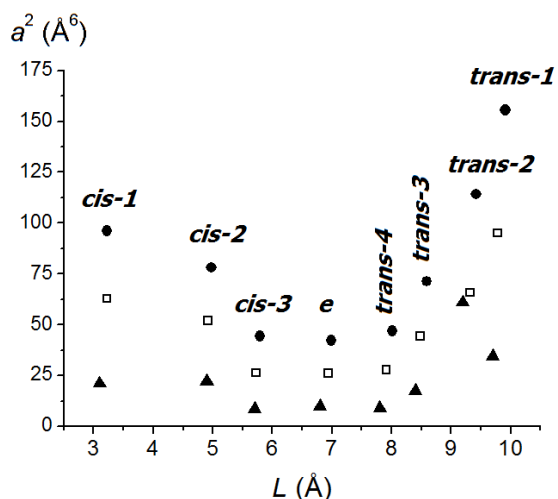


Рисунок 8. Зависимость анизотропии поляризуемости от расстояния между центральными атомами аддендов в бисаддуктах $C_{60}X_2$: ● – $X = CH_2$, □ – $X = NH$, ▲ – $X = O$ (расчёт PBE/3 ζ).

ются не более чем на 0.8 и 1.4 \AA^3 соответственно. В то же время, региоизомеры $C_{60}X_2$ ($X = CH_2, NH, O$) отличаются анизотропией поляризуемости a^2 . Наибольшими значениями a^2 характеризуются аддукты *trans*-1 с максимально удалёнными аддендами, наименьшими – экваториальные изомеры *e*- $C_{60}(CH_2)_2$ и *e*- $C_{60}(NH)_2$, а также диэпоксиды *cis*-3- $C_{60}O_2$, *e*- $C_{60}O_2$ и *trans*-4- $C_{60}O_2$ (рис. 8).

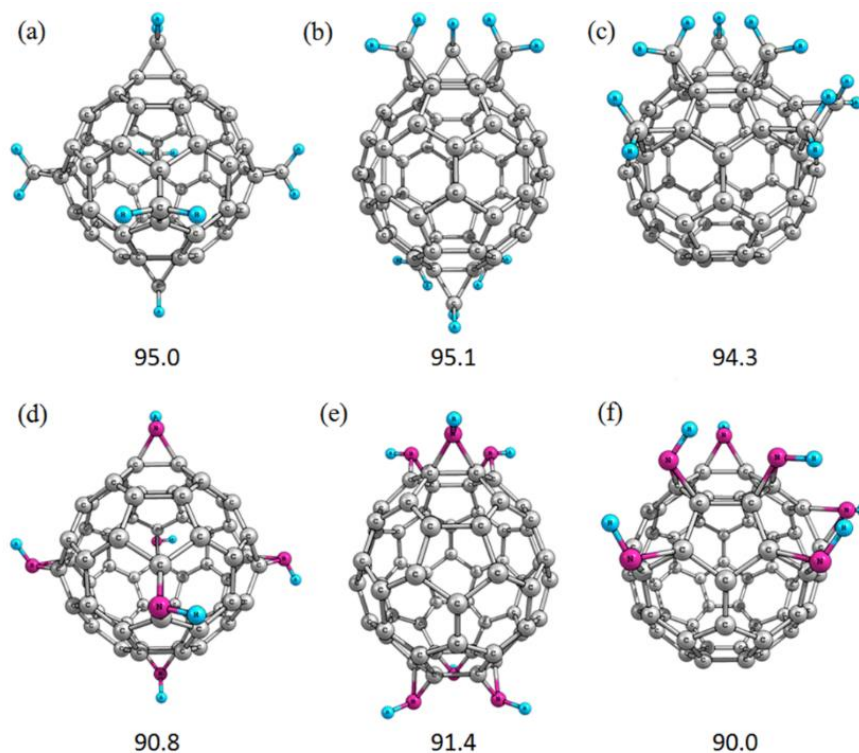


Рисунок 9. Аддукты $C_{60}(CH_2)_6$ (a–c) и $C_{60}(NH)_6$ (d–f) с равномерным (a, d), островковым (b, e) и компактным (c, f) распределением аддендов. Приведены значения α , рассчитанные методом PBE/3 ζ , \AA^3 .

O, NH, CH_2 и обнаружено, что региоизомеры $C_{60}O_2$, $C_{60}(NH)_2$ и $C_{60}(CH_2)_2$ характеризуются практически одинаковыми значениями α ($\sim 84, \sim 86$ и $\sim 87 \text{\AA}^3$ – PBE/3 ζ ; $\sim 82, \sim 84$ и $\sim 87 \text{\AA}^3$ – B3LYP/6-31G). Изомерия положения не оказывает существенного влияния на среднюю поляризуемость [2+1]-аддуктов с большим числом аддендов. Например, значения α изомерных гексакисаддуктов $C_{60}(CH_2)_6$ и $C_{60}(NH)_6$ с разным типом распределения аддендов по фуллереновому каркасу – равномерным, островковым и компактным (рис. 9) – отличаются

4.3. Зависимость средней поляризуемости [2+1]-аддуктов $C_{60}X_n$ ($n = 1-30$) от числа присоединённых аддендов ранее специально не изучалась. Для её поиска были выбраны два ряда [2+1]-аддуктов – $C_{60}(CH_2)_n$ и $C_{60}(NH)_n$ с числом аддендов n до 30, что соответствует их максимально возможному количеству в молекуле. Поскольку взаимное расположение аддендов X на фуллереновом каркасе не оказывает существенного влияния на среднюю поляризуемость $C_{60}X_n$ (раздел 4.2), для каждого n рассчитывали один изомер, что упрощало вычислительную задачу (аддуктам $C_{60}X$, $C_{60}X_{29}$ и $C_{60}X_{30}$ соответствует единственный региоизомер). Значения средней поляризуемости α^{DFT} , рассчитанные методами DFT, анализировали по следующей аддитивной схеме.

Молекулу $C_{60}X_n$ рассматривали как совокупность фуллеренового каркаса и n присоединённых аддендов. Соответствующее этой схеме аддитивное значение средней поляризуемости вычисляли по формуле:

$$\alpha_{C_{60}X_n}^{add} = \alpha_{C_{60}} + n\alpha_X, \quad (3)$$

где $\alpha_X = \alpha_{C_{60}X} - \alpha_{C_{60}}$ – инкременты, учитывающие изменение α при присоединении одного адденда X . Для расчёта инкрементов использовались квантовохимически полученные значения средней поляризуемости $C_{60}X$ и C_{60} ; во всех случаях $\alpha_X > 0$.

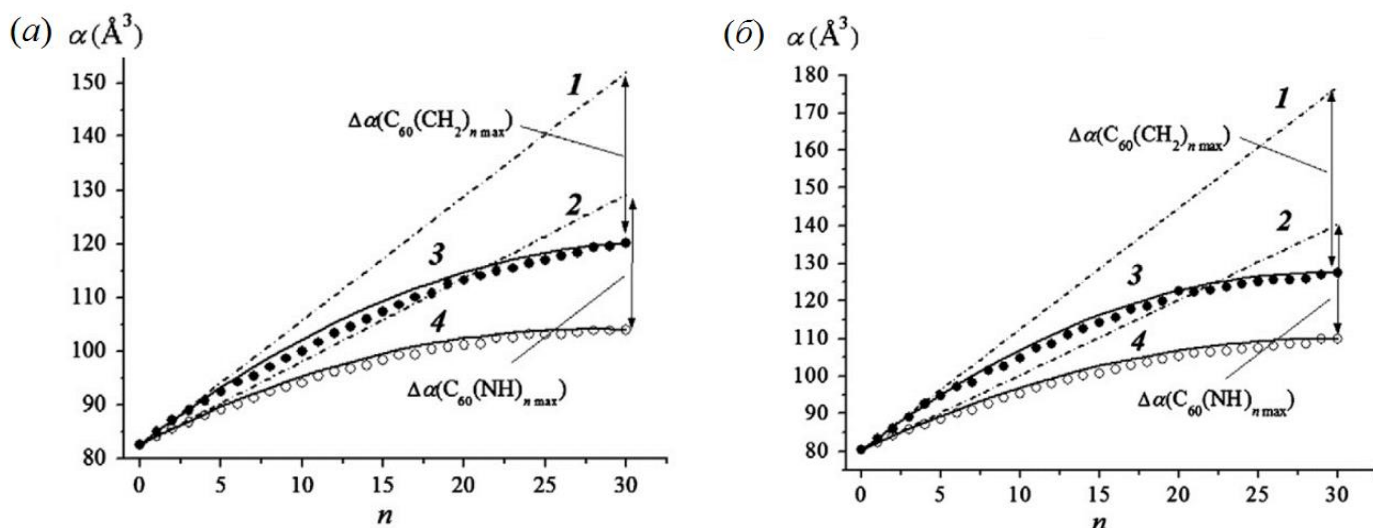


Рисунок 10. Зависимость средней поляризуемости [2+1]-аддуктов фуллерена от числа аддендов в молекуле, полученная методами PBE/3 ζ (а) и B3LYP/A1 (б). Точки соответствуют значениям средней поляризуемости, рассчитанной «чисто» квантовохимически. Прямые показывают значения поляризуемости, оценённые по аддитивной схеме: 1 – $C_{60}(CH_2)_n$, 2 – $C_{60}(NH)_n$ (уравнение (3)); кривые – среднюю поляризуемость, вычисленную по уравнению (7), учитывающему поправку на депрессию поляризуемости: 3 – $C_{60}(CH_2)_n$, 4 – $C_{60}(NH)_n$.

Согласно аддитивной схеме, средняя поляризуемость $C_{60}(CH_2)_n$ и $C_{60}(NH)_n$ должна линейно зависеть от n . Однако квантовохимические расчёты указывают на отрицательное отклонение от предложенного линейного уравнения (3), причём разница между аддитивной поляризуемостью и рассчитанной методами DFT

$$\Delta\alpha = \alpha_{C_{60}X_n}^{DFT} - \alpha_{C_{60}X_n}^{add} \quad (4)$$

нарастает по мере увеличения числа аддендов в молекуле (рис. 10), т.е. в рамках аддитивной схемы (3) для $C_{60}(CH_2)_n$ и $C_{60}(NH)_n$ характерна депрессия поляризуемости. Отрицательное отклонение от аддитивной схемы может быть связано как с обеднением π -электронной системы фуллеренового каркаса, так и с согласованным влиянием аддендов на распределение электронной плотности. Вычислить по отдельности вклады двух этих факторов в депрессию поляризуемости полиаддуктов фуллерена не представляется возможным, однако оба они должны зависеть от числа присоединённых аддендов. Уменьшение средней поляризуемости, обусловленное влиянием аддендов, в первом приближении может быть представлено в виде суммы вкладов от всех возможных парных взаимодействий $X...X$, число которых равно числу сочетаний из n по два, т.е. $n(n-1)/2$.

Тогда удельная депрессия поляризуемости максимально функционализованного аддукта (т.е. депрессия в пересчёте на одно парное взаимодействие $X...X$) равна

$$\Delta\alpha(C_{60}X_{n_{max}})_{уд} = \frac{2}{n_{max}(n_{max}-1)} \Delta\alpha(C_{60}X_{n_{max}}), \quad (5)$$

и значения $\Delta\alpha$ остальных аддуктов могут быть выражены через $\Delta\alpha(C_{60}X_{n_{max}})$ как

$$\Delta\alpha(C_{60}X_n) = \frac{n(n-1)}{n_{max}(n_{max}-1)} \Delta\alpha(C_{60}X_{n_{max}}) \quad (6)$$

Таблица 3. Параметры уравнения (7) для [2+1]-циклоаддуктов $C_{60}X_n$

X	n_{max}	$\alpha_X, \text{Å}^3$		$-\Delta\alpha(C_{60}X_{n_{max}}), \text{Å}^3$	
		PBE/3 ζ	B3LYP/ Λ 1	PBE/3 ζ	B3LYP/ Λ 1
CH ₂	30	2.31	3.22	31.80	49.36
NH	30	1.55	2.00	25.20	30.30

Введение поправки на депрессию поляризуемости (6) в линейное уравнение аддитивной схемы (3) позволяет получить формулу, связывающую среднюю поляризуемость с числом аддендов в молекуле:

$$\alpha(C_{60}X_n) = \alpha_{C_{60}} + n\alpha_X + \frac{n(n-1)}{n_{\max}(n_{\max}-1)} \Delta\alpha(C_{60}X_{n_{\max}}) \quad (7)$$

Параметры уравнения (7) для описания поляризуемости циклопропа- и азиридино-

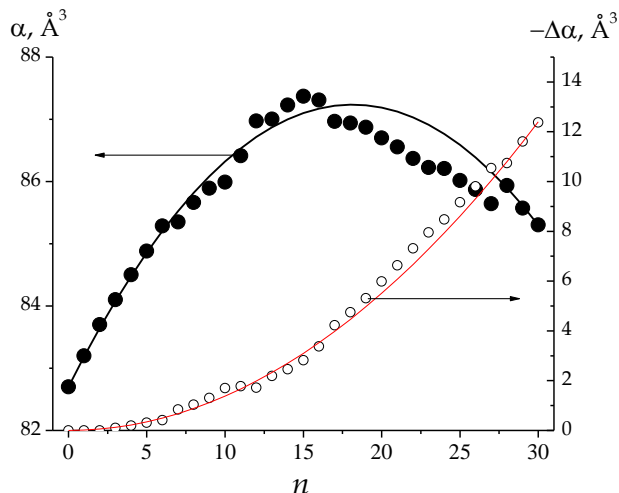


Рисунок 11. Средняя поляризуемость и депрессия поляризуемости эпокси[60]фуллеренов. Точки – расчёт методом PBE/3 ζ ; линии – расчёт α и $\Delta\alpha$ по уравнениям (7) и (6).

фуллеренов приведены в *табл. 3*. Аналитические выражения, содержащие поправку на депрессию поляризуемости, хорошо описывают расчётные данные, полученные методами DFT (*рис. 10*). По определению функция (7) проходит через точки, соответствующие квантово-химически рассчитанным значениям средней поляризуемости фуллерена ($n = 0$), моноаддукта ($n = 1$) и максимально функционализованного полиаддукта ($n = n_{\max}$). Для остальных $C_{60}X_n$ вычисления по формуле (7) дают значения α с некоторой небольшой погрешностью. Выведенная формула применима к другим классам циклоаддуктов C_{60} , например, эпоксифуллеренам $C_{60}O_n$: параметры уравнения (7) – $\alpha_{C_{60}} = 0.5$ и $\Delta\alpha(C_{60}O_{30}) = 12.3 \text{ \AA}^3$ (*рис. 11*).

4.4. Зависимость средней поляризуемости галоген[60]-фуллеренов от числа и взаимного расположения аддендов. Была изучена поляризуемость известных галогенпроизводных C_{60} . Обнаружено, что региоизомеры фтор[60]фуллеренов характеризуются почти одинаковой средней поляризуемостью. Например, для изомеров $C_{60}F_{36}$ разной симметрии значения α равны $\sim 89 / \sim 94 \text{ \AA}^3$ (PBE/3 ζ / V3LYP/ $\Lambda 1$). Максимальная разница между значениями средней поляризуемости ($\sim 10 \text{ \AA}^3$) наблюдается в случае изомеров $C_{60}Cl_{30}$. В более симметричном $C_{60}Cl_{30}$ (D_{3d}) две области с компактным расположением атомов Cl на фуллереновом каркасе разделены цепочкой из 9 сопряжённых связей C=C – т.наз. «траннуленовым поясом». Наличие сопряжения обуславливает большее значение средней поляризуемости изомера $C_{60}Cl_{30}$ (D_{3d}) по сравнению с $C_{60}Cl_{30}$ (C_2), в молекуле которого такое сопряжение отсутствует.

Значения средней поляризуемости галогенфуллеренов были проанализированы по аддитивной схеме аналогично [2+1]-аддуктам. Инкременты α_X для уравнения (7) рассчитывались как

$$\alpha_X = \frac{1}{2}(\alpha_{C_{60}X_2} - \alpha_{C_{60}}) \quad (8)$$

В случае галогенфуллеренов также наблюдается депрессия поляризуемости, достигающая наибольших значений для максимально функционализированных соединений (рис. 12). Параметры уравнения (7) для $C_{60}X_n$ ($X = F, Cl, Br$) приведены в табл. 4.

Таблица 4. Параметры уравнения (7) для галоген[60]фуллеренов $C_{60}X_n$

X	n_{max}	$\alpha_X, \text{Å}^3$		$-\Delta\alpha(C_{60}X_{n_{max}}), \text{Å}^3$	
		PBE/3 ζ	B3LYP/ Λ 1	PBE/3 ζ	B3LYP/ Λ 1
F	48	0.65	0.95	23.5 ^a	30.9 ^a
Cl	30	3.45	3.91	30.5 ^a	35.9 ^a
Br	24	5.12	5.85	33.0	38.8

^a Среднее арифметическое из значений $\Delta\alpha$ региоизомеров.

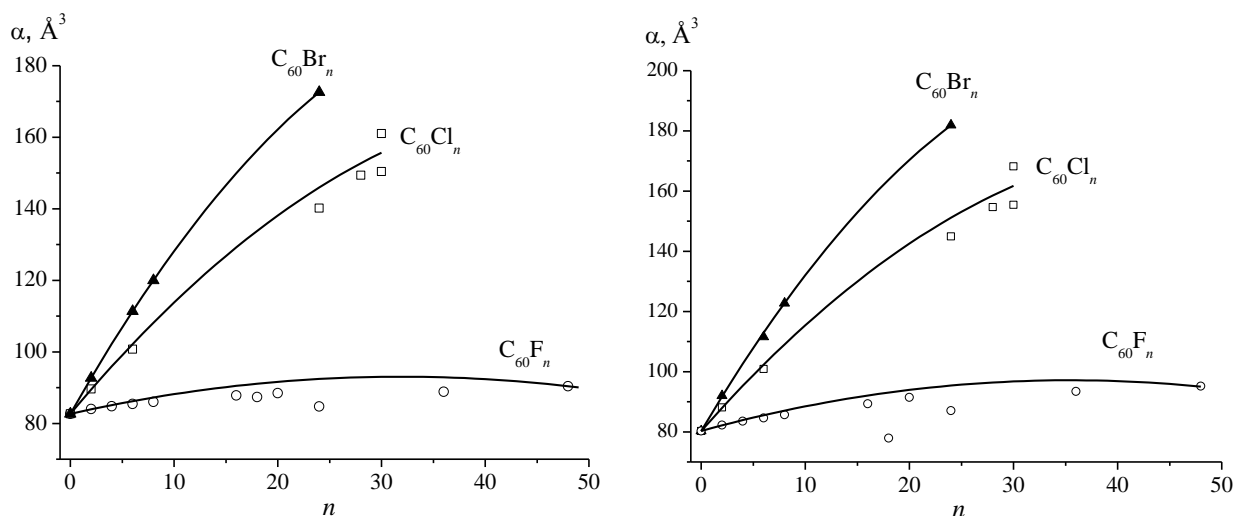


Рисунок 12. Зависимость средней поляризуемости галоген[60]фуллеренов от числа аддендов в молекуле. Расчёт методами PBE/3 ζ (а) и B3LYP/ Λ 1 (б). Точки – значения α , рассчитанные «чисто» квантовохимически, прямые – по уравнению (7).

Отметим, что наибольшие расхождения между значениями средней поляризуемости, полученными квантовохимически и по уравнению (7), характерны для фторидов C_{60} (рис. 12). Поправка к аддитивной схеме, предложенная в разделе 4.3, не учитывает всех возможных изменений химической структуры (и, следовательно, поляризуемости), которые возможны при присоединении к фуллерену большого числа аддендов. В процессе галогенирования фуллеренов при определённом мотиве присоединения аддендов некоторые нефункционализированные гексагоны могут становиться ароматическими. В

частности, это характерно для фторфуллерена $C_{60}F_{18}$ (C_{3v}), в молекуле которого есть один ароматический гексагон (имеющий одинаковые длины связей и плоское строение), окружённый атомами фтора [10]. Как известно, наличие ароматических фрагментов в органических соединениях в целом приводит к увеличению их стабильности и понижению поляризуемости и, вероятно, является причиной увеличения относительной ошибки расчёта средней поляризуемости фторфуллеренов по уравнению (7): например, $\varepsilon = 4.4$ и 19.6% для $C_{60}F_{18}$ (C_{3v}) (для методов PBE/3 ζ и B3LYP/Л1 соответственно). Таким образом, уравнение (7) описывает отрицательное отклонение поляризуемости галогенфуллеренов от аддитивности, связанное с влиянием аддендов на распределение электронной плотности, но не учитывает возможные проявления ароматичности для некоторых отдельных соединений. Поскольку ароматичность является фактором, понижающим поляризуемость, можно считать, что уравнение (7) даёт верхнюю оценку средней поляризуемости фуллеренов аддуктов.

Таблица 5. Значения средней поляризуемости фтор[60]фуллеренов, Å^3 . Сравнение расчётных и экспериментальных данных

Молекула	OLYP/Л1	BLYP/Л1	PBE/3 ζ	B3LYP/Л1
$C_{60}F_{36}$				
$C_{60}F_{36}$ (C_1)	78.2	79.5	88.8	93.2
$C_{60}F_{36}$ (C_3)	78.2	79.5	88.8	93.3
$C_{60}F_{36}$ (T)	78.5	79.8	89.0	93.7
Расчётное значение α , среднее для 3-х изомеров	78.3	79.6	88.9	93.4
Эксперимент	60.3\pm7.7 [9]			
$C_{60}F_{48}$				
$C_{60}F_{48}$ (D_3)	79.2	80.6	90.5	95.3
$C_{60}F_{48}$ (S_6)	79.1	80.5	90.4	95.1
Расчётное значение α , среднее для 2-х изомеров	79.2	80.6	90.5	95.2
Эксперимент	60.1\pm7.5 [9]			

4.5. Депрессия поляризуемости фторфуллеренов $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$: сравнение расчётных и экспериментальных данных. Хотя наибольшие отклонения квантовохимически рассчитанных значений α от аддитивной схемы наблюдаются для фтор[60]фуллеренов с $n > 10$, предлагаемая модель поляризуемости экзоэдральных производных фуллеренов качественно согласуется с результатами экспериментальной работы [9], в которой обнаружено, что фтор[60]фуллерены с разным числом атомов фтора в молекуле

характеризуются равными значениями α . Поскольку авторы [9] работали с двумя смежными изомерами ($C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$) и не показали отсутствие диссоциации соединений при проведении эксперимента, утверждение, что $\alpha(C_{60}F_{36}) \approx \alpha(C_{60}F_{48})$, оставалось теоретически не обоснованным. Как показано в *разделе 4.4*, средняя поляризуемость изомеров $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$ почти не зависит от взаимного расположения атомов фтора в молекуле (разница – не более 0.5 \AA^3), а равенство значений α двух фторфуллеренов разного химического состава можно объяснить депрессией поляризуемости. Проведённые нами квантовохимические расчёты другими методами DFT также указывают на то, что значения поляризуемости изомеров $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$ практически не отличаются (*табл. 5*), но в целом дают оценки α выше, чем наблюдаемые в эксперименте. Расхождение между вычисленными и измеренными значениями, связано с тем, что методами DFT в приближении конечного поля рассчитывалась статическая поляризуемость фторфуллеренов, тогда как экспериментальное значение соответствует динамической поляризуемости, измеренной при $\lambda = 532 \text{ нм}$.

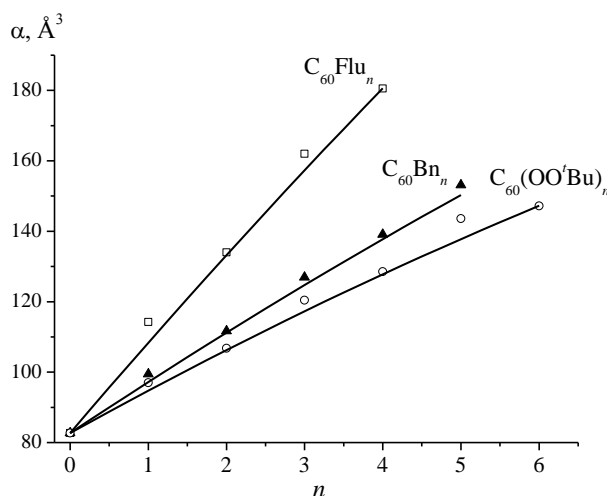


Рисунок 13. Средняя поляризуемость [1+1]-аддуктов C_{60} с органическими аддендами. Точки – расчёт методом РВЕ/3 ζ . Линии – оценка по уравнению (7).

исследования соединений определяется стерическими факторами. Были также рассмотрены анионные и радикальные интермедиаты, предшествующие конечным продуктам реакции. Данные о поляризуемости, полученные методом РВЕ/3 ζ , проанализированы по аддитивной схеме с поправкой на депрессию поляризуемости.

4.6. Поляризуемость других экзоэдральных производных C_{60} . Галогенпроизводные фуллерена являются [1+1]-аддуктами с неорганическими аддендами. Чтобы показать, что депрессия поляризуемости характерна для [1+1]-аддуктов с органическими аддендами, были изучены известные аддукты C_{60} с флуоренил-анионом $C_{60}Flu_n$ ($n = 1-4$), бензильными $C_{60}Bn_n$ ($n = 1-5$) и *трет*-бутилпероксильными радикалами $C_{60}(OO'Bu)_n$ ($n = 1-6$) [10]. Максимальное число аддендов n_{\max} в выбранных для

Значения α_X и $\Delta\alpha$ аддуктов с наибольшим числом аддендов рассчитывались аналогично случаю галогенфуллеренов: $\alpha_{\text{Flu}} = 25.65$, $\Delta\alpha(\text{C}_{60}\text{Flu}_{n,\text{max}}) = -4.70 \text{ \AA}^3$, $n_{\text{max}} = 4$; $\alpha_{\text{Bn}} = 14.49$, $\Delta\alpha(\text{C}_{60}\text{Bn}_{n,\text{max}}) = -4.84 \text{ \AA}^3$ (для оценки этого параметра использовалось значение $\alpha(\text{C}_{60}\text{Bn}_5\text{H})$), $n_{\text{max}} = 5$; $\alpha_{\text{OO}^t\text{Bu}} = 12.03$, $\Delta\alpha(\text{C}_{60}(\text{OO}^t\text{Bu})_{n,\text{max}}) = -7.66 \text{ \AA}^3$, $n_{\text{max}} = 6$. Уравнение (7) с приведёнными выше параметрами воспроизводит получаемые квантовохимически значения α (рис. 13). Уравнение (7) завышает значения α для интермедиатов ионной и радикальной природы, поскольку предложенная модель поляризуемости не учитывает наличие «дополнительных» легко поляризуемых электронов в XC_{60}^- и XC_{60}^\cdot .

4.7. Поляризуемость [1+1]-аддуктов фуллерена C_{70} . Для исследования поляризуемости производных C_{70} были выбраны [1+1]-аддукты C_{70}X_8 и $\text{C}_{70}\text{X}_{10}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OO}^t\text{Bu}$) с одинаковым мотивом присоединения аддендов к фуллереновому каркасу (рис. 14). Функционализация C_{70} изменяет анизотропию поляризуемости. Молекула C_{70} , в отличие от высокосимметричного C_{60} , является анизотропной: $a^2(\text{C}_{70}) = 136.89 \text{ \AA}^6$. Анизотропия a^2 уменьшается до 14.06 и 59.42 \AA^6 для C_{70}H_8 и $\text{C}_{70}\text{H}_{10}$ соответственно и возрастает в остальных случаях. Наибольшие значения a^2 среди изученных аддуктов характерны для C_{70}Ph_8 и $\text{C}_{70}\text{Ph}_{10}$. В рядах производных C_{70} с одинаковым структурным мотивом значения α_X и a^2 изменяются симбатно (рис. 15).

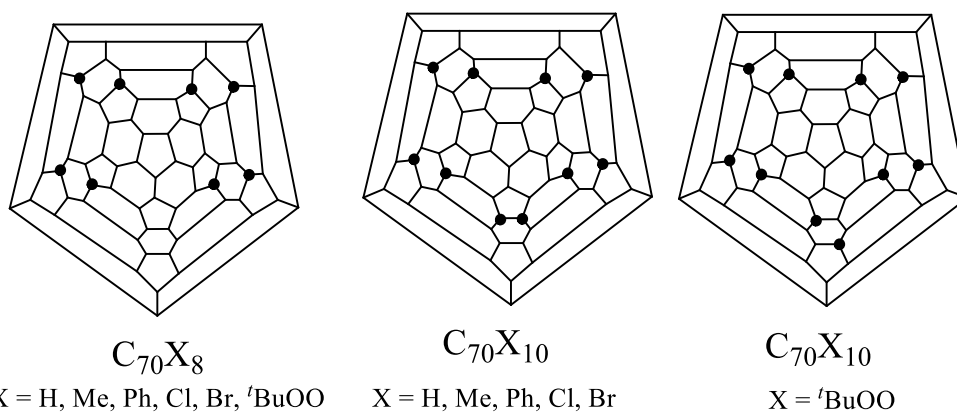


Рисунок 14. Диаграммы Шлегеля аддуктов C_{70}X_n , $n = 8, 10$. Чёрными кружками обозначены атомы каркаса C_{70} , к которым присоединены адденды.

Анализ по аддитивной схеме (уравнения (3) и (4)), указывает на депрессию поляризуемости в случае [1+1]-аддуктов C_{70}X_n ($n = 8, 10$) (табл. 6). Таким образом, обнаруженная неаддитивность характерна для поляризуемости экзоэдральных производных фуллеренов независимо от типа фуллеренового каркаса. Применимость уравнения (7) для описания поляризуемости [1+1]-аддуктов C_{70} была рассмотрена на примере пероксидов

$C_{70}(OO^tBu)_n$ ($n = 2-10$); параметры уравнения: $\alpha(^tBuOO) = 12.02 \text{ \AA}^3$, $\alpha(C_{70}(OO^tBu)_{n,max}) = -13.8 \text{ \AA}^3$, $n_{max} = 10$ (рис. 15).

Таблица 6. Поляризуемость аддуктов $C_{70}X_n$. Расчёт методом РВЕ/3 ζ

X	$C_{70}X_8$			$C_{70}X_{10}$		
	$\alpha, \text{ \AA}^3$	$\alpha^{add}, \text{ \AA}^3$	$-\Delta\alpha, \text{ \AA}^3$	$\alpha, \text{ \AA}^3$	$\alpha^{add}, \text{ \AA}^3$	$-\Delta\alpha, \text{ \AA}^3$
H	98.4	106.4	8.0	97.1	107.4	10.3
Me	116.9	125.6	8.7	120.0	131.3	11.3
Ph	196.0	208.3	12.3	217.8	234.8	17.0
Cl	123.6	133.0	9.4	128.0	140.5	12.5
Br	137.5	148.3	10.8	144.8	159.7	14.9
tBuOO	188.1	198.8	10.7	209.1	222.9	13.8

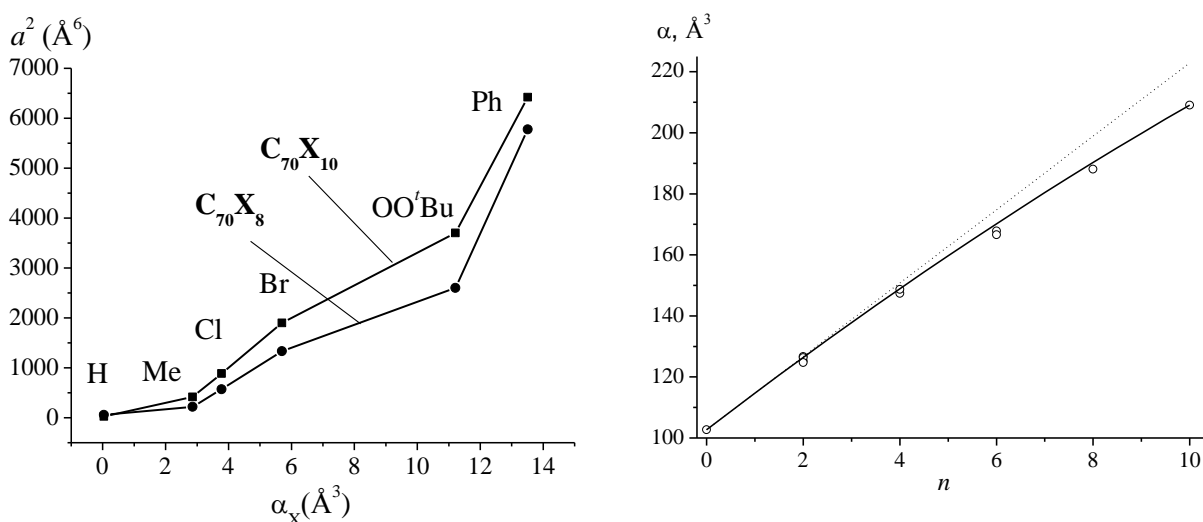


Рисунок 15. Поляризуемость производных фуллера C_{70} : *слева* – связь между анизотропией поляризуемости $C_{70}X_8$ и $C_{70}X_{10}$ и значениями инкрементов аддитивной схемы α_X ; *справа* – средняя поляризуемость $C_{70}(OO^tBu)_n$, рассчитанная методом РВЕ/3 ζ (точки), по уравнению (7) (сплошная линия), по аддитивной схеме без поправки на депрессию (уравнение (3) (пунктир)).

4.8. Общие замечания о депрессии поляризуемости экзоэдральных производных фуллеренов. В разделах 4.3–4.7 было теоретически показано, что депрессия поляризуемости характерна для экзоэдральных производных фуллеренов независимо от типа фуллеренового каркаса (C_{60} или C_{70}), природы, числа и взаимного расположения аддендов в молекуле. Результаты квантовохимических расчётов согласуются с экспериментальными значениями α полифтор[60]фуллеренов.

Согласно использованной в работе аддитивной схеме, поляризуемость аддукта должна складываться из поляризуемости фуллеренового каркаса и аддендов. Поляризуемость каркаса полагается неизменной (равной поляризуемости исходного фуллера), а инкременты α_X – учитывают изменения поляризуемости, связанные с уменьшением

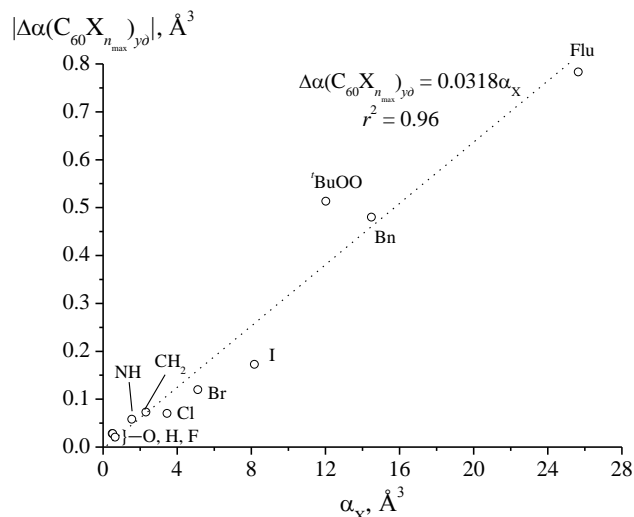


Рисунок 16. Связь между удельной депрессией поляризуемости максимально функционализированных аддуктов C_{60} и C_{70} и инкрементами α_X .

симости $\alpha(C_{60}X_n) = f(n)$ была введена поправка $\Delta\alpha$, пропорциональная числу парных взаимодействий $X...X$ в молекуле аддукта, приводящих к понижению средней поляризуемости. Если депрессия поляризуемости связана с влиянием аддендов, значения $\Delta\alpha$ должны коррелировать с инкрементами α_X . Действительно, наблюдается прямая корреляция между α_X и удельной депрессией поляризуемости $C_{60}X_{n, \max}$, вычисленной по формуле (5) (рис. 16).

5. Поляризуемость фуллереновых димеров и олигомеров

5.1. Поляризуемость [2+2]-димера $(C_{60})_2$ была рассчитана методами DFT и LC-DFT (табл. 7). Значения α были проанализированы по аддитивной схеме (I), согласно которой поляризуемость $(C_{60})_2$ равна удвоенной средней поляризуемости C_{60} ($n = 2$):

$$\alpha_{(C_{60})_n}^{\text{add(I)}} = n\alpha_{C_{60}} \quad (9)$$

Таблица 7. Поляризуемость [2+2]-димера $(C_{60})_2$, \AA^3

Метод расчёта ^a	$\alpha_{(C_{60})_2}^{\text{DFT}}$	$\alpha_{(C_{60})_2}^{\text{add(I) } a}$	$\Delta\alpha_{(C_{60})_2}^{\text{add(I)}}$
PBE/3 ζ	180.00	2×82.7	+14.6
B3LYP/ Λ 1	178.8	2×80.3	+18.2
M06-2X/6-31G(d) ^a	145.2	2×67.3	+10.6
LC-wPBE/6-31G(d) ^a	139.8	2×65.4	+9.0

^a Расчёты проводились в программе GAUSSIAN.

числа π -электронов фуллеренового фрагмента и увеличением общего числа электронов в молекуле за счёт присоединения одного адденда. Таким образом, α_X учитывают изменения, связанные как с фуллереновым фрагментом, так и с аддендами X. Именно поэтому значения α_X , полученные для аддендов одного типа, но производных разных фуллеренов, не равны.

В рамках диссертационного исследования для объяснения нелинейной зави-

Такой способ расчёта аддитивного значения достаточно груб, поскольку изменение гибридизации атомов углерода при образовании $(C_{60})_2$ из исходного C_{60} должно оказывать влияние на поляризуемость. Однако это и позволяет проследить за изменением α при образовании $(C_{60})_2$. Отклонение от аддитивной схемы (I)

$$\Delta\alpha^{(I)} = \alpha^{DFT} - \alpha^{add(I)}, \quad (10)$$

рассчитанное методом PBE/3 ζ , составляет для $(C_{60})_2 + 14.6 \text{ \AA}^3$. На положительное отклонение указывают результаты вычислений другими методами (табл. 7). Таким образом, в рамках предложенной аддитивной схемы для [2+2]-димера $(C_{60})_2$ характерна экзальтация поляризуемости.

В случае ненасыщенных углеводородов экзальтация поляризуемости обычно наблюдается при наличии в молекуле π, π -сопряжения. Образование [2+2]- $(C_{60})_2$ приводит к увеличению числа связей C=C в молекуле, но они не образуют общую систему сопряжённых двойных связей, поскольку остаются разделёнными тремя одинарными связями (две связи 5.6 фуллеренового каркаса и одна связь C-C циклобутанового фрагмента). Тем не менее, согласно теории орбитального взаимодействия через пространство, возможна взаимная поляризация таких разделённых π -электронных систем одной молекулы [11].

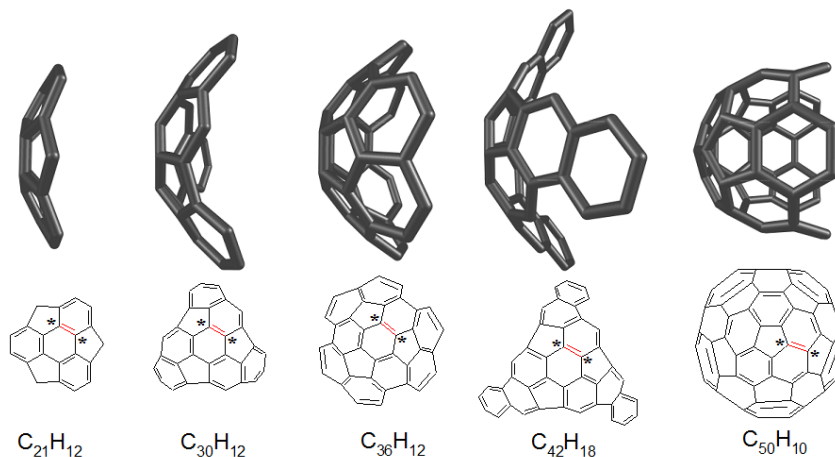


Рисунок 17. Строение чашеобразных углеводородов (атомы водорода не показаны); отмечены двойные связи, участвующие в образовании [2+2]-димеров.

Чтобы показать, что π -электронная система является определяющим фактором для экзальтации поляризуемости [2+2]- $(C_{60})_2$, была проанализирована поляризуемость димеров чашеобразных углеводородов, которые можно считать структурными предшественниками C_{60} (рис. 17). Для этого методом PBE/3 ζ были рассчитаны значения α углеводородов, их [2+2]-димеров и [2+2]-аддуктов с C_{60} . Число двойных связей в молекуле

($N_{C=C}$) в рассматриваемом ряду увеличивается с 9 для суманена до 25 и 30 для $C_{50}H_{10}$ и C_{60} соответственно (табл. 8). Аддитивная средняя поляризуемость $\alpha^{add(1)}$ и экзальтация поляризуемости $\Delta\alpha^{(1)}$ димеров $(C_xH_y)_2$ рассчитывались аналогично уравнениям (9) и (10).

Таблица 8. Средняя поляризуемость чашеобразных углеводородов, их [2+2]-димеров и [2+2]-аддуктов с C_{60} . Расчёт методом PBE/3 ζ

Углеводород/ фуллерен	$N_{C=C}$	$\alpha^{DFT}, \text{\AA}^3$			$\Delta\alpha^{(1)}, \text{\AA}^3$	
		C_xH_y	$(C_xH_y)_2$	$C_{60}C_xH_y$	$(C_xH_y)_2$	$C_{60}C_xH_y$
$C_{21}H_{12}$	9	36.0	68.8	122.1	-3.2	3.4
$C_{30}H_{12}$	15	56.6	113.3	145.7	0.1	6.4
$C_{36}H_{12}$	18	62.5	128.5	153.8	3.5	8.6
$C_{42}H_{18}$	21	90.0	182.5	182.0	2.6	9.3
$C_{50}H_{10}$	25	79.0	170.0	175.1	12.0	13.4
C_{60}	30	82.7	180.0	180.0	14.6	14.6

Отклонение $\Delta\alpha^{add(1)}$ положительно для всех димеров кроме $(C_{21}H_{12})_2$ – димера суманена, простейшего представителя рассмотренного ряда с наименьшим числом двойных связей в молекуле. Увеличение сопряжённой системы двойных связей приводит к росту $\Delta\alpha^{(1)}$: при замене в молекулах $(C_xH_y)_2$ одного фрагмента C_xH_y на C_{60} , наблюдается увеличение экзальтации поляризуемости (табл. 8).

Поляризуемость [2+2]- $(C_{60})_2$ и аналогичных соединений экспериментально не изучалась, возможно, в силу их склонности к диссоциации при облучении (измерение поляризуемости известными методами предполагает лазерное облучение образцов). Тем не менее, существуют предпосылки к обнаружению экзальтации поляризуемости [2+2]- $(C_{60})_2$. В работе [12] была изучена тенденция к увеличению измеренных значений α при

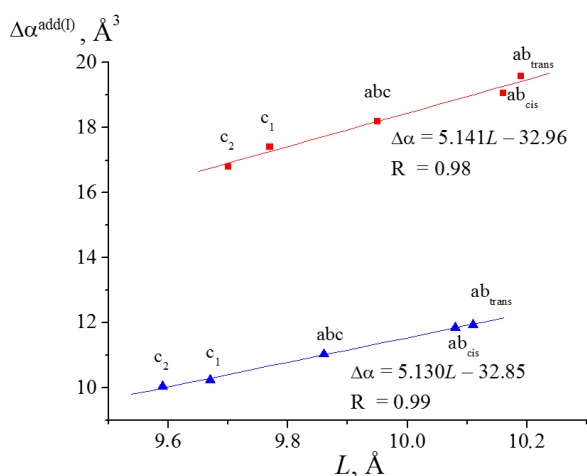


Рисунок 18. Корреляция между экзальтацией поляризуемости [2+2]-димеров $(C_{70})_2$ и расстоянием L между центрами каркасов C_{70} . Расчётные данные получены методами PBE/3 ζ (■) и LC-wPBE/6-31G(d) (▲).

переходе от изолированных молекул к конденсированному состоянию: значение $\alpha(C_{60})$, полученное для твёрдых образцов фуллерена (фуллерита), составляет 89.9\AA^3 , что больше, чем для ван-дер-ваальсовых кластеров $(C_{60})_n - 79.0 \pm 4.0 \text{\AA}^3$ и отдельных молекул в газовой фазе – $76.5 \pm 8.0 \text{\AA}^3$. В расчётах методом PBE/3 ζ средняя поляризуемость $(C_{60})_2$ на один фуллереновый каркас на ~9% превышает значение α , вычисленное для молекулы C_{60} , т.е. увеличение

меньше, чем наблюдаемое в эксперименте для разных агрегатных состояний фуллерена (~15 %), возможно, из-за наличия химических связей между каркасами в $(C_{60})_2$. Далее будет показано, что при увеличении числа каркасов в соединении эффект экзальтации становится более выраженным. Мы полагаем, что экзальтация поляризуемости $(C_{60})_2$, прогнозируемая методами DFT и LC-DFT, аналогична увеличению поляризуемости C_{60} при переходе в твёрдую фазу.

5.2. Поляризуемость [2+2]- $(C_{70})_2$. Известно 5 синтезированных изомеров [2+2]- $(C_{70})_2$, в которых фуллереновые каркасы соединены по связям *ab* и/или *cc*: c_1 , c_2 , *abc*, *ab_{trans}* и *ab_{cis}*. Значения средней поляризуемости $(C_{70})_2$ лежат в интервале 222.2–225.0 Å³, для всех изомеров $(C_{70})_2$ наблюдается экзальтация $\Delta\alpha^{(I)} = 16.80\text{--}19.59$ Å³ (метод PBE/3 ζ), которая превышает значение $\Delta\alpha^{(I)}$ димера $(C_{60})_2$. Обнаружена линейная корреляция между $\Delta\alpha^{(I)}$ и расстоянием между центрами каркасов C_{70} (рис. 18).

5.3. Поляризуемость [2+2]-олигомеров фуллерена C_{60} . Методом PBE/3 ζ была изучена поляризуемость экспериментально известных [2+2]-тримеров *e*-, *trans*-2-, *trans*-3-, *trans*-4-, *cyclo*- $(C_{60})_3$ и гипотетических $(C_{60})_4$ и $(C_{60})_5$ (рис. 19). Рассчитанные значения α (табл. 9) были проанализированы по аддитивной схеме (I). Дополнительно была использована аддитивная схема (II), согласно которой молекулы $(C_{60})_n$ разделялись на *n* фрагментов двух типов – один центральный фуллереновый каркас и (*n*–1) периферийных. В этом случае аддитивное значение средней поляризуемости рассчитывалось как

$$\alpha_{(C_{60})_n}^{\text{add(II)}} = \alpha_{C_{60}} + (n-1)\alpha_{[C_{60}]} \quad (11)$$

где $\alpha_{[C_{60}]} = \alpha_{(C_{60})_2} - \alpha_{C_{60}} = 97.3$ Å³ – инкремент, описывающий изменение поляризуемости при присоединении «периферийных» фуллереновых каркасов к центральному.

Таблица 9. Характеристики поляризуемости олигомеров $(C_{60})_n$ (метод – PBE/3 ζ)

Молекула	L_{\max} , Å	α^{DFT} , Å ³	$\alpha^{\text{add(I)}}$, Å ³	$\alpha^{\text{add(II)}}$, Å ³	$\Delta\alpha^{(I)}$, Å ³	$\Delta\alpha^{(II)}$, Å ³
$(C_{60})_2$	9.100	180.0	165.4	180.0	14.6	0.0
<i>e</i> - $(C_{60})_3$	12.821	276.4	248.1	277.3	28.3	–0.9
<i>trans</i> -2- $(C_{60})_3$	17.269	285.1			37.0	7.8
<i>trans</i> -3- $(C_{60})_3$	15.782	282.1			34.0	4.8
<i>trans</i> -4- $(C_{60})_3$	14.720	279.6			31.5	2.3
<i>cyclo</i> - $(C_{60})_3$	9.066	281.1			33.0	3.8
<i>lin</i> - $(C_{60})_4$	27.337	397.4	330.8	374.6	66.6	22.8
<i>cyclo</i> - $(C_{60})_4$	12.859	376.4			45.6	1.8
«Т»- $(C_{60})_4$	18.053	383.6			52.8	9.0
<i>lin</i> - $(C_{60})_5$	36.448	510.7	413.5	471.8	97.2	38.8
«+»- $(C_{60})_5$	18.158	480.1			66.6	8.2

Аддитивная схема (II) является аналогом схемы из *раздела 4.3* и строго применима лишь к олигомерам, в молекулах которых можно выделить центральный фуллереновый каркас – T-(C₆₀)₄, «+»-(C₆₀)₅ и все изомеры (C₆₀)₃ кроме циклического. Тем не менее, как будет показано ниже, схема (II) может быть использована для анализа поляризуемости олигомеров любого строения. Отклонение от аддитивной схемы (II) рассчитывалось по формуле:

$$\Delta\alpha^{(II)} = \alpha^{\text{DFT}} - \alpha^{\text{add(II)}} \quad (12)$$

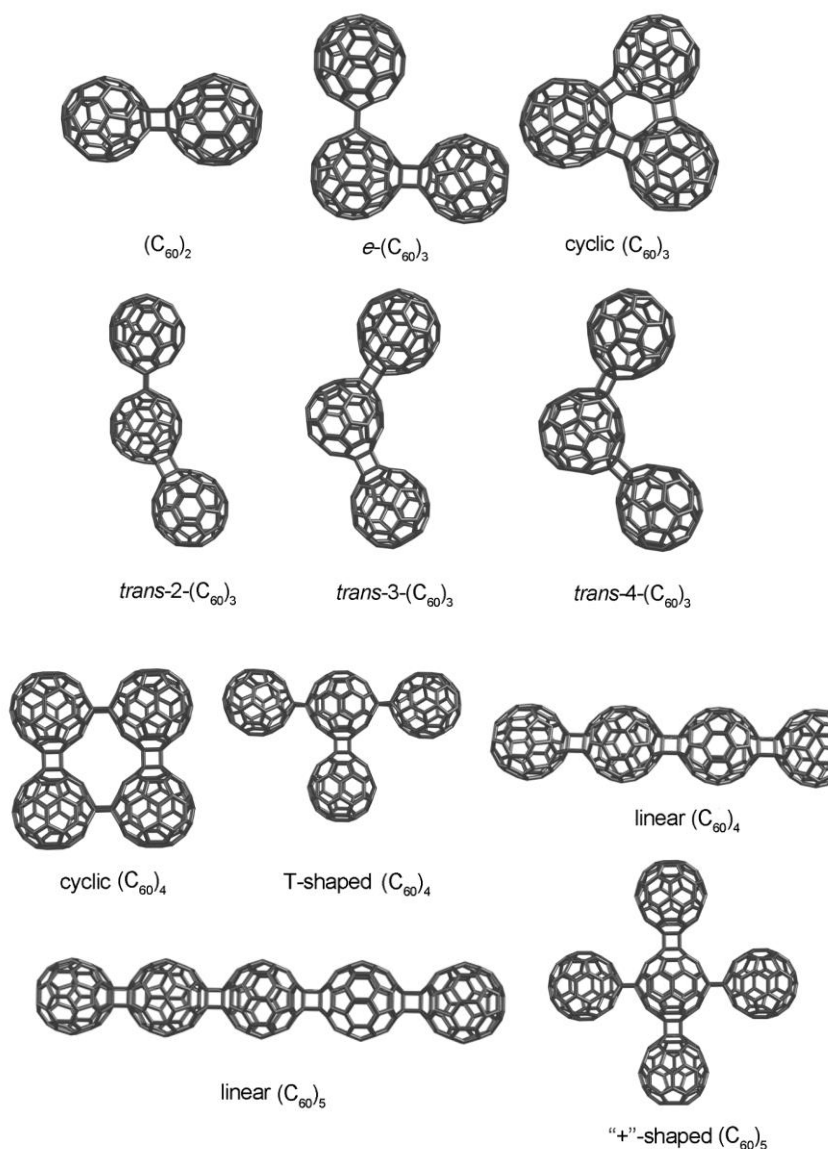


Рисунок 19. Олигомеры (C₆₀)_n.

мерность – (C₆₀)₂ и циклический тример (C₆₀)₃. Обе структуры характеризуются значениями L_{max} , наименьшими среди изученных соединений. Обнаруженная корреляция была объяснена исходя из основного определения поляризуемости, согласно которому, α отражает способность молекулы приобретать индуцированный дипольный момент

Для [2+2]-олигомеров фуллерена наблюдаются положительные отклонения от аддитивных схем (*табл. 9*), т.е. экзальтация поляризуемости ($\Delta\alpha^{(II)} \approx 0$ для e -(C₆₀)₃ и $\Delta\alpha^{(II)} = 0$ для (C₆₀)₂ по определению). Отклонения от более грубой схемы (I) $\Delta\alpha^{(I)}$ ожидаемо больше значений $\Delta\alpha^{(II)}$. В отличие от изомерных аддуктов C₆₀X_n с простыми аддендами, значения α изомерных (C₆₀)_n варьируют в более широком диапазоне (разница – до 30.6 Å³ для (C₆₀)₅). Наблюдается линейная корреляция между значениями $\Delta\alpha^{(II)}$ и L_{max} (*рис. 20*). Только два соединения нарушают обнаруженную закономерность

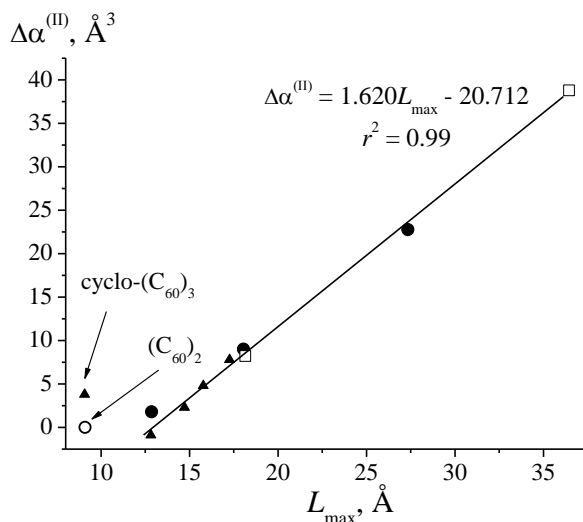


Рисунок 20. Зависимость экзальтации $\Delta\alpha^{(II)}$ от максимальной удалённости каркасов в молекулах $(C_{60})_n$: $n = 2$ (○), 3 (▲), 4 (●) и 5 (□).

Продольная и поперечная поляризуемость такой системы в классической теории диэлектриков зависят от R и в любом случае не являются аддитивными. Фактор экзальтации $\alpha_{\text{общ}}/(2\alpha) = 1.04$, вычисленный для этой модели [13], хорошо согласуется с оценкой РВЕ/3 ζ : $\alpha_{(C_{60})_2}/(2\alpha_{C_{60}}) = 1.09$. Таким образом, DFT-прогноз экзальтации поляризуемости $(C_{60})_n$ находится в согласии с исследованиями в рамках альтернативной теоретической концепции.

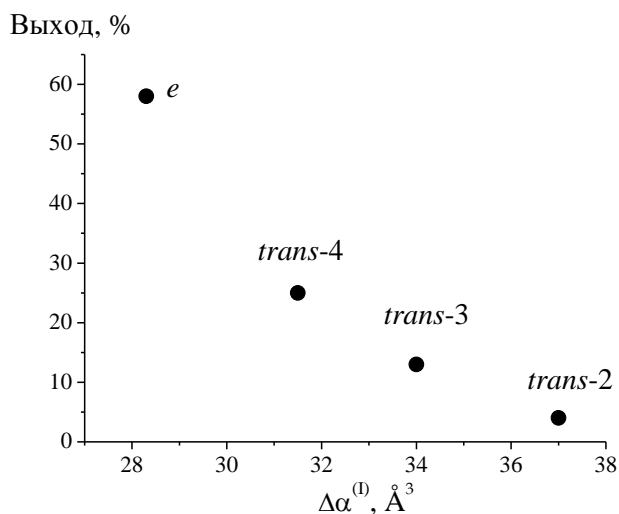


Рисунок 21. Зависимость между экзальтацией поляризуемости и выходами тримеров $(C_{60})_3$ (экспериментальные данные работы

μ_{ind} во внешнем электрическом поле E ($\mu_{\text{ind}} = \alpha E$). Значение μ_{ind} пропорционально расстоянию между центрами положительных и отрицательных зарядов в молекуле. При наложении поля такие центры, вероятно, возникают в $(C_{60})_n$ на максимально удалённых каркасах, поэтому значения средней поляризуемости олигомеров возрастают с увеличением L_{\max} . Иная интерпретация полученных нами закономерностей была предложена в работе [13], где $(C_{60})_2$ был рассмотрен как система двух диэлектрических сфер, разделенных расстоянием R .

5.4. Экзальтация поляризуемости и

устойчивость олигомеров $(C_{60})_n$. Ранее было предложено использовать разность средней поляризуемости продуктов и реагентов $\Delta\alpha_R = \sum \alpha_{\text{прод.}} - \sum \alpha_{\text{исх.в-ва}}$ в качестве характеристики химической реакции и установлено, что значения $\Delta\alpha_R$ коррелируют с энергиями атомизации простейших молекул [14]. Нетрудно заметить, что $\Delta\alpha_R$ разложения олигомеров на C_{60} – это отклонение от аддитивной

схемы (I), взятое с обратным знаком: $\Delta\alpha_R = -\Delta\alpha^{(I)}$. Таким образом, значения $\Delta\alpha^{(I)}$ могут

отражать относительную стабильность многокаркасных молекул. Нами были рассчитаны значения $\Delta\alpha^{(1)}$ для известных производных [2+2]-димера $[C_{60}(CR_2)_5]_2$ и $C_{60}(C_{60}F_{16})$. В молекулах этих соединений – меньшее число связей C=C, что должно приводить к уменьшению экзальтации и увеличению стабильности. Действительно, $\Delta\alpha^{(1)}$ меньше для $[C_{60}(CR_2)_5]_2$ и $C_{60}(C_{60}F_{16})$, и рассчитанные значения хорошо согласуются с их большей устойчивостью по сравнению с нефункционализированным $(C_{60})_2$ (табл. 10).

Сравнение значений $\Delta\alpha^{(1)}$ $(C_{60})_2$ и тримеров $(C_{60})_3$ (14.6 и 28.3–37.0 Å³) указывает на меньшую стабильность последних. Действительно, суммарный выход изомеров $(C_{60})_3$ в ~10 раз ниже, чем выход $(C_{60})_2$ [18]. Экзальтация поляризуемости $\Delta\alpha^{(1)}$ увеличивается в ряду изомеров $(C_{60})_3$ $e < trans-4 < trans-3 < trans-2$, и наблюдается её обратная корреляция с содержанием $(C_{60})_3$, измеренным в [18] (рис. 21).

Таблица 10. Устойчивость и характеристики поляризуемости димеров C_{60} (PBE/3ζ)

Реакция разложения димера	α , Å ³		$\Delta\alpha^{(1)}$, Å ³	Экспериментальные данные об устойчивости
	Реагенты	Продукты		
$(C_{60})_2 \rightarrow 2 C_{60}$	180.0	2×82.7	14.6	Полностью разлагается за 15 мин при 175 °C в р-ре <i>o</i> -дихлорбензола [15]
$[C_{60}(CR_2)_5]_2 \rightarrow 2 C_{60}(CR_2)_5$, R = H ^a	199.5	2×93.3	12.9 ^b	Соединение с R = COOH разлагается за 30 мин при 200 °C в р-ре толуола [16]
$C_{60}(C_{60}F_{16}) \rightarrow C_{60} + C_{60}F_{16}$	183.0	82.7 + 87.8	12.5 ^b	Данные о большей стабильности сделаны на основании того, что $C_{60}(C_{60}F_{16})$ образуется в более мягких условиях, чем $(C_{60})_2$ [17]

^a Для упрощения расчётов группы COOH были заменены на атомы H. В рамках развиваемого подхода такая замена обоснована, поскольку $[C_{60}(CH_2)_5]_2$ и $[C_{60}(C(COOH)_2)_5]_2$ содержат одинаковое число связей C=C. ^b Рассчитано по аналогии с формулами (9) и (10).

5.5. Поляризуемость [1+1]-димеров фуллерена C_{60} , образующихся в реакциях рекомбинации радикалов XC_{60}^\bullet , была изучена методом PBE/3ζ (табл. 11). Аддитивные значения поляризуемости оценивали как удвоенные значения α соответствующих XC_{60}^\bullet :

$$\alpha_{XC_{60}-XC_{60}}^{add} = 2\alpha_{XC_{60}^\bullet} \quad (13)$$

Рассчитанные отклонения от аддитивной схемы положительны $\Delta\alpha = 5.8\text{--}11.4$ Å³. Наибольшие значения $\Delta\alpha$ характерны для [1+1]-димеров с алкильными аддендами. Таким образом, экзальтация поляризуемости характерна для димеров фуллерена независимо от типа соединения каркасов.

Таблица 11. Характеристики поляризуемости $X\text{C}_{60}\text{-C}_{60}X$ (метод PBE/3 ζ), \AA^3

X	α^{DFT}	α^{add}	$\Delta\alpha$
^t Bu	197.57	2×93.63	+10.31
^t BuO	199.56	2×95.37	+8.82
^t BuOO	202.36	2×96.96	+8.44
Ph(CH ₃) ₂ C	216.92	2×102.77	+11.38
Ph(CH ₃) ₂ CO	214.74	2×104.48	+5.78
Ph(CH ₃) ₂ COO	218.79	2×105.33	+8.13
CF ₃ (CF ₂) ₂	195.34	2×92.21	+10.92
(ⁱ PrO) ₂ P(O)	218.07	2×104.73	+8.61

6. Поляризуемость эндофуллеренов

Ранее квантовохимическими методами изучалась поляризуемость эндоэдральных комплексов C_{60} с металлами и атомами благородных газов [19,20] и было обнаружено, что их средняя поляризуемость меньше суммы значений α изолированных C_{60} и эндоатомов, т.е. наблюдается депрессия поляризуемости. Нами выполнено теоретическое исследование эндоэдральных комплексов других фуллеренов с благородными газами, комплексов C_{60} некоторыми малыми молекулами и изучено влияние функционализации фуллеренового каркаса на величину депрессии.

6.1. Поляризуемость эндофуллеренов $X@C_N$ ($N = 20, 24, 28, 30, 36, 50, 60$, X – атом благородного газа). Вычисленные методом PBE/3 ζ значения α комплексов C_{20} (C_i), C_{24} (D_{6d}), C_{28-2} (T_d), C_{30-3} (C_{2v}), C_{36-15} (D_{6h}), C_{50-271} (D_{5h}), C_{60} (I_h) и C_{70} (D_{5h}) с благородными газами были проанализированы по аддитивной схеме, согласно которой поляризуемость эндофуллерена $X@C_N$ складывается из значений средней поляризуемости изолированных X и C_N :

$$\alpha_{X@C_N}^{\text{add}} = \alpha_X + \alpha_{C_N} \quad (14)$$

Отклонение от аддитивности вычисляли по формуле:

$$\Delta\alpha_{X@C_N} = \alpha_{X@C_N} - (\alpha_X + \alpha_{C_N}) \quad (15)$$

Абсолютное значение $\Delta\alpha$ в рядах $X@C_N$ с одинаковым N растёт с увеличением ковалентного радиуса X (рис. 22). DFT-расчёты указывают на депрессию поляризуемости $X@C_{60}$ ($\Delta\alpha < 0$), что согласуется с выводами более раннего теоретического исследования [20]. Нами установлено, что депрессия поляризуемости также характерна для эндоэдральных комплексов фуллеренов C_{30} , C_{36} , C_{50} и C_{70} . Наоборот, в случае малых фулле-

ренов C_{20} , C_{24} и C_{28} наблюдается экзальтация поляризуемости ($\Delta\alpha > 0$), т.е. поляризуемость $X@C_N$ увеличивается по сравнению с суммарной поляризуемостью исходных C_N и X ($\Delta\alpha < 0$ для всех комплексов $He@C_N$ кроме $He@C_{20}$).

Вычисленные значения объёмов (рис. 22) указывают на расширение фуллереновых каркасов при образовании эндоэдральных комплексов: наибольшей деформации подвергаются малые фуллерены, наименьшей – C_{60} и C_{70} . Величина ΔV всегда положительна, тогда как знак $\Delta\alpha$ зависит от размера фуллерена, т.е. изменение объёма фуллеренового каркаса коррелирует с абсолютным значением $\Delta\alpha$, но для знака $\Delta\alpha$ не является определяющим.

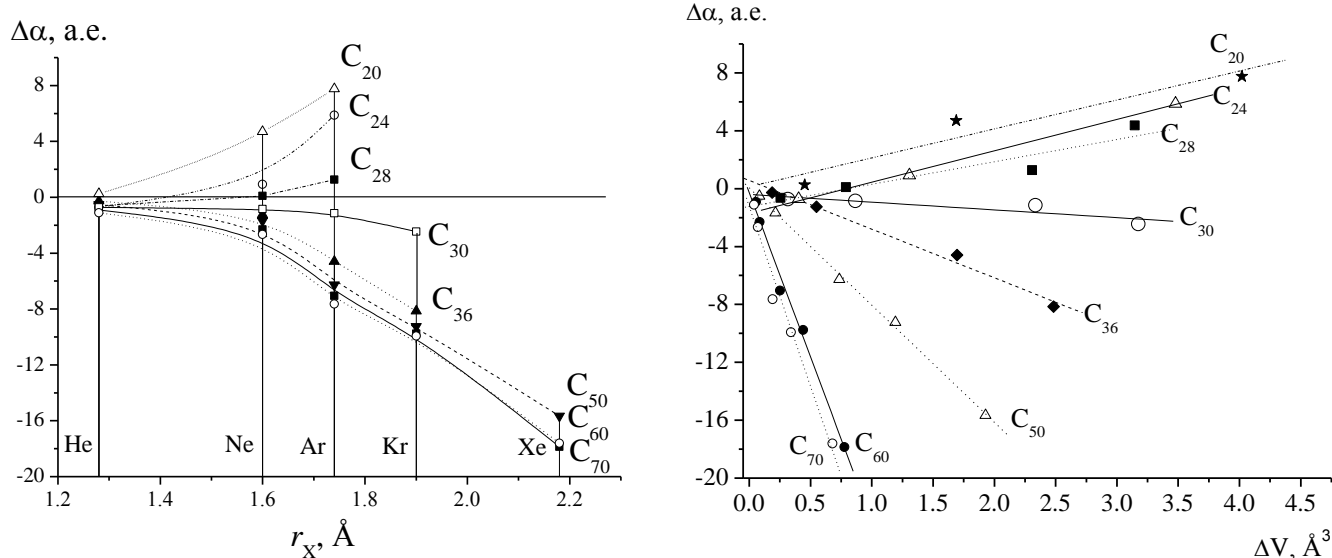


Рисунок 22. Зависимость $\Delta\alpha$ эндофуллеренов от атомного радиуса благородного газа r_X (слева) и изменения объёма фуллерена при инкапсулировании $\Delta V = V(X@C_N) - V(C_N)$ (справа) (метод расчёта – PBE/3 ζ).

Мы оценили значения заряда эндо-атома q_X в эндофуллеренах, используя анализ заселённости по Малликену (табл. 12). В случае $X@C_N$, для которых характерна экзальтация ($\Delta\alpha > 0$), происходит частичный перенос заряда с эндо-атома на фуллереновый каркас ($q_X > 0$), в случае депрессии ($\Delta\alpha < 0$) – перенос в обратном направлении ($q_X < 0$). Таким образом, знак неаддитивности поляризуемости определяется направлением переноса заряда между фуллереновым каркасом и эндо-атомом. В эндоэдральных комплексах малых фуллеренов на фуллереновом каркасе сосредоточена избыточная электронная плотность, которая и является причиной экзальтации. Эта закономерность не характерна для комплексов $He@C_N$ (кроме $N = 20$), для которых $q_X > 0$, но $\Delta\alpha < 0$.

Согласно концепции сжатых атомов [21], фуллереновый каркас оказывает давление на инкапсулированный атом. Очевидно, частичный перенос заряда является способом уменьшить это давление, а его предпочтительное направление (с каркаса или на каркас) определяется размером фуллерена.

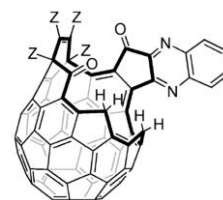
Таблица 12. Заряд эндо-атома в эндофуллеренах $X@C_N$ с атомами благородных газов. Анализ заселённостей по Малликену, расчёт методом РВЕ/3 ζ

Фуллерен	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$C_{20} (C_i)$	+0.061	+0.158	+1.719	–	–
$C_{24} (D_{6d})$	+0.022	+0.024	+0.575	–	–
$C_{28-2} (T_d)$	+0.012	+0.092	+0.239	–	–
$C_{30-3} (C_{2v})$	+0.013	–0.049	–0.039	–0.116	–
$C_{36-15} (D_{6h})$	+0.004	–0.049	–0.079	–0.159	–
$C_{50-271} (D_{5h})$	+0.003	–0.005	–0.096	–0.143	–0.356
$C_{60} (I_h)$	+0.005	–0.015	–0.038	–0.071	–0.195
$C_{70} (D_{5h})$	+0.005	–0.016	–0.010	–0.027	–0.095

6.2. Поляризуемость эндофуллеренов $X@C_{60}$ ($X = H_2O, CH_4, NH_3, SiH_4$). Коэффициент экранирования атома/молекулы-гостя. Нами были рассчитаны значения α эндоэдральных комплексов $X@C_{60}$ и комплексов включения $X \subset open-C_{60}$ с молекулами (табл. 13). Для всех изученных соединений характерна депрессия поляризуемости ($\Delta\alpha < 0$). При инкапсулировании геометрия молекул CH_4 и SiH_4 искажается – наблюдается уменьшение длин связей C–H и Si–H (Δl) соответственно: $\Delta l_{C-H} = 0.009$, $\Delta l_{Si-H} = 0.044$ Å ($\Delta l = 0$ в случае инкапсулированных молекул H_2O и NH_3). Для комплексов включения $X \subset open-C_{60}$ абсолютные значения $\Delta\alpha$ меньше соответствующих значений $X@C_{60}$.

Таблица 13. Характеристики поляризуемости и коэффициенты экранирования комплексов C_{60} с молекулами. Расчёт методом РВЕ/3 ζ

Комплекс	$\alpha, \text{Å}^3$	$\alpha_X, \text{Å}^3$	$\Delta\alpha, \text{Å}^3$	c
$H_2O@C_{60}$	82.8	1.1	–1.0	0.91
$NH_3@C_{60}$	82.9	1.68	–1.5	0.88
$CH_4@C_{60}$	83.0	2.30	–2.0	0.87
$SiH_4@C_{60}$	83.7	4.6	–3.6	0.78
$NH_3 \subset open-C_{60}$	142.86	1.68	–1.30	0.77
$CH_4 \subset open-C_{60}$	142.91	2.30	–1.87	0.81



open- C_{60}
 $Z = COOMe$
 $\alpha(open-C_{60}) = 142.48 \text{ Å}^3$

Нами была рассчитана поляризуемость деформированных каркасов C_{60} ($\alpha_{[C_{60}]}$), геометрия которых была получена удалением X из соответствующих $X@C_{60}$ и обнаружено, что средняя поляризуемость пустых «клеток» меняется незначительно: значения $\alpha_{[C_{60}]}$ для $He@C_{60}$, $Ne@C_{60}$, $Ar@C_{60}$, $Kr@C_{60}$ и $Xe@C_{60}$ равны 558.41, 558.49, 558.95, 559.47 и

560.47 а.е. соответственно (для исходного C_{60} – 558.23 а.е., метод РВЕ/3 ζ). Таким образом, основной вклад в величину депрессии вносит уменьшение поляризуемости гостя, что позволяет использовать значения $\Delta\alpha$ для оценки эффективности экранирования инкапсулированного атома/молекулы в эндоэдральном комплексе по коэффициенту

$$c = -\Delta\alpha / \alpha_X \quad (15)$$

Коэффициенты c для эндофуллеренов $X@C_{60}$ лежат в пределах 0.78–0.91 (табл. 13). В случае комплексов включения $X\subset open-C_{60}$ значения c меньше соответствующих значений $X@C_{60}$, т.е. величина c корректно отражает связь между экранирующей способностью и наличием отверстий в фуллереновом каркасе.

6.3. Депрессия поляризуемости эндоэдральных комплексов гидридов фуллеренов. Влияние функционализации фуллеренового каркаса на депрессию поляризуемости эндофуллеренов было изучено на примере эндоэдральных комплексов неона с гидридами $C_{60}H_n$ ($n = 2, 6, 18, 36$) и $C_{20}H_n$ ($n = 2, 6, 12, 20$). Аналогично нефункционализированным фуллеренам, для эндоэдральных комплексов гидридов наблюдается отклонение от аддитивной схемы $\Delta\alpha$: положительное – для $Ne@C_{20}H_n$ и отрицательное – для $Ne@C_{60}H_n$. Ожидалось, что значения $\Delta\alpha$ будут коррелировать с числом атомов водорода в C_NH_n , однако такой зависимости обнаружено не было (рис. 23).

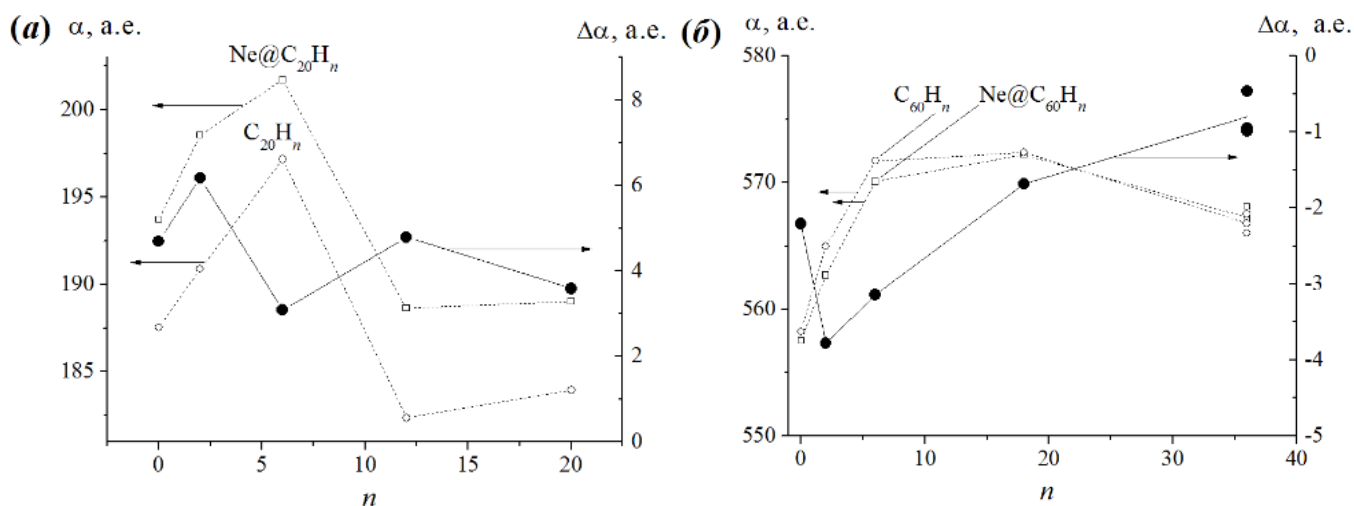


Рисунок 23. Зависимость средней поляризуемости α производных C_{20} (а) и C_{60} (б), их эндоэдральных комплексов с неонам и неаддитивности поляризуемости комплексов $\Delta\alpha(Ne@C_NH_n)$ от числа аддендов в молекуле-клетке n . Метода расчёта – РВЕ/3 ζ .

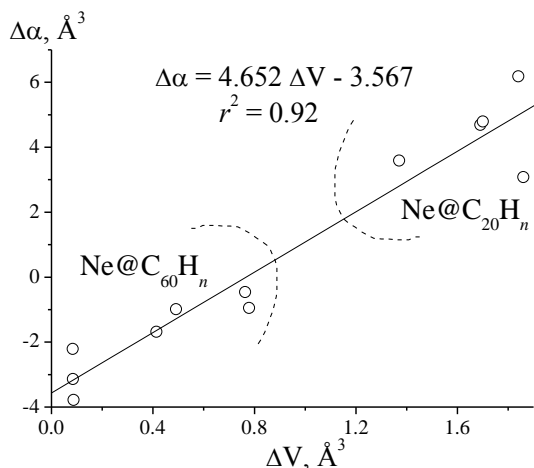


Рисунок 24. Зависимость $\Delta\alpha$ комплексов $\text{Ne}@C_nH_n$ от изменения объёма фуллеренового каркаса при инкапсулировании. Метода расчёта – PBE/3 ζ .

Углеродные каркасы молекул C_nH_n при инкапсулировании расширяются ($\Delta V > 0$), причём значениями $\Delta\alpha$ и ΔV коррелируют (рис. 24). Таким образом, фактором, определяющим величину неаддитивности эндоэдральных комплексов поляризуемости производных фуллеренов (депрессии или экзальтации) является жёсткость углеродного каркаса. Наибольшие значения депрессии $|\Delta\alpha|$ наблюдаются для молекул-клеток, практически не меняющих объём при инкапсулировании – C_{60} , $C_{60}H_2$ и $C_{60}H_6$.

6.4. Общие замечания о неаддитивности поляризуемости эндоэдральных комплексов. Итак, для поляризуемости эндоэдральных комплексов фуллеренов и их производных может быть характерно как положительное (экзальтация), так и отрицательное отклонение (депрессия) от аддитивности. При этом депрессия поляризуемости является более распространённым случаем по сравнению с экзальтацией, которая обусловлена предельно малым размером внутренней полости молекулы-клетки, необходимым для размещения гостя. На это указывает наличие прямой корреляции между $\Delta\alpha$ и увеличением объёма фуллеренового каркаса при инкапсулировании ΔV . Нами прогнозируется экзальтация поляризуемости эндоэдральных комплексов малых фуллеренов C_{20} , C_{24} и C_{28} . Позже аналогичное положительное отклонение было обнаружено для комплексов $M@Si_{12}$ (M – металл) [22].

Значения депрессии поляризуемости отражают способность фуллеренов экранировать инкапсулированные атомы и молекулы от внешнего электрического поля. Очевидно, ключевую роль в высокоэффективном экранировании играет замкнутость структуры фуллеренов и наличие пустой внутренней полости. Таким образом, это явление должно быть характерно для молекул-клеток других типов. Последнее мы продемонстрировали на примере эндоэдральных комплексов боразотного фуллерена $B_{36}N_{36}$ и модельного каркасного силиката $Si_{16}O_{24}(OH)_{16}$. В дополнение к перечисленным примерам

топологических соединений, для которых наблюдается депрессия поляризуемости, отметим комплексы $M@Si_{16}$ [22], $He@Me_8Si_8O_{12}$ [23] и клатраты $CH_4@(H_2O)_n$ [24], поляризуемость которых изучена недавно в работах других авторов.

7. Анализ физико-химических процессов в фуллеренсодержащих системах с использованием данных о поляризуемости

7.1. Депрессия поляризуемости – показатель эффективности экранирования инкапсулированных атомов и молекул в эндофуллеренах. Эффективность экранирования эндо-атома важна оценки рабочих характеристик эндофуллеренов, перспективных для использования в качестве кубитов – элементов квантовых компьютеров. Для записи и считывания информации в таких устройствах необходимо изменять/измерять спин эндо-атома, причём эндо-атом должен оставаться недоступным для внешних электрических полей, создающих помехи для измерений. Поляризуемость, определяющая поведение атомов и молекул во внешнем электрическом поле, позволяет дать количественную оценку этого мешающего влияния.

Таблица 14. Поляризуемость эндофуллеренов-кубитов и коэффициенты экранирования эндо-атомов. Расчёт методом PBE/ $3\zeta^a$

X	$\alpha_X, \text{Å}^3$	$\alpha(X@C_{60}), \text{Å}^3$	$\Delta\alpha(X@C_{60}), \text{Å}^3$	c
N	0.83	82.68	-0.77	0.92
P	2.99	83.20	-2.41	0.81

^a Расчёт для состояний комплексов с мультиплетностью 4.

Ранее в качестве кубитов были протестированы эндофуллерены $N@C_{60}$ и $P@C_{60}$ [25]. Значения депрессии поляризуемости позволяют вычислить по уравнению (15) коэффициенты экранирования c , равные для атомов азота и фосфора 0.92 и 0.81 соответственно (табл. 14). Значения c указывают на более эффективное экранирование атома N, что хорошо согласуется с качественной оценкой экранирования по ковалентным радиусам (для N и P соответственно 71 и 107 пм). Расчёт коэффициентов экранирования по предложенному уравнению (15) находит применение в теоретических исследованиях эндофуллеренов с инкапсулированными металлами, нитридными и суперосновными кластерами (см., например, цитирующие работы [26–28]).

В эндоэдральных комплексах фуллеренов отсутствует ковалентная связь между фуллереновым каркасом и инкапсулированным атомом/молекулой. В связи с этим было

важно установить, является ли её отсутствие обязательным условием депрессии поляризуемости. Последнее может представлять интерес для фундаментальных исследований, направленных на получение аддуктов фуллеренов с эндоэдральным расположением аддендов [29].

Один из гипотетических подходов к получению таких аддуктов заключается в механическом сжатии эндофуллеренов, приводящем к диссоциации молекул-гостей с образованием активных частиц, способных к взаимодействию с каркасом фуллерена с внутренней стороны. Например, теоретически было показано, что сжатие и последующая релаксация $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ и $\text{CH}_4@\text{C}_{60}$ приводят к образованию эндоэдральных аддуктов C_{60}OH_2 , $\text{C}_{60}\text{HCH}_3$ и $\text{C}_{60}\text{H}_2\text{CH}_2$ (рис. 25). Для исходных $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ и $\text{CH}_4@\text{C}_{60}$ характерна депрессия поляризуемости (равны -0.98 и -2.00 \AA^3 соответственно), тогда как аналогичный анализ поляризуемости эндо-аддуктов указывает на положительные значения $\Delta\alpha$ (табл. 15).

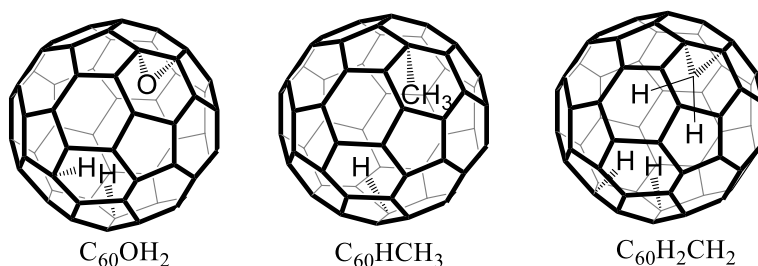


Рисунок 25. Строение эндоэдральных аддуктов C_{60} .

Таблица 15. Характеристики поляризуемости эндофуллеренов и образующихся из них эндоэдральных аддуктов. Расчёт методом РВЕ/ $3\zeta^a$

Эндофуллерен / эндоэдральный аддукт	$\alpha, \text{ \AA}^3$	$\Delta\alpha, \text{ \AA}^3$
$\text{CH}_4@\text{C}_{60}$	83.00	-2.00
$\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$	82.80	-0.98
$\text{C}_{60}\text{HCH}_3$	87.13	+2.13
$\text{C}_{60}\text{H}_2\text{CH}_2$	86.08	+1.08
C_{60}OH_2	87.90	+4.12

^a $\alpha(\text{CH}_4) = 2.3$, $\alpha(\text{H}_2\text{O}) = 1.08$, $\alpha(\text{C}_{60}) = 82.7 \text{ \AA}^3$. Депрессия поляризуемости эндоэдральных аддуктов рассчитывалась относительно соответствующих сумм средних поляризуемостей C_{60} и инкапсулированной молекулы (CH_4 или H_2O).

Таким образом, условием для возникновения депрессии поляризуемости является отсутствие химической связи между фуллереновым каркасом и инкапсулированными частицами. Их взаимодействие приводит к исчезновению депрессии. Последний факт (наряду с изменением других физико-химических свойств) может быть использован для мониторинга состояния атомов/молекул внутри фуллеренового каркаса. Разница рассчитанных значений α эндофуллеренов и эндо-аддуктов невелика. Предполагается, что

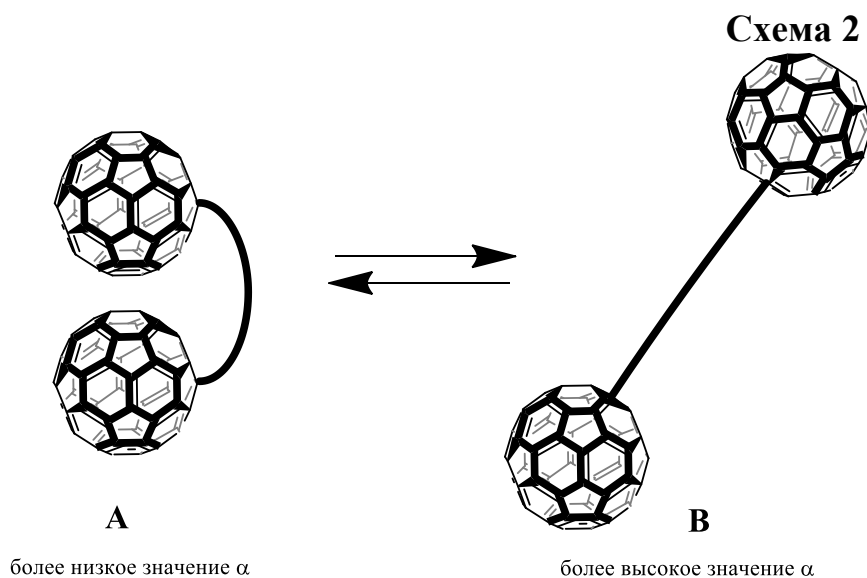
она будет достаточной для экспериментального обнаружения в случае большего числа молекул-гостей, прореагировавших с фуллереновым каркасом.

7.2. Поиск перспективных молекулярных переключателей на основе производных фуллеренов с использованием данных об их поляризуемости. Переключение является одним из основополагающих принципов дизайна молекулярных устройств. В качестве переключателей используются молекулярные системы, способные существовать в двух и более относительно стабильных состояниях, различающихся физико-химическими свойствами, причём переходы между этими состояниями должны осуществляться достаточно легко при определённом, как правило, специфичном воздействии. Фуллереновые фрагменты, ввиду особенностей их структуры и электронного строения, являются перспективными блоками для молекулярных устройств. В настоящее время использование фуллеренов в молекулярных переключателях ограничивается исследованием соединений, представляющих собой конъюгаты фуллеренов с известными фотохромными системами (азобензоллом, дитиенилэтиленами, порфиринами) либо ротаксанами, чувствительными к полярности среды.

Поскольку от поляризуемости зависит ряд важных физико-химических свойств, её можно использовать в качестве параметра для поиска соединений фуллеренов, перспективных для молекулярного переключения. В этом контексте были проанализированы данные о бистабильных фуллеренсодержащих системах, два состояния которых (А и В) различаются средней поляризуемостью на величину $\Delta\alpha_{A\leftrightarrow B}$. Условию бистабильности и наличию разницы $\Delta\alpha_{A\leftrightarrow B} \neq 0$ удовлетворяют следующие фуллеренсодержащие системы:

- (1) пары 5.6-открытых и 6.6-закрытых изомеров аддуктов фуллерена;
- (2) фуллереновые димеры с гибким мостиком;
- (3) фуллереновые [1+1]-димеры $XC_{60}-C_{60}X$, склонных к обратимой диссоциации.

Превращение 5.6-открытых аддуктов в 6.6-закрытые в общем случае необратимо и $\Delta\alpha_{5.6\leftrightarrow 6.6}$ невелико ($\sim 0.6 \text{ \AA}^3$). Обратимый распад $XC_{60}-C_{60}X \leftrightarrow 2XC_{60}\cdot$ известен давно [30]; поляризуемость «димерного» и «радикального» состояний этой системы, согласно нашим расчётам, различается более чем вдвое ($\Delta\alpha_{A\leftrightarrow B} > 80 \text{ \AA}^3$), однако наличие неспаренного электрона в одном из состояний накладывает существенные ограничения на использование $XC_{60}-C_{60}X$ в качестве переключателей.



В связи с этим наиболее перспективными для молекулярного переключения соединениями фуллеренов представляются фуллереновые димеры с гибким мостиком. Поляризуемость многокаркасных производных C_{60} (раздел 5.3) зависит от максимальной удалённости каркасов.

Например, значения α линейного и крестообразного $(C_{60})_5$ различаются на 30.1 \AA^3 ; расстояние между каркасами в этих изомерах – 36.5 и 18.2 \AA соответственно. Такие олигомеры являются жёсткими структурами, для которых переход между состояниями с максимальной и минимальной удалённостью каркасов невозможен. С другой стороны, экзальтация поляризуемости не зависит от типа соединения каркасов. В связи с этим в качестве потенциальных молекулярных переключателей могут быть рассмотрены димеры фуллеренов, в которых фуллереновые каркасы связаны гибким мостиком, способным претерпевать обратимые химические трансформации, сопровождающиеся изменением его длины (например, фотоиндуцированную изомеризацию или конформационные переходы), и, как следствие, разными значениями средней поляризуемости в двух состояниях (схема 2).

7.3. Анизотропия поляризуемости фуллереновых бисаддуктов и выходные параметры органических солнечных батарей на их основе

В настоящее время самым перспективным материаловедческим приложением фуллеренов является использование их производных в качестве акцепторов электронов в органических солнечных батареях (ОСБ). Один способ повышения выходных параметров ОСБ основан на замене традиционно используемых в ОСБ фуллереновых моноаддуктов соответствующими бис-, трис- и полиаддуктами. Фуллереновые полиаддукты существуют в виде многих структурных и/или пространственных изомеров, разделение которых – трудноразрешимая и дорогостоящая задача. И хотя по этой причине в мате-

риал ОСБ обычно вводятся смеси изомерных производных C_{60} или C_{70} , было обнаружено, что использование чистых соединений позволяет увеличить эффективность преобразования энергии, поэтому в последнее время активно развивается новое направление в этой области, связанное с тестированием солнечных элементов на основе индивидуальных фуллереновых бис- и полиаддуктов.

Нами было обнаружено, что квантовохимически рассчитанные значения анизотропии поляризуемости фуллереновых бис- и полиаддуктов коррелируют с соответствующими измеренными выходными параметрами ОСБ (литературные данные), и сформулировано следующее правило: *органические солнечные батареи на основе производных C_{60} и C_{70} с низкой анизотропией поляризуемости характеризуются более высокими выходными параметрами, чем их аналоги на основе высокоанизотропных изомеров*. Это положение подкреплено сравнением рассчитанных значений анизотропии a^2 с соответствующими значениями преобразования энергии РСЕ и напряжения холостого хода V_{OC} органических солнечных элементов на основе бис(дигидронафто)[60]фуллеренов $C_{60}dhn_2$, бис(индено)[70]фуллеренов $C_{70}ind_2$, bis-PC₇₁BM, а также моно- и гексакисаддуктов C_{70} (рис. 26). Значения РСЕ и V_{OC} были взяты из работ, в которых синтезированные изомерные фуллереновые аддукты были выделены, очищены и протестированы в составе композиционного материала ОСБ при одинаковых условиях (один и тот же полимер-донор, одинаковые соотношения полимер:фуллереновый аддукт, способ формирования солнечных элементов и режим тестирования для соединений одной серии), т.е. изученные ОСБ отличались типом использованного производного фуллерена.

Бис(дигидронафто)[60]фуллерены. Значения РСЕ и V_{OC} ОСБ с объёмным гетеропереходом на основе индивидуальных бисаддуктов взяты из работы [31]. В цитируемой работе использовались замещённые бис(дигидронафто)фуллерены, в которых у каждого дигидронафтильного адденда два атома водорода замещены на $-COOC_6H_{13}$ (рис. 26). Для упрощения вычислительной задачи были рассчитаны незамещённые бис(дигидронафто)фуллерены $C_{60}dhn_2$. Такое упрощение подразумевает, что соотношения значений анизотропии для региоизомеров замещённых и незамещённых бисаддуктов должно быть одинаково. В пользу корректности этого предположения свидетельствуют результаты экспериментального исследования [32], в котором было установлено, что

полярные и электрооптические свойства фуллеренсодержащих дендримеров практически не зависят от номера генерации, т.е. мало зависят от размера адденда (при условии, что адденды имеют одинаковую химическую природу).

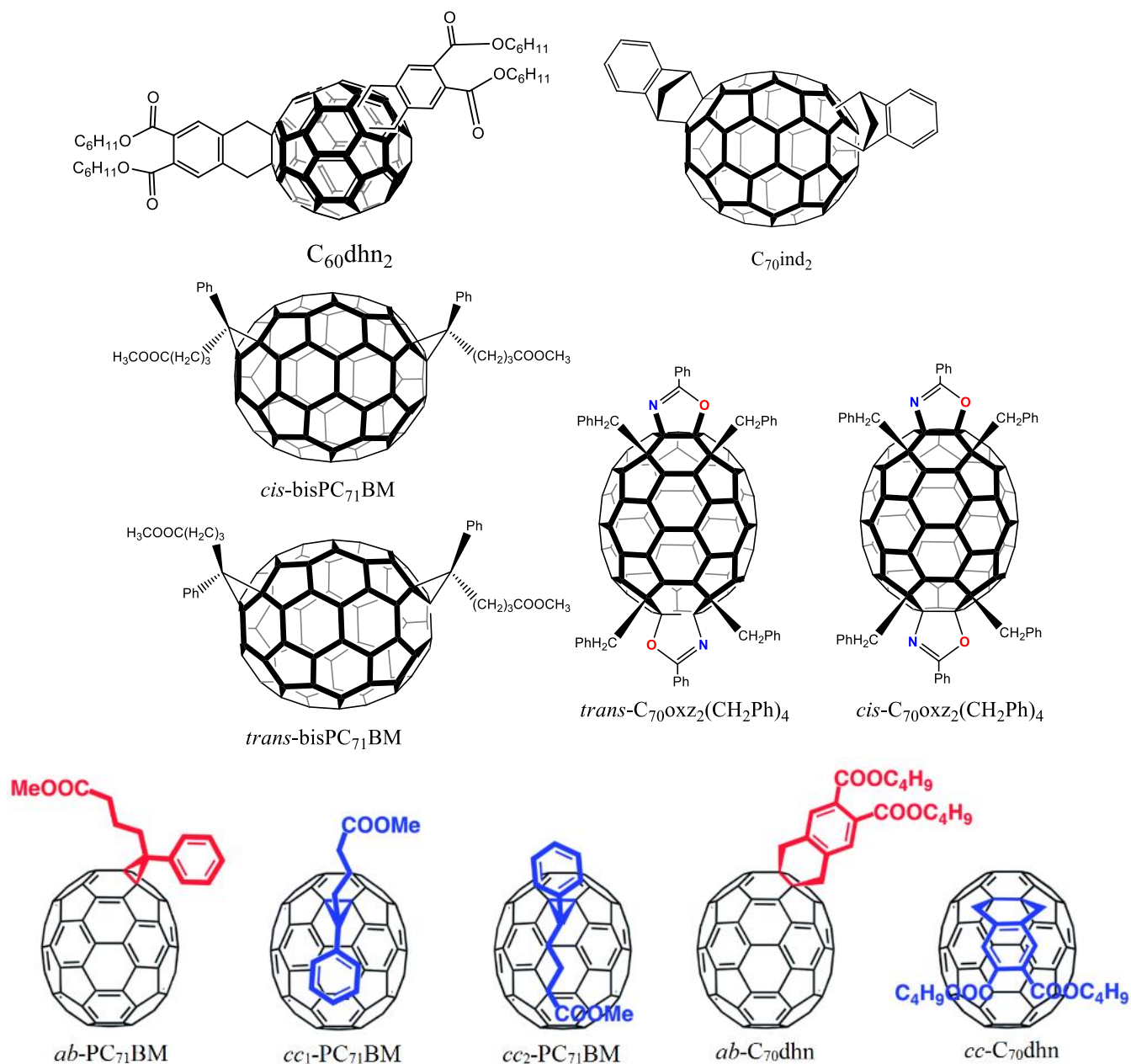


Рисунок 26. Производные фуллеренов, тестированные в ОСБ в виде индивидуальных изомеров.

Сопоставление значений a^2 , рассчитанных методом РВЕ/3 ζ , с измеренными РСЕ и V_{OC} указывает на наличие корреляции. Изомеры *e*-, *trans*-4- и *trans*-2- $C_{60}dhn_2$, использование производных которых позволяют достигать наибольших значений РСЕ и V_{OC} , характеризуются наименьшими значениями анизотропии поляризуемости (рис. 27). И наоборот – производным наиболее анизотропного *trans*-1- $C_{60}dhn_2$ соответствуют самые низкие значения РСЕ и V_{OC} . Из этой закономерности выпадает изомер *cis*-2, что можно

объяснить его тестированием в ОСБ в смеси с *cis*-3, поскольку разделить эти изомеры авторам исследования [31] не удалось.

Бис(индено)[70]фуллерены. Другим примером тестирования ОСБ на основе изомерных бисаддуктов является работа [33], в которой из смеси продуктов реакции было выделено 6 изомеров бис(индено)[70]фуллерена $C_{70}ind_2$ с аддендами, присоединёнными по связям *ab* (рис. 26). Провести полную очистку изомеров не удалось, поэтому в материал ОСБ вводились не чистые соединения, а фракции с преимущественным содержанием одного изомера. ОСБ с использованием наименее анизотропного 2-о'clock-B- $C_{70}ind_2$ характеризуются максимальным значением PCE, и наоборот, наиболее анизотропному изомеру 2-о'clock-C соответствует минимальное значение PCE. Поиск корреляции осуществлялся, как в случае аддуктов $C_{60}dhn_2$ (рис. 27). Точки, соответствующие изомерам 5-о'clock-C и 12-о'clock-A, не вписываются в общую закономерность «низкая анизотропия – высокая эффективность». Можно предположить, что причиной этого является использование в работе [33] не чистых соединений, а смесей изомеров с преобладанием одного основного. Без учёта выпавших точек тенденция к повышению PCE при использовании изомеров с малыми значениями a^2 сохраняется.

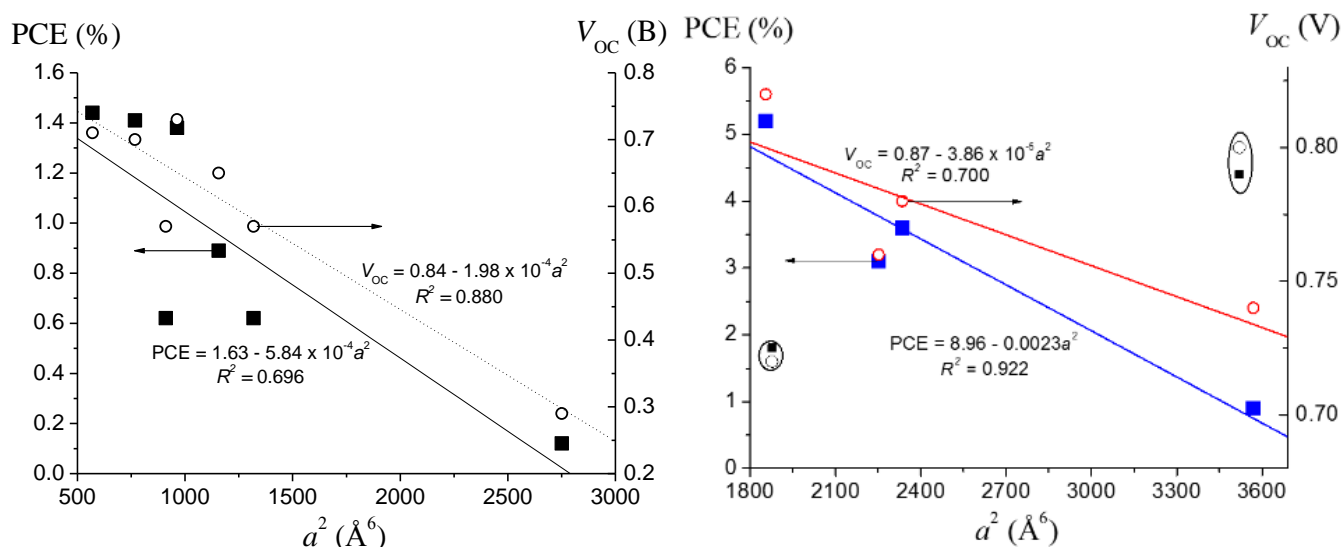


Рисунок 27. Корреляции между рассчитанными значениями анизотропии a^2 бис(дигидронафто) [60]фуллеренов (слева) и бис(индено)[70]фуллеренов (справа) и выходными параметрами ОСБ на их основе (данные экспериментальных работ [31]). Точки, соответствующие изомерам $C_{70}ind_2$ 5-о'clock-C и 12-о'clock-A (обведены), не использовались в корреляционном анализе.

Другие аддукты фуллерена C_{70} . В недавних работах были синтезированы и тестированы в ОСБ изомеры бисаддукта bisPC₇₁BM [34] и полиаддукта C_{70} с анеллированными оксазолиновыми (oxz) циклами $C_{70}oxz_2(CH_2Ph)_4$ [35], а также моноаддукты –

PC₇₁BM (чистый изомер *ab* и смесь двух стереоизомеров *cc*) и C₇₀dhn (два изомера, dhn – дигидронафтильный фрагмент с заместителями) (рис. 26) [36]. Наименее анизотропным соединениям каждой группы изомеров (*trans*-bisPC₇₁BM, *cis*-C₇₀oxz₂(CH₂Ph)₄, *cc*-PC₇₁BM) соответствуют более высокие значения PCE. Только в случае изомерных C₇₀dhn наблюдается обратная картина. Высокое значение PCE (4.04 %) соответствует более анизотропному изомеру *ab*-C₇₀dhn (табл. 16), что не согласуется с общей закономерностью.

Общие замечания о влиянии анизотропии поляризуемости на выходные параметры органических солнечных батарей. Итак, в большинстве рассмотренных примеров фуллереновые аддукты с низкой анизотропией поляризуемости являются более эффективными электроноакцепторными соединениями ОСБ, чем их изомеры с высокой анизотропией. Обнаруженная закономерность прослеживается только в рядах изомерных соединений (корреляцию между a^2 и выходными параметрами ОСБ на основе производных фуллеренов, не являющихся изомерами, обнаружить не удалось). Несмотря на обозначенное ограничение, использование правила «низкая анизотропия фуллеренового аддукта – высокая эффективность ОСБ» значительно сужает поле поиска новых перспективных фуллереновых полиаддуктов, имеющих многочисленные изомеры.

Таблица 16. Анизотропия поляризуемости и выходные параметры ОСБ на основе производных фуллерена C₇₀

Соединение	Измеренные параметры ОСБ [34–36]		Расчёт PBE/3 ζ
	PCE, %	V _{OC} , В	a^2 , Å ⁶
<i>Моноаддукты</i>			
<i>ab</i> -PC ₇₁ BM	6.20	0.80	1588.1
<i>cc</i> ₁ -PC ₇₁ BM			994.1
<i>cc</i> ₂ -PC ₇₁ BM	6.46	0.85	1192.1
<i>ab</i> -C ₇₀ dhn	4.04	0.81	3182.7
<i>cc</i> -C ₇₀ dhn	2.44	0.75	1884.0
<i>Бис- и полиаддукты</i>			
<i>cis</i> -bisPC ₇₁ BM	1.72	0.69	3510.1
<i>trans</i> -bisPC ₇₁ BM	1.84	0.72	2666.3
<i>cis</i> -C ₇₀ oxz ₂ (CH ₂ Ph) ₄	0.55	0.95	3858.3
<i>trans</i> -C ₇₀ oxz ₂ (CH ₂ Ph) ₄	0.46	0.95	3871.2

В рамках диссертационного исследования мы не останавливаемся детально на физическом смысле обнаруженной закономерности – для этого требуются дополнительные экспериментальные и теоретические исследования. В общих чертах влияние анизотропии поляризуемости электроноакцепторных соединений на выходные параметры ОСБ

может быть обусловлено связью поляризуемости со следующими физико-химическими свойствами и процессами.

Диэлектрическая проницаемость ϵ определяется поляризуемостью α и плотностью вещества ρ (из уравнения Клаузиуса–Моссотти $\epsilon = 1 + \rho\alpha(1 - \rho\alpha/3)^{-1} + \rho^2\alpha^2/3$). Эта физическая величина рассматривается как важнейший параметр, определяющий режимы работы и эффективность ОСБ [37]. Обычно ϵ для этих целей используется в скалярной форме. Основываясь на найденной нами закономерности, можно предположить, что учёт анизотропии диэлектрической проницаемости может улучшить существующие модели теоретической оценки эффективности ОСБ. Последние исследования ОСБ подтвердили влияние α и ϵ на процессы рекомбинации зарядов на границе фаз донора и акцептора, а высокие значения ϵ являются одним из критериев поиска эффективных нефуллереновых электроноакцепторных соединений для ОСБ [38]. Учитывая функциональную связь между ϵ и α , возможно, что и анизотропия диэлектрической проницаемости может быть использована для оценки эффективности соединений.

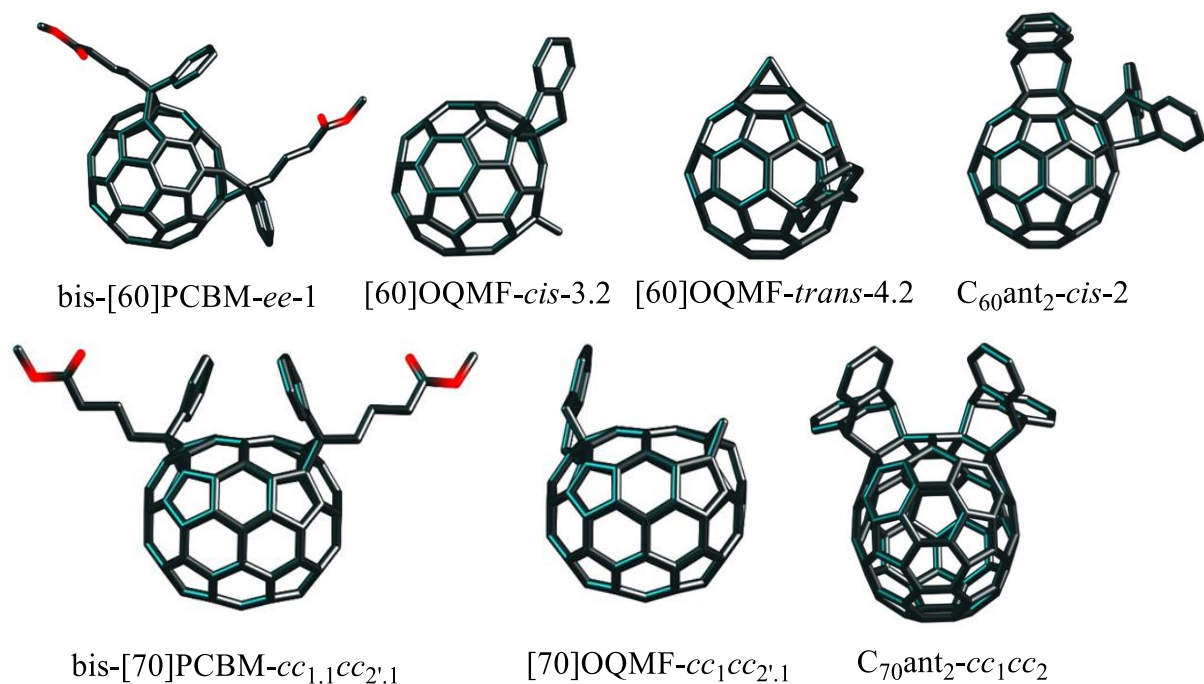


Рисунок 28. Строение наименее анизотропных фуллереновых аддуктов, перспективных для тестирования в ОСБ. Атомы водорода не показаны.

Эффективность ОСБ может быть связана с **поляризуемостью комплексов с переносом заряда**, которые генерируются при взаимодействии композиционного материала ОСБ со светом. Средняя поляризуемость таких комплексов в возбуждённом состоянии превышает 2000 \AA^3 [39]. Таким образом, комплексы с переносом заряда чувствительны

ко внешним электрическим полям, а анизотропия поляризуемости может влиять на их распад, необходимый для миграции заряда.

Анизотропия поляризуемости может быть связана с *процессами на границе фаз донора и акцептора*, от которых зависит их смешиваемость. Один из таких процессов – смачивание. В пользу этого предположения свидетельствуют результаты экспериментальной работы [40], в которой связь между строением бисаддуктов C_{60} и эффективностью преобразования энергии была объяснена с позиций теории смачивания: было установлено, что поверхностное натяжение между фазами полимера и фуллеренового производного меняется в зависимости от строения последнего.

Наконец, анизотропия поляризуемости в определённой мере отражает «форму» молекулы. Это может быть важным для *процессов упорядочения* фазы акцептора и/или смешанной донорно-акцепторной фазы, т.е. анизотропия влияет на морфологию материала ОСБ [41].

Далее был осуществлён поиск всех регио- и стереоизомеров бисаддуктов, которые ранее тестировались в ОСБ в виде смесей – bis-PC₆₁BM, bis-PC₇₁BM, [60]OQMF, [70]OQMF, C₆₀ant₂ и C₇₀ant₂ (18, 41, 16, 42, 7 и 14 изомеров соответственно). Квантово-химический расчёт их анизотропии поляризуемости и использование сформулированного нами правила позволило выбрать из каждого набора изомерных структур наименее анизотропные, т.е. наиболее перспективные для использования в ОСБ – bis-PC₆₁BM-*ee*-1, [60]OQMF-*cis*-3.2, [60]OQMF-*trans*-4.2, bis-PC₇₁BM-*cc*_{1.1}*cc*_{2'1}, [70]OQMF-*cc*₁*cc*_{2'1}, C₆₀ant₂-*cis*-2 и C₇₀ant₂-*cc*₁*cc*₂ (рис. 28).

ВЫВОДЫ

По результатам проведённого систематического теоретического исследования установлены общие закономерности между строением и поляризуемостью основных типов соединений фуллеренов, а также разработаны новые подходы для анализа их реакционной способности и эффективности применения в материаловедении.

1. Впервые систематически изучена поляризуемость полиаддуктов $C_{60/70}X_n$, которая возрастает с увеличением n нелинейно, и наблюдается депрессия поляризуемости, обусловленная обеднением системы π -электронов фуллеренового каркаса и согласованным влиянием аддендов на распределение электронной плотности. Теоретически по-

- казано, что депрессия поляризуемости характерна для соединений $C_{60/70}X_n$ с различными аддендами и типом фуллеренового каркаса, т.е. является общим свойством аддуктов фуллеренов. Выведена аналитическая зависимость средней поляризуемости полиаддуктов от числа аддендов в молекуле.
2. Установлено, что для димеров и олигомеров фуллеренов $(C_N)_2$ характерна экзальтация поляризуемости, обусловленная взаимной поляризацией π -электронов фуллереновых фрагментов. Эффект наблюдается для молекул $(C_N)_2$ с различным способом соединения каркасов ([2+2]- и [1+1]-аддукты) и линейно возрастает при увеличении максимального расстояния между ними. Предлагается использовать экзальтацию поляризуемости для оценки устойчивости производных фуллеренов этого типа.
 3. Установлено, что знак неаддитивности поляризуемости эндоэдральных комплексов благородных газов с фуллеренами зависит от направления переноса заряда между фуллереновым каркасом и эндо-атомом: экзальтации поляризуемости эндофуллеренов $\leq C_{28}$ соответствует перенос заряда на фуллерен, депрессии поляризуемости эндофуллеренов $\geq C_{30}$ – на эндо-атом. Величина депрессии/экзальтации поляризуемости эндоэдральных комплексов гидридов фуллеренов практически не зависит от степени функционализации фуллеренового каркаса и определяется его жёсткостью.
 4. Обнаружена депрессия поляризуемости эндоэдральных комплексов фуллерена C_{60} с малыми молекулами, условием возникновения которой является отсутствие химической связи между ними. Предложено использовать величину депрессии поляризуемости для оценки эффективности экранирования гостя фуллереновым каркасом.
 5. Установлено, что средняя поляризуемость анионов и катионов C_{60} возрастает с увеличением заряда и линейно коррелирует с изменением объёма фуллеренового каркаса при отрыве/присоединении электронов.
 6. Разработан теоретический подход к оценке реакционной способности высших фуллеренов в реакциях 1,3-диполярного присоединения, основанный на анализе эллипсоидов поляризуемости молекул фуллеренов. Этот подход показал хорошее согласие с известными экспериментальными данными о строении продуктов реакций 1,3-диполярного присоединения к C_{70} и был использован для прогнозирования наиболее вероятных направлений реакций фуллеренов C_{76} и C_{78} с молекулами-диполями.

7. Показано, что органические солнечные батареи на основе фуллереновых аддуктов с низкой анизотропией поляризуемости характеризуются более высокими выходными параметрами (эффективностью преобразования энергии и напряжением холостого хода), чем их аналоги на основе высокоанизотропных изомеров. Выявлены изомеры известных бисаддуктов C_{60} и C_{70} – bis-PC₆₁BM-*ee*-1, [60]OQMF-*cis*-3.2, [60]OQMF-*trans*-4.2, bis-PC₇₁BM-*cc*_{1.1}*cc*_{2.1}, [70]OQMF-*cc*₁*cc*_{2.1}, C_{60} ant₂-*cis*-2 и C_{70} ant₂-*cc*₁*cc*₂, для которых прогнозируется минимальная анизотропия поляризуемости и, следовательно, наибольшая эффективность преобразования энергии при использовании в органических солнечных батареях.

ЦИТИРУЕМЫЕ РАБОТЫ

- [1] Д.Н. Лайков, Ю.А. Устынюк, *Изв. АН. Сер. хим.* (2005) 804–810.
- [2] Р.Г. Булгаков, Д.Ш. Сабиров, У.М. Джемилев, *Изв. АН. Сер. хим.* (2013) 308–328.
- [3] А.Р. Туктаров, У.М. Джемилев, *Успехи химии* 79 (2010) 645–671.
- [4] B. Li, C. Shu, X. Lu *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 962–966.
- [5] L. Gan, *Comptes Rendus Chim.* 9 (2006) 1001–1004.
- [6] C.A. Reed, R.D. Bolskar, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1075–1120.
- [7] S.M. Smith, A.N. Markevitch, D.A. Romanov *et al.*, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 11063–11072.
- [8] В.И. Соколов, И.В. Станкевич, *Успехи химии* 62 (1993) 455–473.
- [9] K. Hornberger, S. Gerlich, H. Ulbricht *et al.*, *New J. Phys.* 11 (2009) 043032.
- [10] П. А. Трошин, О. А. Трошина, Р. Н. Любовская, В. Ф. Разумов. *Функциональные производные фуллеренов: методы синтеза и перспективы использования в органической электронике и биомедицине*. Иваново, 2010. – 340 с.
- [11] Е.И. Бродская, Г.В. Ратовский, М.Г. Воронков, *Успехи химии* 62 (1993) 975–990.
- [12] R.W. Munn, P. Petelenz, *Chem. Phys. Lett.* 392 (2004) 7–10.
- [13] M. Swart, P.T. van Duijnen, *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 23–25.
- [14] U. Hohm, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 8418–8423.
- [15] K. Komatsu, G.-W. Wang, Y. Murata *et al.*, *J. Org. Chem.* 63 (1998) 9358–9366.
- [16] K. Fujiwara, K. Komatsu, *Chem. Commun.* (2001) 1986–1987.
- [17] A.A. Goryunkov, I.N. Ioffe, P.A. Khavrel *et al.*, *Chem Commun.* (2007) 704–706.
- [18] M. Kunitake, S. Uemura, O. Ito *et al.*, *Angew. Chem.* 114 (2002) 1011–1014.
- [19] P. Delaney, J.C. Greer, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 431–433.
- [20] H. Yan, S. Yu, X. Wang *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* 456 (2008) 223–226.
- [21] A.L. Buchachenko, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 5839–5846.
- [22] M.I.A. Oliveira, R. Rivelino, F. de Brito Mota, G.K. Gueorguiev, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 5501–5509.
- [23] S.G. Semenov, M.E. Bedrina, *J. Struct. Chem.* 54 (2013) 159–163.
- [24] Q. Zeng, J. Li, H. Huang *et al.*, *J. Chem. Phys.* 144 (2016) 204308.
- [25] W. Harneit, C. Meyer, A. Weidinger *et al.*, *Phys. Status Solidi B* 233 (2002) 453–461.
- [26] A.K. Srivastava, S.K. Pandey, N. Misra, *Mater. Chem. Phys.* 177 (2016) 437–441.
- [27] A.K. Srivastava, S.K. Pandey, N. Misra, *Chem. Phys. Lett.* 655–656 (2016) 71–75.

- [28] S. Li, C. Tang, X. Zhang, *Comput. Theor. Chem.* 1084 (2016) 17–24.
- [29] А.Л. Бучаченко, Н.Н. Бреславская, *Изв. АН. Сер. хим.* (2005) 51–54.
- [30] Б.Л. Туманский, *Изв. АН. Сер. хим.* (1996) 2396–2406.
- [31] S. Kitaura, K. Kurotobi, M. Sato *et al.*, *Chem. Commun.* 48 (2012) 8550–8552.
- [32] D. Scanu, N.P. Yevlampieva, R. Deschenaux, *Macromolecules* 40 (2007) 1133–1139.
- [33] B. Zhang, J. Subbiah, D.J. Jones, W.W.H. Wong, *Beilstein J. Org. Chem.* 12 (2016) 903–911.
- [34] L.-L. Deng, X. Li, S. Wang *et al.*, *Sci. Bull.* 61 (2016) 132–138.
- [35] S.-H. Li, Z.-J. Li, T. Nakagawa *et al.*, *Chem. Commun.* 52 (2016) 5710–5713.
- [36] T. Umeyama, T. Miyata, A.C. Jakowetz *et al.*, *Chem Sci.* 8 (2017) 181–188.
- [37] L.J.A. Koster, S.E. Shaheen, J.C. Hummelen, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 1246–1253.
- [38] G. Sauvé, R. Fernando, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 3770–3780.
- [39] B. Bernardo, D. Cheyins, B. Verreet *et al.*, *Nat. Commun.* 5 (2014) 3245.
- [40] K.-H. Kim, H. Kang, H.J. Kim *et al.*, *Chem. Mater.* 24 (2012) 2373–2381.
- [41] N.E. Jackson, B.M. Savoie, T.J. Marks *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 77–84.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

Главы в книгах и обзорные статьи

1. D. Sh. Sabirov. Polarizability as a landmark property for fullerene chemistry and materials science // *RSC Adv.* – **2014.** – V. 4. – P. 44996–45028.
2. D. Sh. Sabirov. Fullerene derivatives for molecular switch: recent advances and theoretical insights from the polarizability // *Fullerenes: Chemistry, Natural Sources and Technological Applications.* – Editor: S. B. Ellis (ISBN: 978-1-63321-386-9). New York: Nova Publishers, **2014.** – P. 167–188.
3. D. Sh. Sabirov. Polarizability of C₆₀/C₇₀ fullerene [2+1]- and [1+1]-adducts: a DFT-prognosis // *Density Functional Theory: Principles, Applications and Analysis.* – Editors: J. Morin and J. M. Pelletier (ISBN: 978-1-62417-955-6). New York: Nova Publishers, **2013.** – P. 147–170.
4. D. Sh. Sabirov, R. G. Bulgakov, S. L. Khursan. Indices of the fullerenes reactivity // *ARKIVOC.* – **2011.** – Part VIII. – P. 200–224.

Оригинальные статьи

5. A. A. Tukhbatullina, I. S. Shepelevich, D. Sh. Sabirov. Positional isomerism, stability, and polarizability of C₂₀(CH₂)_n (n = 1–10), the cyclopropane adducts of the smallest fullerene. General formula for calculation of mean polarizability of fullerene derivatives C₂₀X_nY_m and C₆₀X_nY_m with fixed (n + m) number of different addends // *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* – **2017.** – V. 25. – P. 71–78.
6. E. Yu. Pankratyev, A. A. Tukhbatullina, D. Sh. Sabirov. Dipole polarizability, structure, and stability of [2+2]-linked fullerene nanostructures (C₆₀)_n (n ≤ 7) // *Physica E.* – **2017.** – V. 86. P. 237–242.
7. D. Sh. Sabirov. The C₇₀ 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 // *J. Phys. Chem C.* – **2016.** – V. 120. – P. 24667–24674.

8. D. Sh. Sabirov, A. O. Terentyev, F. Cataldo. Bisadducts of the C₆₀ and C₇₀ fullerenes with anthracene: isomerism and DFT estimation of stability and polarizability // *Comput. Theor. Chem.* – **2016**. – V. 1081. – P. 44–48.
9. D. Sh. Sabirov, A. O. Terentyev, I. S. Shepelevich. Comment on “Fullerene-based materials for solar cell applications: design of novel acceptors for efficient polymer solar cells – a DFT study” by A. Mohajeri and A. Omidvar // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – **2016**. – V. 18. – P. 4216–4218.
10. D. Sh. Sabirov, A. O. Terentyev, V. I. Sokolov. Activation energies and information entropies of helium penetration through fullerene walls. Insights into the formation of endofullerenes $nX@C_{60/70}$ ($n = 1$ and 2) from the information entropy approach // *RSC Adv.* – **2016**. – V. 6. – P. 72230–72237.
11. D. Sh. Sabirov, A. O. Terentyev, R. G. Bulgakov. Counting the isomers and estimation of anisotropy of polarizability of the selected C₆₀ and C₇₀ bisadducts promising for organic solar cells // *J. Phys. Chem. A.* – **2015**. – V. 119. – P. 10697–10705.
12. D. Sh. Sabirov, A. A. Tukhbatullina, R. G. Bulgakov. Compression of methane endofullerene CH₄@C₆₀ as a potential route to endohedral covalent fullerene derivatives: a DFT study // *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* – **2015**. – V. 23. P. 835–842.
13. D. Sh. Sabirov, A. O. Terentyev, R. G. Bulgakov. Polarizability of fullerene [2+2]-dimers: a DFT study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – **2014**. – V. 16. – P. 14594–14600.
14. D. Sh. Sabirov, A. O. Terentyev, I. S. Shepelevich, R. G. Bulgakov. Inverted thermochemistry of “norbornadiene–quadricyclane” molecular system inside fullerene nanocages // *Comput. Theor. Chem.* – **2014**. – V. 1045. – P. 86–92.
15. Д. Ш. Сабиров, А. О. Терентьев, И. С. Шепелевич, Р. Г. Булгаков. Поляризуемость аддуктов фуллерена C₆₀ с бензильными радикалами и флуоренил-анионом // *Вестн. Башкирск. ун-та.* – **2014**. – №4. – С. 1164–1169.
16. D. Sh. Sabirov, R. R. Garipova, R. G. Bulgakov. A density functional theory study on the decay of fullereryl radicals RC₆₀[•], ROC₆₀[•], and ROOC₆₀[•] (R = *tert*-butyl and cumyl) and polarizability of the formed fullerene dimers // *J. Phys. Chem. A.* – **2013**. – V. 117. – P. 13176–13183.
17. D. Sh. Sabirov. Polarizability of C₆₀ fullerene dimer and oligomers: the unexpected enhancement and its use for rational design of fullerene-based nanostructures with adjustable properties // *RSC Adv.* – **2013**. – V. 3. – P. 19430–19439.
18. D. Sh. Sabirov. Anisotropy of polarizability of fullerene higher adducts for assessing the efficiency of their use in organic solar cells // *J. Phys. Chem. C.* – **2013**. – V. 117. – P. 9148–9153.
19. D. Sh. Sabirov. From endohedral complexes to endohedral fullerene covalent derivatives: a density functional theory prognosis of chemical transformation of water endofullerene H₂O@C₆₀ upon its compression // *J. Phys. Chem. C.* – **2013**. – V. 117. – P. 1178–1182.
20. D. Sh. Sabirov, A. D. Zakirova, A. A. Tukhbatullina, I. M. Gubaydullin, R. G. Bulgakov. Influence of the charge on the volumes of nanoscale cages (carbon and boron-nitride fullerenes, Ge₉^{z-} Zintl ions, and cubic Fe₄S₄ clusters) // *RSC Adv.* – **2013**. – V. 3. – P. 1818–1824.
21. Д. Ш. Сабиров, А. О. Терентьев, Р. Г. Булгаков. Теоретическое исследование поляризуемости эндофуллерена NHe@C₆₀ // *Вестн. Башкирск. ун-та.* – **2013**. – Т. 18. – № 4. – С. 1006–1008.

22. D. Sh. Sabirov, A. A. Tukhbatullina, R. G. Bulgakov. Dependence of static polarizabilities of $C_{60}X_n$ fullerene cycloadducts on the number of added groups $X = CH_2$ and NH ($n = 1-30$) // *Comput. Theor. Chem.* – **2012**. – V. 989. – P. 18–22.
23. D. Sh. Sabirov, R. R. Garipova, R. G. Bulgakov. Polarizability of C_{70} fullerene derivatives $C_{70}X_8$ and $C_{70}X_{10}$ // *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* – **2012**. – V. 20. – P. 386–390.
24. D. Sh. Sabirov, R. R. Garipova, R. G. Bulgakov. General formula for accurate calculation of halofullerenes polarizability // *Chem. Phys. Lett.* – **2012**. – V. 523. – P. 92–97.
25. D. Sh. Sabirov, R. G. Bulgakov. Polarizability of oxygen-containing fullerene derivatives $C_{60}O_n$ and $C_{70}O$ with epoxide / oxidoannulene moieties // *Chem. Phys. Lett.* – **2011**. – V. 506. – P. 52–56.
26. Д. Ш. Сабиров, Р. Р. Гарипова, А. Р. Хасанов, Р. Г. Булгаков. О поляризуемости гипотетических эндоэдральных комплексов $X@C_{60}$ ($X = H_2O, NH_3, CH_4, SiH_4$) // *Вестн. Башкирск. ун-та.* – **2011**. – Т. 16. – № 1. – С. 16–17.
27. Д. Ш. Сабиров, Р. Г. Булгаков. Экзальтация поляризуемости эндофуллеренов $X@C_n$ ($n = 20, 24, 28, 36, 50, 60$; X – атом благородного газа) // *Письма в ЖЭТФ.* – **2010**. – Т. 92. – №10. – С. 730–734.
28. Д. Ш. Сабиров, Е. С. Малинов, И. С. Шепелевич, Р. Г. Булгаков. Поляризуемость молекулярных клеток $C_{20}H_n$ и эндоэдральных комплексов $Ne@C_{20}H_n$ ($n = 0, 2, 6, 12, 20$) // *Вестн. Башкирск. ун-та.* – **2010**. – Т. 15. – № 4. – С. 1127–1131.
29. D. Sh. Sabirov, R. G. Bulgakov. Reactivity of fullerene derivatives $C_{60}O$ and $C_{60}F_{18}$ (C_{3v}) in terms of local curvature and polarizability // *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* – **2010**. – V. 18. – №4. – P. 455–457.
30. Д. Ш. Сабиров, А. Д. Сайтгалина, Р. Г. Булгаков. Поляризуемость кислородсодержащих производных фуллеренов $C_{60}O_n$ ($n = 1-3$) и $C_{70}O$: оценка методом теории функционала плотности // *Вестн. Башкирск. ун-та.* – **2010**. – Т. 15. – № 3. – С. 615–618
31. Д. Ш. Сабиров, Р. Г. Булгаков, С. Л. Хурсан. Корреляционная зависимость между размером фуллерена и величиной его средней поляризуемости // *Башк. хим. журн.* – **2010**. – Т. 17. – № 1. – С. 46–48.
32. Д. Ш. Сабиров, Р. Г. Булгаков, С. Л. Хурсан. Оценка реакционной способности фуллеренов методами квантовой химии // *Вестн. Башкирск. ун-та.* – **2009**. – Т. 14. – № 3. – С. 734–742.
33. Д. Ш. Сабиров, С. Л. Хурсан, Р. Г. Булгаков, У. М. Джемилев. Новый подход к оценке реакционной способности фуллеренов в реакциях 1,3-диполярного присоединения с использованием индексов поляризуемости // *Докл. АН.* – **2009**. – Т. 425. – №2. – С. 196–198.
34. Д. Ш. Сабиров, С. Л. Хурсан, Р. Г. Булгаков. Новые подходы к оценке реакционной способности фуллеренов в реакциях радикального и 1,3-диполярного присоединения // *Вестн. Башкирск. ун-та.* – **2008**. – Т. 13. – № 3(1). – С. 764–767.
35. Д. Ш. Сабиров, С. Л. Хурсан, Р. Г. Булгаков. Оценка энергии межмолекулярного притяжения в системе $C_{60} + C_{60}O_3 + O_3$ // *Вестн. Башкирск. ун-та.* – **2007**. – Т. 12. – №2. – С. 18–19.

Тезисы ключевых докладов

36. D. Sh. Sabirov, A. A. Tukhabatullina, A. O. Terentyev. Modeling of polarizability of fullerene-based compounds. insights from computational chemistry to materials science // II International Conference “Advances in Functional Materials”, Symposia 7 – Low Dimensional, Nano and 2D Materials, 8–11 August **2016**, Jeju Island, Rep. of Korea. P. 49–50.
37. D. Sh. Sabirov, A. O. Terentyev, R. G. Bulgakov. Anisotropy of polarizability of fullerene bisadducts perspective as electron acceptor materials // International Conference ‘Advanced Carbon Nanostructures’. St. Petersburg, Russia, 29 June – 3 July **2015**. – P. 86.
38. D. Sh. Sabirov, A. A. Zakirova, A. A. Tukhabatullina, R. G. Bulgakov. Recent advances in DFT studies of fullerene derivatives polarizability and related processes in fullerene-based molecular systems // 15th International Conference on Density Functional Theory and Its Applications, 9–13 September **2013**, Durham, United Kingdom. – P. 176.
39. D. Sh. Sabirov, A. A. Tukhabatullina, R. G. Bulgakov. Polarizability of fullerene derivatives: theoretical study and the use in the design of nanodevices and fullerene-based organic solar cells // International Conference ‘Advanced Carbon Nanostructures’. St. Petersburg, Russia, 1–5 July **2013**. – P. 52.
40. D. Sh. Sabirov, A. D. Saitgalina, R. R. Garipova, A. A. Tukhabatullina, R. G. Bulgakov. Molecular simulation on fullerene derivatives: algorithms and programs for calculation of their curvature, polarizability and volume // Computer simulation of advanced materials, International Summer School, Lomonosov Moscow State University, Russia, 16–21 July **2012**. – P. 35.
41. D. Sh. Sabirov, R. R. Garipova, R. G. Bulgakov Polarizability of fullerene derivatives // International Conference ‘Advanced Carbon Nanostructures’. St. Petersburg, 4–8 July **2011**. – P. 294.
42. D. Sh. Sabirov, S. L. Khursan, R. G. Bulgakov. Fullerenes reactivity in terms of local curvature and polarizability // 9th Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters. St. Petersburg, 6–10 July **2009**. – P. 265.
43. Д. Ш. Сабиров, С. Л. Хурсан, Р. Г. Булгаков. Роль поляризуемости в реакциях присоединения озона к фуллеренам // Тезисы докладов Всероссийской конференции по математической и квантовой химии, 6–9 октября **2008** г., Уфа. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2008. – С. 75–76.