

Фуллерены – новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства

В.И.Соколов, И.В.Станкевич

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135-5085*

В начале 1970-х годов в теоретических работах Осава, Бочвара и Гальперн обсуждалась возможность существования полиэдрических кластеров углерода и прогнозировались некоторые их свойства. В 1985 г. спектральными методами было установлено, что при определенных условиях при испарении графита под действием лазерного облучения образуются кластеры углерода с четным числом атомов, при этом кластеры C_{60} и C_{70} доминируют. Это открытие стимулировало проведение многочисленных исследований по синтезу полиэдрических кластеров углерода различной массы, описанию их структуры, электронного строения и химических свойств. Дан обзор основных результатов, полученных в этих направлениях.

Библиография – 194 ссылки.

Оглавление

I. Введение	455
II. Топологические и метрические характеристики полиэдрических кластеров углерода	457
III. Квантовая химия фуллеренов	458
IV. Механизм образования фуллеренов и эндоэдральных комплексов	465
V. Классификация форм углерода регулярного строения	466
VI. Химические свойства кластеров углерода	467
VII. Заключение	470

I. Введение

Во второй половине 1980-х годов произошло замечательное открытие в химии одного из наиболее изученных элементов – углерода. Коллектив авторов: Крото (Англия, Сассекский университет), Хит, О'Брайен, Керл и Смолли (США, университет Райса),¹ исследуя масс-спектры паров графита, полученных при лазерном облучении твердого образца, обнаружили пики, соответствующие массам 720 и 840. Они предположили, что данные пики отвечают индивидуальным молекулам C_{60} и C_{70} и выдвинули гипотезу, что молекула C_{60} имеет форму усеченного икосаэдра симметрии I_h , а C_{70} – более вытянутую структуру эллипсоидного типа симметрии D_{5h} (рис. 1, 2). Вслед за этим немедленно появилось сообщение,² в котором на основании наблюдения в масс-спектрах паров графита, допированного атомами La, пика $m/l = 859 = (720 + 139)$, был сделан вывод о возможности внедрения во внутреннюю полость сфероидальной молекулы C_{60} атома лантана с образованием эндоэдрального комплекса $La@C_{60}$. Оба эти предположения в дальнейшем блестяще подтвердились.

Полиэдрические кластеры углерода получили название фуллеренов, а родоначальник семейства – C_{60} – бакминстер-фуллерена (БФ), по имени известного американского архитектора Ричарда Бакминстера Фуллера (1895–1983).[†] После появления этих сообщений в первую очередь стали проводить исследования физических, особенно спектроскопических свойств, направленные на установление структуры кластеров углерода.³

Следующий важный шаг был сделан в 1990 г. Кречмером, Лэмом, Фостиропулосом и Хаффманом,⁴ которые разработали метод получения граммовых количеств кластеров углерода сжиганием графитовых электродов в электрической дуге в атмосфере гелия при оптимальном давлении ниже атмосферного. При отработке условий получения кластеров углерода на конкретных установках было найдено, что в саже содержится их смесь, откуда они извлекаются экстракцией. По литературным данным,^{5–7} содержание кластеров углерода колеблется в диапазоне от 3 до 44%. Наиболее селективное выделение кластеров углерода последовательной экстракцией разными растворителями было тщательно описано в работе.⁵ Среди выделенных кластеров были обнаружены молекулы, содержащие до двухсот атомов углерода. Соотношение основных компонентов C_{60}/C_{70} обычно составляет $80 \pm 5/20 \pm 5$. На долю высших кластеров приходится около 1% массы графитной сажи. Авторами^{6,7} обнаружены в графитовой саже еще более тяжелые кластеры углерода, а также окись $C_{60}O$.

В.И.Соколов. Доктор химических наук, заведующий лабораторией стереохимии металлоорганических соединений ИХЭОС РАН.
И.В.Станкевич. Кандидат физико-математических наук, руководитель группы квантовой химии ИХЭОС РАН.

Дата поступления 14 января 1993 г.

[†] Кластер C_{60} икосаэдрической симметрии I_h имеет форму усеченного икосаэдра и похож на футбольный мяч. Поэтому в некоторых работах этот кластер называют также карбо-*s*-икосаэдром, футболом или сокерболом.

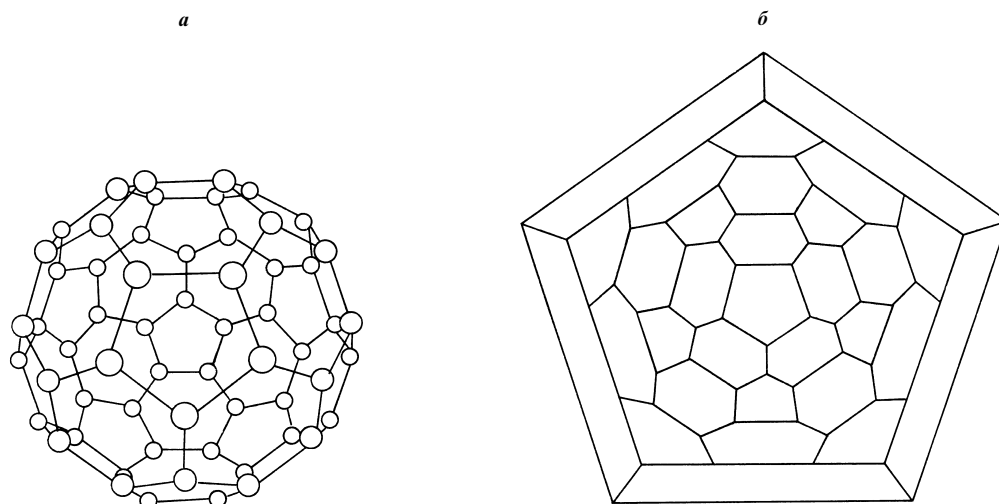


Рис. 1. Кластер углерода $I_h\text{-C}_{60}$ (а) и его молекулярный граф (б)

Наиболее трудоемким процессом является разделение компонентов, так как ввиду малых структурных различий такие свойства полиэдрических кластеров углерода, как растворимость и адсорбируемость, оказываются очень близкими. Разделение удается провести только методами колоночной или жидкостной хроматографии, требующими большого количества растворителей и времени.^{8,9} Такими способами можно выделить не только C_{60} и C_{70} , но и некоторые высшие фуллерены.¹⁰ В настоящее время, однако, в эти процессы внесены важные технические усовершенствования, которые значительно ускоряют разделение, повышают выход чистых продуктов и сокращают расход растворителей.^{11–14}

Неожиданным было обнаружение полиэдрических кластеров углерода в саже, получающейся при сгорании бензола и других углеводородов.¹⁵ В зависимости от режима горения меняется соотношение основных компонентов, при этом доля C_{70} может возрасти вплоть до 85%. Однако пока не ясно, будет ли этот метод иметь препаративное значение.

Описанные выше методики препаративного синтеза кластеров углерода предоставили в распоряжение исследователей значительное количество фуллеренов и открыли путь к детальному изучению их физических и химических свойств.

Кроме того, появилась возможность получить разнообразные производные. Особое внимание привлекли работы по синтезу кристаллических образцов C_{60} и допированных систем типа A_nC_{60} . Соли БФ со щелочными металлами при $n=3$ проявляют сверхпроводящие свойства: при $\text{A} = \text{K}$ $T_K = 18 \text{ K}$, при $\text{A} = \text{Rb}$ $T_K = 28 \text{ K}$.^{16,17} Некоторые сообщения о получении сверхпроводящих допированных фуллеренов с более высокими T_K не подтверждаются. В настоящее время достигнутая и надежно воспроизводимая максимальная критическая температура T_K в фуллереновом ряду равна 33 K для цезий-рубидиевой соли $\text{Cs}_2\text{RbC}_{60}$.¹⁸

Основная цель этой статьи – представить очерк современного состояния исследований структуры, электронного строения и химических свойств фуллеренов в том виде, как оно выглядело ко второй половине 1992 г. Ввиду большого объема и быстро увеличивающегося числа публикаций на эту тему обзор не может являться исчерпывающим. В литературе имеется несколько обзоров по фуллеренам (см., например,^{19,20}), но трудно не согласиться с авторами статьи,²¹ что любой обзор по фуллеренам, не распространенный по электронной почте, устаревает по фактическому материалу к моменту выхода из печати. Однако концептуальная и аналитическая части могут долго сохранять свое значение.

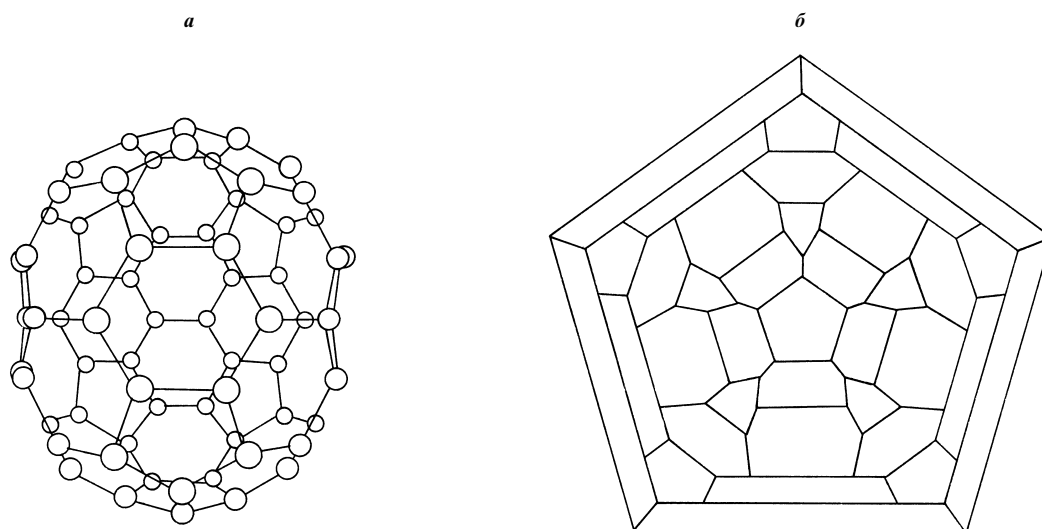


Рис. 2. Кластер углерода $D_{5h}\text{-C}_{70}$ (а) и его молекулярный граф (б)

Таблица 1. Некоторые геометрические характеристики полиэдров³⁰

Характеристика	Додекаэдр	s-Октаэдр	s-Икосаэдр
Число вершин	20	24	60
Число граней	12 пятиугольников	6 четырехугольников + 8 шестиугольников	12 пятиугольников + 20 шестиугольников
Диаметр вписанной сферы, — (при длине связи СС, равной 1.40 —)	3.118	3.429	6.348
Угол между ребрами и радиусом-вектором, град	110.90	108.26	101.65

II. Топологические и метрические характеристики полиэдрических кластеров углерода

При моделировании структуры полиэдрических кластеров углерода используют различные выпуклые многогранники. В терминах таких многогранников описывают топологические характеристики кластеров, определяемые системами двухцентровых углерод-углеродных связей. Однако из теории валентности следует, что не всякий полиэдр годится для описания углеродного каркаса. Наиболее подходящими для этой цели²² являются полиэдры с гранями, представляющими собой пяти-, шести-, семи- и, возможно, восьмичленные циклы.[†]

Обозначим через F число граней полиэдра, через V — число его вершин и через E — число ребер. Между этими величинами существует простое соотношение, известное как формула Эйлера: $V + F - E = 2$. Из теории валентности вытекает, что каждый атом углерода в полиэдрическом кластере должен иметь трех или двух соседей. Отсюда следует, что при топологическом способе моделирования таких структур достаточно ограничиться полиэдрами, все вершины которых имеют степень, равную трем. Такие полиэдры могут быть изображены в виде плоских одно-родных молекулярных графов степени три. Располагая на некоторых ребрах таких полиэдров новые вершины, получают молекулярные графы, которые описывают топологию кластеров углерода, содержащих атомы с координационным числом два.²³ Полиэдры с большим числом вершин сложно представить наглядно в виде пространственной фигуры. Поэтому при описании высших фуллеренов используют плоские графы (диаграммы Шлегеля). На рис. 1 и 2 представлены два таких графа для кластеров C_{60} (усеченный икосаэдр) и C_{70} . Обозначим через n_i число i -угольных граней. Тогда для полиэдров этого класса имеет место равенство

$$3n_3 + 2n_4 + n_5 = 12 + n_7 + 2n_8 + 4n_{10} + \dots$$

Из этой формулы непосредственно следует, что если грани выпуклого полиэдра, все степени вершин которого равны трем, состоят только из пяти- и шестичленных циклов, то $n_5 = 12$. Другими словами, любой такой полиэдр ((5,6)-полиэдр) имеет число вершин не меньше 20, причем число пятичленных граней равно 12[‡]. Кроме того, имеют место следующие формулы, которые полезны при обсуждении топологии кластеров:

[†] Известно, что существуют полиэдры, все грани которых — правильные многоугольники. Если все такие многоугольники одинаковы, то соответствующий полиэдр называется платоновым или правильным. Если некоторые грани различны, хотя и образованы правильными многоугольниками, то соответствующий полиэдр называют архимедовым или полуправильным.²⁴

[‡] Додекаэдр можно рассматривать как простейший представитель семейства (5,6)-полиэдров, с числом шестичленных циклов $n_6 = 0$.

$$2E = 3V, \quad 2E = \sum n_j, \quad n_6 = \frac{1}{2}V - 10 - 2n_7$$

(для полиэдров с гранями из пяти-, шести- и семичленных циклов).

Особый интерес с химической точки зрения представляют (5,6)-полиэдры, у которых нет смежных пятиугольных граней. Среди полиэдров этого класса наименьшее число вершин $V = 60$ имеет усеченный икосаэдр.

Другие критерии, используемые обычно при отборе полиэдров и пригодные для описания углеродных каркасов, основаны на анализе их метрических характеристик, совместимых с топологией полиэдра. Такими характеристиками являются длины ребер, углы между ребрами и гранями. Значения этих параметров, найденные для многогранников с идеальной геометрией, применяют для оценки размеров соответствующих карбополиэдров, и для оценки степени напряженности их σ -остова, определяемой в терминах отклонений значений валентных углов от идеальных.^{25–31} В табл. 1 представлены геометрические характеристики трех полиэдров — додекаэдра, s-октаэдра и s-икосаэдра.

Остановимся более подробно на некоторых способах конструирования полиэдров, которые используются при моделировании структуры кластеров углерода.

Метод триангуляции. В ряде работ, см., например,^{27, 29, 32, 33} обсуждаются методы дизайна кластеров углерода икосаэдрической симметрии. Такие кластеры удобно генерировать с использованием триангуляции сферы, описанной вокруг икосаэдра. На первом этапе проводят триангуляцию каждой грани правильного икосаэдра, разбивая ее на малые равносторонние треугольники. Эта процедура описывается в терминах двух целых чисел b и c , $b \geq c \geq 0$ и приводит к триангуляции сферы, содержащей V вершин: $V = 20(b^2 + bc + c^2)$. Из них 12 вершин имеют степень, равную пяти, остальные — шести. Если $b=c$ или $bc=0$, то отвечающий этой сфере дельтаэдр[§] будет иметь группу симметрии I_h . В остальных случаях полиэдры имеют группу симметрии I . Далее, соединяя центры смежных граней, переходят от дельтаэдра к двойственному полиэдру. В результате получают (5,6)-полиэдр икосаэдрической симметрии. Таким путем можно моделировать структуры гигантских фуллеренов икосаэдрической формы. Описанный метод может быть использован также для моделирования структуры кластеров тетраэдрической и более низких групп симметрии.³³ На рис. 3 представлены повторяющиеся фрагменты некоторых из икосаэдрических кластеров с большим числом вершин.

Метод триангуляции сферы находит широкое применение в геодезии, а также в архитектуре. Общие принципы для использования этого подхода при конструировании геодезических куполов разработал Р.Б.Фуллер. Структуру кластера C_{60} можно рассматривать как объединение двух полусфер, покрытых сетью из пяти- и шестичленных циклов.

Метод чехарды. Способ построения карбополиэдров, называемый методом чехарды (the leapfrog method), был

[§] Дельтаэдром называют полиэдр, все грани которого являются треугольниками.

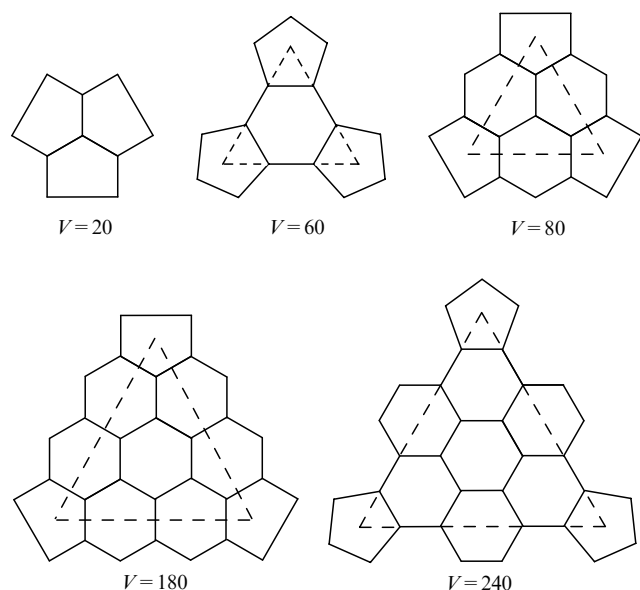


Рис. 3. Повторяющиеся фрагменты некоторых икосаэдрических кластеров

предложен Фаулером.³⁴ При его реализации исходят, например, из (5,6)-полиэдра с относительно небольшим числом вершин. Затем помещают в центр каждой грани такого полиэдра новую вершину и соединяют ее ребрами с ближайшими к ней вершинами. На следующем этапе переходят к дуальному полиэдру. В результате такой процедуры получают полиэдр из числом вершин, в три раза превышающим их количество в исходном полиэдре. Суть метода чехарды иллюстрирует рис. 4.

Метод лепестков. Этот способ конструирования полиэдров предназначен для моделирования структур, имеющих ось симметрии достаточно высокого порядка (5-, 6-, 7-го). В основе его лежит построение повторяющегося фрагмента, состоящего из нескольких конденсированных циклов. Затем фрагменты (лепестки) склеиваются с образованием новых граней (рис. 5). Метод лепестков был использован также в дизайне хиральных и полярных карбополиэдров.^{28, 29, 35}

Метод спирали. Этот метод основан на представлении структуры полиэдра в виде плоского графа, вершины которого лежат на концентрических окружностях. В таком случае структура полиэдра может быть закодирована в виде последовательности чисел, равных размерам циклов, расположен-

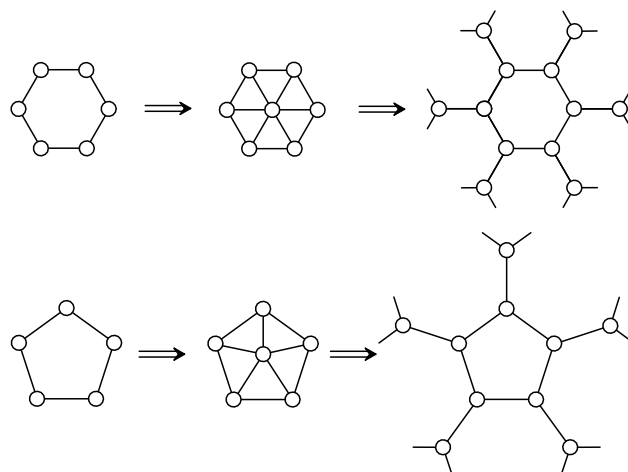


Рис. 4. Схема, иллюстрирующая процедуру конструирования высших фуллеренов в результате добавления в центр каждой грани исходного (5,6)-полиэдра по одной вершине

ных на маршруте, который начинается с центрального цикла и далее проходит по спирали последовательно через грани соседних слоев.³⁶ На рис. 6 приведен такой код для кластера C_{60} . Переход от топологического описания кластеров углерода к более детальному анализу их структуры и прогнозированию их физико-химических свойств связан с применением физико-химических методов, методов квантовой химии и молекулярной механики.

III. Квантовая химия фуллеренов

Квантовохимические модели кластеров углерода полиэдрического типа, которые описаны в литературе, опубликованной до 1985 г., основывались на классических выпуклых многогранниках – додекаэдре и усеченном икосаэдре.^{25, 37, 42} На кластеры углерода C_{20} (карбододекаэдр) и C_{60} (карбо-*s*-икосаэдр) была распространена π -электронная модель, которая хорошо зарекомендовала себя при описании плоских сопряженных углеводородов и их гетероаналогов.⁴³ Строго говоря, в полиэдрической молекуле π -электронной системы не существует, поскольку такая молекула является неплоской и ее поверхность близка к сферической. Однако связи в карбополиэдре можно описать с помощью следующего подхода. Такой подход обычно используют для классических плоских сопряженных систем: каждый атом углерода

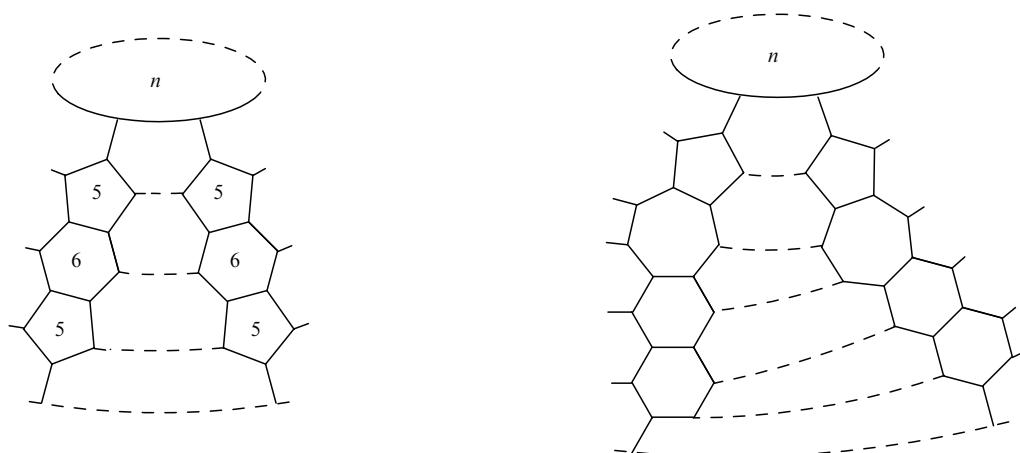


Рис. 5. Примеры базисных фрагментов, используемые при дизайне кластеров углерода с осями симметрии 5-го или 6-го порядков

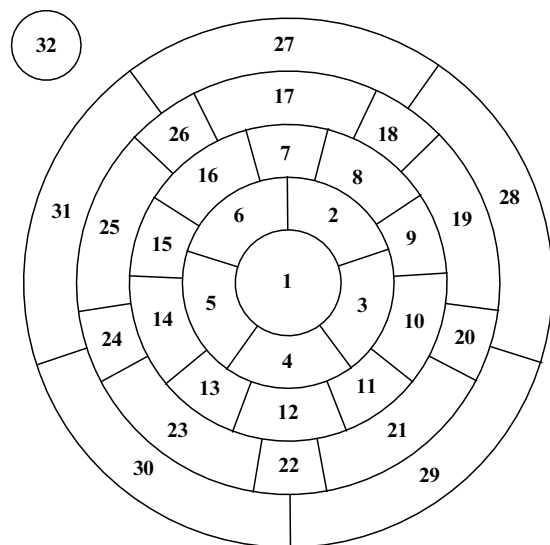


Рис. 6. Кодирование структуры кластера $I_h\text{-C}_{60}$ с помощью системы концентрических окружностей. Нумерация граней проведена по часовой стрелке по спирали. Кластеру $I_h\text{-C}_{60}$ сопоставляется следующий код:

$I_h\text{-C}_{60} = 5666665656565656565656565666665$

Цифра, стоящая на первом месте этого кода, равна числу сторон i -й грани. Последняя цифра соответствует бесконечной грани молекулярного графа (D.E.Manolopoulos, J.C.May, S.E.Down. *Chem. Phys. Lett.*, **181**, 105 (1991))

предоставляет три гибридных орбитали и три электрона на образование трех двухэлектронных локализованных σ -связей с соседними атомами. Четвертый электрон расположен на гибридной p -орбитали, ортогональной к трем σ -орбиталям, ориентированным вдоль связей с соседними атомами.^{25, 29, 31} Для исследования строения p -электронной системы в работах^{25, 38, 39} было использовано приближение Хюккеля и те концепции, которые применяются в этой теории для описания классических π -электронных систем.

Напомним некоторые элементы хюккелевской теории. Это позволит более свободно ориентироваться в результатах тех многочисленных расчетов карбополиэдров, которые были проведены в p -приближении за последние 5–7 лет. Прежде всего следует отметить, что метод Хюккеля имеет топологическую природу. В простейшем его варианте учитывают лишь отношение соседства между атомами (наличие химических связей) и пренебрегают метрическими характеристиками молекулы. В методе Хюккеля используются два эмпирических параметра: кулоновский (α) и резонансный (β) интегралы. С помощью этих величин записывается гамильтониан для системы π -электронов и вычисляются одноэлектронные уровни энергии. Одноэлектронные уровни энергии ϵ_i являются линейными функциями вида

$$\epsilon_i = \alpha + x_i \beta,$$

где x_i – собственные числа молекулярного графа, описывающего σ -остов карбополиэдра. Уровни энергии с $x_i > 0$ называют связывающими, а с $x_i < 0$ – разрыхляющими. Уровень энергии $\epsilon_i = \alpha$ называют несвязывающим. Аналогичная терминология используется и для молекулярных орбиталей (МО).

Фундаментальным понятием теории Хюккеля является понятие замкнутой электронной оболочки. Таким свойством обладают системы, в которых в основном состоянии двукратно заняты все связывающие МО, а несвязывающие и разрыхляющие уровни энергии вакантны. Если в основном состоянии молекулы помимо двукратно занятых имеются

пустые связывающие орбитали, то говорят, что система имеет псевдозамкнутую оболочку. Наличие замкнутой электронной оболочки свидетельствует о кинетической стабильности системы. Эта стабильность обычно тем выше, чем больше энергетическая щель $\Delta\epsilon$, отделяющая разрыхляющие уровни энергии от связывающих. Системы, у которых имеются вакантные связывающие уровни энергии, могут иметь повышенную склонность к образованию анионов. Наличие заполненных разрыхляющих уровней энергии способствует стабилизации окисленных форм. Случай, когда заполнен несвязывающий уровень энергии, обычно нуждается в дополнительном анализе.

Наряду с энергией делокализации для оценки стабилизации p -электронных систем карбополиэдров используют также различные виды энергии резонанса: топологическую энергию резонанса,^{29, 44, 45} энергию резонанса по Гессу и Шаду,⁴⁶ энергию резонанса, вычисляемую с помощью модели сопряженных циклов⁴⁷ и некоторые другие аналогичные характеристики. Все эти величины обычно используют для оценки степени ароматичности классических сопряженных углеводородов. Однако в работах^{27–29, 48, 49} такие оценки были применены и для характеристики относительной стабильности ненасыщенных полиэдрических кластеров углерода.

Начиная с 1985 г., после появления в печати работы,¹ к проблемам фуллерена стали проявлять особый интерес теоретики.

Появилось значительное число публикаций, в которых методами квантовой химии в различных приближениях исследовалось электронное строение футбольена $I_h\text{-C}_{60}$, его изомеров, анионов, катионов, полиэдрических кластеров углерода с другим числом атомов, в том числе высших фуллеренов. Расчеты выполнялись простым и расширенным методами Хюккеля,^{26–34, 36–39, 42, 48–64} MNDO^{64–71} и AMI,^{72–74} неэмпирическим методом МО ЛКАО ССП в различных базисах,^{71, 73, 75–77} методами CNDO,^{30, 39, 78} INDO,⁷⁹ Паризера – Парра – Поппа с учетом взаимодействия конфигураций,^{80–82} Х₂-методом,^{83, 84} методами молекулярной механики с оценками частот колебаний.^{83–89} Останемимся на некоторых из этих работ, которые, с нашей точки зрения, сыграли существенную роль для понимания особенностей химического строения полиэдрических кластеров углерода.^{29, 36, 66, 69}

Шмальц с соавт.²⁹ разработали простой способ дизайна полиэдрических структур с группами симметрии D_{nd} и D_{nh} и провели моделирование электронного строения более чем 30 кластеров углерода такого типа в топологическом приближении. На основании анализа результатов расчета было сформулировано несколько правил, выполнение которых, по мнению авторов,²⁹ необходимо для стабилизации полиэдрических структур. Наиболее важны следующие правила:

1. Стабильные кластеры углерода имеют вид полиэдров, в которых каждый атом углерода имеет координационное число 3.
2. Более стабильны карбополиэдры, содержащие только пяти- и шестичленные циклы.
3. Более симметричные кластеры углерода – стабильнее.
4. Пятичленные циклы в полиэдрах должны быть изолированными.
5. Форма карбополиэдра должна быть близка к сферической.

Отметим несколько следствий из этих правил. Так, например, из первого правила следует, что число вершин у кластера должно быть четным (нечетные кластеры больших размеров не наблюдаются), из второго правила следует, что любой полиэдр из рассматриваемого класса всегда имеет в точности 12 пентагонов. Число гексагонов при этом может быть неограниченным. Футболон $I_h\text{-C}_{60}$ является наименьшим кластером, для которого выполняется четвертое правило.

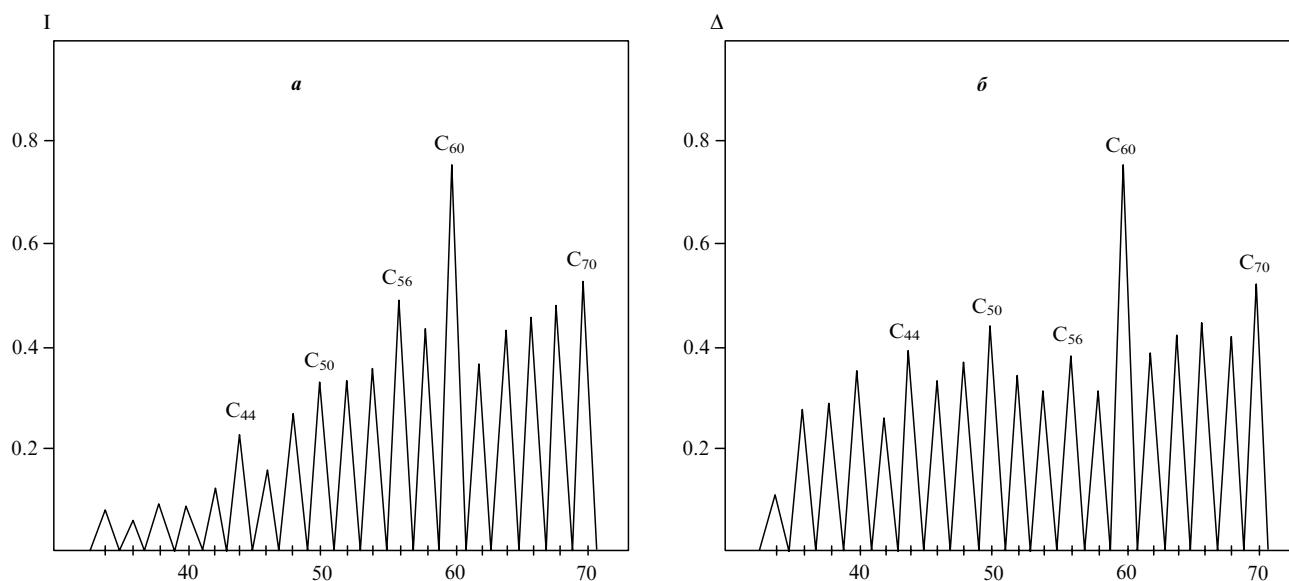


Рис. 7. Относительные интенсивности в масс-спектрах кластеров углерода C_n при $34 \leq n \leq 70$ (а).

Энергетические зоны, отделяющие заполненные в основном состоянии электронные уровни энергии кластеров C_n от вакантных (б). Протяженности этих энергетических зон Δ рассчитаны в топологическом приближении методом Хюккеля и приведены в единицах резонансного интеграла β

Следует отметить, что число изомеров полиэдрических структур C_n быстро растет с ростом числа атомов, даже если ограничиться только (5,6)-полиэдрами. Карбододекаэдр C_{20} не имеет изомеров в рассматриваемом классе полиэдров, однако, например, у полиэдра с $n = 78$ таких изомеров уже 21822. Поэтому генерация всех возможных полиэдрических структур с данным числом атомов является непростой задачей. Эта задача еще больше усложняется, если необходимо проводить априорные оценки энергетических и спектральных характеристик этих структур. В качестве экспресс-анализа обычно используют топологическое приближение Хюккеля. На основании результатов таких расчетов отбирают наиболее перспективные структуры, которые затем исследуют более сложными методами. Статьи, в которых использовался метод Хюккеля, составляют значительную часть работ по теории электронного строения кластеров углерода. Естественно возникает вопрос – в какой степени пригодно приближение Хюккеля для решения задач структурной химии фуллеренов?

Рассмотрим в связи с этой проблемой результаты некоторых исследований, которые представляют не только самостоятельный интерес, но и подтверждают целесообразность использования метода Хюккеля для анализа свойств кластеров углерода. Прежде всего отметим, что для наиболее изученного кластера C_{60} все методы расчета более высокого уровня дают схему одноэлектронных энергий, аналогичную той, которая получена по методу Хюккеля.²⁰

В работе Ньютона и Стентона⁶⁶ в рамках метода MNDO были проведены расчеты фуллерена и некоторых других кластеров углерода. Для C_{60} авторы⁶⁶ проанализировали структуру граничных орбиталей и установили, что ВЗМО являются функциями, построенными на 97% из радиальных р-орбиталей атомов углерода.

В работе⁶⁹ исследовано около 30 кластеров углерода самого разнообразного строения: кластеры икосаэдрической и тетраэдрической симметрии, кластеры сферической формы и бочкообразные кластеры с группами симметрии D_{nd} или D_{nh} . Выбор систем в значительной степени опирался на результаты расчетов,²⁹ которые были выполнены методом MNDO с полной оптимизацией геометрии. Среди рассмотренных структур был гигантский кластер C_{540} икосаэдрической симметрии. В работе²⁹ определены геометрические

характеристики и теплоты образования рассмотренных кластеров. Установлено, что теплоты образования некоторых из этих суперкластеров углерода связаны линейным соотношением с энергией делокализации, вычисленной в приближении Хюккеля, в котором учтены поправки к резонансным интегралам, связанные с отклонением структур кластеров от сферической формы.

Интересное наблюдение сделано авторами.³⁶ Найдена корреляция между интенсивностями масс-спектров ионов кластеров углерода C_n^+ , где $34 \leq n \leq 70$, полученных при лазерном испарении графита, и значениями энергетических щелей Δ_ϵ в р-электронных спектрах, вычисленных по простому методу Хюккеля для соответствующих фуллеренов (рис. 7). Среди всех возможных изомеров кластеров C_n выбирались кластеры с наибольшей энергетической щелью Δ_ϵ .

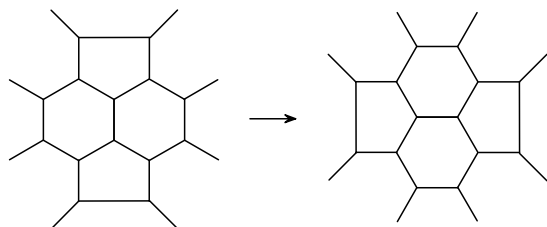
Из проведенного краткого анализа видно, что для систем полиэдрического типа, близких по форме к сферическим, целесообразно использовать приближение Хюккеля, так как этот метод дает полезную информацию об электронных свойствах таких систем. Остановимся более подробно на некоторых характеристиках геометрии и электронного строения кластеров C_{60} , C_{70} и карбополиэдров с большим числом атомов, а также на эндоэдральных комплексах.

1. Кластеры C_{60}

Из 60 атомов углерода можно построить большое число изомеров. Кластер I_h-C_{60} является одним из них. Его метрические характеристики были уточнены методами электронографии⁹² и РСА[†] (строение осмиевого производного дано в⁹³), рассчитаны различными методами квантовой химии.^{49, 54, 66, 68, 72, 73, 75, 76} В кластере I_h-C_{60} имеются связи двух типов: r_1 – инцидентные пятичленным циклам, r_2 – общие для пяти- и шестичленных граней. Все расчетные методы приводят к выводу об альтернировании длин связей r_1 и r_2 , что соответствует экспериментальным данным, согласно которым $r_1 = 1.401$; $r_2 = 1.456$ Å.^{92, 93} Изомеры C_{60} можно построить разными способами. Например, из доде-

[†] Н.В.Burgi, E.Blanc, D.Schwarzenbach, S.Liu, Y.Lu, M.M.Kappes, J.A.Ibers. *Angew. Chem.*, **104**, 667 (1992).

каэдрической структуры C_{20} в результате операции усечения вершин получают новую структуру C_{60} , состоящую из трех- и десятичленных циклов. Ряд изомеров C_{60} был генерирован с помощью метода лепестков.²⁹ Изомеры фуллеренового типа могут быть получены из I_h-C_{60} в результате перегруппировки Стоуна–Уэлса в пирацикленовых фрагментах.⁶³



Однако такая операция приводит к появлению в структурах новых изомеров смежных пятичленных циклов (пенталеновые фрагменты), что приводит к дестабилизации углеродного кластера.

Из результатов многочисленных теоретических работ следует, что среди полиэдрических изомеров C_{60} икосаэдрическая структура БФ является наиболее стабильной. Стабильность футболона I_h-C_{60} обычно связывают с наличием 12 эквивалентных (частично перекрывающихся) кораннуленовых структурных мотивов. В каждом таком кораннуленовом фрагменте содержится пятичленный цикл, окруженный пятью гексагонами, что обеспечивает изоляцию друг от друга пятичленных циклов. Качественные соображения о невыгодности структур, содержащих смежные пятичленные циклы, подтверждены результатами расчетов, приведенных в работе.⁷¹ В этой статье полумпирическим методом MNDO и неэмпирическим методом МО ЛКАО ССП с использованием двухэкспоненциального базиса 3–21Г рассчитаны изомеры C_{60} , содержащие две, три и четыре пары смежных пятичленных циклов. Установлено, что наиболее стабильный изомер такого типа имеет симметрию C_{2v} и энергию на 2 эВ большую, чем энергия I_h-C_{60} . Каждая пара смежных пятичленных циклов вносит в энергию дестабилизации структуры I_h-C_{60} примерно одинаковый вклад, равный 1.0 ± 0.2 эВ.

Влияние пенталеновых фрагментов на стабильность изомеров C_{60} обсуждается в работе⁷⁰ в связи с реакциями фотодиссоциации кластера C_{60} , а также некоторых других кластеров углерода, которые изучались О'Брайеном с соавт.⁹⁴ В работе⁷⁰ приведены результаты расчетов методом MNDO равновесной геометрии теплот образования и потенциалов ионизации нескольких кластеров углерода – C_{62} , C_{60} , C_{58} , C_{56} , C_{54} , C_{52} , C_{50} . Получены оценки для теплот изомеризации этих полиэдрических кластеров по механизму Стоуна–Уэлса, а также оценки теплот реакции элиминирования фрагментов C_2 , C_4 и C_6 из футболона C_{60} и кластера C_{62} . Результаты расчета также подтверждают вывод о том, что наличие пенталеновых фрагментов дестабилизирует кластеры углерода. Найдено, что элиминирование C_2 из кластера C_{62} является сильно эндотермической реакцией ($\Delta H = 99$ ккал/моль), однако тепловой эффект этой реакции значительно меньше, чем тепловой эффект реакции $C_{60} \rightarrow C_{58} + C_2$ ($\Delta H = 273$ ккал/моль). Отметим также, что в работе⁷⁰ описана структура одного из наиболее стабильных полиэдрических изомеров C_{30} .

Приведенные результаты свидетельствуют о большей стабильности структуры футболона по сравнению с его полиэдрическими изомерами. Однако при определенных условиях могут существовать и другие изомеры, такие как метастабильные энергоемкие частицы. В работе⁹⁵ указывается, что ряд изомеров C_{60} присутствует в пламени при сгорании бензола.

2. Ароматичность фуллерена C_{60}

Японские ученые Иошида и Осава³⁷ ввели определение нового класса сопряженных молекул, который они назвали суперароматическим. К этому классу соединений были отнесены молекулы полиэдрической формы, в которых имелись электроны, занимающие молекулярные орбитали, делокализованные на поверхности трехмерного тела с симметрией, близкой к сферической.[†] В качестве иллюстрации была приведена гипотетическая молекула C_{60} со структурой усеченного икосаэдра. В такой молекуле C_{60} имеется система подвижных электронов, способная обеспечить дополнительную стабилизацию полиэдра аналогично тому, как это имеет место в молекуле бензола. Независимо от работы Иошиды и Осава³⁷ чисто углеродные полиэдрические аналоги классических ароматических систем были рассмотрены в работах Бочвара и Гальперн.^{25,38} В работе²⁵ впервые были даны количественные оценки энергии резонанса (энергии делокализации) в такой необычной сопряженной молекуле. Из полученных результатов²⁵ вытекало, что кластер C_{60} имеет энергию резонанса большую, чем молекула бензола, и в соответствии с квантовохимическим критерием ароматичности молекулу C_{60} нужно отнести к ароматическим системам нового типа.

Следует отметить, что термин «ароматичность» давно используется в органической химии. С ним связывают обычно наличие целого комплекса физико-химических свойств у исследуемого соединения, перечисленных, например, в работе.⁹⁰ Однако толкование термина «ароматичность» всегда было неоднозначным и зависело от того, делался ли основной акцент на химические свойства или на структуру и электронное строение (сравни, например, определение этого термина, данные в работах^{90,91}).

Анализ химических свойств футболона показывает, что его вряд ли целесообразно относить к ароматическим соединениям. Действительно, большинство из известных производных футболона получены в результате реакции присоединения по кратным связям (см. далее раздел VI).

Однако по физическим критериям молекулу C_{60} можно отнести к ароматическим системам (например, длины связей $C-C$ в C_{60} хотя и различны для (6,6)- и (6,5)-связей, но близки к длинам связей в графите; система C_{60} поглощает свет при сравнительно больших длинах волн, имеет замкнутую электронную оболочку и довольно значительную величину энергии резонанса).

Энергия резонанса используется обычно для оценки стабильности системы относительно некоторых эталонных структур. В работе²⁹ приведены сравнительные оценки энергии резонанса C_{60} , вычисленные различными методами (по Хьюкелю, по Гессу и Шааду, по Рандичу методом сопряженных циклов и некоторыми другими). Полученные данные свидетельствуют об ароматичности БФ в смысле квантовохимических критериев, причем согласно большинству из них, БФ имеет меньшую степень ароматичности, чем бензол.

Итак, понятие ароматичности, выработанное для классических сопряженных молекул, вряд ли стоит распространять на молекулы типа фуллерена. Если же нужно подчеркнуть образование единой p -электронной делокализованной системы, приводящей к определенному выигрышу в энергии, лучше пользоваться термином «псевдоароматичность». Ниже приведены основные физические свойства БФ.¹⁸

Структурные данные

Кристаллическая кубическая структура:
 $Fm\bar{3}m$ ($T > 260$ К), $Pa\bar{3}$ ($T < 260$ К).

[†] При написании обзора мы воспользовались английским переводом фрагмента из работы,³⁷ который любезно прислал нам проф. Е.Осава.

Диаметр углеродной клетки: 7.1 Å
 Длины связей: C=C 1.391, C—C 1.455 Å
 Невалентное расстояние между молекулами C₆₀
 в кристалле: 3.1 Å
 Объемный модуль: 18 ГПа
 Плотность: 1.65 г/см³

Спектральные характеристики

Сродство к электрону: 2.6–2.8 эВ
 Потенциал ионизации: 7.6 эВ
 Ширина запрещенной зоны: 1.9 эВ
 Химический сдвиг ЯМР ¹³C: 142.68 м.д.
 Частоты колебаний
 ИК: 528, 577, 1183, 1429 см⁻¹
 КР: 1250, 1422, 1467, 1573
 Индекс рефракции: 2.2 (630 нм)

3. Кластер C₇₀

Структура кластера C₇₀ определена методами электронной дифракции,⁹⁶ исследована методом РСА для иридиевых производных,⁹⁷ рассчитана различными методами квантовой химии (см., например,⁷⁷). Установлено,⁹⁶ что кластер C₇₀ имеет фуллереновую структуру с эллипсоидальной формой, описываемой группой симметрии D_{5h}. Длины связей C—C меняются в пределах от 1.37 до 1.47 Å. Наиболее короткие связи соединяют вершины двух различных пентагонов. Наиболее длинные расположены в пятичленных циклах. «Высота» молекулы равна 7.8 Å. Отмечается,⁹⁶ что экваториальная часть C₇₀ имеет диаметр 6.94 Å и сужена на 0.05 Å. Длины связей C—C, найденные для иридиевого производного C₇₀ методом РСА,⁹⁷ согласуются, в основном, с найденными в работе.⁹⁶

Формально кластер D_{5h}-C₇₀ может быть получен из двух половинок кластера C₆₀ в результате вставки пяти пар атомов углерода в экваториальной плоскости.

Кластер D_{5h}-C₇₀, так же как и I_h-C₆₀, содержит только изолированные пятичленные циклы. В сфероидальной молекуле I_h-C₆₀ атомы углерода эквивалентны; они естественным образом разбиваются на пары, участвующие в образовании связей между смежными пятичленными циклами, которые попарно эквивалентны. Структуру I_h-C₆₀ можно описать также в терминах пирацикленовых фрагментов или фрагментов кораннуленового типа, которые попарно структурно эквивалентны. Однако эллипсоидальную структуру D_{5h}-C₇₀ нельзя описать в терминах фрагментов только одного из типов, указанных выше. В молекуле D_{5h}-C₇₀ наряду с пирацикленовыми фрагментами можно выделить кораннуленовый и пиреновый структурные мотивы.

Неэквивалентность атомов углерода в молекуле C₇₀ приводит к различным значениям химических сдвигов в спектрах ЯМР ¹³C. В молекуле C₇₀ имеется 5 типов атомов и соответствующее число сигналов. В работе⁹⁸ предложена следующая интерпретация химических сдвигов в кластере D_{5h}-C₇₀: сигнал при 130.8 м.д. отнесен к атомам углерода десяти пиреновых фрагментов; сигналы, расположенные в интервале 147.8–150.8 м.д., связаны с тремя различными атомами углерода пирацикленовых фрагментов; сигнал при 144.4 м.д. отнесен к кораннуленовым углеродным атомам.

Такая интерпретация химических сдвигов в кластере D_{5h}-C₇₀ была использована в последующих работах при моделировании структуры высших фуллеренов по их спектрам ЯМР.¹⁰

4. Кластеры C_n с n > 70

Как уже отмечалось, число изомеров кластеров C_n быстро растет с увеличением n, даже если ограничиться фуллереновыми структурами, которые содержат только пяти- и шестичленные циклы. Однако их число заметно

уменьшается, если рассматривать только кластеры, удовлетворяющие правилу изолированных пятиугольников. Для C₇₈ число изомеров, содержащих только изолированные пентагоны, равно пяти, для C₈₄ – 24, для C₉₀ – 46.⁵⁵ Вместе с тем, число таких изомеров также достаточно быстро растет с увеличением n. Поэтому особое значение приобретают качественные методы прогнозирования структуры и свойств полиэдрических кластеров с числом атомов больше 70. Один из таких методов базируется на приближении Хюккеля. Фаулер с соавт.^{57,60} использовал этот подход для вывода ряда правил, аналогичных классическому правилу Хюккеля – (4n + 2), гарантирующих замкнутость электронной оболочки. Наиболее общие из этих правил формулируются следующим образом.⁶⁰

Правило 1. Среди изомеров кластеров C_n при n = 60 + 6k (k ≥ 1) при каждом целом значении k найдется по крайней мере один изомер с замкнутой электронной оболочкой.

Правило 2. Среди изомеров кластеров C_n, имеющих ось симметрии пятого порядка, при n = 70 + 30k или n = 84 + 36k, для каждого целого значения k ≥ 0 найдется хотя бы один изомер с замкнутой электронной оболочкой.

Правило 3. Кластер C_{3m}, полученный из кластера C_m в результате операции «чехарда», имеет замкнутую электронную оболочку.

При наличии замкнутой электронной оболочки для оценки относительной стабильности кластеров углерода часто используют разность между энергиями ВЗМО и НСМО (Δε). Как отмечалось ранее, эта величина достаточно хорошо коррелирует с интенсивностями масс-спектров кластеров углерода C₃₄–C₇₀, полученных в результате лазерного испарения графита. Однако оценка стабильности высших фуллеренов, сделанная на основании величины энергетической щели Δε, не всегда оказывается надежной. Действительно, в работе⁶⁰ для кластера C₈₄ были предложены три структуры симметрии D_{6h}, T_d и D₂. Этот список был дополнен еще одним изомером симметрии D_{7d}.⁹⁹ Основные параметры, характеризующие электронное строение этих четырех структур, найденные по методу Хюккеля, представлены в табл. 2.

Как видно из таблицы, энергетические характеристики структуры D_{7d}-C₈₄ близки к аналогичным величинам для футбола C₆₀. Кроме того, значение энергетической щели Δε для D_{7d}-C₈₄ отличается от значения для футбола только на 0.011|β|, поэтому структура D_{7d}-C₈₄ должна бы быть наиболее предпочтительной. Однако результаты расчетов, проведенные в⁷¹ методами MNDO и неэмпирическим вариантом МО ЛКАО ССП в базисе 3–21Г показали, что это не так. В работе⁷¹ установлено, что трем структурам кластера C₈₄ симметрии D_{6h}, T_d и D_{7d} действительно соответствуют локальные минимумы на поверхности потенциальной энергии, причем структура D_{6h}-C₈₄ более стабильна, чем T_d-C₈₄ (на 23.4 (MNDO) или на 18.2 ккал/моль – ab initio). Кроме того, энергия структуры D_{7d}-C₈₄ на несколько десятков ккал/моль больше, чем энергия структуры T_d-C₈₄.

Таблица 2. Энергетические характеристики изомеров C₈₄, вычисленные по методу Хюккеля⁹⁹

Кластер	Симметрия	ВЗМО (β)	НСМО (β)	Δε (β) ^a	E _d (β) ^b
C ₈₄	T _d	0.572	–0.124	0.696	0.559
	D _{6h}	0.529	0	0.529	0.558
	D ₂	0.497	–0.117	0.614	0.558
	D _{7d}	0.607	–0.139	0.746	0.556
C ₆₀	I _h	0.618	–0.139	0.757	0.553

^a Δε – ширина запрещенной зоны,

^b E_d – энергия делокализации на один электрон.

Таблица 3. Фуллерены C_n с замкнутой и псевдозамкнутой электронными оболочками для $60 \leq n \leq 78$, спектры ЯМР ^{13}C и рассчитанные теплоты образования

Структура	Интенсивность линий	ΔH_f° , ккал/моль
$I_h\text{-}C_{60}$	1(60с)	573.0
$D_{5h}\text{-}C_{70}$	3(10с), 2(20с)	—
$D_{6h}\text{-}C_{72}$	2(24с), 2(12с)	—
$D_{3h}\text{-}C_{74}$	1(2с), 4(4с), 4(12с)	—
$D_{2h}\text{-}C_{76}$	19(4с)	—
$C_{2v}\text{-}C_{78}$	18(4с), 3(2с)	695.7
$D_{3h}\text{-}C_{78}$	13(6с)	697.8
$C_{2v}\text{-}C_{78}$	17(4с), 5(2с)	694.3
$D_{3h}\text{-}C_{78}$	5(12с), 3(6с)	702.3
$D_{3h}\text{-}C_{78}$	5(12с), 3(6с)	697.8

Примечание. Для фуллерена C_{78} приведены данные для обеих симметрий — C_{2v} и D_{3h} .

Этот пример показывает, что при сравнении энергетических характеристик высших фуллеренов топологические методы могут давать ошибочные результаты. Однако без топологического приближения вряд ли можно обойтись, если речь идет о поиске возможных структур, о перечислении изомеров, об интерпретации спектров ЯМР и о некоторых других задачах структурной химии фуллеренов. Отметим в связи с этими проблемами работу,¹⁰⁰ в которой авторы охарактеризовали топологические изомеры C_{84} фуллеренового типа.

Структуры высших фуллеренов с числом атомов углерода ≤ 84 обсуждаются также в работах.^{57–59, 67} В табл. 3 приведены данные о структурах кластеров углерода C_n ($60 \leq n \leq 78$), удовлетворяющих правилу «изолированных пятиугольников» и имеющих замкнутую электронную оболочку. Здесь же даны характеристики спектров ЯМР ^{13}C и теплоты образования, вычисленные по методу молекулярной механики.

Фуллерены с большим числом атомов (гигантские фуллерены), в том числе и протяженные углеродные структуры фуллеренового типа, обсуждаются в работах.^{59, 101–106} Естественно возникает вопрос о моделировании их структуры. Так, Крото¹⁰¹ для гигантских фуллеренов предложил использовать сферические модели. Такие сферические структуры кажутся на первый взгляд весьма привлекательными. Кроме того, результаты квантовохимических расчетов⁶⁹ больших кластеров свидетельствуют о стабильности такого гигантского фуллерена икосаэдрической симметрии, как C_{540} . Однако образование полых гигантских фуллеренов сфероидального типа кажется маловероятным, так как они должны заключать внутри себя довольно значительную часть пустого пространства. Трудно представить, что при синтезе гигантских кластеров C_n в результате испарения графита или горения бензола в их внутреннюю полость не будут попадать другие более мелкие частицы, образованные из атомов углерода, или какие-либо другие примесные атомы. Поэтому нельзя исключить, что гигантские фуллерены имеют более сложную структуру. Можно предположить для таких кластеров структуру типа матрешек или лукович. Некоторые из гигантских фуллеренов могут иметь цилиндрическую форму или образовывать более сложные сетчатые структуры. Такие углеродные кластеры (капсулены, баррелены, тубулены, бочонки, торены и т.д.) рассматриваются в работах.^{31, 64, 102–108}

Цилиндрические структуры можно описать в виде гомологических рядов. Так, в работе⁶⁴ обсуждается структура и электронное строение барреленов общей формулы C_m ($m = 36 + 12n$). В предельном случае углеродные кластеры цилиндрической формы можно рассматривать как бесконечные макромолекулы, а соответствующие им эндоэдральные

комплексы, содержащие внутри углеродных цилиндров линейные цепочки атомов,[†] как молекулярные провода.¹⁰⁶

Свойства углеродных цилиндров зависят от радиуса и характера концевых групп. Кластеры углерода с замкнутой электронной оболочкой должны иметь форму цилиндров, закрытых на концах (капсулены, баррелены). Открытые углеродные цилиндры вряд ли могут существовать сами по себе, так как содержат на краях большое число радикальных центров. Однако, если насытить свободные валентности радикалов, то можно создать макромолекулы цилиндрической формы, которые будут иметь хорошие электропроводящие свойства. Математические модели таких систем, в том числе и их тороидных аналогов, обсуждались еще Хейлбронером¹¹⁰ в 1954 г., в связи с исследованием электронного строения гомологических рядов полиядерных ароматических углеводородов. Недавно интерес к таким системам возник вновь в связи с поиском новых классов квазиодномерных проводников.^{111, 112}

В работе¹⁰³ сообщается о получении нитевидных кристаллов углерода, по-видимому, действительно состоящих из микротубуленов.

В принципе нельзя исключить также возможность образования углеродных структур, в которых атомы углерода располагаются на поверхностях различного типа. Так, например, в¹⁰⁴ обсуждается случай, когда такая поверхность имеет отрицательную кривизну.

5. Эндоэдральные комплексы фуллеренов

Перейдем теперь к соединениям включения типа $M_n @ C_m$. О первых результатах квантовохимических расчетов таких систем сообщалось в работах.^{38, 39} В этих публикациях методом CNDO/2 с частичной оптимизацией геометрии рассчитывались системы $M^+ @ C_{24}$, $M = \text{Li}, \text{Na}$. При этом предполагалось, что кластер C_{24} имеет форму усеченного октаэдра. Согласно расчету, введение катиона Li в центр карбо-*s*-октаэдра стабилизирует систему C_{24} , тогда как Na^+ оказывает дестабилизирующий эффект. Это связано с тем, что в случае Li весь положительный заряд распределен на углеродном каркасе, в случае же Na 30% заряда остается на атоме металла. Для выведения катиона M^+ за пределы карбополиэдра через центр шестиугольной грани необходимо преодолеть значительный барьер. Это гарантирует кинетическую стабильность $M^+ @ C_{24}$.

Расчетных работ по эндоэдральным кластерам относительно немного. Особого внимания заслуживают результаты работы,⁶⁹ в которой приведены детальные расчеты $\text{Li}^+ @ C_{60}$. Рассмотрены случаи, когда Li^+ находится как внутри, так и вне кластера C_{60} . Расчеты показали, что образование эндоэдрального кластера $\text{Li}^+ @ C_{60}$ требует значительных затрат энергии ($\Delta H = 30$ ккал/моль), в то время как при образовании экзоэдрального кластера, когда Li^+ располагается вне углеродной клетки над пяти или шестичленным циклом, происходит заметный выигрыш в энергии.

Заряд на атоме Li положительный и колеблется в пределах 0.5–0.8 а.е. Положение катиона Li в центре клетки не соответствует абсолютному минимуму; катион может двигаться практически свободно по внутренней части полиэдра, удаляясь от центра на расстояние до 1.4 Å. Однако, так же как и в случае $M^+ @ C_{24}$, выход катиона M^+ за пределы углеродной клетки связан с преодолением очень большого потенциального барьера (> 75 ккал/моль), что обеспечивает кинетическую стабильность такого эндоэдрального комплекса.

[†] Вопрос о возможности существования изолированных гомоатомных цепочечных макромолекул, образованных атомами первого и второго периодов, давно привлекает внимание специалистов (см., например,¹⁰⁹). Недавно опубликованы данные о получении «провода» свинца внутри углеродных нанотрубок диаметром до 2 нм (P.M.Ajayan, S.Iijima. *Nature*, **361**, 333 (1993)).

В работах ^{113, 114} проведены неэмпирические расчеты кластеров $X @ C_{60}$, $X = O, F, K, Ca, Mg, Cr, Ba, La, Eu, U$. Расчеты ¹¹³ проведены методом Хартри–Фока с использованием релятивистского потенциала для остовных электронов. Предполагалось, что примесный атом располагается в центре углеродной клетки. Расчеты ¹¹⁴ проведены в приближении зависимости функционала энергии от локальной электронной плотности с обменно-корреляционным потенциалом, предложенным в ¹¹⁵. На основании анализа заселенности по Малликену установлено, что на углеродном каркасе содержится заряд $\sim 2.85e$. Верхний занятый уровень энергии соответствует МО, локализованной на атомах углерода.

Анализ результатов расчетов ¹¹³ соединений включения $M @ C_n$ показывает, что роль атома (иона), находящегося внутри углеродной клетки, сводится, в основном к донированию электронов на p -электронную оболочку углеродного остова. Степень переноса электрона и стабильность системы зависят от относительных значений редокс-свойств примесного атома и углеродного кластера. Так, атом La донирует два $6s$ -электрона в делокализованную систему углеродной клетки, занимая две вакантные орбитали кластера C_{60} , третий валентный электрон остается локализованным на $5d$ -АО. Из результатов расчета ¹¹³ можно сделать вывод, что по своим химическим свойствам комплекс $La @ C_{60}$ должен быть похож на фуллерен в триплетно возбужденном состоянии. Электронное строение эндоэдральных комплексов $M @ C_n$ обсуждается также в работах ^{116–119}.

Акцепторную способность кластеров C_n можно оценить качественно на уровне приближения Хюккеля. Так, в работе ⁵⁶ было найдено, что наиболее стабильными являются дианионы C_n^{2-} с $n = 74, 82, 88$. Отмечается, что такие дианионы являются удобными структурами для образования эндоэдральных комплексов с металлами, донирующими два электрона в p -систему окружающей клетки. В частности, указывается на стабильность кластера $C_{3v}-C_{82}^{2-}$. Этот вывод соответствует экспериментальным данным, подтверждающим существование долгоживущего кластера $La @ C_{82}$ и характер распределения заряда в такой системе.⁵⁶

6. Нестабильные фуллерены

В большинстве теоретических работ, в которых обсуждаются полиэдрические кластеры углерода, основное внимание уделяется структурам, удовлетворяющим тем или иным критериям стабильности, и в частности, кластерам, имеющим замкнутую электронную оболочку. Наличие незамкнутой электронной оболочки у полиэдрического кластера C_n свидетельствует о его достаточно высокой реакционной способности. Такой кластер кинетически нестабилен и его трудно изолировать. Однако, зная геометрию основного состояния и электронное строение кластера C_n с незамкнутой электронной оболочкой, в ряде случаев легко качественно оценить структуру устойчивых производных такого кластера. Поэтому нестабильные структуры также представляют интерес и их целесообразно рассматривать как промежуточные частицы (интермедиаты), стабилизация которых при определенных условиях может привести к созданию материалов нового типа.

Рассмотрим несколько примеров. Простейшим представителем семейства фуллеренов является карбододекаэдр C_{20} . Первые расчеты кластера C_{20} , выполненные вначале в p -приближении Хюккеля,²⁵ а затем и расширенным методом Хюккеля³⁸ показали, что такой фуллерен имеет незамкнутую электронную оболочку, и его основное состояние должно быть триплетным. Недавние неэмпирические расчеты, проведенные авторами,¹²⁰ подтвердили этот вывод, из которого следует, что кластер C_{20} должен быть химически активной частицей. Один из способов получения стабильной, менее реакционной системы, состоит в переходе от кластера C_{20} к его карборановым производным $C_{18}B_2$.^{25, 121}

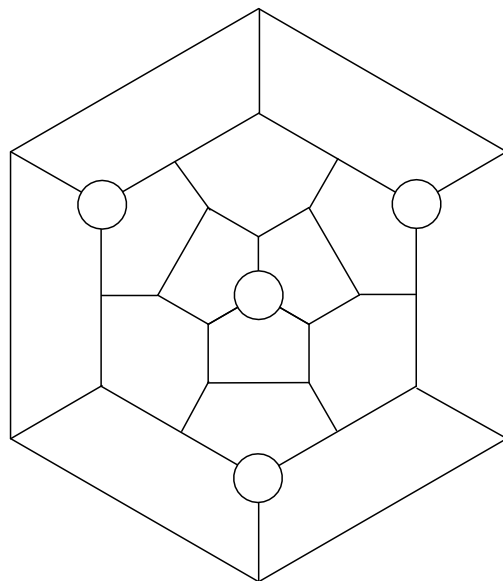


Рис. 8. Молекулярный граф кластера C_{28} тетраэдрической симметрии. Вершины, отмеченные кружками, соответствуют атомам углерода, лежащим на осях симметрии третьего порядка

В работах ^{64, 122} рассматривалось семейство кластеров барреленового типа $D_{6h}-C_{36+12n}$. Установлено, что такие кластеры имеют незамкнутую электронную оболочку. Однако оказалось, что верхний, частично заполненный двукратно вырожденный уровень является связывающим, для его заполнения не хватает всего двух электронов. На основании этого сделан вывод, что кластеры $D_{6h}-C_{36+12n}$ склонны к образованию дианионов.⁶⁴ Они могут быть стабилизированы в твердой фазе при допировании атомами щелочных металлов.

Еще один интересный способ стабилизации полиэдрических кластеров обсуждается в работе ¹¹⁷. Показано, что наиболее стабильный изомер C_{28} имеет тетраэдрическую форму симметрии T_d (рис. 8). С каждой вершиной тетраэдра связана тройка переконденсированных пятичленных циклов, причем атомы углерода, общие для каждой тройки таких циклов, расположены в вершинах тетраэдра. Основное электронное состояние кластера C_{28} имеет конфигурацию 5A_2 . Один из четырех неспаренных электронов расположен на молекулярной орбитали симметрии a_1 , а три остальных – на орбиталях симметрии t_2 . Тетраэдрический кластер C_{28} формально можно рассматривать как суператом валентности четыре, который способен образовывать соединения, аналогичные четырехвалентному атому углерода, находящемуся в sp^3 -гибридизованном состоянии.

Действительно, расчеты, проведенные в ¹¹⁷ неэмпирическим методом ССП показали, что молекула $C_{28}H_4$ симметрии T_d должна быть исключительно стабильным соединением. Такую молекулу следовало бы назвать суперметаном. Однако возможен и другой способ стабилизации C_{28} , который сводится к внедрению во внутреннюю полость полиэдра четырехвалентного атома, например, атома Ti или U, образующих эндоэдральные соединения $M @ C_{28}$. В ¹¹⁷ приведены данные масс-спектрального анализа образцов, полученных в результате лазерного испарения недавно полученного композита – графит/ UO_2 , которые свидетельствуют в пользу существования кластеров $U @ C_{28}$.

Отметим также, что по аналогии с атомом углерода, находящимся в sp^3 -гибридизованном состоянии, из суператомов C_{28} симметрии T_d можно конструировать кристаллические решетки алмазного типа и некоторые другие. Суператомы C_{28} могут найти приложения также при дизайне суперлифатических углеводородов $(C_{28}H_2)_m(C_{28}H_3)_n$.

7. Полиэдрические кластеры атомов других элементов

Синтез полиэдрических кластеров углерода стимулировал в значительной степени проведение исследований, направленных на установление возможности существования аналогичных структур из атомов других элементов четвертой группы таблицы Д.И. Менделеева или смешанных кластеров, состоящих из атомов элементов III и V групп. Так, например, в ¹²³ обсуждается стабильность кластера O_h -Si₂₄, икосаэдрического кластера Si₆₀, а также эндоэдральных комплексов $M @ Si_{60}$, где $M = Ne, F^-, Na^+$. Расчеты выполнены по методу Хартри–Фока–Рутана. Для Si₆₀ использован двухэкспоненциальный базис и эффективный неэмпирический потенциал для остовов атомов Si. Структура кластера Si₆₀ оптимизировалась в предположении сохранения группы симметрии I_h . Установлено, что в кластере Si₆₀ имеются связи двух типов: связи, общие двум гексагонам, имеют длину 2.189 Å, а связи, общие пентагону и гексагону – 2.266 Å. Верхний занятый уровень энергии (–6,5 эВ) имеет пятикратное вырождение, нижний вакантный (–2,5 эВ) – трехкратное. Структура кластера Si₆₀ оказалась устойчивой по отношению к некоторым деформациям, понижающим симметрию. Найдено, что комплекс $Na^+ @ Si_{60}$ значительно более стабилен, чем $F^- @ Si_{60}$, в отличие от комплексов $X @ C_{60}$, $X = Na^+, F^-$, для которых порядок стабильности обратный. Структура кластера Si₂₄ рассчитывалась в предположении сохранения группы симметрии O_h . Отмечается, что найденной структуре не соответствует ни один локальный минимум на полной поверхности потенциальной энергии.

Следует отметить, что вопрос о структуре кластеров из атомов кремния широко обсуждается в литературе (см., например, ^{124, 125}). Данные масс-спектрального анализа свидетельствуют, что для кремния, в отличие от углерода, характерно образование кластеров с нечетным числом атомов. ¹²⁴ Большая длина связи Si–Si по сравнению со связью C–C может способствовать образованию объемных структур, на поверхности которых расположены линейные цепочки Si_{*m*}, частично сохраняющие сопряжение. Такая модель для кластера Si₄₅ была построена в работе ¹²⁵ с помощью метода молекулярной механики. По-видимому, структура кластера Si₄₅, ¹²⁴ является отражением большей тенденции атомов Si к образованию простых связей.

Известно, что элементы III периода не образуют ароматических соединений. ¹²⁶ Поэтому проблема синтеза кремниевого аналога футбола представляет большой интерес как для теоретиков, так и для экспериментаторов.

Способность атомов бора участвовать в образовании полиэдрических структур состава C_nB_m не вызывает особых сомнений и подтверждается результатами работы. ¹²¹ Аналогично, возможность замены некоторых из атомов углерода в полиэдрическом кластере на атомы азота также не противоречит общим принципам теории валентности. Возникает естественный вопрос, могут ли существовать гомоядерные кластеры N_{*n*} или B_{*n*}?

В первом случае такие системы могли бы играть роль супероснований, а во втором должны были бы являться суперкислотами Льюиса. Природа уже указала на примере малоатомных молекул на возможность сочетания атомов бора и азота в одной и той же молекуле. Речь идет об исключительно стабильном соединении – боразоле, имеющем ароматический характер.

Вопрос о возможности существования кластеров N_{*n*} имеет давнюю историю и непосредственно связан с проблемой стабильности гексазабензола (циклической молекулы N₆), которая обсуждается в ряде работ (см., например, ^{127, 128} и ссылки в них).

В работах ^{127, 128} был сделан вывод о том, что причиной возможной нестабильности циклической молекулы N₆ является отталкивание соседних неподеленных электронных

пар. Этот дестабилизирующий фактор должен, в принципе, сохраниться и в случае полиэдрических систем. В работе ¹²⁹ приведены результаты расчетов по методам MINDO/3, MNDO и AMI кластера N₂₀ додекаэдрической формы. Найдена равновесная геометрия и оценена теплота образования этого кластера, а также теплоты реакций $10N_2 \rightleftharpoons N_{20}$ и $N_{20} \rightleftharpoons 20N$. Все три метода приводят к выводу о существовании локального минимума энергии у кластера N₂₀. Для длин связей N–N найдены следующие значения (в Å): 1.484(AMI), 1.426(MNDO), 1.347(MINDO/3). Кластер N₂₀ оказался более стабильным, чем система из 20 атомов азота, но менее стабильным, чем система из 10 молекул азота (AMI, MNDO).

Стабильность и электронное строение полиэдрических кластеров смешанного типа $C_nB_mN_k$ обсуждается в работе ¹³⁰. В этой работе методом MNDO проведены расчеты электронного строения, оценены теплоты образования 60-атомных систем C₆₀, B₂C₅₈, N₂C₅₈, BNC₅₈, C₁₂B₂₄N₂₄ и B₃₀N₃₀. Установлено, что все смешанные системы по стабильности близки к C₆₀. По мнению авторов, ¹³⁰ синтезировать кластер B₃₀N₃₀ проще, чем кластер C₆₀, однако никаких попыток получить такой кластер, по-видимому, сделано не было[†].

IV. Механизм образования фуллеренов и эндоэдральных комплексов

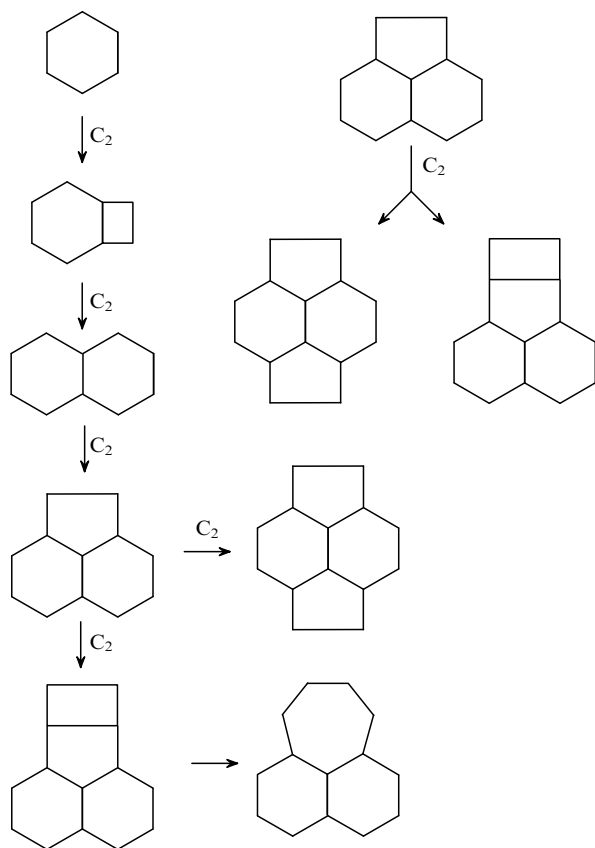
Детальный механизм образования фуллеренов неизвестен. Имеются лишь общие соображения относительно роста углеродного кластера по мере последовательного присоединения частиц C₂, которые, по-видимому, преобладают в парах графита. ¹³¹ Экспериментальные наблюдения, относящиеся к морфологии – спиральному росту цилиндрических трубок (тубуленов), ⁹⁷ – нельзя экстраполировать на замкнутые молекулы высших фуллеренов.

Структурное отличие фуллеренов от графита заключается, прежде всего, в наличии пентагонов. Первый же пентагон, окруженный гексагонами, приводит к возникновению кораннулена, т.е. к непланарной структуре, к тому же результату может привести и образование гептагона. ¹³² Образование даже одного негексагонального цикла уже является предпосылкой для последующего превращения структуры в замкнутую фигуру. Формальная схема, приведенная на следующей странице, поясняет образование негексагонов на начальных стадиях роста.

Присутствие пентагонов может явиться ключевым моментом в объяснении синтеза *de novo* эндоэдральных комплексов металлов. Прежде всего, обращает на себя внимание тот факт, что эндоэдральные комплексы описаны только для металлов III группы (лантан, иттрий, скандий). Для этих металлов характерно образование π-циклопентадиенильных комплексов с η⁵-координацией и практически не известны π-ареновые комплексы с η⁶-координацией. Согласно выдвинутой гипотезе, ¹³² это различие является критическим для образования эндоэдральных металлофуллеренов с участием интермедиатов типа (η⁵-C₅H₅)_{*n*}M (*n* = 1, 2) при замыкании фуллереновой оболочки. Кстати, η⁵-координация с несколькими Ср-лигандами характерна и для некоторых других металлов, например, для урана, а для таких переходных металлов, как никель или железо, η⁵-координация предпочтительнее, чем η⁶.

Если интермедиаты (η⁵-C₅H₅)_{*n*}M важны в процессе синтеза эндоэдральных комплексов, то кажется более разумным ввести в графитовый электрод сразу готовый комплекс

[†] Недавно появились сообщения о синтезе систем M₈C₁₂, где M = Ti, Zr, V (см. B.C.Guo, K.P.Kerns, A.W.Gastleman. *Science*, **256**, 515 (1992)). Этим молекулам были приписаны додекаэдрические структуры, в которых каждый атом M соседствовал с тремя атомами углерода.



$\text{Cr}_2\text{M}-\text{X}$, а не соль металла, и уж тем более не оксид, ввиду высокого сродства металлов III группы к кислороду, что, возможно, вносит неблагоприятную конкуренцию за металл. Готовый фрагмент $\text{Cr}-\text{M}$, стабильный в атмосфере инертного газа, может обстраиваться гексагонами с одновременным дегидрированием при высокой температуре, что дает шанс получить эндоэдральные комплексы фуллеренов с другими металлами и, может быть, с высоким выходом. Описанный первоначально синтез эндоэдральных комплексов фуллеренов *de novo*, т.е. в момент образования самого фуллеренового сфероиды, был дополнен принципиально другим подходом. В работах^{133–137} масс-спектрометрическими методами показано, что при бомбардировке инертного газа ускоренным пучком катион-радикалов C_n^+ образуются эндоэдральные комплексы $\text{X}@\text{C}_n$ инертных газов гелия и неона в ионизированном виде. Использование специальной техники позволило провести обратимое восстановление комплекса $\text{He}@\text{C}_{60}$ в газовой фазе и зарегистрировать его.¹³⁷ Эти работы обобщены в недавнем обзоре Шварца.¹³⁸

V. Классификация форм углерода регулярного строения

Известные в настоящее время формы углерода, которые имеют регулярное строение, естественным образом делятся на молекулярные и ковалентные кристаллы. Молекулярные кристаллы образованы из индивидуальных молекул кластеров углерода конечного размера – фуллеренов. Для ковалентных кристаллов характерно наличие полимерных структур.

Структуру ковалентных кристаллов удобно описывать в терминах бесконечных графов. При таком способе описания алмазу соответствует однородный граф степени 4. Реализация этого графа в трехмерном пространстве позволяет наглядно изобразить структуру алмаза, которая соответствует плотнейшей упаковке атомов углерода.

Графиту отвечает несвязный граф, состоящий из бесконечного числа двумерных решеток. Каждая из таких решеток может быть реализована на плоскости в виде гексагональной сетки. Третья аллотропная форма углерода – карбин¹³⁹ – описывается в терминах бесконечного числа простых путей, каждый из которых можно расположить по прямой линии.

Реальные структуры алмаза, графита и карбина позволяют сделать вывод о трехмерном, квазидвумерном и квазиодномерном характере этих аллотропных модификаций углерода, что, как известно, находит естественное отражение в терминах теории гибридизации.

Наряду с упомянутыми выше, существует множество других способов регулярного заполнения трехмерного пространства атомами углерода. Некоторые из них описаны в книге Уэлса,²⁴ который использовал для этой цели бесконечные графы с координатами. Построение сетей из тригональных атомов углерода описано в работах.^{140, 141} Показано,^{140, 141} что наряду с алмазом, графитом и карбином, в которых в идеальном случае реализуются sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизации атомных орбиталей, возможно существование кристаллических модификаций углерода с промежуточным типом гибридизации, а также смешанных форм углерода, содержащих тетрагональные, уголкового и тригональные атомы.

В работе¹⁴² предложен механизм перегруппировки некоторых пространственных сетей такого типа в плоские слои графита. В кристаллах слои графита отстоят друг от друга на расстоянии 3.35 Å. Эта величина определяет «толщину» графитового слоя, т.е. его протяженность в направлении, перпендикулярном к плоскости. Поскольку эта величина пренебрежимо мала по сравнению с размерами плоскости графита, то объемную структуру графитового слоя можно характеризовать эффективной протяженностью $2+\epsilon$, где $0 < \epsilon \ll 1$. Аналогичным образом, ван-дер-ваальсово взаимодействие определяет «толщину» нитки карбина. Объемную структуру молекул карбина можно охарактеризовать величиной $1+\delta$, где $0 < \delta \ll 1$. Очевидно, что в этой шкале эффективная протяженность алмаза характеризуется числом 3, совпадающим с размерностью трехмерного пространства.

Рассмотрим теперь фрагмент гексагональной сетки на плоскости, имеющей форму бесконечной полосы. Такой фрагмент может быть свернут в гексагональную сеть (тубулен), натянутую на боковую поверхность цилиндра, при этом возможно образование хиральных тубуленов разного размера.

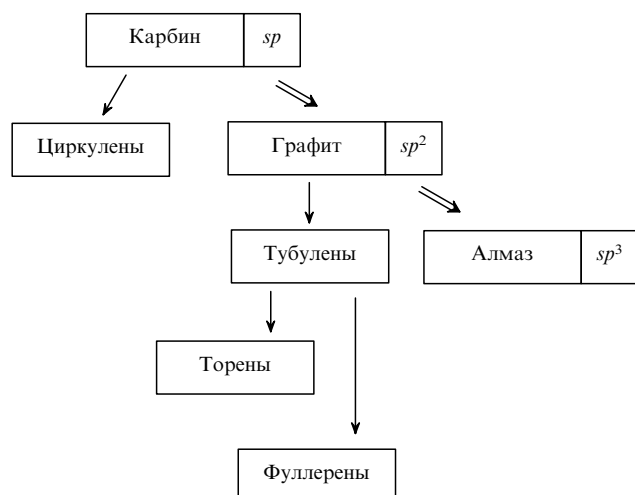
Тубуленовая форма углерода занимает промежуточное место между алмазной и фуллереновой. Экспериментально рост таких трубок углерода различного диаметра наблюдался Идзимой.¹⁰³

Если сеть на плоскости состоит из 5- и 6-членных циклов, то ее можно рассматривать как результат появления дефектов в правильной гексагональной системе. Из фрагментов такой сети, имеющей форму бесконечной полосы, могут быть построены торовидные структуры – торены. Комбинация тубуленов может привести к образованию трубчатых систем с бифуркациями и даже структур, атомы которых располагаются на поверхности отрицательной кривизны.¹⁰⁴

Отметим также, что строение всех рассмотренных выше форм можно интерпретировать как результат «сшивок» между цепочечными углеродными молекулами.

Некоторые авторы предполагают (см., например,²⁰), что механизм образования фуллеренов из паров углерода в качестве одной из начальных стадий включает процесс такого типа.

На рис. 9 приведена классификация регулярных структур углерода, предложенная в работе.³⁵

Рис. 9. Классификация регулярных структур углерода³⁵

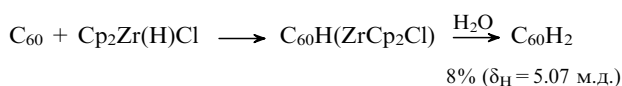
VI. Химические свойства кластеров углерода

Своеобразие структуры фуллеренов, выражающееся в ненасыщенности всех связей и отсутствии заместителей, делает для них возможными только два типа первичных реакций: отнятие электронов и присоединение электронов или групп. Замещение уже введенных групп или их отщепление относится ко вторичным реакциям производных. Как следует из сказанного выше, фуллерены электрофильны и являются хорошими акцепторами электронов. Они склонны к присоединению нуклеофильных реагентов, а также свободнорадикальных и карбеноидных частиц. Почти все реакции, известные для фуллеренов, осуществлены для C_{60} или его смесей с C_{70} . О химических свойствах высших фуллеренов ничего не известно.

1. Реакционная способность C_{60}

а. Присоединение водорода и галогенов

Присоединение нескольких молекул водорода происходит в условиях реакции Берча при действии щелочного металла в аммиаке или амине, причем в продуктах преобладает $C_{60}H_{36}$, из которого, как сообщается,¹⁴³ можно далее получить фуллерен $C_{60}H_{60}$. Дигидрофуллерен $C_{60}H_2$ получен избирательным гидроциркулированием C_{60} с последующим гидролизом.¹⁴⁴



Имеется теоретическая оценка всех возможных изомеров $C_{60}H_2$, многие из которых устойчивы.¹⁴⁵

Бакминстерфуллерен присоединяет некоторое количество атомов фтора при действии XeF_2 , а полное фторирование наблюдалось при обработке твердого C_{60} газообразным фтором.^{146,147} Фуллерен $C_{60}F_{60}$ – бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в ТГФ и ацетоне. В спектре ЯМР ^{19}F наблюдается единственный синглет. Реакции хлорирования и бромирования обратимы, а иод вообще не присоединяется. При хлорировании и бромировании образуется смесь продуктов, содержащая в среднем 22 атома хлора и 28 атомов брома соответственно. Некоторые бромфуллерены были выделены в индивидуальном виде. В галогенфуллеренах атомы галогена легко замещаются на нуклеофильные группы OH или NH_2 .^{148–150}

б. Электрохимическое восстановление

Электрохимия фуллеренов изучалась несколькими группами исследователей. Вводя постепенно новые электролиты и растворители, удалось наблюдать последовательное и обратимое присоединение 6 электронов к C_{60} .¹⁵¹ Интересно, что различия в первых потенциалах C_{60} и C_{70} не обнаружено.¹⁵² Анионы C_{60}^{n-} при нечетном n являются заведомо анион-радикалами, при четном n возникает проблема спаривания спинов, при некоторых условиях спектры ЭПР не наблюдаются. В последнее время появились и работы по электрохимии производных БФ (см., например,¹⁵³).

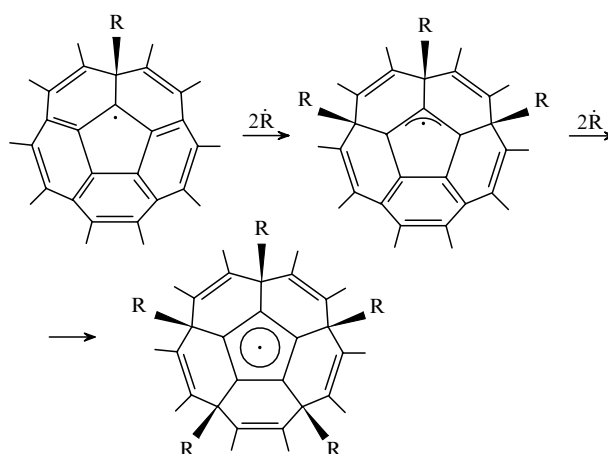
в. Восстановление металлами

Перенос электронов от щелочных металлов к фуллеренам изучался довольно подробно как в растворах, так и в пленках. Это связано с обнаружением сверхпроводимости у фазы M_3C_{60} .¹⁷ Наивысшая критическая температура для цезий-рубидиевой соли Cs_2RbC_{60} равна 33 К. Отметим, что сверхпроводящие соли являются ион-радикалами и имеют гранцентрированную кубическую решетку.¹⁵⁴ При переходе от Cs_2RbC_{60} к Cs_3C_{60} тип решетки меняется и сверхпроводимость исчезает.

Другие металлы и их соли также способны передавать электроны фуллеренам. Однако эти соединения практически совсем не изучены. Недавно показано, что анион-радикал C_{60} образуется при гомогенном восстановлении C_{60} иодидом самария(II) в ТГФ.¹⁵⁵

г. Присоединение свободных радикалов

Чрезвычайно легкое присоединение к C_{60} свободных радикалов с радикальным центром на атомах углерода, кислорода или серы было впервые установлено Крусиком и др.¹⁵⁶ С помощью метода ЭПР удалось установить структуру некоторых наиболее устойчивых радикальных продуктов многократного присоединения. Анализ линий сверхтонкого расщепления показал, что таковыми являются радикалы аллильного и циклопентадиенильного типов с тремя или пятью бензильными радикалами, присоединенными по (6,6)-связям.¹⁵⁷ В этих исследованиях применялся бензильный радикал, меченный изотопом ^{13}C в метиленовой группе.



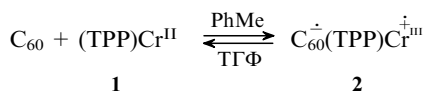
Нами было исследовано присоединение к C_{60} и C_{70} свободных радикалов, в которых спиновая плотность сосредоточена на атоме, обладающем магнитным моментом (фосфор, бор, олово и т.д.).^{158–160} Такой подход выгоден тем, что можно наблюдать картину сверхтонкого расщепления в спектрах ЭПР без введения изотопной метки. Наиболее подробно изучено присоединение фосфорильного радикала, который удобно генерировать фотолизом и термо-

лизом ртутной соли $\text{Hg}[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]_2$. Спиновая плотность в фосфоранилфуллеренильном радикале практически полностью локализована на трех атомах углерода ближайшего окружения. Исследована кинетика обратимой димеризации этого радикала



д. Ион-радикальные соли

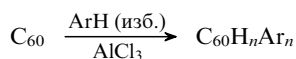
Помимо солей с щелочными металлами, рассмотренных выше, описаны и другие ион-радикальные соли.[†] Электролизом C_{60} в смеси $\text{TGF}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ в присутствии хлорида тетрафенилфосфиния получена парамагнитная соль $\text{Ph}_4\text{P}^+ \dots \text{C}_{60}^- \dots (\text{Ph}_2\text{PCl})_2$.¹⁶¹ При взаимодействии C_{60} с электронодонорным комплексом низковалентного хрома **1** в толуольном растворе в результате передачи электрона от **1** к фуллерену образуется соль **2**.



Добавление ТГФ вызывает диссоциацию соли **2**. Реакция БФ в толуольном растворе с 20-кратным избытком *тетракис*-(диметиламино)этилена приводит к соли $\text{C}_{60}(\text{ТДАЭ})_{0.86}$. Для этой ион-радикальной соли при 16.1 К наблюдался ферромагнитный переход, что является рекордом для органического ферромагнетика.¹⁶³

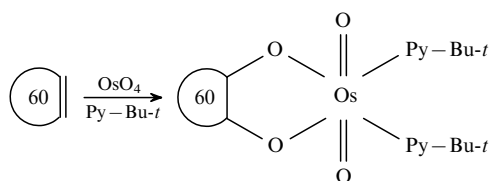
е. Окисление и реакции с кислотами Льюиса

Бакминстерфуллерен C_{60} под действием кислот Льюиса, например SbF_5 , образует катион-радикал.¹⁶⁴ Однако для образования устойчивых производных из этих катион-радикалов удобно использовать AlCl_3 , с помощью которого можно получить полиариллированные фуллерены $\text{C}_{60}\text{H}_n\text{Ar}_n$ ($n \sim 12$).¹⁶⁵



Окисление кислородом. Бакминстерфуллерен реагирует с кислородом только при облучении,¹⁶⁶ причем первоначально образуется триплетное состояние C_{60} , перенос энергии от которого приводит к синглетному кислороду, непосредственно реагирующему с фуллереном. При этом происходит расщепление части связей углерод-углерод с образованием карбонильных групп и выделением CO и CO_2 . Одно из направлений реакций приводит к оксидам C_{60}O и C_{70}O , которые обычно присутствуют в смеси фуллеренов.¹⁶⁷

Окисление OsO_4 . Известно, что для олефинов характерна реакция окисления оксидом осмия с раскрытием кратной связи и образованием эфиров 1,2-диолю. Такая реакция успешно была проведена и для C_{60} .



Были разработаны условия получения индивидуального монопроизводного, для которого выполнен рентгеноструктурный анализ.^{87, 168–170} На примере этого

[†] Аналогичным способом получен комплекс с (+)-DIOP-лигандом – первое оптически активное металлоорганическое производное в ряду фуллеренов (В.В.Башилов, П.В.Петровский, В.И.Соколов. *Изв. РАН. Сер. хим.*, 428 (1993)).

соединения впервые были получены экспериментальные данные о геометрии БФ.

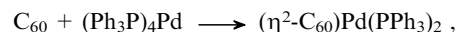
ж. Фуллерены как лиганды

Наличие сплошного «электронного облака» у фуллеренового полиэдра, в принципе, позволяет выделять различное число электронов для участия в связывании при получении комплексов с металлами. Можно предположить образование следующих типов комплексов:¹⁷¹

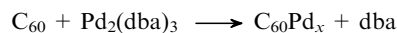
- η^1 – простой комплекс с σ -связыванием по одной вершине (в нерадикальном продукте должно быть четное число групп),
- η^2 – π -олефиновый комплекс по ребру или геометрически эквивалентное двукратное σ -связывание по соседним вершинам,
- η^3 – π -аллильный комплекс,
- η^4 – π -комплекс типа триметиленметана или 1,3-диена,
- η^5 – π -циклопентадиенильный комплекс,
- η^6 – π -ареновый комплекс.

Идентифицированные к настоящему времени стабильные комплексы относятся к первым двум типам. Остальные еще предстоит получить. Особый интерес представляют последние два типа комплексов в связи с тем, что двойные π -комплексы металлов по несоседним гексагональным граням C_{60} должны быть хиральны и, следовательно, могут существовать в оптически активной форме.¹⁷¹

Реакции с низковалентными комплексами переходных металлов. Сходство фуллеренов с электроноакцепторными олефинами ярко проявляется в образовании π -комплексов с некоторыми переходными металлами. Реакция C_{60} с этиленбис-(трифенилфосфин)платиной приводит к присоединению от 1 до 6 фрагментов L_2Pt , первый и последний из этих комплексов охарактеризованы методом РСА.^{172–174} В комплексе $(\eta^1-\text{C}_{60})(\text{PtL}_2)_6$ шесть групп L_2Pt расположены октаэдрически с образованием молекулы симметрии T_h . Взаимодействием C_{60} с *тетракис*-(трифенилфосфин)палладием получен комплекс $(\eta^2-\text{C}_{60})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$

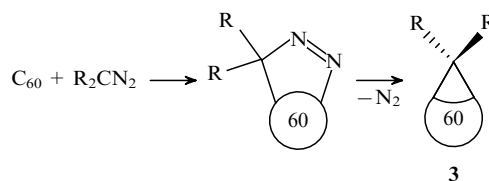


структура которого¹⁷⁵ очень сходна со структурой платинового аналога с тем лишь различием, что координированная связь $\text{C}-\text{C}$ менее растянута и приближается по длине к исходной в свободном фуллерене.[‡] Реакция C_{60} с нульвалентным комплексом $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ приводит к нерастворимым олигомерным продуктам состава C_{60}Pd_x .¹⁷⁶



Для комплексов $\text{Ir}(\text{I})$ с олефинами характерно вытеснение олефина бакминстерфуллереном, в то время как молекулы CO , PPh_3 , $\text{P}(\text{OMe})_3$ вытесняют из комплекса фуллерен.^{177–179}

Реакции с диазосоединениями. Фуллероиды. Продукты принципиально нового типа были получены Вудлем^{180–182} в результате реакции бакминстерфуллерена с диарилдиазосоединениями. Вероятно, первой стадией является $[3+2]$ -цикло-



[‡] Недавно сообщено об электрохимическом синтезе соли $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+\text{C}_{60}^-$, монокристаллы которой изучены рентгеноструктурным методом (H.Moriyama, H.Kobayashi, A.Kobayashi, T.Watanabe. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1185 (1993)).

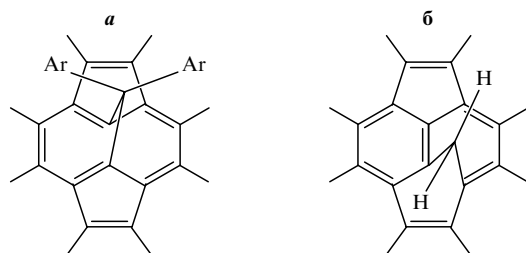


Рис. 10. Фрагменты поверхности фуллероидов $C_{60}CR_2$.

a – с присоединением карбена по (6,6)-связи,
b – с присоединением карбена по (6,5)-связи

присоединение с образованием пиразолина. Однако уже через час из толуольного раствора была выделена смесь продуктов состава $C_{60}[CR_2]_n$, где $n = 1 \div 6$, $R = Ar$.

Замечательной особенностью фуллереновой структуры является то, что при реакции с карбенами происходит разрыв одной C–C-связи, по которой встраивается мостик из тетраэдрического атома углерода с двумя арильными заместителями. Такие структуры 3 авторы называли фуллероидами. Это пока единственный известный путь к фуллеренам с нечетным числом атомов углерода. Все известные к настоящему времени фуллерены имеют четное число атомов углерода.

Все 6 гомологических фуллероидов с $n = 1 \div 6$ ($R = Ph$) выделены и охарактеризованы спектроскопическими методами, а первый член ряда – рентгеноструктурным анализом. Метаноаннуленовая структура для соединения 3 следует из большого расстояния между парой углеродных атомов (1.84 Å), а также из сравнения спектров ЯМР этого соединения со спектрами ранее известных модельных соединений Фогеля.¹⁸³

Присоединение частицы Ar_2C в конечном продукте происходит по (6,6)-связи, но было установлено, что образуются еще два изомера, которые затем переходят в основной. Интересно, что в недавней работе,¹⁸⁴ где изучалась реакция C_{60} с незамещенным диазометаном, присоединение CH_2 происходит по (6,5)-связи. Таким образом региоселективность образования фуллероида зависит от природы заместителя у карбенового углерода (рис. 10).

В последнее время появилось сообщение,¹⁸⁵ что азиды при термолитическом разложении в присутствии C_{60} образуют азафуллероиды, причем для наиболее изученного с применением изотопной метки ^{15}N азида $Me_3SiCH_2CH_2OCH_2N_3$ найдено, что нитрен разрывает углеродную (5,6)-связь.

Следует подчеркнуть различие в структурах аддуктов C_{60} с подлинным углеродным карбеном или нитреном и платиновым (палладиевым) карбеноидом (см. выше). Очевидно, для углерода и азота более выгоден разрыв напряженного циклопропанового фрагмента с образованием двух σ -связей, в то время как переходный металл предпочитает η^2 -координацию.

2. Реакционная способность C_{70}

При работе со смесями C_{60}/C_{70} не наблюдалось заметного различия в реакционной способности C_{60} и C_{70} . Поскольку чистый C_{70} получить значительно труднее, чем чистый C_{60} , химически он мало изучен.

В работе Болча¹⁷⁹ описан синтез и структура комплекса иридия(I) с C_{70}



Из строения этого комплекса получена точная информация о геометрии самого фуллерена-70. Иридий связывается по (6,6)-ребру, находящемуся на «остром» конце яйцеобраз-

ной молекулы. По мнению авторов,¹⁷⁹ имеющееся в этой части молекулы отклонение от сфероидальности благоприятно для связывания. Иридиевый комплекс C_{70} из η^5 -инденильного производного иридия получить, однако, не удалось.¹⁷⁸

Методом ЭПР изучена реакция C_{70} с фосфоранильными радикалами $\cdot P(O)(OR)_2$.¹⁶⁰ В качестве первичных продуктов зарегистрированы три различных фосфоранилфуллеренильных радикала, соответствующих присоединению по нетождественным вершинам неграфитового типа (т.е. не находящихся на стыке трех гексагонов).

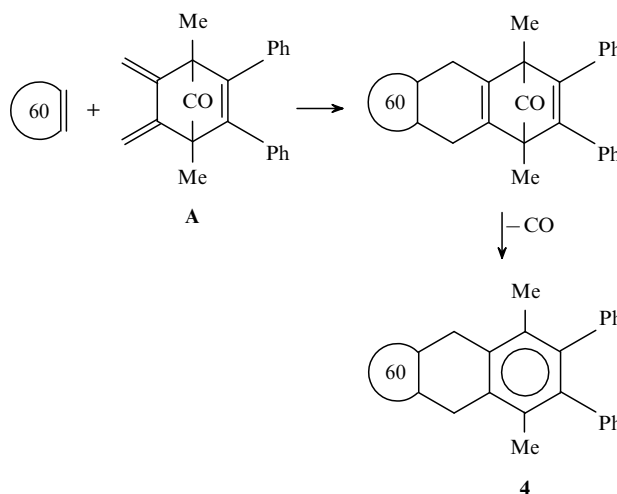
3. Другие химические свойства

Большой интерес представляют соединения включения, в которых гидрофобные фуллерены играют роль «гостей» для включения внутрь молекул или решеток подходящих «хозяев». Представляется, что на этой основе можно будет разделять различные фуллерены. До сих пор, однако, была опубликована лишь одна детальная работа,¹⁸⁵ в которой описана структура соединения включения C_{60} с гидрохиноном в стехиометрии 1:3. Сообщается¹⁸⁷ также об образовании комплекса γ -циклодекстрина с C_{60} . Однако выводы об образовании соединений включения были сделаны только на основании спектра поглощения разбавленного водного раствора.

Для многих реакций фуллеренов отсутствуют полноценные данные, а имеется только предварительное упоминание о них в других статьях. Так, известно, что фуллерены реагируют с антраценом, цикlopentadiеном, фосфинами, аминами, но достаточно подробно описан только аддукт C_{60} с морфолином.¹⁸⁸ Из раствора C_{60} в морфолине было выделено светло-желтое вещество, анализ которого показал, что имеет место присоединение 6 эквивалентов амина. Спектры ЯМР 1H этого соединения свидетельствуют о наличии динамического процесса, который был интерпретирован как перемещение атомов H по поверхности сфероидов.

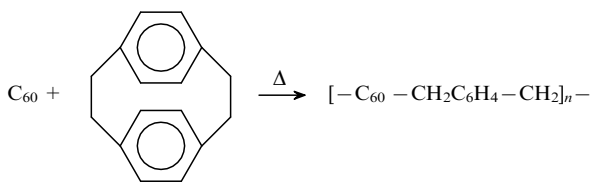
Достоверно описаны два случая циклоприсоединения по двойной связи фуллеренов чисто углеродных систем.

Реакция с дегидробензолом протекает, как $[2+2]$ -циклоприсоединение, приводя к аддуктам «бифениленового» типа.¹⁸⁹ Для фиксации продукта реакции Дильса–Альдера $[4+2]$ был выбран диен специального строения (A), в аддукте которого с фуллереном происходит частичная ароматизация, что препятствует ретро-распаду.¹⁹⁰ Стабильный конечный продукт 4 охарактеризован рентгеноструктурным анализом.

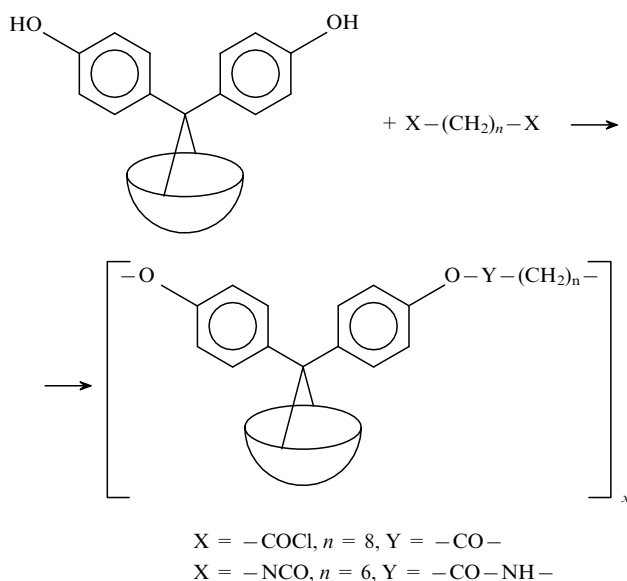


Просматриваются перспективы включения фуллеренов в полимерные системы. Так, полидиазосоединения переводятся в полифуллерены типа «ожерелья с подвесками».¹⁸² На основе известной склонности бензильных радикалов

присоединяться к фуллеренам синтезирован полимер, в котором сфероиды C_{60} соединены между собой в цепи ксилиленовыми радикалами, образующимися при пиролизе [2,2]-парациклофана.¹⁹¹



По-видимому, может происходить многократное сшивание цепочек с образованием полимерных сеток. На основе фуллероида, содержащего две n -оксифенильные группы, и производных двухосновных карбоновых кислот были получены полимеры полиэфирного и полиуретанового типов.¹⁹²



Весьма полезную информацию содержит работа,¹⁹³ в которой количественно изучена растворимость C_{60} . Наилучшим растворителем является сероуглерод, по неизвестной причине намного превосходящий все другие растворители. По способности растворять фуллерены растворители располагаются в следующий ряд: сероуглерод > толуол > бензол > мезитилен > четыреххлористый углерод > хлористый метилен > тетрадекан > додекан > декан > циклогексан > диоксан $\approx$ гексан > изооктан $\approx$ октан > пентан.

Имеется также сообщение¹⁹⁴ о получении смешанных полиэдрических углерод-лантаноидных кластеров C_nLn_m в растворе эвтектики железо-углерод.

До сих пор нет публикаций о биологической активности соединений фуллеренового ряда. Между тем их способность генерировать синглетный кислород при УФ-облучении позволяет предположить возможность катализа окисления *in vivo*, что подразумевает биологическую активность.

VII. Заключение

В обзоре рассмотрены лишь наиболее интересные и перспективные направления в химии фуллеренов. Ясно, что в ближайшие годы эта область будет интенсивно развиваться и некоторым направлениям будет уделено особое внимание экспериментаторов и теоретиков.[†] К ним, в частности,

[†] Об этом свидетельствует, в частности, создание нового международного и междисциплинарного журнала «Fullerene Science and Technology». Первый номер этого журнала вышел в феврале 1993 г. в издательстве Marcel Dekker.

принадлежат следующие:

разработка новых, более дешевых и практически удобных методов и схем получения и выделения чистых фуллеренов C_{60} и C_{70} ;

синтез фуллеренов с большим числом атомов углерода;

разработка методов синтеза гетерофуллеренов, содержащих в составе полиэдра неуглеродные атомы (бор, азот, переходные металлы и др.), и синтез новых эндоэдральных комплексов;

разработка надежных теоретических методов прогнозирования физико-химических свойств углеродных кластеров, их гетероаналогов и эндоэдральных комплексов;

компьютерное моделирование механизмов образования фуллеренов, тубуленов, торенов и других кластеров углерода;

создание методов селективной функционализации (получение индивидуальных производных фуллеренов);

получение оптически активных производных фуллеренов и исследование их хирооптическими методами;

получение информации о биологической активности фуллеренов и их производных и в связи с этим оценка экологической безопасности производных фуллеренов.

Литература

1. H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl, R.E.Smalley. *Nature*, **318**, 162 (1985)
2. J.R.Heath, S.C.O'Brien, Q.Zhang, Y.Lui, R.F.Curl, H.W.Kroto, R.E.Smalley. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7779 (1985)
3. R.M.Baum. *Chem. Eng. New.*, **63** (51), 20 (1985)
4. W.Krättschmer, L.D.Lamb, K.Fostiropoulos, D.R.Huffman. *Nature*, **347**, 354 (1990)
5. D.H.Parker, P.Wurz, K.Chatterjee, K.R.Lykke, J.E.Hunt, M.J.Pellin, J.C.Hemminger, D.M.Guen, L.M.Stock. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7499 (1991)
6. F.Diederich, R.Ettl, V.Rubin, R.E.Whetten, R.Beck, M.Alvarez, S.Anz, D.Sensharma, F.Wudl, K.C.Khemani, A.Koch. *Science*, **252**, 548 (1991)
7. S.Shinohara, H.Sato, Y.Saito, M.Takayama, A.Izuoka, T.Sugawara. *J. Phys. Chem.*, **95**, 8449 (1991)
8. D.M.Cox, S.Behal, M.Disko, S.M.Corun, M.Greaney, C.S.Hsu, E.B.Kollin, J.Millar, J.Robins, R.D.Sherwood, P.Tindall. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2490 (1991)
9. R.Taylor, J.P.Hare, A.Abdul-Sade, H.W.Kroto. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1423 (1990)
10. F.Diederich, R.L.Whetten. *Account Chem. Res.*, **25** (3), 119 (1992)
11. W.A.Scrivens, P.V.Bedworth, J.M.Tour. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7917 (1992)
12. A.Gügel, M.Becker, D.Hammel, L.Mindach, J.Räder, T.Simon, M.Wagner, K.Müllen. *Angew. Chem.*, **104**, 666 (1992)
13. M.S.Meier, V.P.Selegue. *J. Org. Chem.*, **57**, 1924 (1992)
14. J.J.Stry, M.T.Coolbaugh, E.Turos, J.F.Garvey. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7914 (1992)
15. J.B.Howard, J.T.McKinnon, Y.Makarovsky, A.Lafleur, M.E.Johnson. *Nature*, **352**, 139 (1991)
16. A.F.Hebard, M.J.Rosseinsky, R.C.Haddon, D.W.Murphy, S.H.Glarum, T.T.M.Palstra, A.P.Ramirez, A.R.Kortan. *Nature*, **350**, 600 (1991)
17. R.C.Haddon. *Account Chem. Res.*, **25**, 127 (1992)
18. K.Prassides, H.W.Kroto. *Phys. World*, **4**, 44 (1992)
19. W.Weltner, R.J.Van Zee. *Chem. Rev.*, **89**, 1713 (1989)
20. H.W.Kroto, A.W.Allaf, S.P.Balm. *Chem. Rev.*, **91**, 1213 (1991)
21. Z.Gasyna, P.N.Schatz, J.P.Hare, T.J.Dennis, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *Chem. Phys. Lett.*, **183**, 283 (1991)
22. H.P.Schultz. *J. Org. Chem.*, **30**, 1361 (1965)
23. И.В.Станкевич. В кн. *Применение теории графов в химии*. (Под ред. Н.С.Зефирова, С.И.Кучанова). Наука, Новосибирск, 1988. С.7
24. A.F.Wells. *Three-Dimensional Nets and Polyhedra*. Wiley and Sons, New York, 1977
25. Д.А.Бочвар, Е.Г.Гальперн. *Докл. АН СССР*, **209**, 610 (1973)
26. A.D.J.Haymet. *Chem. Phys. Lett.*, **122**, 421 (1985)

27. D.J.Klein, W.A.Seitz, T.G.Schmalz. *Nature*, **323**, 703 (1986)
28. T.G.Schmalz, W.A.Seitz, D.J.Klein, G.E.Hite. *Chem. Phys. Lett.*, **130**, 203 (1986)
29. T.G.Schmalz, W.A.Seitz, D.J.Klein, G.E.Hite. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1113 (1988)
30. Д.А.Бочвар, Е.Г.Гальперн, И.В.Станкевич. *Журн. структур. химии*, **30**, 38 (1989)
31. R.C.Haddon, L.E.Brus, K.Raghavachari. *Chem. Phys. Lett.*, **131**, 165 (1986)
32. P.W.Fowler. *Chem. Phys. Lett.*, **131**, 444 (1986)
33. P.W.Fowler, J.E.Cremona, J.I.Steer. *Theor. Chim. Acta.*, **73**, 1 (1988)
34. P.W.Fowler, J.I.Steer. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1403 (1987)
35. В.И.Соколов. *Докл. РАН*, **325**, 540 (1992)
36. D.E.Manolopoulos, J.C.May, S.E.Down. *Chem. Phys. Lett.*, **181**, 105 (1991)
37. Z.Yoshida, E.Osawa. *Aromaticity (Japan)*, Kagakudojin, Kyoto, 1971. P.174
38. Д.А.Бочвар, Е.Г.Гальперн. В кн. *Физические и математические методы в координационной химии (VII Всесоюз. совещ. тез. докл.)* Кишинев, 1980. С.144
39. Д.А.Бочвар, Е.Г.Гальперн, М.В.Никеров, И.В.Станкевич. В кн. *XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии*. (Реф. докл. и сообщ. N3) Баку, 1981. С.162
40. И.В.Станкевич, М.В.Никеров, Д.А.Бочвар. *Успехи химии*, **53**, 1101 (1984)
41. D.A.Bochvar, M.V.Nikervov, I.V.Stankevich. *Sov. Sci. Rev. B. Chem*, **9**, 483 (1987)
42. R.A.Davidson. *Theor. Chim. Acta*, **58**, 193 (1981)
43. А.Страйтвизер. *Метод молекулярных орбит для химиков-органиков*. Мир, Москва, 1965
44. J.Aihara. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2750 (1976)
45. I.Gutman, M.Milun, N.Trinajstic. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1692 (1977)
46. B.A.Hess, L.J.Schaad. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2413 (1971)
47. M.Randic. *Chem. Phys. Lett.*, **38**, 68 (1976)
48. D.J.Klein, T.G.Schmalz, G.E.Hite. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1301 (1986)
49. M.Randic, S.Nikolic, N.Trinajstic. *Croat. Chem. Acta*, **60**, 595 (1987)
50. П.Н.Дьячков, Т.Б.Бабенко, Н.В.Харчевникова. *Докл. АН*, **328**, 477 (1993)
51. J.Aihara, H.Hosoya. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **61**, 2657 (1988)
52. A.D.J.Haymet. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 319 (1986)
53. R.Balasabramanian, X.Lin. *Int. J. Quant. Chem. Quant. Chem. Symp.*, **22**, 319 (1988)
54. M.Ozaki, A.Takahashi. *Chem. Phys. Lett.*, **127**, 242 (1986)
55. D.E.Manolopoulos, P.W.Fowler. *Chem. Phys. Lett.*, **181**, 1 (1991)
56. P.W.Fowler, D.E.Manolopoulos. *Nature*, **355**, 428 (1992)
57. P.W.Fowler, R.C.Batten, D.E.Manolopoulos. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 3103 (1991)
58. D.E.Manolopoulos. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 2861 (1991)
59. P.W.Fowler. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 2073 (1990)
60. P.W.Fowler. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 1945 (1991)
61. P.W.Fowler, J.Woolrich. *Chem. Phys. Lett.*, **127**, 78 (1986)
62. R.C.Haddon, L.E.Brus, K.Raghavachari. *Chem. Phys. Lett.*, **125**, 456 (1986)
63. A.J.Stone, D.J.Wales. *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 501 (1986)
64. Е.Г.Гальперн, И.В.Станкевич, Л.А.Чернозатонский, А.Л.Чистяков. *Письма ЖЭТФ*, **55**, 469 (1992)
65. M.L.McKee, W.C.Herndon. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **153**, 75 (1987)
66. M.D.Newton, R.E.Stanton. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2469 (1986)
67. D.Bakowies, W.Thiel. *Chem. Phys.*, **151**, 309 (1991)
68. R.E.Stanton, M.D.Newton. *J. Phys. Chem.*, **92**, 5314 (1988)
69. D.Bakowies, W.Thiel. *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (10), 3705 (1991)
70. R.E.Stanton. *J. Phys. Chem.*, **96**, 111 (1992)
71. K.Raghavachari, C.M.Rohlfing. *J. Phys. Chem.*, **96**, 2463 (1992)
72. J.M.Rudzinski, Z.Slanina, M.Togasi, E.Osawa, T.Tizuka. *Thermochim. Acta*, **141**, 155 (1987)
73. J.M.Schulman, R.L.Disch, M.A.Miller, R.C.Peck. *Chem. Phys. Lett.*, **141**, 45 (1987)
74. Z.Slanina, J.M.Rudzinski, E.Osawa. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, **52**, 2831 (1987)
75. R.L.Disch, J.M.Schulman. *Chem. Phys. Lett.*, **125**, 465 (1986)
76. H.P.Lüthi, J.Almlöf. *Chem. Phys. Lett.*, **135**, 357 (1991)
77. J.Baker, P.W.Fowler, P.Lazzeretti, M.Melagoli, R.Zanasi. *Chem. Phys. Lett.*, **184**, 182 (1991)
78. S.Larsson, A.Volossov, A.Rosen. *Chem. Phys. Lett.*, **137**, 501 (1987)
79. T.I.Shibuya, M.Yoshitani. *Chem. Phys. Lett.*, **137**, 13 (1987)
80. M.Kataoka, T.Nakajima. *Tetrahedron*, **42**, 6437 (1986)
81. I.Laszlo, L.Udvardi. *Chem. Phys. Lett.*, **136**, 418 (1987)
82. F.Negri, G.Orlando, F.Zerbetto. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2909 (1992)
83. P.D.Hall. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6087 (1986)
84. A.Rosen, B.Wästberg. *J. Chem. Phys.*, **90**, 2525 (1989)
85. S.Z.Cyvin, E.Brensdal, B.N.Cyvin. *Chem. Phys. Lett.*, **143**, 377 (1988)
86. Z.C.Wu, D.A.Jelski, T.F.Georwe. *Chem. Phys. Lett.*, **137**, 291 (1987)
87. D.E.Weeks, W.G.Harter. *Chem. Phys. Lett.*, **144**, 366 (1988)
88. D.E.Weeks, W.G.Harter. *J. Chem. Phys.*, **90**, 4744 (1989)
89. R.C.Jowrey, M.M.Ross, J.H.Callahan. *J. Phys. Chem.*, **96**, 4755 (1992)
90. М.Е.Вольпин. *Успехи химии*, **29**, 298 (1960)
91. D.Lewis, D.Peters. *Facts and Theories of Aromaticity*, MacMillan Press, London, 1975
92. K.Hedberg, L.Hedberg, D.S.Bethune, C.A.Brown, H.C.Dorn, R.D.Johnson, M.de Vries. *Science*, **254**, 826 (1991)
93. J.M.Hawkins, A.Meyer, T.A.Lewis, S.D.Loren, F.J.Holander. *Science*, **252**, 312 (1991)
94. S.C.O'Brien, J.R.Heath, R.F.Curl, R.E.Smalley. *J. Chem. Phys.*, **88**, 220 (1988)
95. R.M.Baum. *Chem. Eng. News*, 25 (1992)
96. D.R.McKenzie, C.A.Davis, D.J.H.Cockayne, D.A.Miller, A.M.Vassallo. *Nature*, **355**, 622 (1992)
97. A.L.Balch, V.J.Catalano, J.W.Lee. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8953 (1991)
98. R.D.Johnson, G.Meijer, J.R.Salem, D.S.Bethune. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3919 (1991)
99. Е.Г.Гальперн, В.И.Соколов, И.В.Станкевич, А.Л.Чистяков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2193 (1992)
100. P.W.Fowler, D.E.Manolopoulos, R.P.Ryan. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 408 (1992)
101. H.Kroto. *Pure Appl. Chem.*, **62**, 407 (1990)
102. L.A.Chernozatonskii. *Phys. Lett.*, **166**, 55 (1992)
103. S.Iijima. *Nature*, **354**, 56 (1991)
104. T.Lenosky, X.Gonze, M.Teter, V.Elser. *Nature*, **355**, 333 (1992)
105. P.M.Ajayan, S.Iijima. *Nature*, **358**, 23 (1992)
106. C.Jin, T.Guo, Y.Chai, A.Lee, R.E.Smalley. In *Proc. of 1st Italian Workshop on Fullerenes: Status and Perspectives*. 6-7 Feb., Bologna, Italy, Carlton Hotel (1992)
107. D.Ugarte. *Nature*, **359**, 707 (1992)
108. В.И.Соколов. *Докл. АН*, **325**, 991 (1992)
109. И.В.Станкевич, О.Б.Томилини. *Журн. структур. химии*, **18**, 799 (1977)
110. E.Heilbronner. *Helv. Chim. Acta*, **37**, 921 (1954)
111. S.Kivelson, O.L.Chapman. *Phys. Rev.*, **28**, 7236 (1983)
112. M.A.Haase, R.W.Zoellner. *J. Org. Chem.*, **57**, 1031 (1992)
113. A.H.H.Chand, W.C.Ermler, R.M.Pitzer. *J. Chem. Phys.*, **94**, 5004 (1991)
114. A.Rosen, B.Wästberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8701 (1988)
115. U.Barth, L.Hedin. *J. Phys.*, **5**, 1629 (1972)
116. Y.Chai, T.Guo, C.Jin, R.E.Haufler, L.P.F.Chibante, J.Fure, L.Wang, J.M.Alford, R.E.Smalley. *J. Phys. Chem.*, **95**, 7564 (1991)
117. T.Guo, M.D.Diener, Y.Chai, M.J.Alford, R.E.Haufler, S.M.McClure, T.Ohno, J.H.Weaver, G.E.Scuseria, R.E.Smalley. *Science*, **257**, 1661 (1992)
118. J.Cioslowski. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4139 (1991)
119. R.E.Smalley. In *Fullerenes*. (Eds G.S.Hammond, V.J.Kuck) (ACS Symp. Ser., 481), 1992. P.141
120. V.Parasuk, J.Almlöf. *Chem. Phys. Lett.*, **184**, 187 (1991)
121. Д.А.Бочвар, Е.Г.Гальперн. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2367 (1974)
122. L.A.Chernozatonskii. *Phys. Lett.*, **160**, 392 (1991)
123. S.Nagase, K.Kobayachi. *Chem. Phys. Lett.*, **187**, 291 (1991)
124. E.Kaxiras. *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 551 (1990)
125. E.Kaxiras. *Chem. Phys. Lett.*, **163**, 323 (1989)

126. Н.П.Гамбарян, И.В.Станкевич. *Успехи химии*, **58**, 1945 (1989)
127. Е.Г.Гальперн, И.В.Станкевич, А.Л.Чистяков, В.Б.Шур, М.Е.Вольпин. *Докл. АН СССР*, **302**, 1384 (1988)
128. И.В.Станкевич, А.Л.Чистяков, В.Б.Шур, М.Е.Вольпин. *Докл. АН СССР*, **313**, 118 (1990)
129. Chen Cheng, Lu Li-Hwa, Yang-Yung Wei. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **253**, 1 (1992)
130. X.Xia, D.A.Jelski, J.Bowser, T.G.George. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6493 (1992)
131. R.E.Smalley. *Account Chem. Res.*, **25**, 98 (1992)
132. В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 10 (1993)
133. T.Weiske, D.K.Böhme, J.Hrusak, W. Krätschmer. *Angew. Chem.*, **103**, 898 (1991)
134. T.Weiske, J.Hrusak, D.K.Böhme, H.Schwarz. *Helv. Chim. Acta*, **75**, 79 (1992)
135. T.Weiske, H.Schwarz. *Angew. Chem.*, **104**, 639 (1992)
136. K.A.Caldwell, D.E.Gibbin, C.S.Hsn, D.Cox, M.L.Gross. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8519 (1991)
137. T.W.Weiske, T.Wong, W.Krätschmer, J.K.Terlouw, H.Schwarz. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **31**, 183 (1992)
138. H.Schwarz. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **31**, 293 (1992)
139. В.В.Коршак, Ю.П.Кудрявцев, А.М.Сладков. *Вестн. АН СССР*, **1**, 70 (1978)
140. М.В.Никеров, Д.А.Бочвар, И.В.Станкевич. *Журн. структур. химии*, **23** (5), 16 (1982)
141. K.M.Merz, R.Hoffmann, A.T.Balaban. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6742 (1987)
142. В.И.Соколов. *Журн. структур. химии*, **25**, 175 (1984)
143. R.E.Haufler, J.Conceicao, L.P.F.Chilante. *J. Phys. Chem.*, **94**, 8634 (1990)
144. S.Ballenweg. *ThD Universitat Heidelberg* (1992)
145. N.Matsuzawa, D.A.Dixon, T.Fukunaga. *J. Phys. Chem.*, **96**, 7594 (1991)
146. J.H.Holloway, E.G.Hope, R.Taylor, G.J.Langley, A.G.Avent, T.J.Denis, J.P.Hare, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 966 (1991)
147. H.Selig, C.Lifshitz, T.Peres, J.E.Fischer, A.R.McGhie, W.J.Romanow, J.P.McCauley, A.B.Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5475 (1991)
148. G.A.Olah, I.Bucsi, C.Lambert, R.Anisfeld, N.J.Trivedi, D.K.Sensharma, G.K.S.Prakash. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9385 (1991)
149. P.E.Birkett, P.B.Hitchcock, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *Nature*, **357**, 479 (1992)
150. F.N.Tebbe, J.Y.Becker, D.B.Chase. *Science*, **256**, 822 (1992)
151. D.Dubois, K.M.Kadish, S.Flanagan, Z.J.Wilson. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4364; 7773 (1991)
152. P.M.Allemand, A.Koch, F.Wudl, Y.Rubin, F.Diederich, M.M.Alvarez, S.J.Auz, R.L.Whetten. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1050 (1991)
153. S.A.Lerke, B.A.Parkinson, D.H.Evans, P.J.Fagan. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7807 (1992)
154. R.C.Haddon, A.F.Hebard, M.Rosseinsky, D.J.Murphy. In *Fullerenes*. (Eds G.S.Hammond, V.J.Kuck) (ACS Symp. Ser., 481), 1992. P.71
155. С.П.Солодовников, В.В.Башилов, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2809 (1992)
156. P.J.Krusic, E.Wasserman, B.A.Parkinson, B.Malone, E.R.Holler. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6274 (1991)
157. P.J.Krusic, E.Wasserman, P.N.Keizer, J.R.Morton, K.F.Preston. *Science*, **254**, 1183 (1991)
158. Б.Л.Туманский, В.В.Башилов, С.П.Солодовников, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1457 (1992)
159. Б.Л.Туманский, В.В.Башилов, Н.Н.Бубнов, С.П.Солодовников, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1936 (1992)
160. Б.Л.Туманский, В.В.Башилов, Н.Н.Бубнов, С.П.Солодовников, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1938 (1992)
161. P.M.Allemand, A.Koch, K.C.Khemani, G.Srdanov, F.Wude, Y.Rubin, F.Diederich, M.M.Alvarez, S.J.Auz, R.L.Whetten. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2780 (1991)
162. A.Penicaud, J.Hsu, C.A.Reed, A.Koch, K.C.Khemani, P.M.Allemand, F.Wude. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6698 (1991)
163. P.M.Allemand, K.C.Khemani, A.Koch. *Science*, **253**, 301 (1991)
164. J.W.Bausch, G.K.S.Prakasch, G.A.Olah, D.S.Tse, D.C.Zorents, Y.K.Bae, R.Malhotra. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3205 (1991)
165. G.A.Olah, I.Bucsi, C.Lambert, R.Amiszfeld, N.J.Trivedi, D.K.Sensharma, G.K.S.Prakasch. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9387 (1991)
166. G.H.Kroll, P.J.Benning, Y.Chen, T.R.Ohno, J.H.Weaver, L.P.F.Chibante, R.E.Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **181**, 112 (1991)
167. K.M.Greegan, J.L.Robbins, W.K.Robbins, J.M.Miller, R.D.Sherwood, R.J.Tindall, D.M.Cox, J.P.McCauley, D.R.Jones, R.T.Gallagher, A.B.Smith III. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1103 (1992)
168. J.M.Hawkins, T.A.Lewis, S.D.Loren, A.Meyer, J.R.Heath, Y.Shibato, R.J.Saykally. *J. Org. Chem.*, **55**, 6250 (1990)
169. J.M.Hawkins, A.Meyer, S.D.Loren, R.Nunlist. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9394 (1991)
170. J.M.Hawkins. *Account Chem. Res.*, **25**, 150 (1992)
171. В.И.Соколов. *Докл. АН*, **326**, 647 (1992)
172. P.J.Fagan, J.C.Calabrese, B.Malone. *Science*, **252**, 1160 (1991)
173. P.J.Fagan, J.C.Calabrese, B.Malone. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9408 (1991)
174. P.J.Fagan, J.C.Calabrese, B.Malone. *Account Chem. Res.*, **25**, 134 (1992)
175. V.V.Bashilov, P.V.Petrovski, V.I.Sokolov, I.A.Gurey, S.V.Lindeman, Yu.T.Struchkov. *Organometallics*. (1993)
176. H.Nagashima, A.Nakaoka, Y.Saito, M.Kato, T.Kawanishi, K.Itoh. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 377 (1992)
177. A.L.Balch, V.J.Catalano, J.W.Lee. *Inorg. Chem.*, **30**, 3981 (1991)
178. R.S.Koefod, M.F.Hugdens, J.P.Shapley. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8957 (1991)
179. A.L.Balch, V.J.Catalano, J.W.Lee, M.M.Olmstead. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5455 (1992)
180. T.Suzuki, Q.Li, K.C.Khemani, F.Wudl, Ö.Almarsson. *Science*, **254**, 1186 (1991)
181. F.Wudl. *Accounts Chem. Res.*, **25**, 157 (1992)
182. T.Suzuki, Q.Li, K.C.Khemani, F.Wudl, Ö.Almarsson. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7300 (1992)
183. E.Vogel. *Pure Appl. Chem.*, **54**, 1015 (1982)
184. T.Suzuki, Q.Li, K.C.Khemani, F.Wudl. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7301 (1992)
185. M.Prato, Q.C.Li, F.Wudl, V.Lucchini. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1148 (1993)
186. O.Ermer. *Helv. Chim. Acta*, **74**, 1339 (1991)
187. T.Andersson, K.Nielsson, M.Sundahl, G.Westmann, O.Wennerström. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 604 (1992)
188. A.Hirsch, Q.Li, F.Wudl. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **30**, 1309 (1991)
189. S.H.Hoke II, J.Molstad, D.Dilettato, M.J.Jay, D.Karlson, B.Kahr, R.G.Cooks. *J. Org. Chem.*, **57**, 5069 (1992)
190. Y.Rubin, S.Khan, D.I.Freedberg, C.Yeretzian. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 344 (1993)
191. A.D.Loy, R.A.Assink. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3978 (1992)
192. S.Shi, K.C.Khemani, Q.C.Li, F.Wudl. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1065 (1992)
193. N.Sivaraman, R.Dhamodaran, I.Kaliappan, T.G.Srinivasan, P.R.V.Rao, C.K.Mathews. *J. Org. Chem.*, **57**, 6077 (1992)
194. В.В.Левицкий, С.В.Дозморов. А.с. 158700 (СССР); *Бюл. изобрет.*, **31** (1991)

**FULLERENES – NEW ALLOTROPIC FORMS OF CARBON:
MOLECULAR AND ELECTRONIC STRUCTURES AND CHEMICAL PROPERTIES.****V.I.Sokolov, I.V.Stankevich***Institute of Organoelement Compounds Russian Academy of Sciences
28 Vavilov st., 117813 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135–5085*

In early 1970's, in theoretical papers of Osawa as well Bochvar and Gal'pern possibility of the existence polyhedral carbon clusters had been discussed and some properties had been predicted. In 1985, it had been proved that at definite conditions evaporation of graphite under laser beam afforded carbon clusters with even numbers of atoms, C₆₀ and C₇₀ being predominant. The discovery had excited numerous studies of chemical properties, molecular and electronic structures of carbon clusters with different molecular weights. A survey of results related to these areas is given.

Bibliography – 194 references.

Received January 14, 1993