

Закономерности молекулярного строения стабильных фуллеренов

В.И.Коваленко, А.Р.Хаматгаллимов

*Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук
420088 Казань, ул. Арбузова, 8, факс (8432) 73–2253*

Обобщены литературные данные по стабильности фуллеренов от C_{60} до C_{84} . Проведен анализ распределения π -связей в выделенных и охарактеризованных фуллеренах. Рассмотрены основные закономерности структуры молекул фуллеренов. Отмечено, что стабильные фуллерены имеют замкнутую электронную оболочку и пятичленные кольца в их молекулах распределены достаточно равномерно.

Библиография — 96 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1094
II. Стабильные высшие фуллерены: анализ структуры по экспериментальным данным и результатам квантово-химических расчетов	1095
III. Заключение	1101

I. Введение

Впервые проблема прогнозирования возможности существования и относительной стабильности фуллеренов была затронута в работе¹, в которой описана молекула C_{60} и высказано предположение о ее устойчивости. В классической работе Бочвара и Гальперн² также рассмотрена эта проблема. Позже она неоднократно обсуждалась экспериментаторами и теоретиками в рамках различных приближений.^{3–18} Фуллерены с числом атомов в молекуле ≥ 60 имеют тысячи изомеров, но выделить и охарактеризовать удалось лишь те, которые удовлетворяют правилу изолированных пентагонов (Isolated pentagon rule) — важнейшему условию стабильности фуллеренов. В соответствии с этим правилом каждое из двенадцати пятичленных колец молекулы фуллерена окружено пятью шестичленными кольцами. В настоящее время известны (т.е. получены, выделены и охарактеризованы) фуллерены, которые не подчиняются правилу изолированных пентагонов. Это, например, своеобразные комплексы, в которых атом металла находится внутри молекулы фуллерена, так называемые эндоэдральные металлофуллерены с

C_{66} и C_{68} .^{19–23} Число таких комплексов невелико, но их активно изучают.

Следует разъяснить, что понимается под терминами «получены», «экстрагированы», «выделены», «охарактеризованы» (идентифицированы). Если сигнал (пик) какой-либо молекулы фуллерена наблюдается в масс-спектре углеродной сажи, это означает, что фуллерен получен; затем из сажи его переводят в раствор различными растворителями — он экстрагирован; далее из смеси изомеров выделяют индивидуальные изомеры — фуллерен выделен. Изомер данного фуллерена может быть охарактеризован или идентифицирован на основе экспериментальных данных (методы ЯМР ^{13}C , РСА и т.п.). Могут быть получены малые количества вещества, достаточные лишь для идентификации, или удастся выделить идентифицированный изомер фуллерена в количестве, требуемом для его дальнейшего использования.

Общее число фуллеренов, структура которых удовлетворяет правилу изолированных пентагонов, начиная от C_{60} и C_{70} до C_{84} , составляет 51, а в интервале от C_{60} до C_{94} их количество достигает 300 (см.⁹). Из них получены не более тридцати. Расширение круга полученных фуллеренов за двадцатилетний период (начиная с открытия фуллеренов в 1985 г.) произошло вследствие кропотливой и чрезвычайно дорогой по затраченным ресурсам (человеческим, аппаратным) работе. Тем не менее, по нашим оценкам, число полученных изомеров фуллеренов от C_{60} до C_{94} не превышает 10% от общего числа изомеров фуллеренов, удовлетворяющих правилу изолированных пентагонов (в интервале от C_{60} до C_{84} эта величина несколько меньше 30%).

В настоящее время в количестве сотен килограммов получают только C_{60} и C_{70} , тогда как в большинстве своем высшие фуллерены (с числом атомов > 70 и удовлетворяющие правилу изолированных пентагонов) получают в миллиграммовых количествах.

Возможность получения фуллерена в чистом виде определяется его стабильностью (термодинамической и кинети-

В.И.Коваленко. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией оптической спектроскопии ИОФХ КНЦ РАН.

Телефон: (843)273–2283, e-mail: koval@iopc.kcn.ru

Область научных интересов: структура и свойства полимеров; структура, межмолекулярные взаимодействия и фазовое строение органических кристаллов.

А.Р.Хаматгаллимов. Кандидат химических наук, младший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (843)263–2660, e-mail: ayrat_kh@iopc.kcn.ru

Область научных интересов: электронная структура фуллеренов, квантовая химия.

Дата поступления 8 февраля 2006 г.

ческой). Учитывая условность понятия «стабильность фуллере́на», необходимо ввести его определение. Мы называем стабильным фуллерен, который удастся синтезировать (термодинамическая стабильность) и реакционная способность которого позволяет достаточно долгое время сохранять неизменными его свойства в обычных условиях — на воздухе при комнатной температуре (кинетическая стабильность). Фуллерены, сигналы которых наблюдаются в масс-спектре, но которые не удается выделить и охарактеризовать, будем считать нестабильными.

Наиболее полно условиям стабильности удовлетворяют фуллерены C_{60} и C_{70} . Их свойства и реакционная способность хорошо изучены, так как это — наиболее доступные из всех известных фуллеренов. Например, C_{60} в обычных условиях может «жить» годами, тогда как некоторые высшие фуллерены существуют часы, минуты, а то и секунды. Тем не менее все фуллерены, которые удалось выделить и охарактеризовать, мы называем общим термином «стабильные», оставляя их внутреннюю градацию на будущее. Все остальные фуллерены, подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов, можно подразделить на две группы: в первую входят фуллерены, которые можно получить, но они пока не получены; вторую составляют фуллерены, которые не могут быть получены вследствие их нестабильности, обусловленной структурными особенностями молекул.²⁴ Очевидно, что первая группа будет пополняться благодаря усилиям исследователей; однако важно знать, какие фуллерены составляют первую и вторую группы и почему.

Нестабильность фуллеренов может быть обусловлена неблагоприятной электронной структурой (наличием в молекуле неспаренных электронов или открытой электронной оболочки) и напряженностью молекулы, определяемой ее топологией при замкнутой оболочке. В первом случае радикалосодержащие структуры удается стабилизировать, превращая их в эндоэдральные металлофуллерены.^{10, 12, 24} Ниже мы рассмотрим структурные особенности собственно стабильных (или «пустых») фуллеренов, не содержащих внутри фуллеренового каркаса каких-либо атомов.

К настоящему времени опубликовано большое число обзорных работ,^{3–9, 14, 15, 18, 25, 26} в которых обобщены основные результаты в области структурных исследований фуллеренов, изучения их функционализации, перспектив применения и т.д. Анализ структуры и свойств наиболее стабильных производных фуллеренов — эндоэдральных металлофуллеренов — проведен в обзорах^{10–13, 16, 17, 24}. Однако обобщенного анализа строения уже полученных (выделенных и охарактеризованных) фуллеренов с точки зрения поиска закономерностей, проявляющихся в их структуре, не было. В данном обзоре предпринята попытка провести такой анализ.

II. Стабильные высшие фуллерены: анализ структуры по экспериментальным данным и результатам квантово-химических расчетов

1. Выделенные и охарактеризованные изомеры высших фуллеренов в ряду C_{72} – C_{84}

Выше отмечалось, что к настоящему времени лишь некоторые из изомеров высших фуллеренов были обнаружены и выделены. Так, до сих пор не получены первые представители высших фуллеренов C_{72} и C_{74} , которые называют также «пропавшими»^{27–32} (их сигналы наблюдали только в масс-спектре экстрактов сажи^{27–29}). Тем не менее известны и изучены их различные эндоэдральные производные: $Ca@C_{72}$, $La@C_{72}$, $La_2@C_{72}$, $Ca@C_{74}$, $Sc@C_{74}$, $Sc_2@C_{74}$ и

т.д.^{10, 19, 28, 33–38} Кроме того, опубликованы данные о возможности существования фуллеренов C_{72} и C_{74} в восстановленной форме, что можно объяснить тем, что у дианионов C_{72}^{2-} и C_{74}^{2-} появляется значительная энергетическая щель между граничными орбиталями.^{30, 31, 33}

Из двух изомеров³⁹ фуллере́на C_{76} выделен только один.^{40–42} Экспериментально наблюдаемым изомером является хиральный изомер с группой симметрии D_2 .⁴³ Оба изомера были получены в виде различных эндоэдральных металлофуллеренов.^{35, 37, 38, 42, 44}

Из пяти изомеров³⁹ фуллере́на C_{78} выделены три,[†] 1 (D_3), 2 (C_{2v}) и 3 (C_{2v}).^{40, 45} Первоначально было сообщено об экспериментальном наблюдении смеси двух изомеров с симметрией C_{2v} и D_3 в соотношении 5:1,⁴⁶ однако затем были получены результаты,⁴⁷ которые доказывали присутствие трех изомеров — C_{2v} , C_{2v} и D_3 — в соотношении 5:2:2. Тэйлор с сотр.⁴⁸ также наблюдал структуры C_{2v} , D_3 и C_{2v} в соотношении 5.2:3:1.8, анализ спектров ЯМР ^3He эндоэдрального фуллере́на $\text{He}@C_{78}$ качественно подтвердил⁴⁹ результаты предыдущих экспериментов. Эндоэдральный металлофуллерен $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}$ был выделен в виде лишь одного изомера 5 (D_{3h}).⁵⁰

Особое внимание исследователей привлекает фуллерен C_{80} , так как это первый высший фуллерен после C_{60} , один из изомеров которого подобно фуллерену C_{60} имеет самую высокую симметрию усеченного икосаэдра I_h . В отличие от наиболее изученного бакминстерфуллере́на C_{60} этот изомер фуллере́на C_{80} не удалось выделить в виде «пустой» молекулы. Фуллерен C_{80} имеет всего семь изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов:³⁹ 1 (D_{5d}), 2 (D_2), 3 (C_{2v}), 4 (D_3), 5 (C_{2v}), 6 (D_{5h}) и 7 (I_h). В настоящее время из них получены два изомера:^{50, 51} сначала был выделен и охарактеризован изомер 2 (D_2),⁵² а затем изомер 1 (D_{5d});⁵³ изомеры 6 (D_{5h}) и 7 (I_h) удалось выделить в виде эндоэдральных металлофуллеренов.^{50, 54–60}

Известны (выделены и исследованы) десятки представителей фуллере́на C_{82} с различным числом атомов металла внутри молекулы; среди них идентифицированы четыре изомера: 5 (C_2),^{61, 62} 6 (C_s),⁶³ 8 (C_{3v}) (см.⁶⁴) и 9 (C_{2v}).^{10, 65, 66} Однако в виде «пустой» молекулы удалось выделить только один из девяти возможных изомеров — изомер 3 (C_2).^{15, 67–69}

Фуллерен C_{84} является третьим фуллереном после C_{60} и C_{70} ; он наиболее часто и в значительном количестве присутствует в фуллереновой саже. Два основных изомера 23 (D_{2d}) и 22 (D_2) из двадцати четырех возможных,³⁹ удовлетворяющих правилу изолированных пентагонов, идентифицированы методом ЯМР ^{13}C в соотношении 2:1.^{47, 70} Анализ спектров ЯМР ^3He фуллере́на $\text{He}@C_{84}$ показал присутствие восьми изомеров;⁷¹ в работе⁷² предпринята первая попытка их идентификации. После разделения изомеров были идентифицированы два менее доступных изомера с высокой симметрией — 24 (D_{6h}) и 19 (D_{3d}).⁷³ Методом многостадийной жидкостной хроматографии удалось разделить пять изомеров:⁷⁴ с симметрией C_s (два изомера), а также C_2 , D_{2d} и D_2 , которые далее были охарактеризованы как 4 (D_{2d}), 5 (D_2), 11 (C_2), 16 (C_s) и одно соединение с симметрией C_s , не было идентифицировано (имеется пять изомеров с такой симметрией). Таким образом, из двадцати четырех изомеров фуллере́на C_{84} выделены только десять,^{15, 47, 70–78} из них два идентифицированных изомера с симметрией C_2 и C_s . Изомеры 7 (C_{2v}), 10 (C_s) и 23 (D_{2d}) получены в виде эндоэдральных металлофуллеренов.^{19, 36, 56, 79, 80}

Данные о том, какие изомеры фуллеренов получены в виде «пустых» молекул и в виде эндоэдральных металлофуллеренов, представлены в табл. 1. Как видно, в основном в

† Здесь и далее нумерация изомеров, полностью определяющая их симметрию и топологию, приведена согласно Атласу фуллеренов.³⁹

Таблица 1. Оригинальные экспериментальные работы, в которых рассмотрены изомеры высших фуллеренов, подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов.

ТВ	ПМ	ЭМФ	ТВ	ПМ	ЭМФ
<i>Фуллерен C₇₂ (1)</i>			<i>Фуллерен C₈₄ (24)</i>		
1(<i>D</i> _{6d})	—	19, 28, 34, 44	1(<i>D</i> ₂)	—	—
<i>Фуллерен C₇₄ (1)</i>			2(<i>C</i> ₂)	—	—
1(<i>D</i> _{3h})	—	10, 28, 33–38	3(<i>C</i> _s)	—	—
<i>Фуллерен C₇₆ (2)</i>			4(<i>D</i> _{2d})	15, 74–76	—
1(<i>D</i> ₂)	40–42	35, 37, 42, 44	5(<i>D</i> ₂)	15, 74–76	—
2(<i>T</i> _d)	—	38	6(<i>C</i> _{2v})	—	—
<i>Фуллерен C₇₈ (5)</i>			7(<i>C</i> _{2v})	—	36, 79
1(<i>D</i> ₃)	40, 45	—	8(<i>C</i> ₂)	—	—
2(<i>C</i> _{2v})	40, 45	—	9(<i>C</i> ₂)	—	—
3(<i>C</i> _{2v})	40, 45	—	10(<i>C</i> _s)	—	36, 79, 80
4(<i>D</i> _{3h})	—	—	11(<i>C</i> ₂)	75–78	—
5(<i>D</i> _{3h})	—	50	12(<i>C</i> ₁)	—	—
<i>Фуллерен C₈₀ (7)</i>			13(<i>C</i> ₂)	75 (?), 78	—
1(<i>D</i> _{5d})	50, 51	—	14(<i>C</i> _s)	—	—
2(<i>D</i> ₂)	50, 51	—	15(<i>C</i> _s)	75 (?), 78	—
3(<i>C</i> _{2v})	—	—	16(<i>C</i> _s)	75–78	—
4(<i>D</i> ₃)	—	—	17(<i>C</i> _{2v})	—	—
5(<i>C</i> _{2v})	—	—	18(<i>C</i> _{2v})	—	—
6(<i>D</i> _{5h})	—	50, 54–60	19(<i>D</i> _{3d})	15, 73,	—
7(<i>I</i> _h)	—	50, 54–60		75, 76	—
<i>Фуллерен C₈₂ (9)</i>			20(<i>T</i> _d)	—	—
1(<i>C</i> ₂)	—	—	21(<i>D</i> ₂)	—	—
2(<i>C</i> _s)	—	—	22(<i>D</i> ₂)	15, 47, 70,	19, 36, 56,
3(<i>C</i> ₂)	15, 67–69	—		75, 76	79–80
4(<i>C</i> _s)	—	—	23(<i>D</i> _{2d})	15, 47, 70,	—
5(<i>C</i> ₂)	—	61, 62		75, 76	—
6(<i>C</i> _s)	—	63	24(<i>D</i> _{6h})	15, 73,	—
7(<i>C</i> _{3v})	—	—		75, 76	—
8(<i>C</i> _{3v})	—	64			
9(<i>C</i> _{2v})	—	10, 65, 66			

Примечания. 1. Приняты следующие обозначения фуллеренов: ТВ — теоретически возможные, ПМ — экспериментально полученные в виде «пустых» молекул, ЭМФ — то же в виде эндоэдральных металлофуллеренов. 2. Число в круглых скобках — количество теоретически возможных изомеров фуллерена с изолированными пятичленными кольцами. 3. Нумерация изомеров и их симметрия приведены согласно данным работы³⁹. 4. Знаком «?» отмечены изомеры фуллерена C₈₄, которые, согласно их симметрии и структурным энергетическим характеристикам, вероятно, выделены, но не идентифицированы.^{75, 78}

форме эндоэдральных металлофуллеренов существуют одни изомеры, а в форме «пустых» молекул — другие.²⁴

2. Анализ результатов квантово-химических расчетов стабильных фуллеренов

Чтобы установить, какие фуллерены стабильны, а какие — нет, в первую очередь используют квантово-химические расчеты. Анализ литературных данных и наши собственные результаты^{24, 30, 31} показали, что, несмотря на различия в точности и предсказательной силе полуэмпирических и неэмпирических вычислений (с учетом и без учета электронной корреляции, в минимальных или расширенных базисах), в большинстве случаев сохраняется порядок относительной стабильности изомеров. При сопоставлении значений относительных полных энергий для какого-либо фуллерена C_n, имеющего *m* изомеров, удовлетворяющих правилу изолированных пентагонов, можно лишь оценить вероятность выделения того или иного изомера. Взаимное расположение

пятичленных колец, которые задают кривизну поверхности молекулы, наличие конденсированных шестичленных колец, электронные эффекты — все это определяет полную энергию молекулы фуллерена и его стабильность или нестабильность. Анализ расчетных энергий молекул всех возможных изомеров, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, и их сопоставление со стабильностью показал, что все полученные фуллерены имеют минимальные полные энергии среди своих изомеров. Это — хороший тест на стабильность. В то же время для фуллеренов, имеющих только один изомер, подчиняющийся правилу изолированных пентагонов, приходится просто констатировать величину полной энергии.

Однако только значения полной энергии недостаточно для прогнозирования получения изомеров, удовлетворяющих правилу изолированных пентагонов. Например, выделены и идентифицированы 8 изомеров фуллерена C₈₄. Все они располагаются на шкале относительных энергий (относительно наиболее выгодного по энергии изомера 23 (*D*_{2d})) в интервале от 0 до 18 ккал·моль^{−1} (см.⁷⁵). Если этот интервал принять за критерий стабильности и обобщить его на другие высшие фуллерены, то окажется, что число энергетически стабильных фуллеренов от C₇₀ до C₈₄ должно быть гораздо больше. Однако их нет и неизвестно, будут ли они получены и могут ли быть получены вообще.

К сожалению, пока не найдены удовлетворительные критерии оценки стабильности фуллеренов и возможности их получения. Так, Динер и Элфорд предложили³³ разделить фуллерены на два класса: первый составляют фуллерены с большой энергетической щелью между верхней заполненной и низшей свободной молекулярными орбиталями (ВЗМО–НСМО)[‡] (к ним относятся фуллерены C₆₀ и C₇₀), а второй класс — фуллерены либо с малой энергетической щелью ВЗМО–НСМО, либо с радикальной структурой (с одним или несколькими неспаренными электронами). Аналогичное разделение предложено авторами работы⁸¹, проводившими электрохимические исследования фуллеренов. Иными словами, в качестве простого индикатора стабильности предложено использовать энергетическую щель ВЗМО–НСМО. Действительно, большая разность энергий между этими граничными орбиталями означает высокую стабильность и низкую реакционную способность молекулы. Однако оказалось, что такого критерия, как ширина энергетической щели ВЗМО–НСМО, не всегда достаточно для предсказания стабильности фуллеренов. Поэтому для оценки их кинетической стабильности было предложено соотнести величину энергетической щели ВЗМО–НСМО с числом *n* сопряженных атомов фуллерена C_n и дополнить рядом других параметров,⁸² например энергией резонанса связи (которая представляет собой вклад данной π-связи в молекуле в топологическую энергию резонанса⁸³) либо энергией локализации (характеризующей теплоту протонирования данного фуллерена⁷⁶). Используя такую схему анализа, Аихара обнаружил,⁸³ что фуллерены со значением энергии резонанса связи меньше $-0.100 |\beta|$ и с небольшой или нулевой шириной ВЗМО–НСМО, умноженной на число атомов фуллерена, должны быть нестабильны. Некоторые высшие фуллерены имеют такие же значения этих критериев, как и C₆₀, однако до сих пор они не были выделены. В частности, в рамках данной схемы не объяснено, почему нельзя выделить фуллерены C₇₂ и C₇₄ или изомеры 1 (*D*₂) и 20 (*T*_d) фуллерена C₈₄, несмотря на то что они удовлетворяют приведенным критериям.

Используя обычную процедуру расчетов, как и приведенные выше критерии стабильности фуллеренов, в большин-

[‡] Здесь приведены термины и их аббревиатуры, рекомендованные ИЮПАК [Глоссарий терминов, используемых в теоретической органической химии. *Журн. орг. химии*, **37** (1), 156 (2001)].

стве случаев нельзя полностью объяснить нестабильность некоторых фуллеренов. По-видимому, это обусловлено отсутствием анализа локальной стабильности, т.е. устойчивости субструктур, комбинация которых и составляет молекулу фуллера. Авторы, проводившие теоретические расчеты, принимали во внимание целую молекулу, не обращая внимания на субструктуры. Видимо, в этом и заключается недостаток существующего подхода к изучению стабильности фуллеренов.⁸⁴ Очевидно, анализ электронной структуры стабильных (выделенных) фуллеренов с этой точки зрения позволит выявить общие закономерности их строения.

3. Анализ структуры молекул стабильных фуллеренов

Результаты анализа распределения π -связей в ряду фуллеренов от C_{60} до C_{84} в соответствии с подходом, предложенным в работах^{85,86}, представлены в виде диаграмм Шлегеля. На этих диаграммах дано распределение локализованных двойных и делокализованных π -связей. Анализируя локальную симметрию при распределении ординарных, двойных и делокализованных по шестичленным кольцам π -связей в молекулах фуллеренов, можно идентифицировать ряд субструктур с характерными особенностями электронного строения (например, как у их ароматических аналогов: нафталина, индацена, пирена, перилена, кораннулена, коронена и т.п.). Такие субструктуры сохраняют свои электронные свойства независимо от того, какому фуллерену они принадлежат.

В молекуле C_{60} (рис. 1,а) наблюдается распределение связей двух типов: пятичленные кольца состоят из ординарных связей, а в шестичленных имеет место альтернирование ординарных и двойных связей.⁸⁷ Молекула фуллера C_{60} (I_h) состоит только из кораннуленовых субструктур (рис. 2,а) и характеризуется равномерным распределением пятичленных колец по молекуле. В фуллерене C_{70} (рис. 1,б) наряду с аналогичным C_{60} распределением связей на «полюсах» молекулы в экваториальном поясе присутствуют пять шестичленных колец с делокализованными π -связями,^{10,88} образующие пять индаценовых субструктур (рис. 2,б). Таким образом, для обоих фуллеренов можно выделить только две характерные субструктуры: кораннуленовую и индаценовую. Можно ожидать, что субструктуры, из которых состоят стабильные фуллерены C_{60} и C_{70} , являются наиболее устойчивыми.⁸⁸

Следующие в ряду фуллеренов C_{72} (D_{6d}) и C_{74} (D_{3h}), как отмечено выше (см. табл. 1), до настоящего времени в виде «пустых» молекул не выделены.^{27–32} Это объясняется наличием в структуре молекулы C_{72} двух короненовых субструктур (рис. 2,с), которыми обусловлены большие стерические напряжения: данные субструктуры плоские, а оболочка фул-

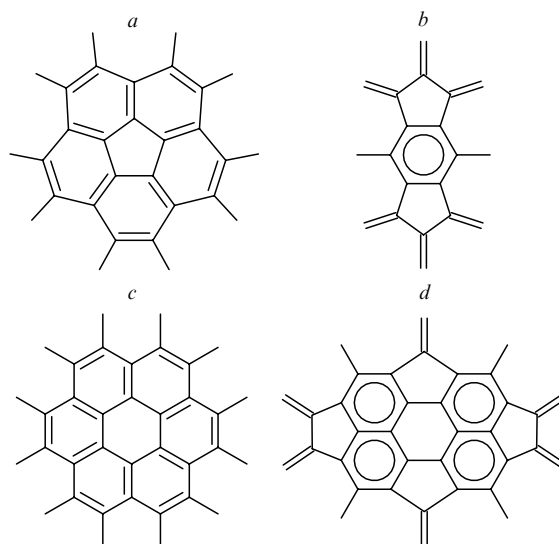


Рис. 2. Характерные субструктуры стабильных фуллеренов: кораннуленовая (а), индаценовая (б), короненовая (с), периленовая (д).

лерена стремится стать сферообразной.^{24,31,92} Нестабильность фуллера C_{74} объясняется его бирадикальной структурой, связанной с наличием двух феноленил-радикальных субструктур (рис. 3).^{24,30,32}

В соответствии с расчетами молекулы фуллера⁸⁹ C_{76} разность энергий двух возможных изомеров (см. табл. 1) превышает 12 ккал·моль⁻¹. Анализ структуры молекулы наиболее выгодного по энергии экспериментально полученного изомера 1 (D_2) (рис. 4) показал, что по распределению π -связей она сходна со структурой молекулы C_{70} : в ней присутствуют четыре кораннуленовые (см. рис. 2,а) и четыре индаценовые (см. рис. 2,б) субструктуры. Причина нестабильности второго (не полученного) изомера 2 (T_d) заклю-

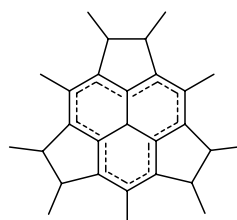


Рис. 3. Феноленил-радикальная субструктура.

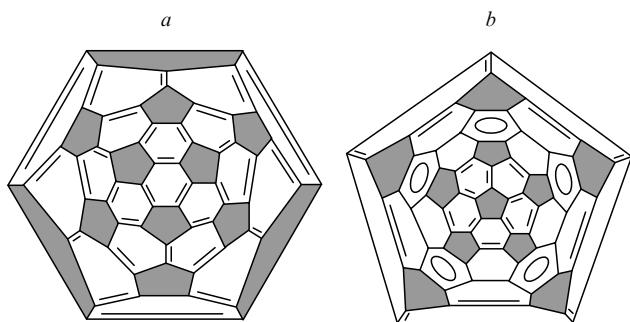


Рис. 1. Диаграммы Шлегеля фуллеренов C_{60} (а) и C_{70} (б). Здесь и на других рисунках все пентагоны выделены серым; одинарные и двойные связи обозначены одной и двумя линиями соответственно. Гексагоны с делокализованными π -связями отмечены кружком.

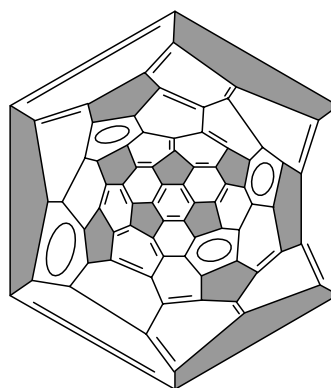


Рис. 4. Диаграмма Шлегеля фуллера C_{76} (изомер D_2).

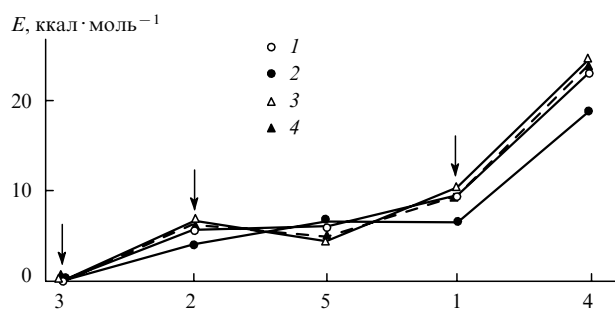


Рис. 5. Относительные энергии изомеров фуллерена C_{78} , рассчитанные методами V3LYP/STO-3G (1), V3LYP/3-21G (2), V3LYP/6-31G* (3), V3LYP/6-31G (4).

1–3 — данные работы⁴⁰, 4 — данные авторов. Здесь и на других рисунках стрелками указаны точки для экспериментально полученных изомеров.

чается в наличии четырех феноленил-радикальных субструктур (см. рис. 3)

Согласно расчетам, опубликованным в работах^{9, 18, 40, 45, 90, 91} и нашим данным^{24, 30, 31} (рис. 5),[§] наиболее энергетически выгодным из пяти возможных³⁹ изомеров фуллерена C_{78} является изомер 3 (C_{2v}), далее следуют 2 (C_{2v}), 1 (D_3), 5 (D_{3h}); наиболее энергетически невыгодным является изомер 4 (D_{3h}). К настоящему времени именно три наиболее выгодных по энергии изомера экспериментально получены и выделены^{40, 45–49} (см. табл. 1). Анализ распределения π -связей в этих изомерах показал, что если изомер 1 (D_3) (рис. 6,а) характеризуется структурой, подобной структуре C_{70} , то в изомере 2 (C_{2v}) (рис. 6,б) наряду с четырьмя индационовыми субструктурами присутствует одна короненовая субструктура (см. рис. 2,с), а в изомере 3 (C_{2v}) (рис. 6,с) — одна периленовая субструктура (см. рис. 2,д).

Если в фуллерене C_{72} пара короненовых субструктур обуславливает его нестабильность,^{31, 92} то с увеличением

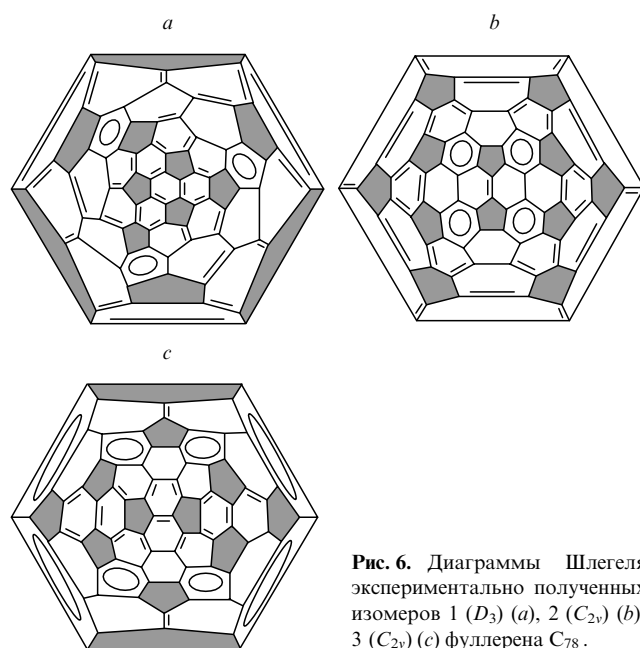


Рис. 6. Диаграммы Шлегеля экспериментально полученных изомеров 1 (D_3) (а), 2 (C_{2v}) (б), 3 (C_{2v}) (с) фуллерена C_{78} .

§ Здесь и далее все расчеты проводились методом DFT/V3LYP: полная оптимизация геометрии в базисе 6-31G, энергии пересчитаны в базисе 6-31G*.

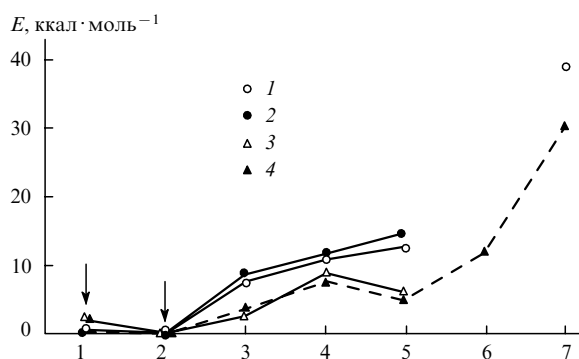


Рис. 7. Относительные энергии изомеров фуллерена C_{80} , рассчитанные методами V3LYP/STO-3G (1), V3LYP/3-21G (2), V3LYP/6-31G* (3), V3LYP/6-31G (4).

1–3 — данные работы⁹³, 4 — данные авторов.

размера фуллерена присутствие короненовой субструктуры становится менее критичным, и фуллерен может быть стабильным. Три (и более) короненовые субструктуры существенно дестабилизируют молекулу вследствие возникновения значительных напряжений. Так, по расчетам, изомер 4 (D_{3h}) фуллерена C_{78} , содержащий три короненовые субструктуры, является наиболее нестабильным. Невозможность получения изомера 5 (D_{3h}) фуллерена C_{78} , вероятно, объясняется его высокой кинетической нестабильностью.⁹⁰

Расчеты фуллерена C_{80} показали,^{9, 18, 51, 93–95} что изомеры 1 (D_{5d}) и 2 (D_2) (рис. 7) обладают наименьшей полной энергией. Именно эти изомеры (из семи возможных³⁹) были выделены и идентифицированы^{50–53} (см. табл. 1). Энергия изомера 3 (C_{2v}), который до сих пор не синтезирован, на ~ 5 ккал·моль⁻¹ больше энергий полученных изомеров 1 (D_{5d}) и 2 (D_2). Такая ситуация удивительна с учетом того, что разность энергий между наиболее стабильным изомером и остальными экспериментально полученными изомерами для других фуллеренов, например для C_{84} , намного превышает это значение.

Относительно распределения π -связей в обсуждаемых изомерах можно сказать, что структура молекулы изомера 1 (D_{5d}) (рис. 8,а) сходна со структурой фуллерена C_{60} , т.е. имеются только кораннуленовые (см. рис. 2,а) субструктуры, а структура изомера 2 (D_2) (рис. 8,б) аналогична структуре C_{70} : кроме упомянутых, имеются также две индационовые (см. рис. 2,б) субструктуры. Молекулы всех остальных изомеров содержат разное число феноленил-радикальных субструктур^{24, 30} (см. рис. 3). В изомере 7 (I_h) все конденсированные шестичленные кольца имеют делокализованные π -связи и, вероятно, представляют собой необычную радикальную

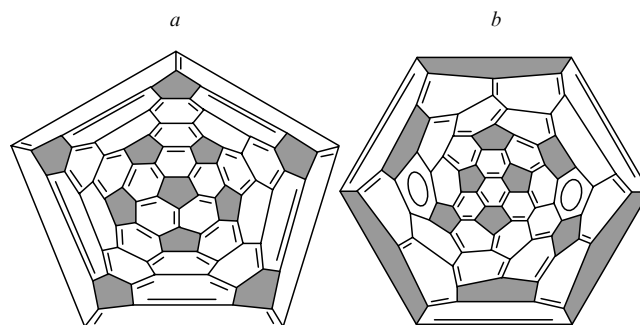


Рис. 8. Диаграммы Шлегеля экспериментально полученных изомеров 1 (D_{5d}) (а), 2 (D_2) (б) фуллерена C_{80} .

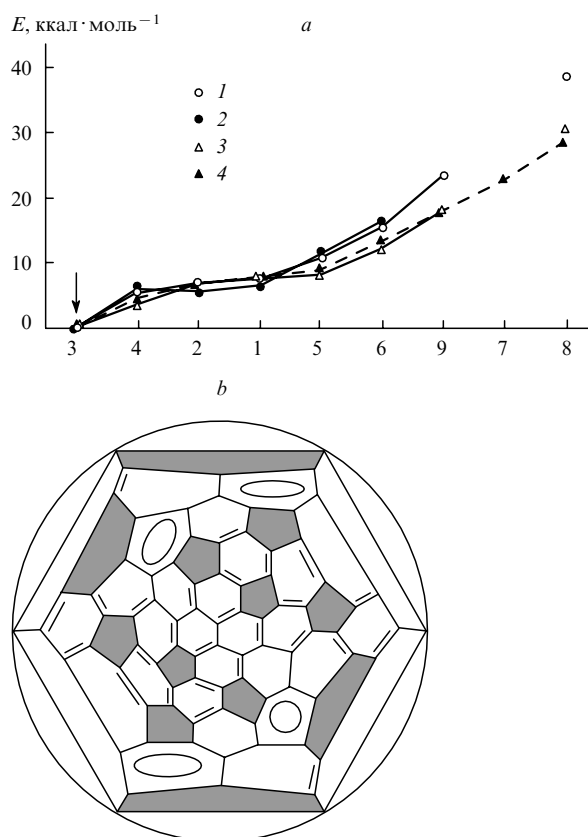


Рис. 9. Относительные энергии изомеров фуллерена C_{82} (a) и диаграмма Шлегеля экспериментально полученного изомера 3 (C_2) (b). Расчет энергии методами: 1 — B3LYP/STO-3G, 2 — B3LYP/3-21G, 3 — B3LYP/6-31G*, 4 — B3LYP/6-31G. 1–3 — данные работы⁶⁷, 4 — данные авторов.

структуру, аналогов которой пока не обнаружено. Несомненно, что число неспаренных электронов в структуре фуллерена будет влиять на кинетическую стабильность молекулы.

Согласно многочисленным расчетам, проведенным для фуллерена C_{82} (см. 9, 15, 18, 67–69), из девяти возможных³⁹ изомеров изомер 3 (C_2) имеет наименьшую полную энергию (рис. 9,a). К настоящему времени только этот изомер получен экспериментально^{15, 67–69} (см. табл. 1). Анализ его структуры (рис. 9,b) показал сочетание четырех кораннуленовых (см. рис. 2,a) и четырех индаценовых субструктур (см. рис. 2,b). Изомеры 1 (C_2), 2 (C_s), 4 (C_s), хотя и имеют подобную структуру (кроме кораннуленовых, они имеют соответственно две, три и две индаценовые субструктуры²⁴), до сих пор не получены. Молекулы остальных пяти изомеров²⁴ характеризуются наличием феналенил-радикальных субструктур (см. рис. 3), чем объясняется их нестабильность.

Результаты расчетов 24 изомеров фуллерена C_{84} представлены на рис. 10. Из них экспериментально получены и выделены только 10, среди которых изомеры 4 (D_{2d}), 5 (D_2), 11 (C_2), 16 (C_s), 19 (D_{3d}), 22 (D_2), 23 (D_{2d}) и 24 (D_{6h}) полностью идентифицированы, а у двух остальных определена лишь симметрия (C_2 и C_s)^{15, 47, 70–78} (см. табл. 1). Действительно, согласно результатам расчетов,^{9, 15, 18, 75, 76, 89} изомеры 11, 16, 19, 22, 23 и 24 — наиболее выгодны по энергии. В то же время энергии двух других выделенных изомеров 4 и 5 сопоставимы, например, с энергией изомера 15 (C_s). По-видимому, последний является неидентифицированным выделенным изомером с симметрией C_s . Другим неидентифицированным изомером с симметрией C_2 следует признать 13, который является наиболее энергетически выгодным (для

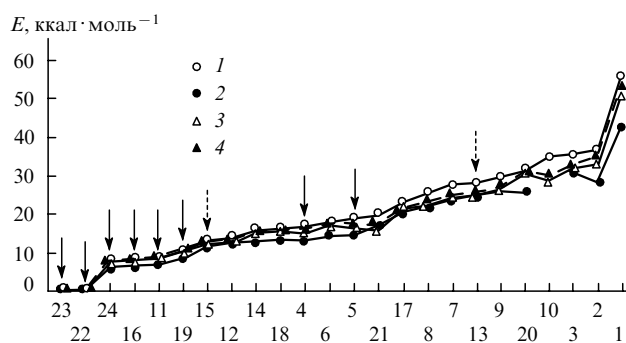


Рис. 10. Относительные энергии изомеров фуллерена C_{84} . Расчет энергии методами: 1 — B3LYP/STO-3G, 2 — B3LYP/3-21G, 3 — B3LYP/6-31G*, 4 — B3LYP/6-31G. 1–3 — данные работы⁷⁵, 4 — данные авторов. Пунктирными стрелками указаны наиболее вероятные кандидаты выделенных, но не идентифицированных изомеров.^{75, 78}

этой симметрии) и не имеет радикальных субструктур (в отличие от выигрывающего у него по энергии изомера 8 (C_2)). Согласно расчетам,⁷⁵ разность энергий наиболее стабильного изомера и остальных полученных изомеров находится в пределах 10–15 ккал/моль^{–1}, что намного превышает таковую (см. выше) для C_{80} (~5 ккал/моль^{–1}).⁹³

Структуры молекул восьми идентифицированных изомеров приведены на рис. 11. Анализ распределения π -связей показал, что в изомерах 4, 5, 11, 19, 22 и 23 присутствуют только кораннуленовые (см. рис. 2,a) и индаценовые (см. рис. 2,b) субструктуры. В изомере 16 появляется одна короненовая субструктура (см. рис. 2,c), а в изомере 24 — их уже две, что подтверждает тезис о стабилизации короненовой субструктуры с увеличением размера фуллерена. Судя по результатам расчетов, нестабильным является фуллерен, который, во-первых, включает радикальные субструктуры, т.е. имеет неспаренный(е) электрон(ы), и, во-вторых, имеет субструктуры, составленные из значительного количества конденсированных шестичленных колец (короненовую, оваленовую и др.).

До сих пор нет точного ответа на вопрос: почему для некоторых фуллеренов получено несколько изомеров, а для других — намного меньше, причем разность энергий полученных изомеров в первом случае даже превышает таковую во втором. Тем не менее на основе имеющихся данных можно провести некоторые сопоставления. Рассмотрим, как выглядит обобщенная картина, связывающая стабильность фуллеренов и их полные энергии. Для этого воспользуемся величинами полной энергии и стандартной энтальпии образования, приходящихся на один атом углерода (TE/n и $\Delta H_f/n$ соответственно). Такой график был построен⁹⁶ с использованием как опубликованных,^{9, 15, 18} так и собственных расчетных данных авторов (рис. 12). В результате образовался некий выделенный сектор или «луч стабильности». Его верхняя граница определяется минимальными энергиями TE/n (и теплотами образования $\Delta H_f/n$), и на ней располагаются наиболее стабильные фуллерены C_{60} , C_{70} , C_{84} (изомеры 23 (D_{2d}) и 22 (D_2)), а также изомер 133 (C_2) фуллерена C_{94} . Нижняя кривая определяет границу максимальных значений энергий и теплот образования для всех известных стабильных изомеров фуллеренов C_n , ниже этой границы находится область нестабильности.

Обращает на себя внимание устойчивая тенденция к понижению энергии с увеличением числа атомов и, следовательно, размера фуллерена. Очевидно, это отражает общее уменьшение напряжения сфероподобной молекулы при пере-

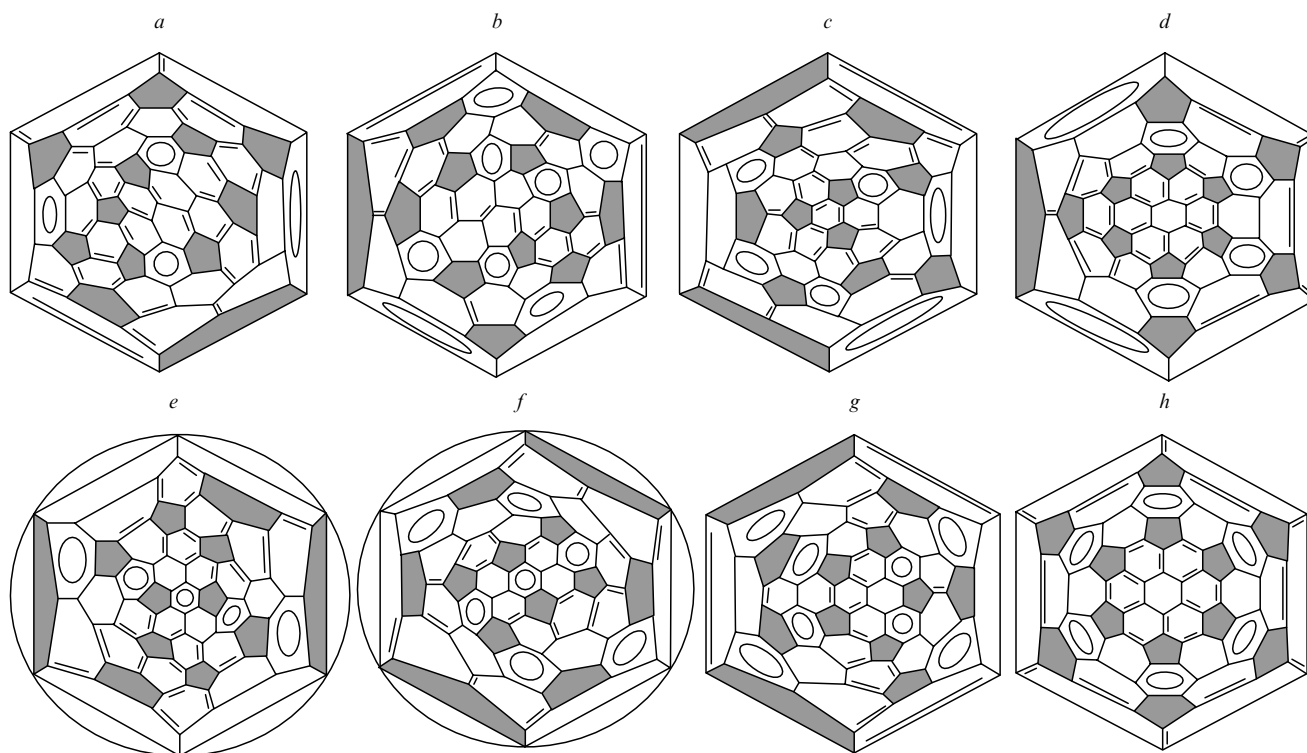


Рис. 11. Диаграммы Шлегеля экспериментально полученных изомеров 4 (D_{2d}) (a), 5 (D_2) (b), 11 (C_2) (c), 16 (C_s) (d), 19 (D_{3d}) (e), 22 (D_2) (f), 23 (D_{2d}) (g), 24 (D_{6h}) (h) фуллера C_{84} .

ходе от C_{60} к высшим фуллеренам. Отметим, что наиболее напряженными являются молекулы именно C_{60} и C_{70} , что не мешает им быть самыми стабильными. Видимо, в их молекулах реализуется достаточно равномерное распределение напряжения по молекуле вследствие равномерного распределения пятичленных колец. В молекулах других фуллеренов, несмотря на их больший размер, возможна локализация

стерических напряжений в какой-либо области сферы, что вызывает нестабильность всей молекулы. Второй особенностью зависимости, представленной на рис. 12, является упомянутый выше «луч стабильности», внутри которого заключены все известные стабильные фуллерены, подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов.

Если самый выгодный по энергии изомер фуллера C_n расположен на верхней линии луча, то можно ожидать, что экспериментально удастся получить другие стабильные изомеры этого фуллера с энергиями, определяемыми расстоянием между верхней и нижней точками луча. Для C_{84} эта величина достигает 25 ккал·моль⁻¹ (причем получено и охарактеризовано 10 изомеров с разностью энергий до 20 ккал·моль⁻¹). Можно предположить, что в пределах 25 ккал·моль⁻¹ вполне вероятно получение еще нескольких изомеров этого фуллера, среди которых могут быть изомеры 6 (C_{2v}), 15 (C_s), 12 (C_{1i}), 14 (C_s), 17 (C_{2v}), 7 (C_{2v}), 13 (C_2) и 21 (D_2), имеющие замкнутую электронную оболочку. В то же время для фуллера C_{80} получено всего два изомера, разность энергий между ними составляет всего 5 ккал·моль⁻¹, однако их расчетные энергии лежат на нижней границе луча. В такой ситуации, как упоминалось выше, ожидать экспериментального получения других изомеров не приходится. И наоборот, возможность получения новых изомеров существует для тех фуллеренов, у которых наиболее выгодный по энергии изомер находится в верхней области луча (C_{84}). Несмотря на определенную предсказательную силу, предложенная схема анализа опирается на интегральную характеристику молекулы (полную энергию), что не позволяет судить о причинах стабильности одних изомеров и нестабильности других.

Энергетические характеристики, геометрическую и электронную структуры молекул фуллеренов можно рассчитывать независимо от того, получены они экспериментально или нет. Однако метод анализа полных энергий (или энтальпий

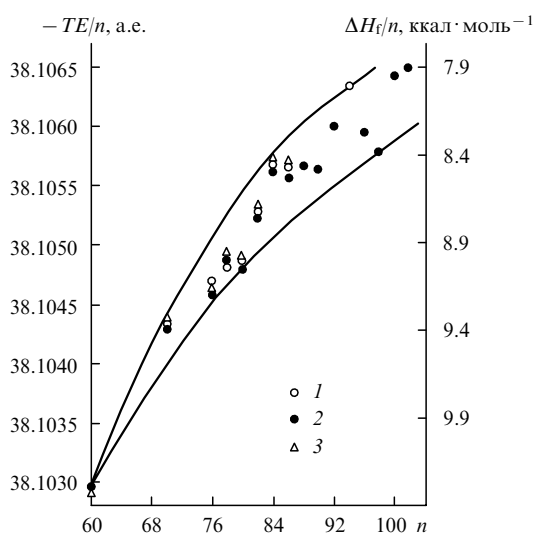


Рис. 12. Изменение полных энергий (1, 3) и стандартных энтальпий образования (2), пересчитанных на один атом углерода, для полученных, выделенных и охарактеризованных стабильных фуллеренов C_n в зависимости от n . 1 — данные работы⁹⁶, 2, 3 — данные работ^{9, 18; 15} соответственно.

образования) не позволяет определенно предсказать, можно ли выделить тот или иной изомер данного фуллерена. С помощью графика, представленного на рис. 12, такая возможность появляется. Нестабильность фуллеренов определяется многими параметрами геометрического и электронного строения. Данный график отражает совокупность всех этих параметров, что позволяет на основе анализа только энергетических характеристик оценивать вероятность получения (стабильности) того или иного изомера. График, на который нанесены данные для наиболее стабильных изомеров фуллеренов от C_{86} до C_{102} , показывает стабильность изомеров фуллеренов C_{86} , C_{88} , C_{92} , C_{94} , C_{100} и нестабильность C_{98} . Появление на графике новых точек для уже приведенных фуллеренов и расширение его на фуллерены C_n , где $n > 84$, позволит предсказать стабильность тех или иных изомеров.

III. Заключение

Анализ электронной структуры стабильных (выделенных) фуллеренов позволил выявить общие закономерности их строения, а именно: все стабильные фуллерены

1) являются структурами с замкнутой электронной оболочкой и характеризуются относительно равномерным распределением пятичленных колец по сфере;

2) включают кораннуленовую и индаценовую субструктуры, характерные для наиболее стабильных фуллеренов C_{60} и C_{70} . В их молекулах возможно также присутствие периленовой и короненовой субструктур. Последние существенно дестабилизируют молекулы фуллеренов, которые находятся в начале ряда высших фуллеренов; с увеличением числа атомов углерода в молекуле дестабилизирующее влияние таких субструктур ослабевает.

Показано, что возможность получения и выделения изомеров высших фуллеренов определяется положением наиболее энергетически выгодного изомера внутри предложенного «луча стабильности», определенного путем сопоставления расчетных и экспериментальных данных для стабильных фуллеренов, имеющих замкнутую электронную оболочку.

Работа выполнена в рамках программы Отделения химии и наук о материалах РАН «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов» и частично поддержана Американским фондом гражданских исследований и развития (CRDF) в рамках программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» (BRHE).

Литература

1. E.Osawa. *Kagaku (Kyoto)*, **25**, 854 (1970)
2. Д.А.Бочвар, Е.Г.Гальперн. *Докл. АН СССР*, **209**, 610 (1973)
3. D.J.Schmalz, W.A.Seitz, D.J.Klein, G.E.Hite. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1113 (1988)
4. D.Bakowies, W.Thiel. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3704 (1991)
5. F.Diederich, R.Whetten. *Acc. Chem. Res.*, **25**, 119 (1992)
6. В.И.Соколов, И.В.Станкевич. *Успехи химии*, **62**, 455 (1993)
7. Y.-N.Chui, J.Xiao, X.Jiang, B.-C.Wang, P.Galina, F.E.Wang. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **389**, 37 (1997)
8. Е.Н.Капулова, Е.И.Багрий. *Успехи химии*, **68**, 979 (1999)
9. J.Cioslowski, N.Rao, D.Moncrieff. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8265 (2000)
10. H.Shinohara. *Rep. Prog. Phys.*, **63**, 843 (2000)
11. S.Liu, S.Sun. *J. Organomet. Chem.*, **599**, 74 (2000)
12. H.Shinohara. In *Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology*. (Eds K.M.Kadish, R.S.Ruoff). Wiley, New York; Chichester; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto, 2000. P. 357
13. S.Nagase, K.Kobayashi, T.Akasaka, T.Wakahara. In *Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology*. (Eds K.M.Kadish, R.S.Ruoff). Wiley, New York; Chichester; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto, 2000. P. 395
14. M.Bühl, A.Hirsch. *Chem. Rev.*, **101**, 1153 (2001)
15. Z.Chen, J.Cioslowski, N.Rao, D.Moncrieff, M.Bühl, A.Hirsch, W.Thiel. *Theor. Chem. Acc.*, **106**, 364 (2001)
16. Л.Н.Сидоров, О.В.Болталиа. *Успехи химии*, **71**, 611 (2002)
17. K.Kobayashi, S.Nagase. In *Endofullerenes. A New Family of Carbon Clusters*. (Eds T.Akasaka, S.Nagase). Kluwer Academic, Dordrecht; Boston; London, 2002. P. 99
18. Z.Chen, W.Thiel. *Chem. Phys. Lett.*, **367**, 15 (2003)
19. K.Kobayashi, S.Nagase. *Chem. Phys. Lett.*, **302**, 312 (1999)
20. K.Kobayashi, S.Nagase, M.Yoshida, E.Osawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12693 (1997)
21. C.R.Wang, T.Kai, T.Tomiyama, T.Yoshida, Y.Kobayashi, E.Nishibori, M.Takata, M.Sakata, H.Shinohara. *Nature (London)*, **408**, 426 (2000)
22. S.Stevenson, P.W.Fowler, T.Heine, J.C.Duchamp, G.Rice, T.Glass, K.Harich, E.Hajdu, R.Bible, H.C.Dorn. *Nature (London)*, **408**, 427 (2000)
23. M.M.Olmstead, H.M.Lee, J.C.Duchamp, S.Stevenson, D.Marcu, H.C.Dorn, A.L.Balch. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 900 (2003)
24. А.Р.Хаматгалимов, В.И.Коваленко. *Рос. хим. журн.*, **48**, 28 (2004)
25. И.В.Станкевич, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1749 (2004)
26. И.С.Неретин, Ю.Л.Словохотов. *Успехи химии*, **73**, 492 (2004)
27. T.S.M.Wan, H.W.Zhang, T.Nakane, Z.Xu, M.Inakuma, H.Shinohara, K.Kobayashi, S.Nagase. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6806 (1998)
28. S.Stevenson, P.Burbank, K.Harich, Z.Sun, H.C.Dorn, P.H.M.van Loosdrecht, M.S.de Vries, J.R.Salem, C.-H.Kiang, R.D.Johnson, D.S.Bethune. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 2833 (1998)
29. R.Hatakeyama, T.Hirata, H.Ishida, T.Hayashi, N.Sato. *Thin Solid Films*, **316**, 51 (1998)
30. V.I.Kovalenko, A.R.Khamatgalimov. *Chem. Phys. Lett.*, **377**, 263 (2003)
31. А.Р.Хаматгалимов, В.И.Коваленко. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. Вып. 10. Ч. 3*. УНИПРЕСС, Казань, 2003. С. 186
32. V.I.Kovalenko, A.R.Khamatgalimov. In *Fullerenes and Atomic Clusters. (Abstracts of the 6th Workshop IWFAC'2003)*. St. Petersburg, 2003. P. 273
33. M.D.Diener, J.M.Alford. *Nature (London)*, **393**, 668 (1998)
34. А.В.Елецкий. *Успехи физ. наук*, **170**, 113 (2000)
35. P.Kuran, M.Krause, A.Bartl, L.Dunsch. *Chem. Phys. Lett.*, **292**, 580 (1998)
36. S.Nagase, K.Kobayashi. *Chem. Phys. Lett.*, **276**, 55 (1997)
37. T.Oku, I.Narita, R.Hatakeyama, T.Hirata, N.Sato, T.Mieno, N.Sato. *Diamond Relat. Mater.*, **11**, 935 (2002)
38. T.Okazaki, Y.Lian, Z.Gu, K.Suenaga, H.Shinohara. *Chem. Phys. Lett.*, **320**, 435 (2000)
39. P.W.Fowler, D.E.Manolopoulos. *An Atlas of Fullerenes*. Clarendon Press, Oxford, 1995
40. G.Sun, M.Kertesz. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 7398 (2000)
41. M.Fujitsuka, A.Watanabe, O.Ito, K.Yamamoto, H.Funasaaka. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 4840 (1997)
42. C.R.Wang, P.Georgi, P.Dunsch, T.Kai, T.Tomiyama, H.Shinohara. *Curr. Appl. Phys.*, **2**, 141 (2002)
43. R.Ettl, I.Chao, F.N.Diederich, R.L.Whetten. *Nature (London)*, **353**, 149 (1991)
44. Y.Lian, Z.Shi, X.Zhou, X.He, Z.Gu. *Carbon*, **38**, 2117 (2000)
45. F.Uhlik, Z.Slanina, E.Osawa. *Eur. Phys. J., D*, **16**, 349 (2001)
46. F.Diederich, R.L.Whetten, C.Thilgen, R.Ettl, I.Chao, M.M.Alvarez. *Science*, **254**, 1768 (1991)
47. K.Kikuchi, N.Nakahara, T.Wakabayashi, S.Suzuki, H.Shiromaru, Y.Miyake, K.Saito, I.Ikemoto, M.Kainosho, Y.Achiba. *Nature (London)*, **357**, 142 (1992)
48. R.Taylor, G.J.Langley, A.G.Avent, T.J.S.Dennis, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1029 (1993)

49. M.Saunders, R.J.Cross, H.A.Jiménez-Vázquez, R.Shimshi, A.Khong. *Science*, **271**, 1693 (1996)
50. J.M.Campanera, C.Bo, M.M.Olmstead, A.L.Balch, J.M.Poblet. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 12356 (2002)
51. F.Furche, R.Ahlrichs. *J. Chem. Phys.*, **114**, 10362 (2001)
52. C.-R.Wang, T.Sugai, T.Kai, T.Tomiyama, H.Shinohara. *Chem. Commun.*, 557 (2000)
53. F.H.Hennrich, R.H.Michel, A.Fischer, S.Richard-Schneider, S.Gilb, M.M.Kappes, D.Fuchs, M.Bürk, K.Kobayashi, S.Nagase. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1732 (1996)
54. B.Cao, M.Hasegawa, K.Okada, T.Tomiyama, T.Okazaki, K.Suenaga, H.Shinohara. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 9679 (2001)
55. J.C.Duchamp, A.Demortier, K.R.Fletcher, D.Dorn, E.B.Iezzi, T.Glass, H.C.Dorn. *Chem. Phys. Lett.*, **375**, 655 (2003)
56. I.N.Ioffe, A.S.Ievlev, O.V.Boltalina, L.N.Sidorov, H.C.Dorn, S.Stevenson, G.Rice. *Int. J. Mass Spectrom.*, **213**, 183 (2002)
57. M.Olmstead, A.Bettencourt-Dias, J.Duchamp, S.Stevenson, H.Dorn, A.Balch. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12220 (2000)
58. K.Akiyama, K.Sueki, T.Kodama, K.Kikuchi, Y.Takigawa, H.Nakahara, I.Ikemoto, M.Katada. *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 490 (2000)
59. M.M.Alvarez, E.G.Gillan, K.Holczek, R.B.Kaner, K.S.Min, R.L.Whetten. *J. Phys. Chem.*, **95**, 10561 (1991)
60. L.Alvarez, T.Pichler, P.Georgi, T.Schwieger, H.Peisert, L.Dunsch, Z.Hu, M.Knupfer, J.Fink, P.Bressler, M.Mast, M.S.Golden. *Phys. Rev. B*, **66**, 035107-1 (2002)
61. T.J.S.Dennis, H.Shinohara. *Appl. Phys. A*, **66**, 243 (1998)
62. S.Hino, K.Umishita, K.Iwasaki, M.Aoki, K.Kobayashi, S.Nagase, T.J.S.Dennis, T.Nakane, H.Shinohara. *Chem. Phys. Lett.*, **337**, 65 (2001)
63. M.M.Olmstead, A.Bettencourt-Dias, H.C.Dorn, A.L.Balch. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4172 (2002)
64. T.Pichler, M.Knupfer, M.S.Golden, T.Böske, J.Fink, U.Kirbach, P.Kuran, L.Dunsch, C.Jung. *Appl. Phys. A*, **66**, 281 (1998)
65. E.Nishibori, M.Takata, M.Sakata, M.Inakuma, H.Shinohara. *Chem. Phys. Lett.*, **298**, 79 (1998)
66. E.Nishibori, M.Takata, M.Sakata, H.Tanaka, M.Hasegawa, H.Shinohara. *Chem. Phys. Lett.*, **330**, 497 (2000)
67. G.Sun, M.Kertesz. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 5468 (2001)
68. K.Kobayashi, S.Nagase. *Chem. Phys. Lett.*, **282**, 325 (1998)
69. S.Nagase, K.Kobayashi, T.Akasaka. *J. Comput. Chem.*, **19**, 232 (1998)
70. D.E.Manolopoulos, P.W.Fowler, R.Taylor, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 3117 (1992)
71. M.Saunders, H.A.Jiménez-Vázquez, R.J.Cross, W.E.Billups, C.Gesenberg, A.Gonzales, W.Luo, R.C.Haddon, F.Diederich, A.Herrmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9305 (1995)
72. A.G.Avent, D.Dubois, A.Penicaud, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1907 (1997)
73. N.Tagmatarchis, A.G.Avent, K.Prassides, T.J.S.Dennis, H.Shinohara. *Chem. Commun.*, 1023 (1999)
74. T.J.S.Dennis, T.Kai, K.Asato, T.Tomiyama, H.Shinohara, T.Yoshida, Y.Kobayashi, H.Ishiwatari, Y.Miyake, K.Kikuchi, Y.Achiba. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 8747 (1999)
75. G.Sun, M.Kertesz. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 5212 (2001)
76. N.Mizorogi, J.Aihara. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 3368 (2003)
77. J.A.Azamar-Barrios, T.J.S.Dennis, S.Sadhukan, H.Shinohara, G.E.Scuseria, A.Penicaud. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 4627 (2001)
78. А.Р.Хаматгалимов, И.В.Аристов, Ю.В.Карманова, В.И.Коваленко. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. Тезисы докладов XI Всероссийской конференции*. Москва; Йошкар-Ола; Уфа; Казань, 2004. С. 265
79. M.Krause, M.Hulman, H.Kuzmany, P.Kuran, L.Dunsch, T.J.S.Dennis, M.Inakuma, H.Shinohara. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **521**, 325 (2000)
80. M.Hulman, M.Inakuma, H.Shinohara, H.Kuzmany. *Synth. Met.*, **103**, 2565 (1999)
81. M.Anderson, H.Dorn, S.Stevenson. *Carbon*, **38**, 1663 (2000)
82. J.Aihara. *Theor. Chem. Acc.*, **102**, 134 (1999)
83. J.Aihara. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 3121 (2000)
84. V.I.Kovalenko, M.V.Semyashova. *Chem. Comput. Simul. Butlerov Commun.*, **3**, 41 (2000)
85. V.I.Kovalenko, M.V.Semyashova. In *Fullerenes and Atomic Clusters. (Abstracts of the 4th Workshop IWFA'99)*. St. Petersburg, 1999. P. 234
86. В.И.Коваленко. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. Тезисы докладов VI Всероссийской конференции*. Казань; Москва; Йошкар-Ола, 1999. С. 111
87. R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 3 (1992)
88. В.И.Коваленко. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. Вып. 4. Часть 2*. Изд-во МарГТУ, Йошкар-Ола, 1997. С. 88
89. M.Bühl, C.van Wüllen. *Chem. Phys. Lett.*, **247**, 63 (1995)
90. J.Aihara, A.Sakurai. *Int. J. Quantum Chem.*, **74**, 753 (1999)
91. R.D.Bendale, M.C.Zerner. *J. Phys. Chem.*, **99**, 13830 (1995)
92. K.Raghavachari. *Z. Phys. D*, **26**, 261 (1993)
93. G.Sun, M.Kertesz. *Chem. Phys. Lett.*, **328**, 387 (2000)
94. M.-L.Sun, Z.Slanina, S.-L.Lee, F.Uhlik, L.Adamowicz. *Chem. Phys. Lett.*, **246**, 66 (1995)
95. K.Kobayashi, S.Nagase, T.Akasaka. *Chem. Phys. Lett.*, **245**, 230 (1995)
96. А.Р.Хаматгалимов, В.И.Коваленко. In *Proceedings of the IXth International Conference «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials» (ICHMS'2005)*. Kiev, 2005. P. 786

REGULARITIES IN THE MOLECULAR STRUCTURE OF STABLE FULLERENES

V.I.Kovalenko, A.R.Khamatgalimov

A.E.Arbutov Institute of Organic and Physical Chemistry,
Kazan Research Centre of the Russian Academy of Sciences
8, Ul. Arbuzova, 420088 Kazan, Russian Federation, Fax +7(8432)73-2253

The literature data on the stability of fullerenes from C₆₀ to C₈₄ are generalised. The distribution of π -bonds in actually isolated and characterised fullerenes is systematically analysed. General regularities in the molecular structure of fullerenes are considered. It is concluded that the closed electronic shells and a uniform distribution of pentagons over the molecule are characteristic of stable fullerenes.

Bibliography — 96 references.

Received 8th February 2006