

*На правах рукописи*



**САБИРОВ ДЕНИС ШАМИЛЕВИЧ**

**ИНТЕРМЕДИАТЫ ОЗОНОЛИЗА ФУЛЛЕРЕНОВ И  
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ФУЛЛЕРЕНОВ  
В РЕАКЦИЯХ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ**

**02.00.04 – Физическая химия**

**02.00.17 – Математическая и квантовая химия**

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

**Уфа – 2009**

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Башкирский государственный университет» и Учреждении Российской Академии наук Институте нефтехимии и катализа РАН.

**Научные руководители:** доктор химических наук,  
профессор  
**Хурсан Сергей Леонидович**  
доктор химических наук,  
профессор  
**Булгаков Рамиль Гарифович**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук,  
профессор  
**Сафиуллин Рустам Лутфуллович**  
доктор химических наук,  
профессор  
**Кобзев Геннадий Игоревич**

**Ведущая организация:** Учреждение Российской Академии наук  
Институт проблем химической физики РАН

Защита состоится «25» июня 2009 г. в 10 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д212.013.10 при Башкирском государственном университете по адресу г. Уфа 450074, ул. Заки Валиди 32, химический факультет, ауд. 305.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Башкирского государственного университета.

Автореферат разослан «23» мая 2009 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
д.х.н., профессор



Ю. А. Прочухан

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Индустрия наносистем и наноматериалов была объявлена приоритетным направлением развития российской науки (федеральная целевая программа «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в РФ 2008–2010 гг.»). Одна из актуальных проблем этой отрасли знания заключается в получении нанообъектов заданной архитектуры и создании молекулярных устройств на их основе. В качестве исходных веществ для решения этой проблемы активно используются фуллерены, размер молекул которых составляет 7–30 Å. При создании наноустройств чаще всего используются не сами фуллерены, а их производные, обладающие повышенной полярностью и, вследствие этого, склонностью к сильным межмолекулярным взаимодействиям, стабилизирующим наносистему. Одним из способов получения таких производных фуллеренов является окислительная функционализация, в том числе, жидкофазный озonoлиз, позволяющий получать полярные водорастворимые производные фуллеренов. В качестве стабильных продуктов озonoлиза фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  были идентифицированы фуллереновые эпоксиды, поликетоны и полиэферы. Несмотря на значительные успехи в идентификации продуктов озonoлиза фуллеренов, механизм этой реакции и природа лабильных интермедиатов мало изучены. Успешному применению озonoлиза для получения полярных производных фуллеренов разного строения препятствует отсутствие достоверных сведений о механизме реакции (структуре и превращениях ключевых интермедиатов озonoлиза), а также отсутствие данных о реакционной способности других мало доступных углеродных кластеров.

Практически не исследована реакционная способность недавно открытых и потому мало доступных фуллеренов ( $C_{20}$ ,  $C_{36}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ) в реакции с озоном и другими молекулами-диполями. Ее можно оценить экспериментально, а также с помощью современных квантово-химических методов, которые открывают широкие возможности для изучения химических свойств соединений различного строения. Существующие теоретические методы оценки реакционной способности фуллеренов основаны на сравнении тепловых эффектов и/или энергий активации разных каналов реакции, анализе порядков связей в молекулах фуллеренов, анализе граничных молекулярных орбиталей; кроме того, для этих целей применяются индексы реакционной способности, связанные со строением молекул фуллеренов. Существенным недостатком этих методов является отсутствие единого критерия оценки реакционной способности фуллеренов как семейства в целом. Таким образом, поиск новых подходов к объяснению и прогнозированию химических свойств этого класса соединений является актуальной задачей.

**Цель** диссертационной работы – изучение закономерностей взаимодействия фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  с озоном для разработки новых теоретических подходов к оценке реакционной способности семейства фуллеренов по отношению молекулам диполям – озону (диполь аллильного типа) и диазометану (диполь пропаргил-алленильного типа).

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

- квантово-химическое исследование начальных стадий взаимодействия фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  с озоном;
- изучение влияния ловушек карбонилородов на хемиллюминесцентные свойства систем « $C_{60} + O_3$ » и « $C_{70} + O_3$ » для установления природы лабильных интермедиатов озонолиза фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ ;
- установление корреляционных зависимостей между тепловыми эффектами реакций 1,3-диполярного присоединения озона и диазометана к фуллеренам и строением молекул фуллеренов (индексами кривизны реакционных центров);
- разработка нового подхода к оценке реакционной способности фуллеренов с использованием данных об их поляризуемости.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР кафедры физической химии и химической экологии Башкирского государственного университета (тема 01 99 000 3103 «Окислительные процессы в решении химико-экологических задач»), планами НИР Института нефтехимии и катализа РАН (тема 0120.0850039 «Высокоэнергетические редокс-реакции в химии фуллеренов») при финансовой поддержке АБЦП Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы, 2006–2008 гг.» (код проекта РНП 2.2.1.1.6332); Программы №1 Отделения химии и наук о материалах (проекты «Механизмы окислительной функционализации углеродных кластеров и реакционная способность углерод-углеродной связи фуллеренов», 2006–2007 гг. и «Лабильные интермедиаты и реакционная способность фуллеренов в реакциях присоединения пероксильных радикалов и озона», 2008–2009 гг.) и Программы №27 Президиума РАН (проект «Новые подходы к оценке реакционной способности каркасных наноструктур с использованием индексов кривизны поверхности и индексов поляризуемости», 2009–2011 гг.).

### **Научная новизна**

- Методом теории функционала плотности Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) установлено, что наиболее вероятными каналами взаимодействия озона с фуллеренами  $C_{60}$  и  $C_{70}$  являются реакции присоединения по связям 6.6 фуллерена  $C_{60}$  и связям **ab** и **cc** фуллерена  $C_{70}$ , протекающие через стадию образования  $\pi$ -комплексов фуллеренов озоном.
- Определена карбонилородная природа лабильных интермедиатов реакции фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  с озоном по уменьшению интенсивности хемиллюминесценции под действием ловушек карбонилородов: MeOH, AcOH, EtOH и пиридина (Py). Интермедиаты реакции озонолиза – оксо[60]фуллеренкарбонилороды характеризуются более высокой реакционной способностью, чем оксо[70]фуллеренкарбонилороды, по отношению к ловушкам с активной связью O–H.
- Установлены линейные корреляционные зависимости между тепловыми эффектами реакций 1,3-диполярного присоединения озона и диазометана

к фуллеренам и индексами кривизны реакционных центров, охватывающие фуллерены разного строения (как с изолированными, так и с неизолированными пентагонами) и позволяющие рассматривать в рамках единой корреляции реакционную способность семейства фуллеренов в целом. Найденные зависимости были использованы для предсказания реакционной способности экспериментально полученных фуллеренов  $C_{78}$  ( $D_3$ ) и  $C_{84}$  ( $D_{2d}$ ), а также гипотетического фуллерена  $C_{540}$ .

□ Разработан новый теоретический подход к оценке реакционной способности неэквивалентных связей 6.6 высших фуллеренов с использованием индексов поляризуемости, показавший хорошее согласие с известными экспериментальными данными о строении продуктов реакций циклоприсоединения к фуллеренам.

**Научная и практическая ценность.** Разработаны новые подходы к оценке реакционной способности фуллеренов в реакциях 1,3-диполярного присоединения, которые могут быть использованы для прогнозирования химических свойств мало доступных углеродных наноструктур (например, высших фуллеренов).

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации представлены на международной конференции «Fullerenes and Atomic Clusters», Санкт-Петербург, 2007 г.; XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2007», Москва, 2007 г.; II Всероссийской конференции-школе «Высокорекреационные интермедиаты химических реакций», Москва, 2007 г.; Всероссийской школе-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании», Уфа, 2007 г.; X Молодежной конференции по органической химии, Уфа, 2007 г.; международной конференции «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології», Киев, 2007 г. и Всероссийской конференции по математической и квантовой химии, Уфа, 2008 г.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 17 научных трудов (в том числе 8 статей). Список работ приведен в конце автореферата.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы (138 наименований). Объем диссертации составляет 128 страниц, включая 56 рисунков, 20 таблиц, 14 схем.

Автор выражает благодарность члену-корреспонденту РАН *Усеину Меметовичу Джемилеву* за инициирование работы по теоретической химии фуллеренов и поддержку новых направлений исследований в этой области.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Глава 1. Литературный обзор

В литературном обзоре рассмотрены и систематизированы работы, посвященные изучению озонолиза фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , а также теоретическим методам оценки реакционной способности фуллеренов. Из представленного обзора следует, что природа лабильных интермедиатов этой реакции остается до сих пор предметом дискуссий. Экспериментальные исследования реакции озо-

нолиза выполнены лишь для классических представителей семейства фуллеренов ( $C_{60}$  и  $C_{70}$ ), тогда как реакционная способность по отношению к озону  $C_{20}$ ,  $C_{36}$ ,  $C_{76}$  и других фуллеренов, полученных позже, до сих пор не изучена. Существующие теоретические методы оценки реакционной способности фуллеренов имеют ряд недостатков, среди которых самым существенным является отсутствие единого критерия оценки реакционной способности фуллеренов как семейства в целом. Таким образом, поиск новых подходов к объяснению и прогнозированию химических свойств этого класса соединений является актуальной задачей.

## Глава 2. Экспериментальная часть

В работе использовались коммерческие образцы фуллерена  $C_{60}$  (99.9%) и  $C_{70}$  (96.3%). В качестве растворителя использовался  $CCl_4$  марки «х.ч.». Озонолиз  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в растворе  $CCl_4$  проводили барботированием смеси  $O_3/O_2$  (поток озона 1.5 ммоль/ч) в светонепроницаемой камере с одновременным измерением интенсивности и спектров хемиллюминесценции (ХЛ). В качестве детектора излучения использовался ФЭУ-79.

Квантово-химические расчеты выполнены методом РВЕ с валентно-расщепленным базисом 3z (программа Природа, версия 2.02+), корректно воспроизводящим экспериментальные данные о структуре, ИК спектрах и энергетических характеристиках (в том числе о средней поляризуемости) реагентов – озона и фуллеренов. Для всех фуллеренов находили порядки связей по Малликену ( $p_M$ ), а также рассчитывали порядки связей на основе НВО-анализа ( $p_{NBO}$ ). Строение реагентов и продуктов реакций было полностью оптимизировано. Тип стационарной точки на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) определялся решением колебательной задачи, после чего рассчитывали тепловые эффекты реакций (при  $T = 298$  К). Строение переходных состояний элементарных стадий реакций подтверждалось расчетами по внутренней координате реакции.

## Глава 3. Обсуждение результатов

### 3.1. Начальные стадии взаимодействия фуллеренов $C_{60}$ и $C_{70}$ с озоном: моделирование методом теории функционала плотности

#### 3.1.1. Присоединение озона к фуллерену $C_{60}$

Строение молекулы  $C_{60}$  характеризуется наличием связей двух типов – более коротких связей 6.6, являющихся общими для двух гексагонов, и более длинных связей 5.6, являющихся общими для петнагона и гексагона. При описании взаимодействия молекулы  $C_{60}$  с озоном было рассмотрено несколько возможных направлений присоединения, приводящих к образованию [6.6]-, [5.6]- и 1,4-аддуктов (рис. 1). Рассчитанные тепловые эффекты разных каналов реакции приведены ниже:

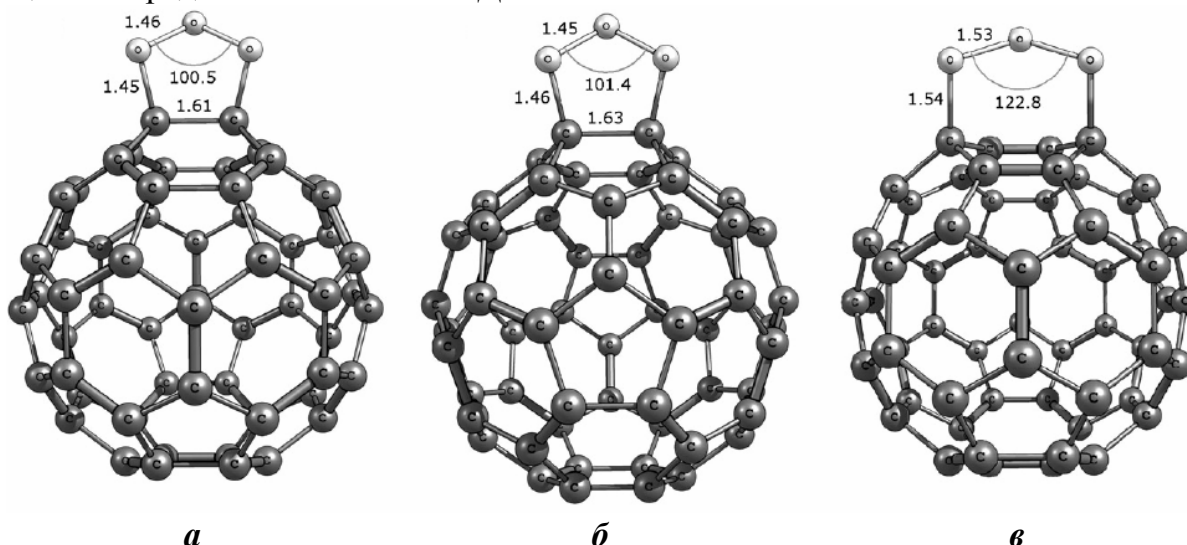


1,4-Присоединение может быть исключено из возможных путей реакции присоединений озона к фуллерену, так как оно характеризуется эндотермическим тепловым эффектом, что связано со значительной деформацией реагентов при образовании трансаннулярного мольозонида.

Сканирование ППЭ экзотермических каналов реакции показало, что при сближении реагентов полная энергия системы  $E$  уменьшается, что связано с образованием предреакционного  $\pi$ -комплекса (ПРК) (рис. 2а):

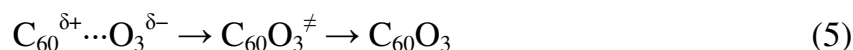


Образуя на первой стадии взаимодействия с озоном комплекс с переносом заряда, фуллерен  $C_{60}$  ведет себя подобно ненасыщенным углеводородам. Рассчитанное значение энергии стабилизации комплекса [6.6]-ПРК равно  $\Delta H_{\text{stab, PBE/3z}} = -9.6$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Поскольку это значение сравнимо с рассчитанной ошибкой суперпозиции базисного набора (7.6 кДж·моль<sup>-1</sup>) и известно, что методы теории функционала плотности при сканировании ППЭ могут предсказывать ПРК, существование которых представляется артефактом<sup>(1)</sup>, для дополнительного подтверждения существования комплекса [6.6] $C_{60} \cdots O_3$  было проведено исследование ППЭ методом RI-MP2/L1, также указавшим на образование предреакционного комплекса при сближении реагентов ( $\Delta H_{\text{stab, RI-MP2/L1}} = -26.3$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $L(C \cdots O) = 2.53$  Å)<sup>(2)</sup>. Значение  $\Delta H_{\text{stab, PBE/3z}}$  сравнимо с известными экспериментально измеренными<sup>(3)</sup> энтальпиями образования комплексов арен $\cdots O_3$ , лежащими в пределах  $-6.3 \dots -12.6$  кДж·моль<sup>-1</sup>.



**Рис. 1.** Структура вероятных продуктов присоединения озона по связи 6.6 (а), по связи 5.6 (б) и продукта 1,4-присоединения к фуллерену  $C_{60}$  (в). Здесь и далее длины связей – в ангстремах, углы – в градусах.

Следующей стадией взаимодействия  $C_{60}$  с озоном является превращение ПРК в 1,2,3-триоксалан:

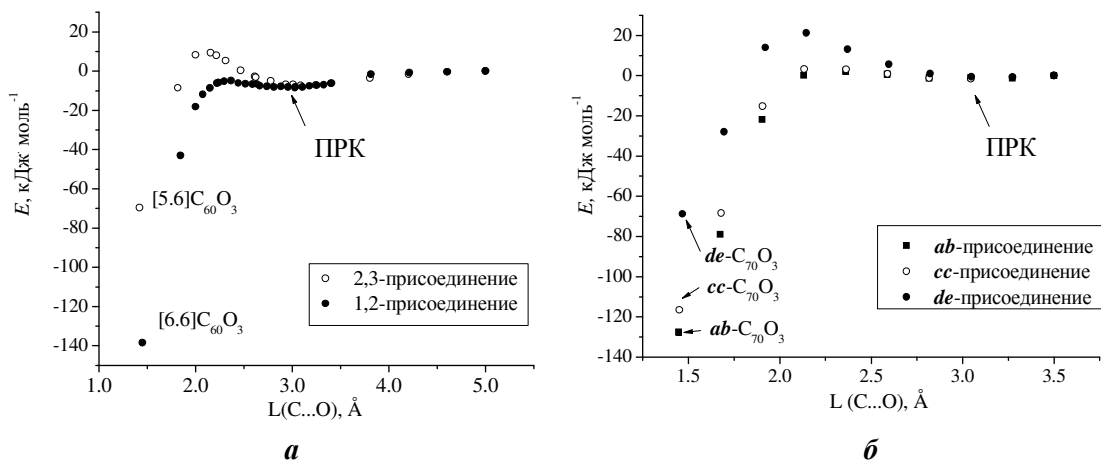


<sup>1</sup> Панкратьев Е. Ю., Тюмкина Т. В., Хурсан С. Л., Парфенова Л. В., Халилов Л. М., Джемилев У. М. // *Вестн. Башкирск. ун-та.* – 2008. – Т. 13. – № 3(1). – С. 802–809.

<sup>2</sup> Автор выражает благодарность Панкратьеву Е. Ю. за помощь в проведении расчетов методом MP2.

<sup>3</sup> Singmaster K. A., Pimentel C. // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94. – P. 5226–5229.

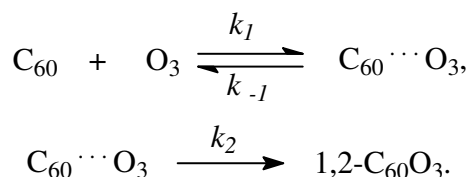
Энергии активации образования  $[6.6]C_{60}O_3$  и  $[5.6]C_{60}O_3$  составляют 0.0 и 8.4 кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно, что свидетельствует о протекании реакции (5) по первому каналу. Это находится в согласии с экспериментальным обнаружением продуктов озонлиза  $C_{60}$  с функционализированной связью 6.6 фуллерепа  $C_{60}$ .  $[6.6]-C_{60}O_3$  имеет структуру симметрии  $C_s$ , что характерно для переходных состояний реакции присоединения озона по двойным связям симметричных алкенов. Преимущественное протекание 1,2-присоединения коррелирует с порядками связей  $p_M$  в молекуле  $C_{60}$ : порядок связей 6.6 равен 1.44; порядок связей 5.6 – 1.23<sup>(4)</sup>. Согласно величинам порядков связей ( $p_M(6.6) > p_M(5.6)$ ), связь 6.6 по химическим свойствам должна быть ближе к двойной связи  $C=C$ , поэтому атака озона ориентирована по связям этого типа.



**Рис. 2.** Результаты релаксированного сканирования ППЭ экзотермических путей присоединения озона к фуллеренам  $C_{60}$  (а) и  $C_{70}$  (б).

Нами была предложена следующая кинетическая схема взаимодействия  $C_{60} + O_3$ , включающая две элементарных стадии (схема 1) – обратимую стадию образования предреакционного комплекса и стадию образования фуллерено-1,2,3-триоксалана.

**Схема 1**



Эффективная константа скорости, соответствующая этой схеме, равна:

$$k_{ef} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}. \quad (6)$$

Квантово-химическая оценка констант скоростей отдельных стадий в терминах теории переходного состояния позволяет рассчитать значение эффективной константы скорости, соответствующей схеме 1, которое составило  $3.90 \cdot 10^6$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Экспериментально измеренные величины  $k_{эф}$  озонлиза

<sup>4</sup> Порядки связей С-С модельных соединений, рассчитанные этим же методом составляют: этилен – 1.97; бутадиеп-1,3 – 1.77 и 1.11; бензол – 1.40.

$C_{60}$  обычно на 1–3 порядка меньше (например, в работе<sup>(5)</sup>  $k_{эф} \approx 2.05 \cdot 10^5$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>; в работе<sup>(6)</sup>  $k_{эф} \approx 8.8 \cdot 10^3$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>). Однако нужно отметить, что, с одной стороны, существуют определенные трудности экспериментального измерения констант скоростей реакций, характеризующихся малыми активационными барьерами (<40 кДж·моль<sup>-1</sup>) и предэкспоненциальный множитель может быть измерен в пределах 1–3 порядков. С другой стороны, проведенное квантово-химическое исследование не учитывало влияние растворителя на кинетические закономерности процесса и, кроме того, основывалось на некоторых допущениях теории переходного состояния.

### 3.1.2. Присоединение озона к фуллерену $C_{70}$

Молекула  $C_{70}$  ( $D_{5h}$ ) построена из атомов пяти типов, обозначаемых обычно *a*, *b*, *c*, *d*, *e*. В молекуле этого фуллерена имеются связи восьми типов. Поскольку связи *ab*, *cc* и *de* характеризуются наибольшими величинами  $r_M$ , они были рассмотрены в качестве наиболее вероятных каналов реакции присоединения озона к  $C_{70}$  ( $D_{5h}$ ).

Сканирование ППЭ реакций присоединения озона по связям *ab*, *cc* и *de* показало, что первой стадией взаимодействия  $C_{70} + O_3$  является, как и в случае  $C_{60}$ , образование предреакционного комплекса (рис. 2б). Энтальпии стабилизации комплексов *ab*- $C_{70} \cdots O_3$ , *cc*- $C_{70} \cdots O_3$  и *de*- $C_{70} \cdots O_3$  составляют –8.2, –10.7 и –10.0 кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно.

Сравнение энтальпий активации присоединения озона по связям *ab*, *cc* и *de* (0.3, 5.0 и 13.8 кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно) позволяет заключить, что наиболее вероятны реакции присоединения озона по связям *ab* и *cc*, протекающие с наименьшими энергиями активации, что хорошо согласуется с экспериментальным наблюдением<sup>(7)</sup> только двух [70]фуллерено-1,2,3-триоксаланов (*ab*- $C_{70}O_3$  и *cc*- $C_{70}O_3$ ). Строение продуктов присоединения по названным связям показано на рис. 3.

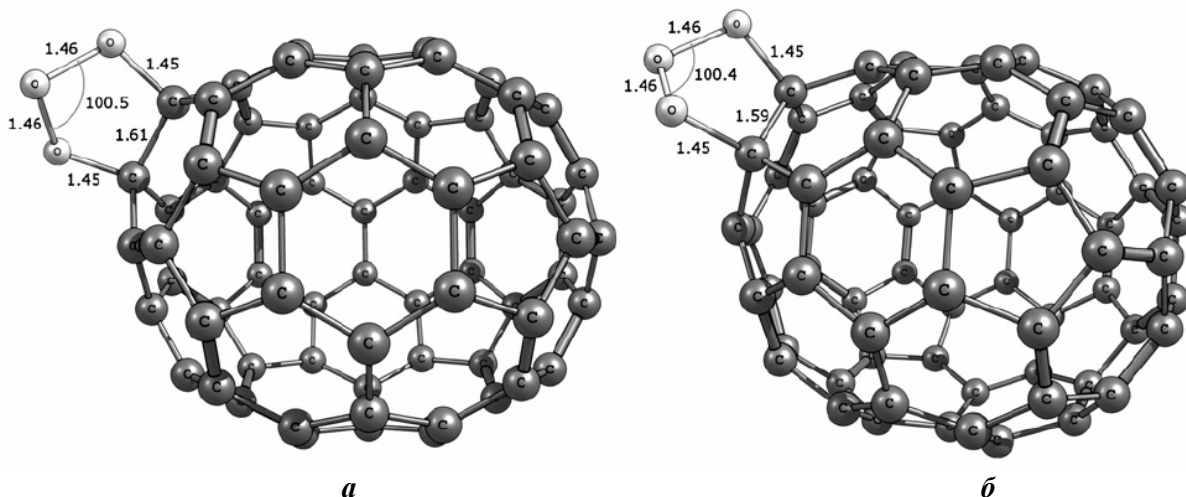


Рис. 3. Строение наиболее вероятных продуктов присоединения озона по связям *ab* (а) и *cc* (б) фуллерена  $C_{70}$ .

<sup>5</sup> Anachkov M. P., Cataldo F., Rakovsky S. K. // *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostruct.* – 2004. – V. 12. – P. 745.

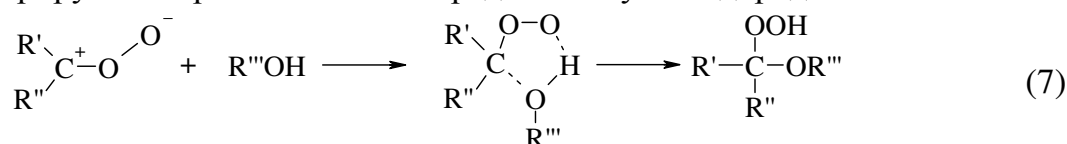
<sup>6</sup> Разумовский С. Д., Булгаков Р. Г., Невядовский Е. Ю. // *Кинетика и катализ.* – 2003. – Т. 44. – С. 246–249.

<sup>7</sup> Neumann D., Vachilo S. M., Weisman R. B. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 6317–6323.

### 3.2. Карбонилоксиды – интермедиаты озонлиза фуллеренов

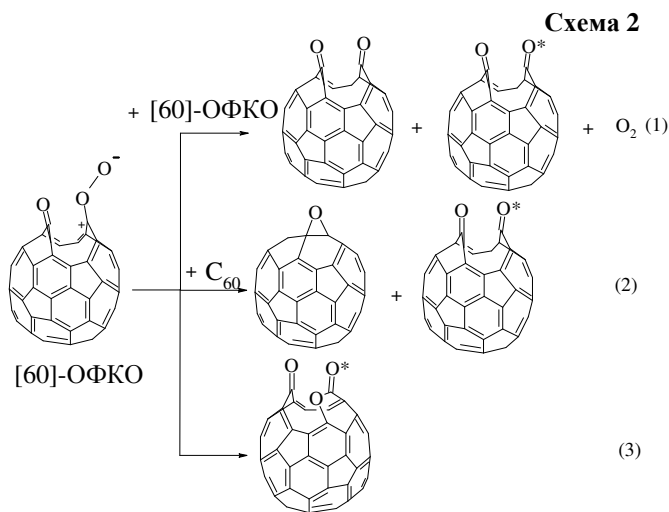
Ранее при озонлизе фуллеренов была обнаружена ХЛ, эмиттерами которой являются электронно-возбужденные состояния карбонильных производных фуллеренов, образующихся предположительно в реакциях квадратичной гибели карбонилоксидных интермедиатов<sup>(8)</sup>. Однако другие исследователи не детализируют механизм превращения фуллерено-1,2,3-триоксаланов в конечные продукты реакции – эпоксиды и кетоны. Например, Хейманн с соавторами<sup>(9)</sup> рассматривает образование эпоксидов фуллерена C<sub>60</sub> как процесс, протекающий в одну стадию и являющийся, по их мнению, единственным путем образования эпоксидов при озонлизе C<sub>60</sub>.

Известно, что углеводородные карбонилоксиды вступают в реакции со спиртами и карбоновыми кислотами с образованием алкокси- и ацилгидропероксидов. Более того, реакция (7) стала классическим тестом на карбонилоксиды, генерируемые при озонлизе непредельных углеводородов.



Для подтверждения сделанного ранее предположения об участии оксофуллеренкарбонилоксидов (ОФКО) в процессах образования эмиттеров ХЛ, возникающей при озонлизе фуллеренов C<sub>60</sub> ([60]-ОФКО) и C<sub>70</sub> ([70]-ОФКО), нами было проведено изучение влияния ловушек карбонилоксидов ROH (R = Ac, Me, Et) и Ru на кинетику этой ХЛ.

Кинетика ХЛ при озонировании растворов C<sub>60</sub> в присутствии ловушек карбонилоксидов вида ROH представлена на *рис. 4а*. Спектры ХЛ ( $\lambda_{\text{max}} = 660$



нм) не изменяются при введении в систему ловушек карбонилоксидов, таким образом, эмиттерами ХЛ также как и в случае озонлиза C<sub>60</sub> без ROH, являются возбужденные карбонильные производные C<sub>60</sub>. Введение в систему 0.48 моль·л<sup>-1</sup> MeOH, EtOH и AcOH вызывает уменьшение интенсивности свечения на ~54, ~30 и ~25 % соответственно. Зависимость интенсивности ХЛ от концентрации ROH характеризуется наличием пороговой концентрации (~0.75

моль·л<sup>-1</sup>), выше которой интенсивность ХЛ  $I_{\text{max}}$  перестает изменяться.

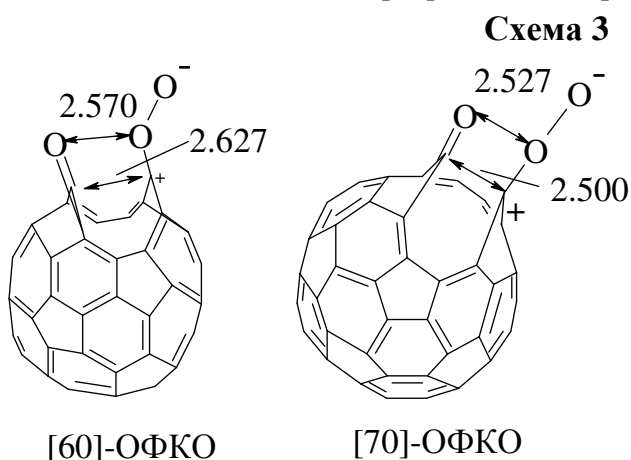
<sup>8</sup> Булгаков Р. Г., Мусавирова А. С., Абдрахманов А. М., Невядовский Е. Ю., Хурсан С. Л., Разумовский С. Д. // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2002. – Т. 69. – №2. – С. 192–196.

<sup>9</sup> Heymann D., Bachilo S. M., Weisman R. B., Cataldo F., Fokkens R. H., Nibbering N. M. M., Vis R. D., Chibante L. P. F. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 11473–11479.

ИК спектры продуктов озонлиза характеризуются общими для всех оксидатов полосами 1736 (C=O), 3400 и 1629 (C–OH), 1382 (C<sub>60</sub>–O<sub>2</sub>) см<sup>-1</sup>. При озонлизе в присутствии ROH кроме перечисленных появляются новые полосы: R = Me: 1440 ( $\delta_{as}$  CH<sub>3</sub>), 1380 ( $\delta_s$  CH<sub>3</sub>), 1080; R = Et: 1443 ( $\delta_{as}$  CH<sub>3</sub>), 1380 ( $\delta_s$  CH<sub>3</sub>), 1080, 747w (–CH<sub>2</sub>O–); R = Ac: 1728 плечо (O=C–O), 1100, 1050, 986 см<sup>-1</sup>. ИК спектры продуктов свидетельствуют об образовании химической связи между модифицированным фуллереновым каркасом и группами RO в соответствии с уравнением (7). Содержание активного кислорода в продуктах озонлиза при введении ROH увеличивается, что связано с накоплением гидропероксидов по реакции (7), более устойчивых, чем озониды фуллеренов, идентифицированные ранее<sup>(10)</sup>.

Поскольку интенсивность ХЛ в присутствии ROH уменьшается не более чем на ~60% , можно сделать вывод о том, что ХЛ генерируется не только в бимолекулярных реакциях [60]-ОФКО типа 1 и 2, но и в мономолекулярных процессах типа 3 (схема 2). Тепловые эффекты таких реакций ( $\Delta H_{r1} = -203.9$ ;  $\Delta H_{r2} = -237.0$ ;  $\Delta H_{r3} = -402.5$  кДж·моль<sup>-1</sup>), рассчитанные методом РВЕ/3z, достаточны для возбуждения эмиттеров ХЛ: по оценкам<sup>(6)</sup> для этого требуется ~191.6 кДж·моль<sup>-1</sup>.

В случае озонлиза фуллерена C<sub>70</sub> в присутствии ROH интенсивность ХЛ падает не более чем на ~10%, и изменения ИК спектров продуктов не наблюдаются, что свидетельствует о гораздо меньшей реакционной способности [70]-ОФКО по отношению к ROH. Для выяснения причин различия в реакционной способности [60]-ОФКО и [70]-ОФКО методом РВЕ/3z было изучено строение модельных соединений: [60]-ОФКО и [70]-ОФКО, образующегося при диссоциации фуллерено-1,2,3-триоксала на *сс*-C<sub>70</sub>O<sub>3</sub>. Сравнительный анализ строения карбонилксидного фрагмента показывает, что в случае [70]-ОФКО карбонильная группа находится ближе к карбонилксидному фрагменту, и ее взаимодействие с ним сильнее, чем в случае [60]-ОФКО (схема 3). Это, очевидно, затрудняет двухцентровую координацию молекул ROH и [70]-ОФКО в переходном состоянии реакции (7),



которая согласно<sup>(11)</sup>, необходима для протекания реакции карбонилксидов с протонными субстратами.

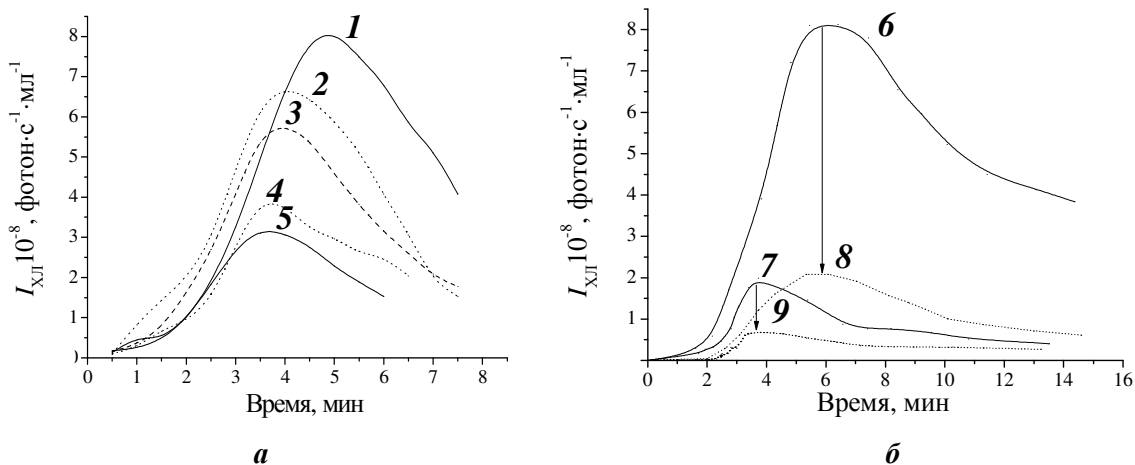
Поскольку [60]-ОФКО и [70]-ОФКО характеризуются разной реакционной способностью к реагентам, взаимодействие с которыми требует двухцентровой координации, они должны проявлять одинаковую химическую актив-

<sup>10</sup> Булгаков Р. Г., Невядовский Е. Ю., Пономарева Ю. Г., Сабиров Д. Ш., Будтов В. П., Разумовский С. Д. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2005. – № 10. – С. 2391–2392.

<sup>11</sup> Назарова А. М., Хурсан С. Л., Калинин И. А., Зиганшина С. Х., В. Д. Комиссаров // *Кинетика и катализ.* – 2002. – Т. 43. – №4. – С. 499–504.

ность в отношении субстратов, взаимодействие с которыми требует одноцентровой координации реагентов. Для подтверждения предположения об одинаковой реакционной способности ОФКО по отношению к таким ловушкам проведен озонлиз фуллеренов в присутствии Ру. Использование Ру в качестве такого субстрата было обусловлено следующими причинами. Во-первых, Ру окисляется различными субстратами до пиридин-N-оксида, образование которого происходит при одноцентровой координации реагентов. Во-вторых, Ру окисляется озоном медленнее (в водном растворе  $k_{эф}(Ru+O_3) = 4.32 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ К}^{(12)}$ ), чем фуллерены (в  $CCl_4$   $k_{эф}(C_{60}+O_3) = 8.8\cdot 10^3$  и  $k_{эф}(C_{70}+O_3) = 5.0\cdot 10^4 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ К}^{(13)}$ ). При этом выход пиридин-N-оксида достигает 80.3%.

Кинетика озонлиза  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в присутствии добавок пиридина приведена на рис. 4б. Видно, что интенсивность ХЛ (для  $C_{60}$  и  $C_{70}$ ) снижается примерно на 80 %. Спектры ХЛ при озонлизе фуллеренов в присутствии пиридина (рис. 5) характеризуются появлением нового максимума 560 нм (помимо максимумов, соответствующих электронно-возбужденным карбонильным производным фуллеренов: 660 нм – в случае  $C_{60}$ ; 630, 685 нм – в случае  $C_{70}$ ). Появление этого максимума связано с генерацией возбужденных продуктов окисления пиридина, поскольку спектр ХЛ при озонлизе пиридина характеризуется наличием идентичного максимума.



**Рис. 4.** Кинетика ХЛ при озонлизе фуллеренов в присутствии ловушек карбонил-оксидов: (а) ROH: 1 –  $C_{60}$  без добавок; 2 –  $C_{60}$  / AcOH; 3 –  $C_{60}$  / EtOH; 4 –  $C_{60}$  / MeOH,  $[ROH] = 0.48 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ; 5 –  $C_{60}$  / MeOH,  $[MeOH] = 0.72 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ;  $[C_{60}]_0 = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ .

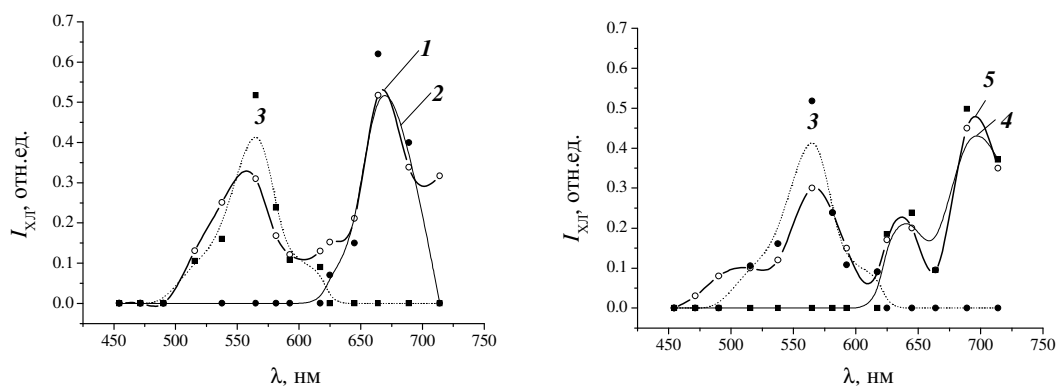
(б) Ру: 6 –  $C_{60}$  без добавок; 7 –  $C_{60}$  / Ру; 8 –  $C_{70}$  без добавок; 9 –  $C_{70}$  / Ру,  $[Ru] = 0.48 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ . Поток озона 1.5 ммоль/ч. Растворитель –  $CCl_4$ ,  $[C_{70}]_0 = [C_{60}]_0 = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ .

ИК спектры осадков, полученных при озонлизе  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в присутствии пиридина, содержат полосу при  $1736 \text{ см}^{-1}$  гораздо меньшей интенсивности, чем при озонлизе без добавок. Отметим, что обработка осадков, полученных при озонлизе фуллеренов пиридином и 0.1 М раствором пиридин-N-оксида в  $CCl_4$  не приводит к изменению ИК спектров продуктов озонлиза. Таким образом, пиридин (и/или продукт его окисления пиридин-N-оксид) взаимодействует не с

<sup>12</sup> Тюпало Н. Ф., Бернашевский Н. В. // Докл. АН. – 1980. – Т. 253. – №4. – С. 896–898.

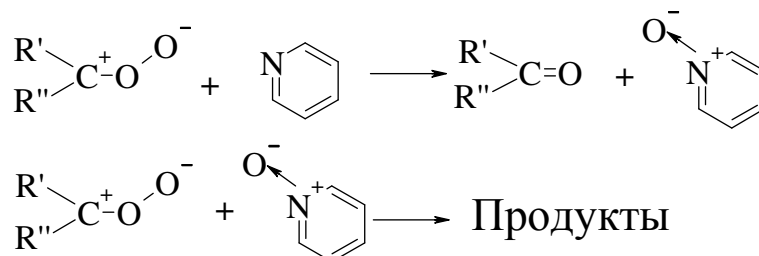
<sup>13</sup> Разумовский С. Д., Булгаков Р. Г., Пономарева Ю. Г., Будтов В. П. // Кинетика и катализ. – 2006. – Т. 47. – С. 353–356.

конечными продуктами озонолиза фуллеренов (кетонами), а с карбонилксидными интермедамиатами этой реакции [60]- и [70]-ОФКО (схема 4).



**Рис. 5.** Спектры ХЛ при озонолизе *1* –  $C_{60}$  без добавок; *2* –  $C_{60}$  / Ru, *3* – пиридина, *4* –  $C_{70}$  без добавок; *5* –  $C_{70}$  / Ru. Растворитель –  $CCl_4$ ,  $[C_{70}]_0 = [C_{60}]_0 = 1.6 \cdot 10^{-4}$  моль·л $^{-1}$ ,  $[Ru] = 0.48$  моль·л $^{-1}$ .

**Схема 4**



### 3.3. Роль локальной кривизны углеродной поверхности в реакциях 1,3-диполярного присоединения к фуллеренам

#### 3.3.1. Вычисление индексов кривизны реакционных центров

Химические свойства фуллеренов и нанотрубок во многом определяются напряженностью углеродного каркаса, обусловленной неплоским расположением  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода, которое может быть оценено с помощью индексов кривизны углеродной поверхности. В связи с этим была исследована зависимость тепловых эффектов реакций 1,3-диполярного присоединения к фуллеренам от локальной кривизны углеродной поверхности. При этом в качестве присоединяющихся молекул-диполей выбраны озон (молекула-диполь аллильного типа) и диазометан (молекула-диполь пропаргил-алленильного типа), реакции с которыми протекают с образованием фуллерено-1,2,3-триоксаланов ( $X = O_3$ ) и фуллеренопиразолинов ( $X = CH_2N_2$ ) соответственно:



где  $n = 20, 24, 30, 36, 40, 60, 70, 76$ .

Индексы кривизны реакционных центров в молекуле фуллерена рассчитывали по формуле:

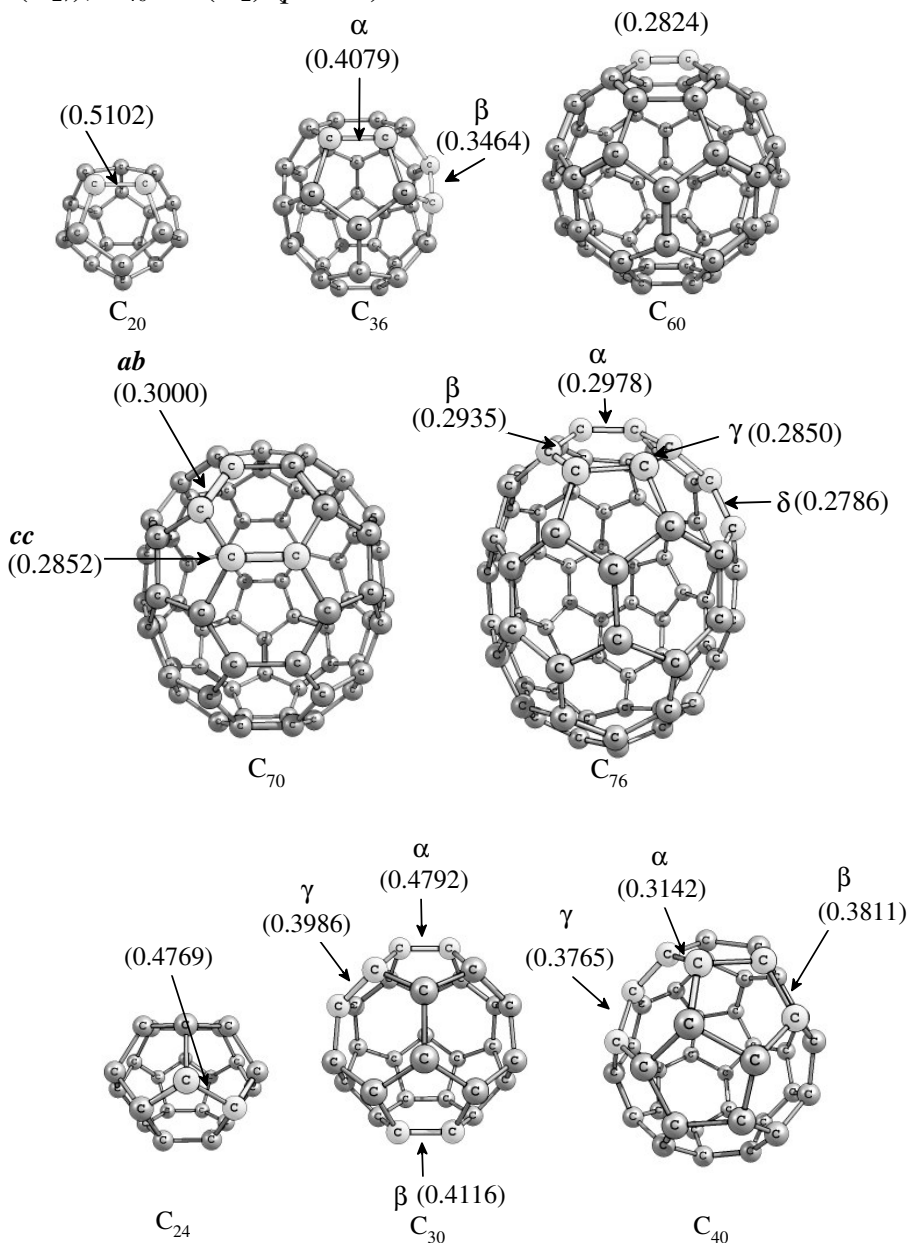
$$k = 2\sin\theta_p/a, \quad (9)$$

где  $\theta_p$  – углы пирамидальности реакционных центров,  $a$  – среднее расстояние от реакционного центра до соседних атомов углерода фуллеренового каркаса.

Присоединение молекул-диполей по двойной связи является процессом, протекающим согласованно по двум реакционным центрам; локальную кривизну поверхности  $k$  в окрестности двух атомов углерода, образующих связь и характеризующихся величинами  $k_1$  и  $k_2$ , находили как

$$k = (1/2)(k_1 + k_2). \quad (10)$$

Для построения корреляционной зависимости были выбраны фуллерены, подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов, –  $C_{60}$  (симметрия  $I_h$ ),  $C_{70}$  ( $D_{5h}$ ) и  $C_{76}$  ( $D_2$ ), а также малые фуллерены, не подчиняющиеся этому правилу, – экспериментально полученные  $C_{20}$  ( $C_i$ ) и  $C_{36}$  ( $D_{6h}$ ) и гипотетические фуллерены  $C_{24}$  ( $D_6$ ),  $C_{30-3}$  ( $C_{2v}$ ),  $C_{40-38}$  ( $D_2$ ) (рис. 6).



**Рис. 6.** Реакционные центры 1,3-диполярного присоединения в молекулах фуллеренов. Обозначены связи, по которым с наибольшей вероятностью происходит присоединение озона и диазометана. В скобках приведены значения индексов кривизны  $k$ ,  $\text{\AA}^{-1}$ .

Сопоставление величин порядков связей и величин  $k$  (табл. 1) для фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  показывает, что наиболее реакционноспособные связи, характеризующиеся большим порядком (связи 6.6 фуллерена  $C_{60}$  и связи  $ab$  и  $cc$  фуллерена  $C_{70}$ ), находятся в областях каркасов фуллеренов, обладающих повышенной кривизной. Однако там же находятся связи 5.6 (например,  $aa$  и  $bc$  связи фуллерена  $C_{70}$ ), для которых нехарактерно протекание реакций циклоприсоединения. Поэтому направление реакции выбиралось исходя из величин порядков связей в молекулах исходных фуллеренов.

**Таблица 1**

Величины  $k$ , порядки и длины связей в фуллеренах  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (расчет методом РВЕ/3z).

Связь (тип связи)	Порядки связей		$k, \text{Å}^{-1}$	Длина связи, Å
	$p_M$	$p_{NBO}$		
$C_{60}$				
6.6	1.44	1.59	0.2824	1.399
5.6	1.23	0.96	0.2824	1.453
$C_{70}$				
$aa$ (5.6)	1.23	0.97	0.3028	1.452
$ab$ (6.6)	1.45	1.60	0.3000	1.400
$bc$ (5.6)	1.21	0.97	0.2912	1.449
$cc$ (6.6)	1.41	1.57	0.2852	1.394
$cd$ (5.6)	1.23	0.96	0.2687	1.446
$dd$ (5.6)	1.29	0.97	0.2522	1.439
$de$ (6.6)	1.34	1.52	0.2116	1.422
$ee$ (6.6)	1.23	0.96	0.2319	1.469

**3.3.2. Тепловые эффекты реакций 1,3-диполярного присоединения к фуллеренам.** Рассчитанные в данной работе тепловые эффекты реакций (9) и величины кривизны углеродной поверхности в окрестности реакционных центров  $k$  находятся в прямолинейной зависимости (рис. 7):

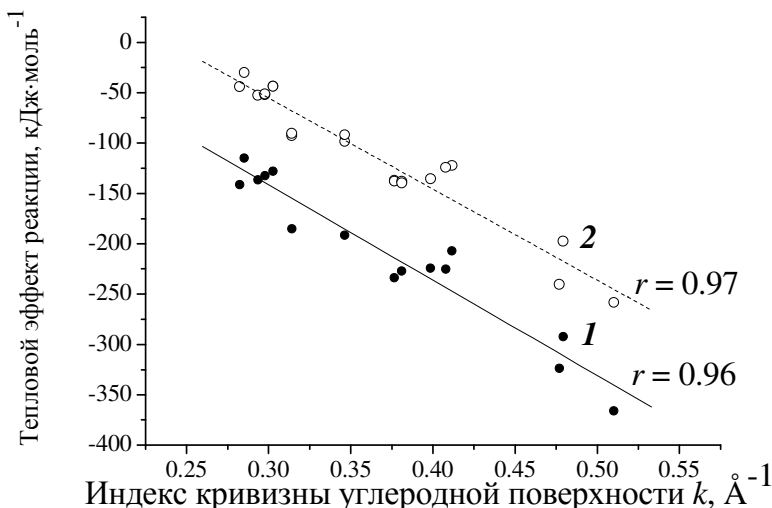
$$\Delta H_r^\circ (C_n + O_3) = 142.4 - 946.4k, \quad (11)$$

$$\Delta H_r^\circ (C_n + CH_2N_2) = 216.0 - 904.3k. \quad (12)$$

Важно отметить, что найденная корреляция характерна для фуллеренов как с изолированными ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ), так и с неизолированными пятичленными циклами ( $C_{20}$ ,  $C_{24}$ ,  $C_{30}$ ,  $C_{36}$ ,  $C_{40}$ ) в связи, с чем ее можно рассматривать как общее свойство углеродных кластеров. В случае фуллеренов, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, неплоское расположение  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода обусловлено наличием в структуре кораннуленового фрагмента. Строение этого фрагмента (а следовательно, и кривизна углеродной поверхности в области фрагмента) мало меняется при переходе от одного фуллерена к другому ( $k = 0.2824-0.3028 \text{Å}^{-1}$ ), поэтому можно ожидать, что в реакциях 1,3-диполярного присоединения к фуллеренам наиболее вероятно образование аддуктов по связям 6.6 кораннуленовых фрагментов.

В табл. 2 приведены значения тепловых эффектов реакций присоединения к разным связям высших фуллеренов  $C_{78}$  ( $D_3$ ) и  $C_{84}$  ( $D_{2d}$ ), рассчитанные по корреляционному уравнению и методом РВЕ/3z. Видно, что корреляционное уравнение дает достаточно точные оценки теплового эффекта, что позволяет

использовать его для надежного предсказания химических свойств высших фуллеренов без проведения ресурсоемких квантово-химических расчетов.



**Рис. 7.** Корреляция между тепловым эффектом ( $\Delta H_r^\circ$ ) присоединения озона (1,  $r = 0.96$ ) и диазометана (2,  $r = 0.97$ ) к фуллеренам и индексами кривизны углеродной поверхности в окрестности реакционных центров.

**Таблица 2**

Сравнение тепловых эффектов присоединения озона к фуллеренам, рассчитанных методом функционала плотности РВЕ/3z и по корреляционному уравнению (11)

Реакция	Тепловой эффект реакции, кДж·моль <sup>-1</sup>		$\varepsilon^*$ , %
	Рассчитанный по уравнению (11) $\Delta H_{r, \text{corr}}^\circ$	Рассчитанный методом РВЕ/3z, $\Delta H_{r, \text{PBE/3z}}^\circ$	
<b>C<sub>78</sub> (D<sub>3</sub>)</b>			
$C_{78} + O_3 \rightarrow \alpha\text{-}C_{78}O_3$	-118.5	-118.0	0.4
$C_{78} + O_3 \rightarrow \beta\text{-}C_{78}O_3$	-122.0	-110.4	10.5
$C_{78} + O_3 \rightarrow \gamma\text{-}C_{78}O_3$	-56.9	-54.6	4.2
$C_{78} + O_3 \rightarrow \delta\text{-}C_{78}O_3$	-24.2	-29.8	18.8
<b>C<sub>84</sub> (D<sub>2d</sub>)</b>			
$C_{84} + O_3 \rightarrow \alpha\text{-}C_{84}O_3$	-106.0	-112.4	5.7

$$* \varepsilon = |\Delta H_{r, \text{corr}}^\circ - \Delta H_{r, \text{PBE/3z}}^\circ| / |\Delta H_{r, \text{PBE/3z}}^\circ|$$

Например, в гипотетическом фуллерене  $C_{540}$  имеется 12 кораннуленовых фрагментов, характеризующихся кривизной  $\sim 0.2000 \text{ \AA}^{-1}$ ; индексы кривизны других областей поверхности кластера  $C_{540}$   $k \leq 0.0600 \text{ \AA}^{-1}$  (рис. 8). Рассчитанный по уравнению (11) тепловой эффект реакции присоединения озона составляет для связей 6.6 кораннуленовых фрагментов  $-47 \text{ кДж·моль}^{-1}$ ; присоединение озона к связям 6.6 других областей эндотермично ( $+213 \text{ кДж·моль}^{-1}$ ). Разные знаки тепловых эффектов двух каналов реакции указывают на преимущественное протекание реакции в областях кластера  $C_{540}$  с повышенной кривизной, что делает возможным селективный «отжиг» фрагментов, содержащих пятичленные циклы (по аналогии с «отжигом» шапок нанотрубок), с образованием каркасных структур, состоящих только из гексагонов и имеющих достаточные для инкапсулирования отверстия в каркасе.

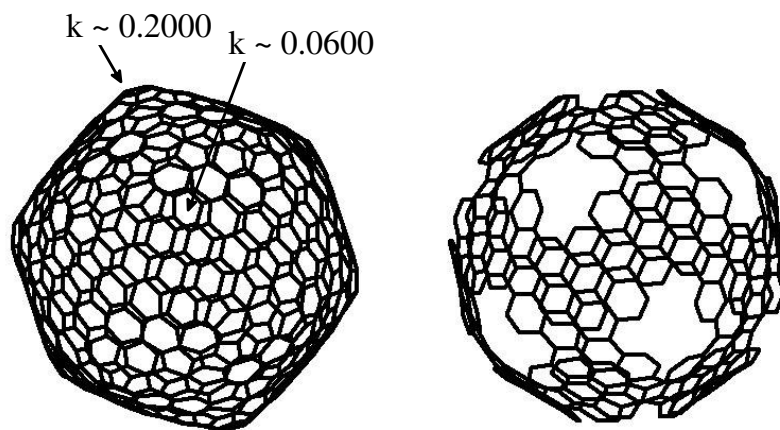


Рис. 8. Углеродные каркасы фуллерена  $C_{540}$  (слева) и возможного продукта озонового «отжига» участков поверхности  $C_{540}$  с максимальной кривизной (справа).

### 3.4. Новый подход к оценке реакционной способности фуллеренов в реакциях 1,3-диполярного присоединения с использованием индексов поляризуемости

#### 3.4.1. Вывод основного уравнения для анализа вычисления индексов поляризуемости

Как было показано (раздел 3.2.1), 1,3-диполярное присоединение озона к фуллерену  $C_{60}$  протекает через стадию образования предреакционного комплекса. Межмолекулярные комплексы стабилизированы, главным образом, за счет дисперсионного взаимодействия между реагентами, которое, в свою очередь, определяется их поляризуемостью. Кроме того, ранее<sup>(14)</sup> была показана ключевая роль поляризуемости в процессах дезактивации фуллеренами  $C_{60}$  и  $C_{70}$  электронно-возбужденных состояний разной химической природы. Поскольку зависимость между реакционной способностью и поляризуемостью фуллеренов до сих пор не изучалась, нами было предпринято такое исследование.

Тензоры поляризуемости фуллеренов рассчитывали в произвольной системе координат, после чего проводили процедуру диагонализации, позволяющую определить значения главных полуосей эллипсоида поляризуемости  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$ . Далее уравнение модельного эллипсоида  $\mathcal{E}_\Phi$  в декартовых координатах  $x$ ,  $y$  и  $z$ , имитирующего молекулу фуллерена

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \quad (13)$$

переводили в полярную систему координат  $(r, \psi, \varphi)$  с помощью формул:

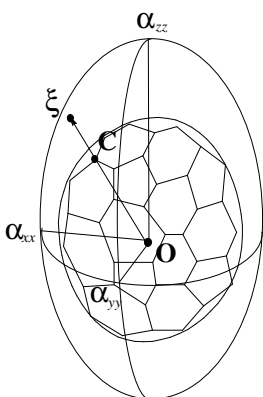
$$\begin{aligned} x &= r \sin \psi \cos \varphi, \\ y &= r \sin \psi \sin \varphi, \\ z &= r \cos \psi. \end{aligned} \quad (14)$$

С учетом формул перехода (14) уравнение (13) принимает вид:

$$\frac{r^2 \sin^2 \psi \cos^2 \varphi}{a^2} + \frac{r^2 \sin^2 \psi \sin^2 \varphi}{b^2} + \frac{r^2 \cos^2 \psi}{c^2} = 1. \quad (15)$$

<sup>14</sup> Булгаков Р. Г., Галимов Д. И., Сабиров Д. Ш. // Письма в ЖЭТФ. – 2007. – Т. 85. – №12. – С. 767–770.

Соответствие эллипсоида поляризуемости  $\mathcal{E}_{\Pi}$  и модельного эллипсоида  $\mathcal{E}_{\Phi}$ , имитирующего молекулу фуллерена позволяет совместно рассмотреть  $\mathcal{E}_{\Pi}$  и  $\mathcal{E}_{\Phi}$  в полярной системе координат с центром  $O$ , являющимся центром масс молекулы фуллерена. Каждому реакционному центру, принадлежащему  $\mathcal{E}_{\Phi}$ , можно поставить в соответствие точку, принадлежащую эллипсоиду поляризуемости  $\mathcal{E}_{\Pi}$ , которая имеет те же, что реакционный центр, угловые координаты  $\psi$  и  $\varphi$  (рис. 9). Замена в уравнении (15)  $a, b, c$  соответственно на  $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ , позволяет перейти к уравнению эллипсоида поляризуемости в полярной системе координат:



**Рис. 9.** Совместное рассмотрение молекулы фуллерена и эллипсоида его поляризуемости в полярной системе координат.

Заменив в уравнении (15)  $a, b, c$  соответственно на  $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ , позволяет перейти к уравнению эллипсоида поляризуемости в полярной системе координат:

$$\frac{\xi^2 \sin^2 \psi \cos^2 \varphi}{\alpha_{xx}^2} + \frac{\xi^2 \sin^2 \psi \cos^2 \psi}{\alpha_{yy}^2} + \frac{\xi^2 \cos^2 \psi}{\alpha_{zz}^2} = 1, \quad (16)$$

где  $\psi$  и  $\varphi$  – полярные координаты реакционного центра, а  $\xi$  может быть названа поляризуемостью по направлению реакционного центра (или индексом поляризуемости реакционного центра),  $\text{Å}^3$ . Выразив из (16)  $\xi$ , получим уравнение (17) – основное уравнение для анализа реакционной способности в рамках предложенного нами подхода.

$$\xi = \left( \frac{\sin^2 \psi \cos^2 \varphi}{\alpha_{xx}^2} + \frac{\sin^2 \psi \cos^2 \psi}{\alpha_{yy}^2} + \frac{\cos^2 \psi}{\alpha_{zz}^2} \right)^{-0.5}. \quad (17)$$

Присоединение молекул-диполей по двойной связи является процессом, протекающим согласованно по двум реакционным центрам; индексы поляризуемости связей  $\Xi$  в окрестности двух атомов углерода, образующих связь и характеризующихся величинами  $\xi_1$  и  $\xi_2$ , находили как

$$\Xi = (1/2)(\xi_1 + \xi_2). \quad (18)$$

### 3.4.2. Анализ реакционной способности высших фуллеренов с помощью индексов поляризуемости

В качестве объектов исследования были выбраны высшие фуллерены  $C_{70}$  (группа симметрии  $D_{5h}$ ),  $C_{76}$  ( $D_2$ ) и  $C_{78}$  ( $D_3$ ), молекулы которых содержат группы неэквивалентных связей 6.6. О вероятности протекания реакции судили по рассчитанным методом РВЕ/3z тепловым эффектам.

Рассчитанные индексы поляризуемости  $\Xi$  неэквивалентных связей 6.6 лежат в характерном для каждого фуллерена интервале  $\alpha_{ii}^{(min)} \leq \Xi \leq \alpha_{ii}^{(max)}$ : для  $C_{70}$  – 98.8...109.4  $\text{Å}^3$ ;  $C_{76}$  – 100.2...122.7  $\text{Å}^3$ ;  $C_{78}$  – 108.0...129.9  $\text{Å}^3$  (табл. 3).

Тепловые эффекты реакций присоединения  $O_3$  и  $CH_2N_2$  по неэквивалентным 6.6 связям каждого фуллерена увеличиваются с ростом индекса поляризуемости связи  $\Xi$ , по которой происходит присоединение (рис. 10).

Таблица 3

Рассчитанные значения средней поляризуемости и индексов поляризуемости реакционных центров в молекулах высших фуллеренов (метод РВЕ/3z), Å<sup>3</sup>

Фуллерен	Компоненты диагонализированного тензора поляризуемости			Средняя поляризуемость молекулы $\alpha_{cp}$	Связи, удовлетворяющие критерию $\Xi > \alpha_{cp}$ (в скобках указаны индексы поляризуемости)
	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{zz}$		
C <sub>70</sub> (D <sub>5h</sub> )	98.8	98.8	110.5	102.7	<b>ab</b> (107.6), <b>cc</b> (103.0)
C <sub>76</sub> (D <sub>2</sub> )	100.2	113.9	122.7	112.3	$\alpha$ (121.9), $\beta$ (119.6), $\gamma$ (118.2), $\delta$ (114.4)
C <sub>78</sub> (D <sub>3</sub> )	108.0	108.0	129.9	115.2	$\alpha$ (127.0), $\beta$ (119.1), $\gamma$ (116.6)

В случае фуллерена C<sub>70</sub> максимальными величинами индекса  $\Xi$  характеризуются связи **ab** и **cc** (107.6 и 103.0 Å<sup>3</sup>), расположенные у полюсов молекулы фуллерена (рис. 11). Реакции 1,3-диполярного присоединения O<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> по этим связям имеют бóльшие тепловые эффекты  $-\Delta_r H^\circ$ , чем реакции присоединения по связям **de** и **ee**. Кроме того, реакции присоединения озона по связям **ab** и **cc** протекают с наименьшими энергиями активации, а среди продуктов присоединения озона к фуллерену C<sub>70</sub> были экспериментально обнаружены только два 1,2,3-триоксалана – **ab**-C<sub>70</sub>O<sub>3</sub> и **cc**-C<sub>70</sub>O<sub>3</sub><sup>(7)</sup>. Отметим, что  $\Xi_{ab} > \alpha_{cp}(C_{70})$  и  $\Xi_{cc} > \alpha_{cp}(C_{70})$ , тогда как  $\Xi_{de} < \alpha_{cp}(C_{70})$  и  $\Xi_{ee} < \alpha_{cp}(C_{70})$ .

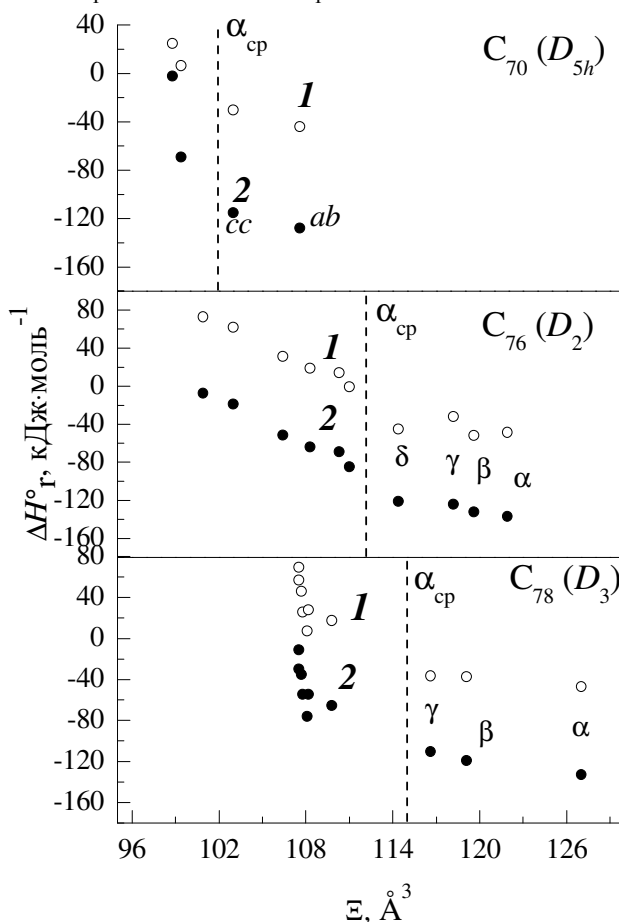
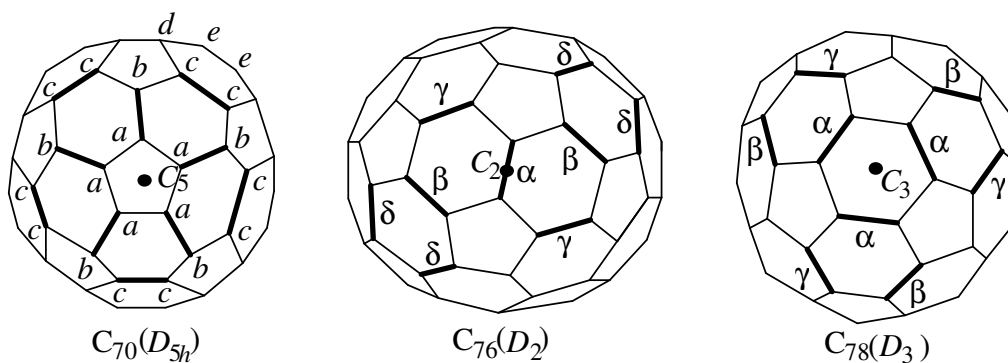


Рис. 10. Зависимости между тепловыми эффектами реакций присоединения диазометана (1) и озона (2) к фуллеренам ( $\Delta H^\circ_r$ ) и индексами поляризуемости связей 6.6 ( $\Xi$ ).



**Рис. 11.** Реакционные центры в молекулах высших фуллеренов (для  $C_{76}$  и  $C_{78}$  обозначены только наиболее вероятные каналы 1,3-диполярного присоединения  $O_3$  и  $CH_2N_2$ ).

Применение критерия  $\Xi > \alpha_{cp}$  к связям 6.6 фуллеренов  $C_{76}$  и  $C_{78}$  позволяет выявить наиболее реакционноспособные по отношению к молекулам-диполям связи, локализованные в «полярных» гексагонах (находящихся у полюсов молекул фуллеренов) и гексагонах, примыкающих к ним (рис. 11). Расчеты показывают, что присоединение озона (или диазометана) по связям  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$  фуллерена  $C_{76}$  и связям  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  фуллерена  $C_{78}$ , характеризующимся индексами  $\Xi$ , превышающими значения средней поляризуемости этих молекул, протекает с наибольшими тепловыми эффектами. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными о строении продуктов циклоприсоединения к фуллеренам  $C_{76}(D_2)$  и  $C_{78}(D_3)$ .

Таким образом, критерий  $\Xi > \alpha_{cp}$  можно использовать для эффективной оценки реакционной способности связей 6.6 высших фуллеренов в реакциях 1,3-диполярного присоединения. Важно отметить, что для теоретической оценки реакционной способности фуллеренов в рамках предложенного подхода можно использовать величины поляризуемости и геометрические параметры фуллеренов, найденные не только с помощью квантово-химических расчетов, но и полученные экспериментальными методами.

## ВЫВОДЫ

1. Методом теории функционала плотности Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) установлено, что наиболее вероятными каналами взаимодействия озона с фуллеренами  $C_{60}$  и  $C_{70}$  являются реакции присоединения по связям 6.6 фуллерена  $C_{60}$  и связям **ab** и **cc** фуллерена  $C_{70}$ , протекающие через стадию образования  $\pi$ -комплексов фуллеренов озоном.
2. Предложена кинетическая схема взаимодействия фуллерена  $C_{60}$  с озоном, позволившая рассчитать константу скорости реакции присоединения озона к  $C_{60}$  ( $3.9 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ).
3. С применением метода хемилюминесценции идентифицированы ключевые интермедиаты реакций фуллеренов с озоном – оксо[60]- и оксо[70]фуллеренкарбонилороды. Строение оксо[60]фуллеренкарбонилородов характеризуется большей удаленностью карбонильной группы и карбонилородного фрагмента, что обуславливает их бо-

- лее высокой реакционную способность по отношению к ловушкам ROH (R=Me, Ac, Et), взаимодействие с которыми протекает по механизму двухцентровой координации.
4. Установлены линейные корреляционные зависимости между тепловыми эффектами реакций 1,3-диполярного присоединения озона и диазометана к фуллеренам и индексами кривизны реакционных центров, охватывающие фуллерены разного строения (с изолированными и неизолированными пентагонами) и позволяющие рассматривать в рамках единой корреляции реакционную способность семейства фуллеренов в целом. Найденные зависимости использованы для предсказания реакционной способности экспериментально полученных фуллеренов  $C_{78}$  ( $D_3$ ) и  $C_{84}$  ( $D_{2d}$ ), а также гипотетического фуллерена  $C_{540}$  по отношению к озону. Показано, что взаимодействие этих фуллеренов с озоном с наибольшей вероятностью протекает по связям б.б кораннуленовых фрагментов.
  5. Разработан новый теоретический подход к оценке реакционной способности неэквивалентных связей б.б высших фуллеренов, основанный на совместном рассмотрении молекул фуллеренов и эллипсоидов их поляризуемости в полярной системе координат, показавший хорошее согласие с экспериментальными данными о строении продуктов реакций циклоприсоединения к фуллеренам.

### ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Sabirov D. Sh., Khursan S. L., Bulgakov R. G. Ozone Addition to  $C_{60}$  and  $C_{70}$  Fullerenes: A DFT Study // *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. – 2008. – V. 27. – P. 124–130.
2. Bulgakov R. G., Sabirov D. Sh., Khursan S. L., Razumovskii S. D. Chemi-luminescent test for oxofullerenecarbonyl oxides generated in situ by  $C_{60}$  ozonolysis // *Mendeleev Communications*. – 2008. – V. 18. – P. 307–308.
3. Sabirov D. Sh., Khursan S. L., Bulgakov R. G. Quantum Chemical Modeling of Ozone Addition to  $C_{60}$  Fullerene // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2008. – V. 16. – № 5. – P. 534–537.
4. Сабиров Д. Ш., Хурсан С. Л., Булгаков Р. Г. Роль локальной кривизны углеродной поверхности в реакциях 1,3-диполярного присоединения к фуллеренам // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2008. – №12. – С. 2469–2474.
5. Сабиров Д. Ш., Булгаков Р. Г., Хурсан С. Л., Джемилев У. М. Новый подход к оценке реакционной способности фуллеренов в реакциях 1,3-диполярного присоединения с использованием индексов поляризуемости // *Доклады Академии наук*. – 2009. – Т. 425. – №2. – С. 196–198.
6. Сабиров Д. Ш., Хурсан С. Л., Булгаков Р. Г. Оценка энергии межмолекулярного притяжения в системе  $C_{60} + C_{60}O_3 + O_3$  // *Вестник Башкирского университета*. – 2007. – Т. 12. – №2. – С. 18–19.
7. Сабиров Д. Ш., Хурсан С. Л., Булгаков Р. Г. Взаимодействие фуллеренов с озоном: роль гауссовой кривизны углеродной поверхности // *Вестник Башкирского университета*. – 2007. – Т. 12. – №4. – С. 19–23.

8. Сабиров Д. Ш., Хурсан С. Л., Булгаков Р. Г. Новые подходы к оценке реакционной способности фуллеренов в реакциях радикального и 1,3-диполярного присоединения // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т. 13. – № 3(1). – С. 764–767.
9. Сабиров Д. Ш. DFT-расчет образования и устойчивости первичных моно- и диозонидов  $C_{60}$  // Материалы XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2007», 11–14 апреля 2007 года, Москва, Химия – М.: ООО «Книжный дом "Университет"», 2007. – С. 432.
10. Sabirov D. Sh., Khursan S. L., Bulgakov R. G. Addition of ozone to  $C_{60}$  fullerene: a DFT study // 8<sup>th</sup> Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters. St. Petersburg, July 2–6, 2007. – P. 134.
11. Булгаков Р. Г., Хурсан С. Л., Сабиров Д. Ш. Оксофуллеренкарбонилороды – интермедиаты озонолиза фуллерена  $C_{60}$  // II Всероссийская конференция-школа «Высокорреакционные интермедиаты химических реакций»: Тезисы докладов науч. конф., Москва, 22–26 октября 2007 г. – С. 50.
12. Сабиров Д. Ш., Хурсан С. Л., Булгаков Р. Г. Квантовохимическое исследование присоединения озона к фуллеренам // Всероссийская школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании»: Тез. докл. Химия. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2007. – С. 16.
13. Сабиров Д. Ш., Хурсан С. Л., Булгаков Р. Г. Механизм присоединения озона к фуллеренам  $C_{60}$  и  $C_{70}$  // Тезисы докладов X Молодежной конференции по органической химии. – Уфа: Реактив, 2007. – С. 258.
14. Сабиров Д. Ш., Хурсан С. Л., Булгаков Р. Г. Роль кривизны углеродной поверхности в реакциях присоединения озона к фуллеренам // Тезисы докладов X Молодежной конференции по органической химии. – Уфа: Реактив, 2007. – С. 259.
15. Sabirov D. Sh., Khursan S. L., Bulgakov R. G. Role of the carbon surface curvature in the ozone addition to fullerenes // Тезисы международной конференции «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології», 21–23 ноября, Киев. – Киев, 2007. – С. 504.
16. Сабиров Д. Ш., Хурсан С. Л., Булгаков Р. Г. Новые подходы к оценке реакционной способности фуллеренов в реакциях присоединения // Тезисы докладов Всероссийской конференции по математической и квантовой химии, 6–9 октября 2008 г., Уфа. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2008. – С. 73–74.
17. Сабиров Д. Ш., Хурсан С. Л., Булгаков Р. Г. Роль поляризуемости в реакциях присоединения озона к фуллеренам // Тезисы докладов Всероссийской конференции по математической и квантовой химии, 6–9 октября 2008 г., Уфа. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2008. – С. 75–76.