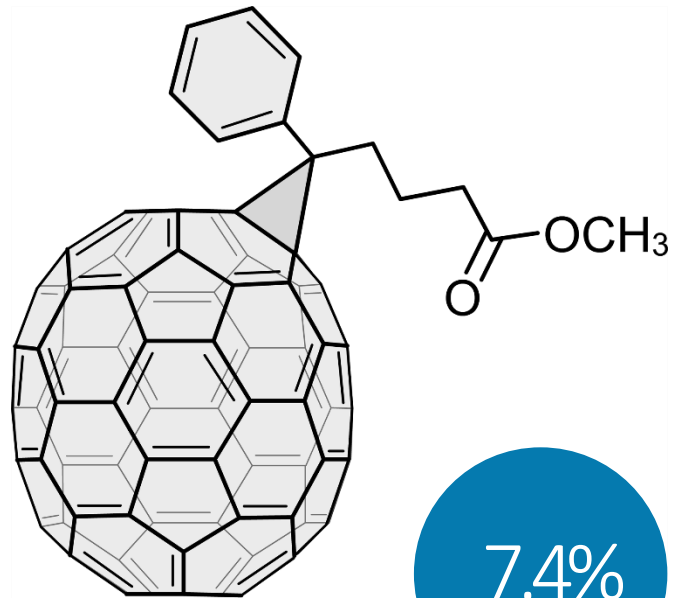


Внешнесферные, внутрисферные и каркасные процессы в фуллеренах и их производных

И.Н. Иоффе, А.А. Горюнков, Н.С. Луконина, О.Н. Мазалева

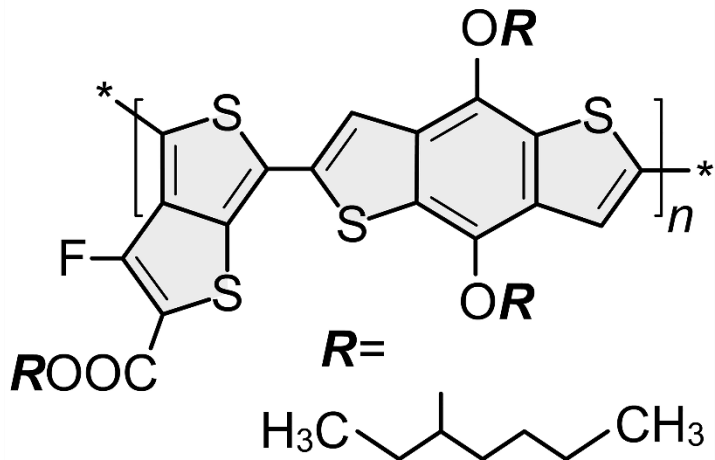
Химический факультет МГУ

Некоторые перспективные применения фуллеренов

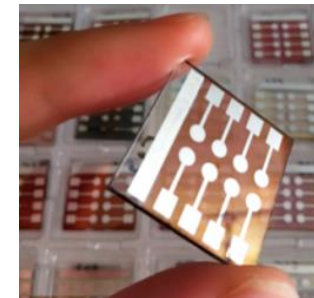
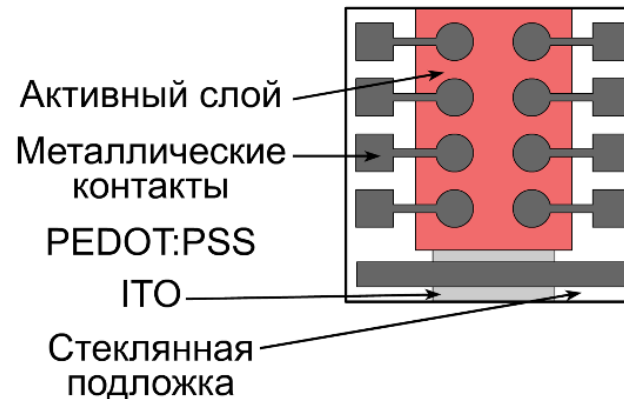
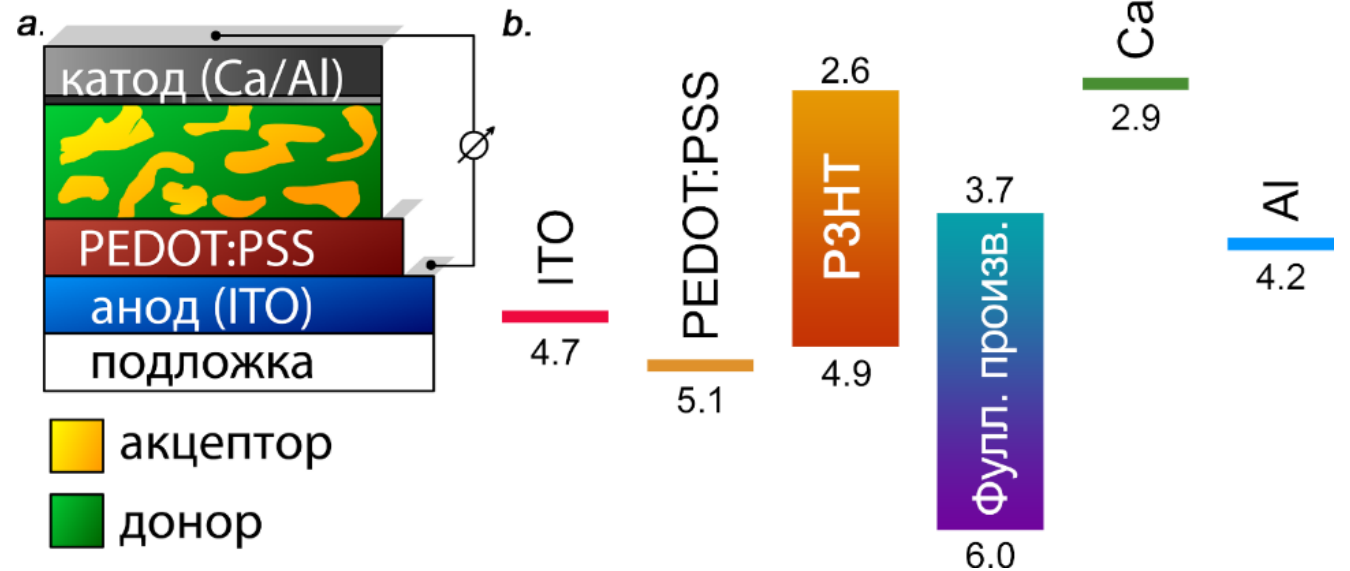


[70]PCBM

7.4%



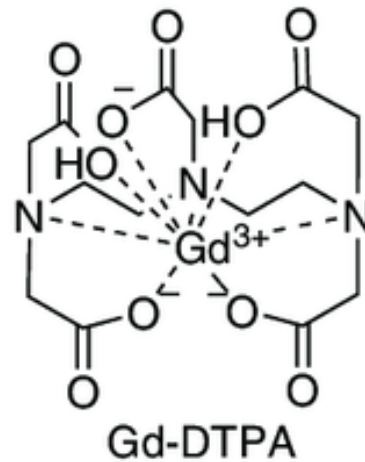
Органическая фотовольтаика



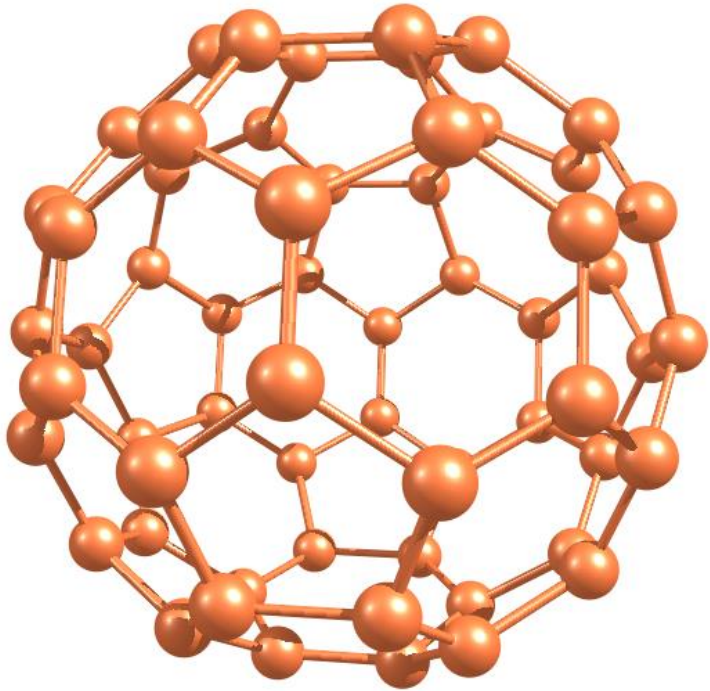
Некоторые перспективные применения фуллеренов

В медицине:

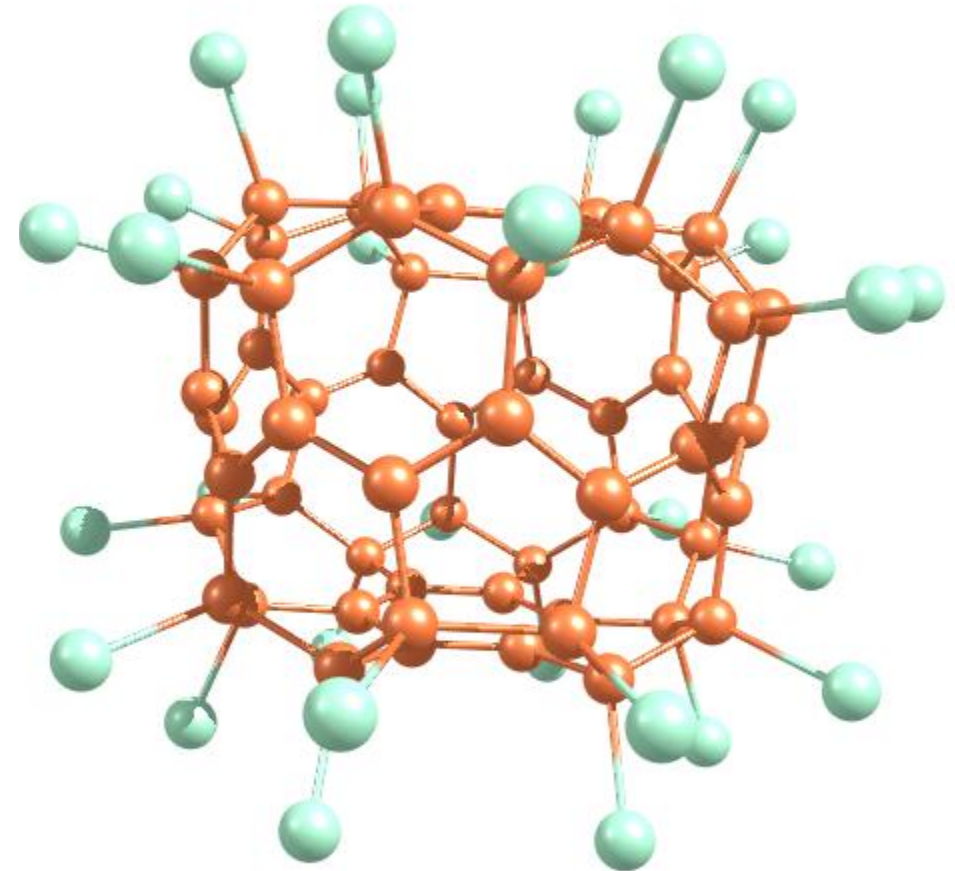
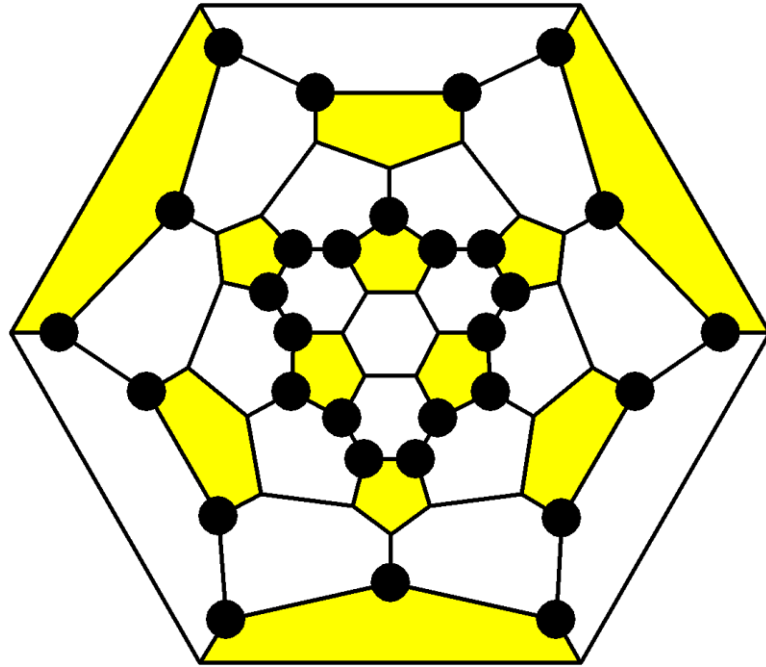
- Противовирусные препараты
- Агенты для фотодинамической терапии
- Антиоксиданты
- ...
- Эндоэдральные фуллерены – контрастные агенты для МРТ



Представление фуллеренов в виде диаграмм Шлегеля

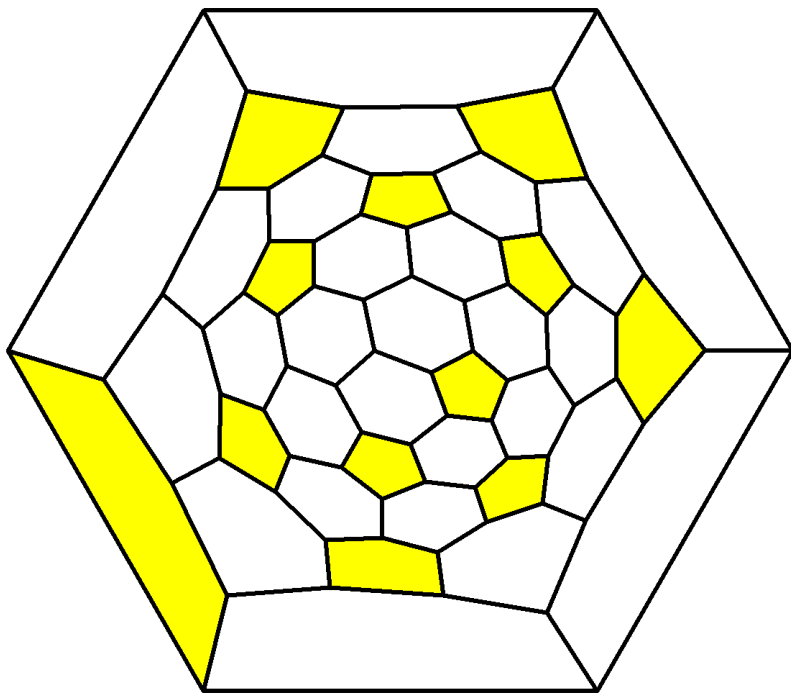


C_{60}

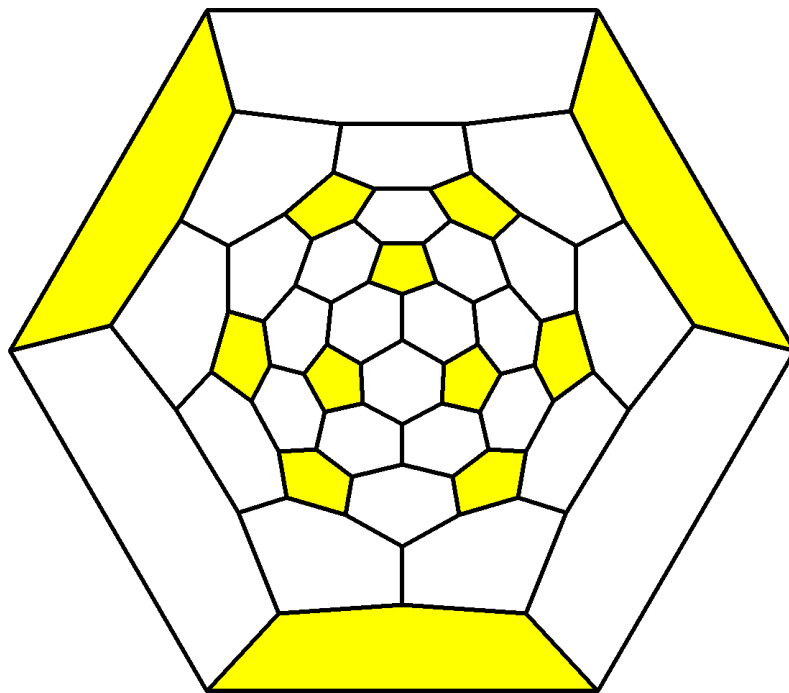


$D_{3d}-C_{60}Cl_{30}$

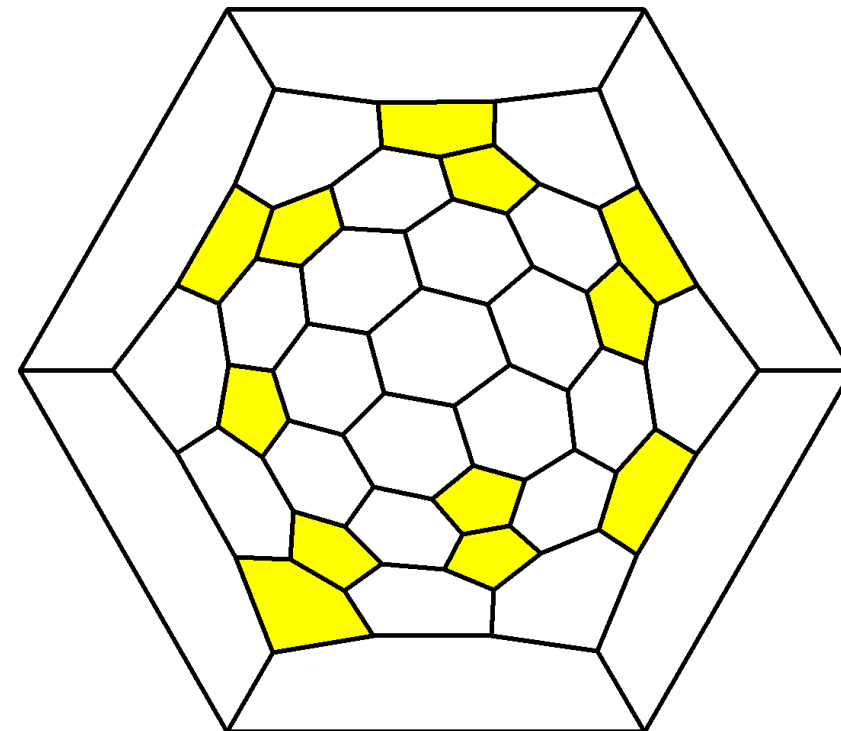
Разнообразие фуллеренов: углеродные каркасы



IPR-D₂-¹⁹¹⁵⁰C₇₆



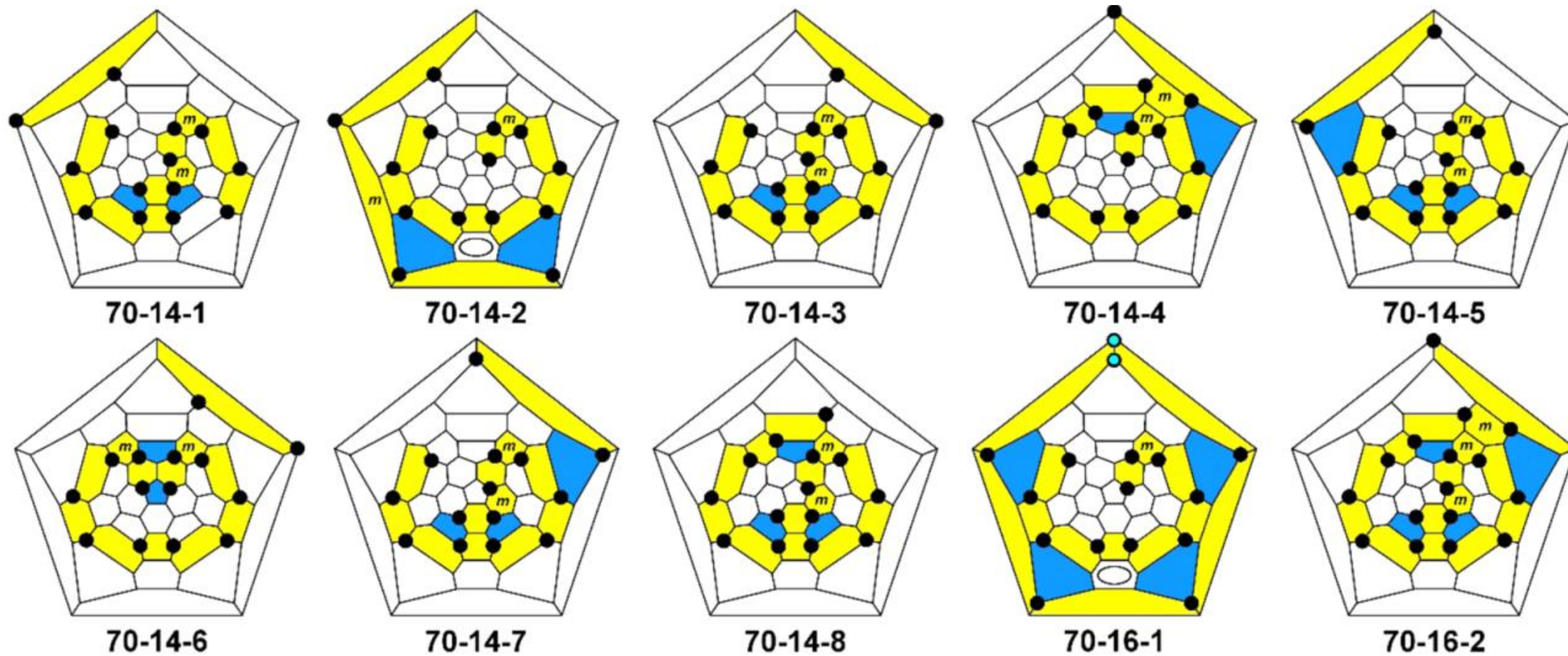
IPR-T_d-¹⁹¹⁵¹C₇₆



nIPR-D₂-¹⁸⁹¹⁷C₇₆

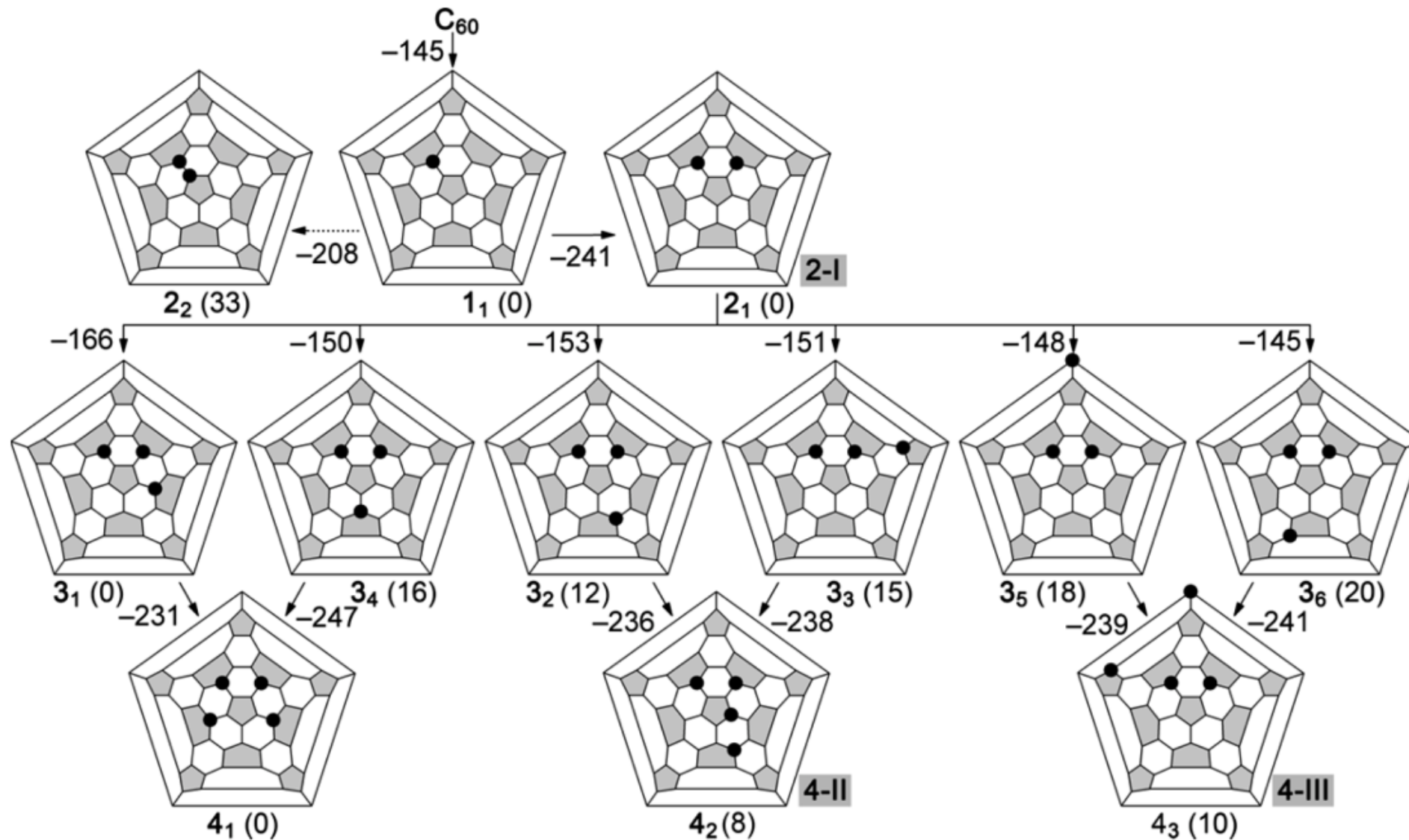
C₈₄: 24 IPR / 51592 (IPR + nIPR)

Разнообразие фуллеренов: изомерия внешнесферных производных



Полученные изомеры C₇₀(CF₃)₁₄₋₁₆ (Boltalina et. al., Chem. Rev., 2015)

Разнообразие фуллеренов: изомерия внешнесферных производных



Снижение числа рассматриваемых структур с помощью генетических алгоритмов

Размер системы и расчетные требования

Зависимость требований к ресурсам от размера базиса:

- HF: N^4 двухэлектронные интегралы в базисе атомных орбиталей (АО) вида

$$\langle \chi_\alpha \chi_\beta | \chi_\gamma \chi_\delta \rangle$$

- DFT: N^3 , N^4

- MP2: N^5 преобразование интегралов из базиса АО в базис МО
Размер базиса АО

	Def2-SVP	Def2-TZVP
C_{60}	840	1860
$C_{60}(Cl_{30})$	1380	2970
$C_{70}(CF_3)_{20}$	2100	4650

Некоторые особенности расчетов

- Параллельные расчеты
- Прямые алгоритмы (минимальное использование диска)

DFT, B3LYP/def2-TZVP, 80 ядер

C_{60} : 8 мин/точка

$C_{60}Cl_{30}$: 40 мин/точка, ~1.5 ГБ RAM / процесс

$C_{60}(CF_3)_{12}$: 80 мин/точка, ~ 2 Гб RAM / процесс

MP2/def2-TZVP, 160 ядер

C_{60} : 40 мин/точка (без градиента энергии)

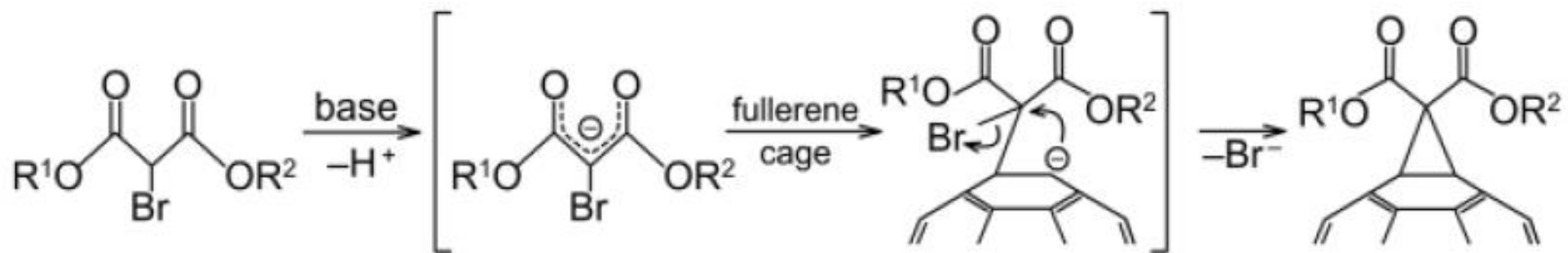
Типы задач

- сравнение термодинамической устойчивости изомерных структур устойчивых соединений и интермедиатов реакций
- особенности локализации граничных орбиталей и распределения электронной плотности, выяснение корреляции структуры и электронных свойств
- выяснение механизмов реакций и расчет их энергии активации

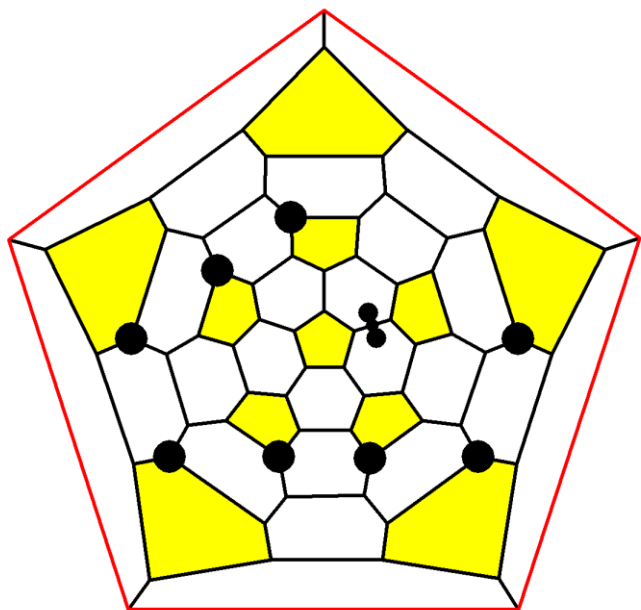
Системы:

- внешнесферные производные классических фуллеренов
- неклассические фуллерены и их производные
- эндоэдральные металлофуллерены

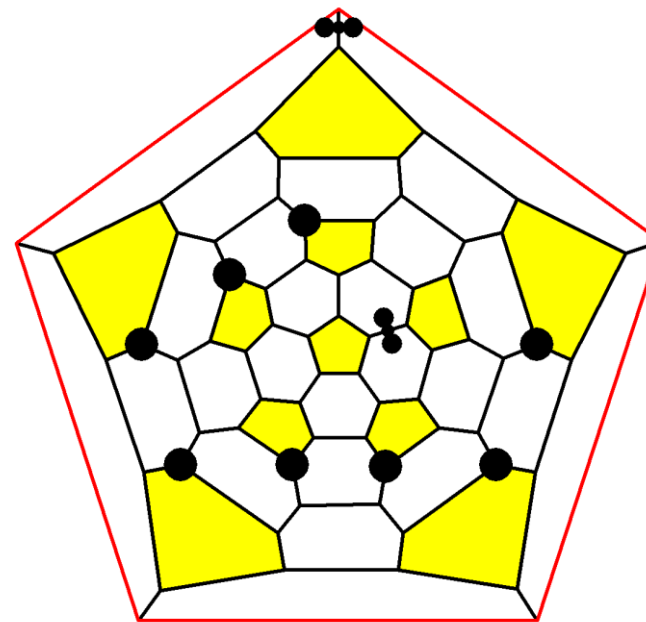
Внешнесферные процессы в фуллеренах



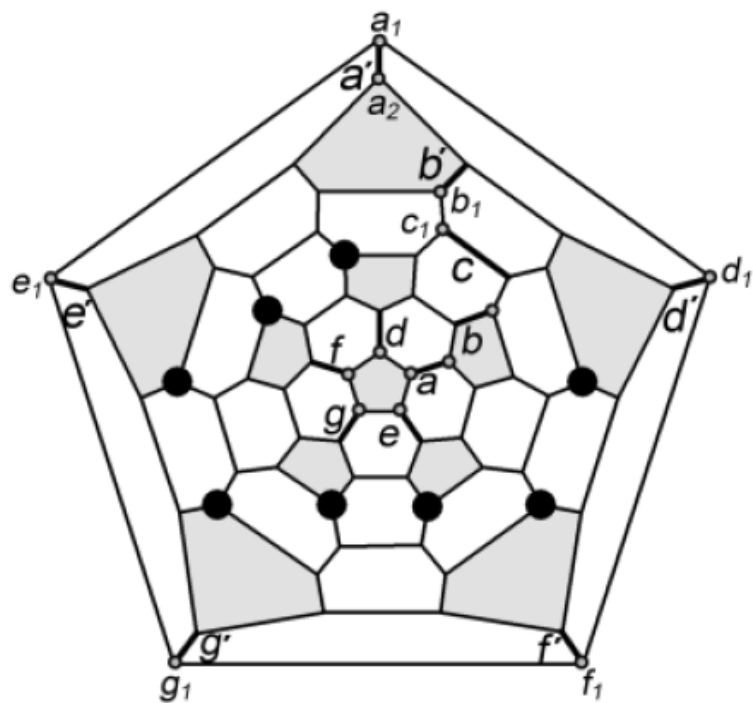
Реакция Бингеля-Хирша, протекающая через анионный интермедиат



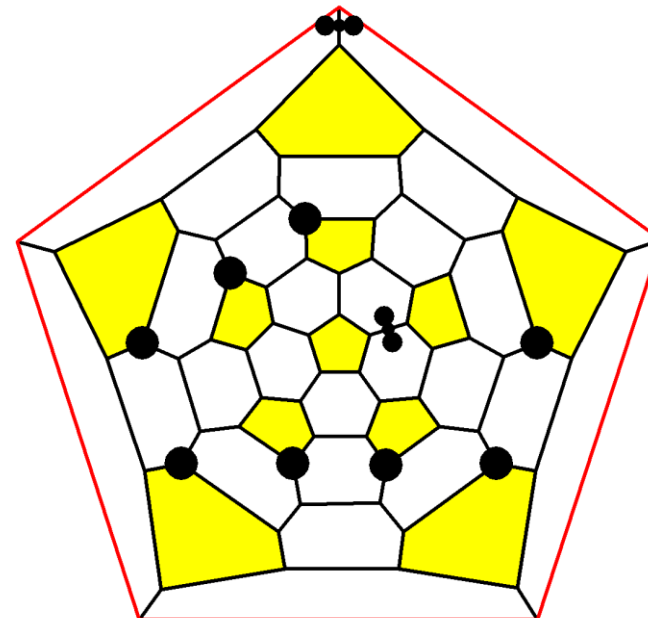
Моно- и бис-аддукт
для реакции с $C_{70}(CF_3)_8$



Внешнесферные процессы в фуллеренах

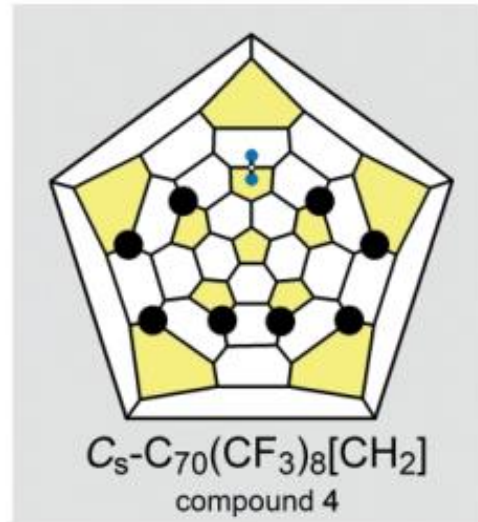
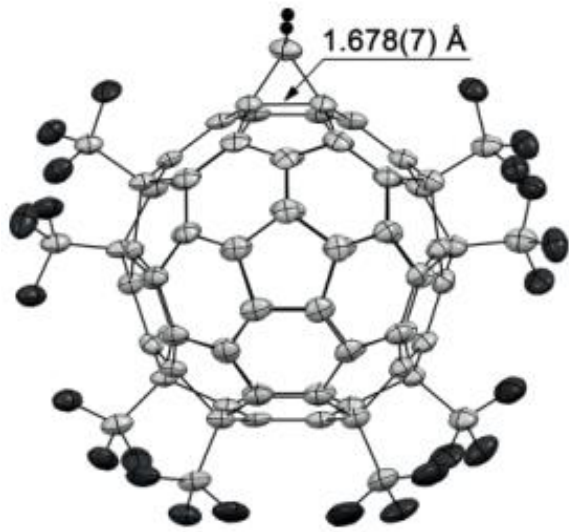


Anionic intermediate		Monoadduct	
at site ^[a]	ΔE , kJ mol ⁻¹	at bond ^[a]	ΔE , kJ mol ⁻¹
<i>a1</i>	0	<i>a</i>	0
<i>a2</i>	17	<i>b</i>	14
<i>b1</i>	35	<i>c</i>	14
<i>c1</i>	102	<i>d</i>	16
<i>d1</i>	30	<i>e</i>	17
<i>e1</i>	60	<i>f</i>	18
<i>f1</i>	37	<i>g</i>	21
<i>g1</i>	34		

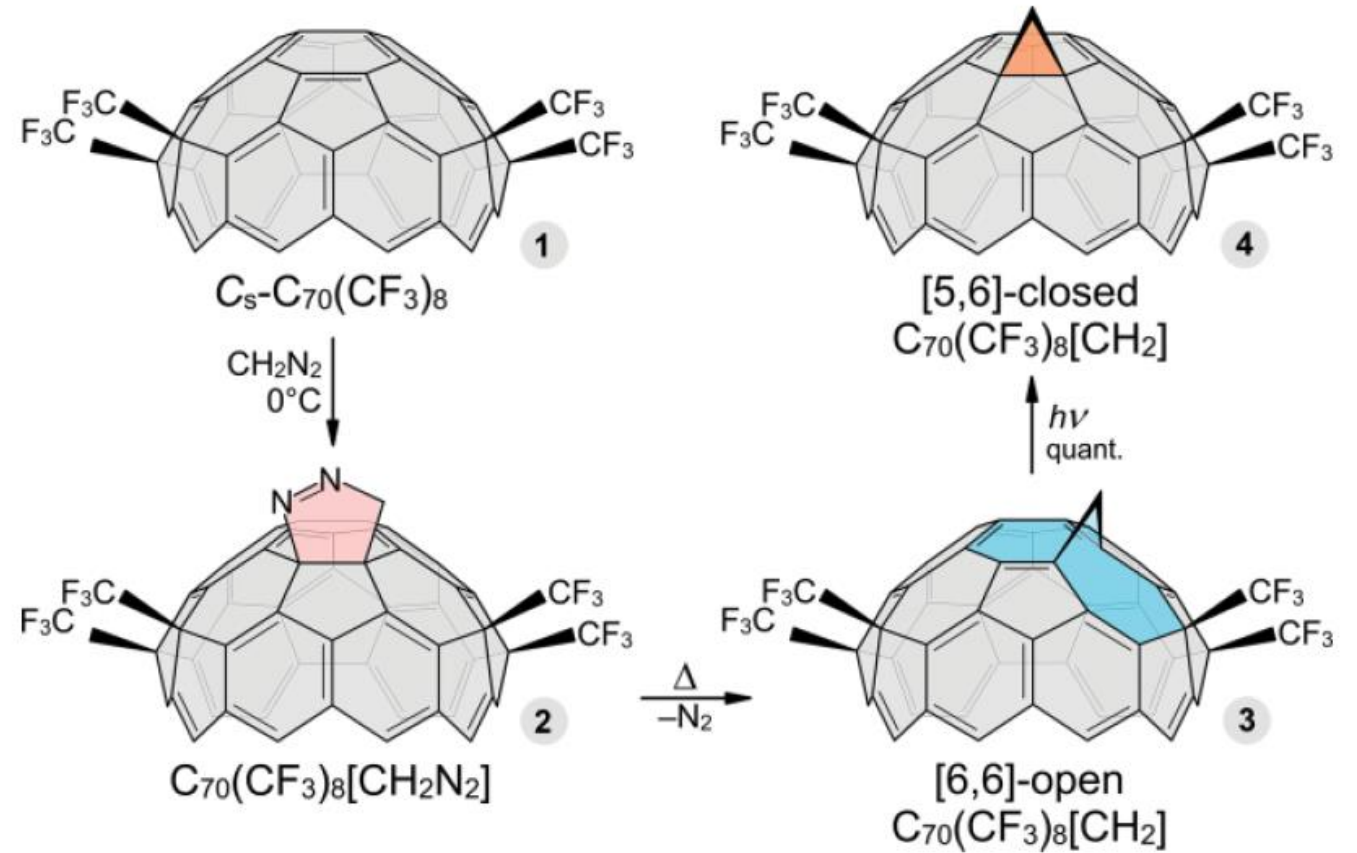


Симбатное действие
кинетических и
термодинамических факторов

Внешнесферные процессы в фуллеренах

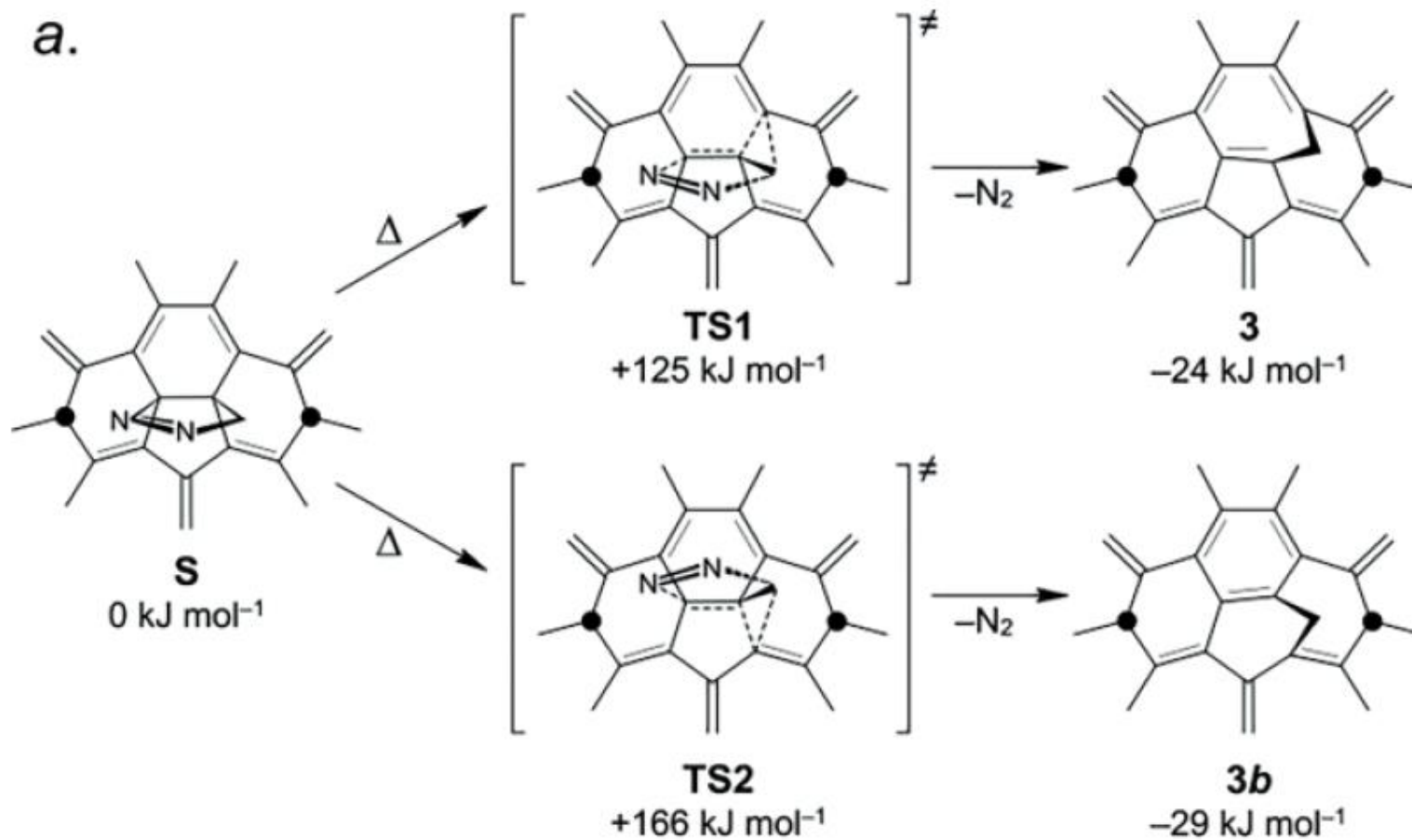


Внедрение CH_2 -группы в $C_{70}(CF_3)_8$:
разрезание сопряженной π -системы



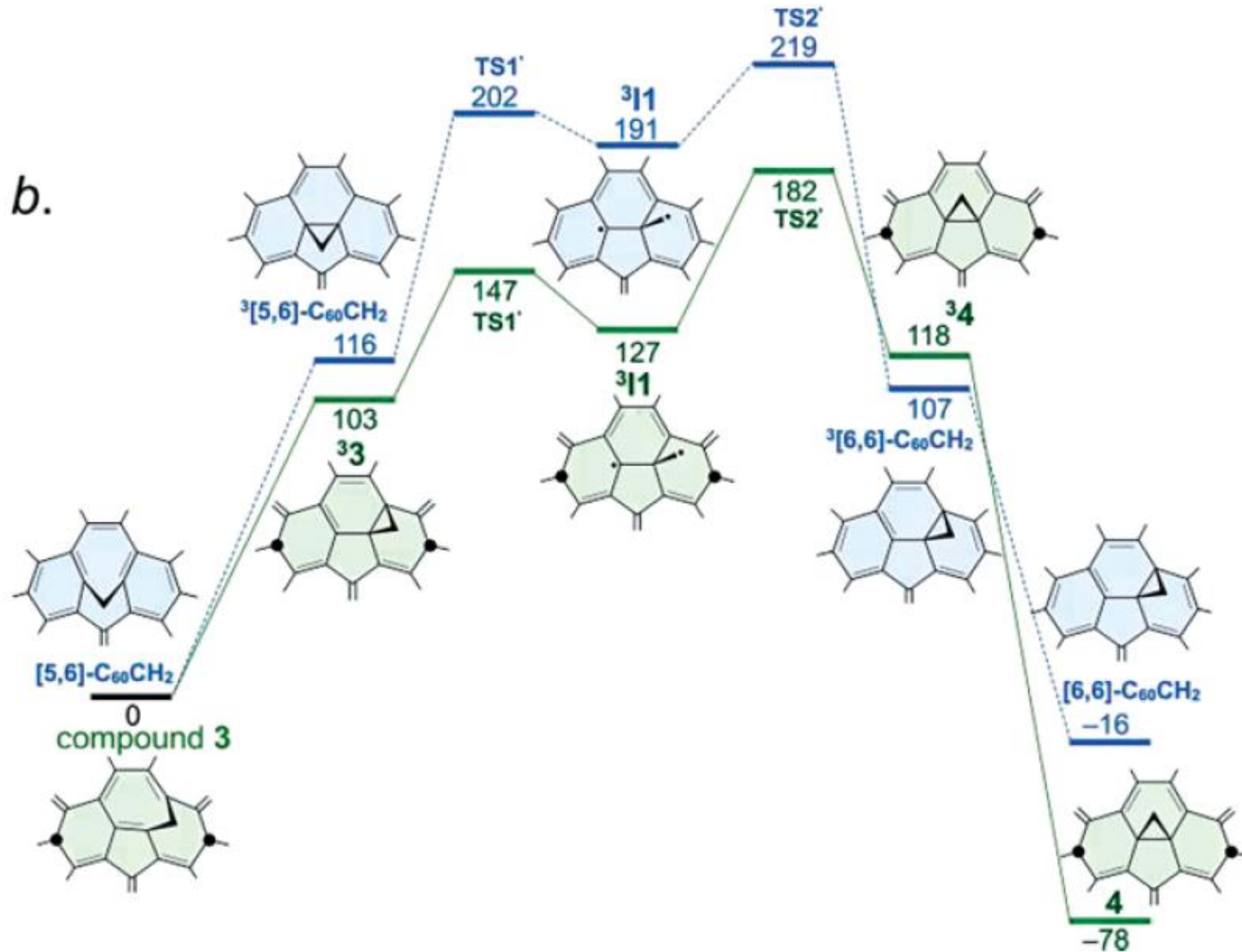
Трехстадийный процесс с
фотохимической перегруппировкой

Внешнесферные процессы в фуллеренах



Выброс N₂ – перезамыкание цикла происходит региоселективно

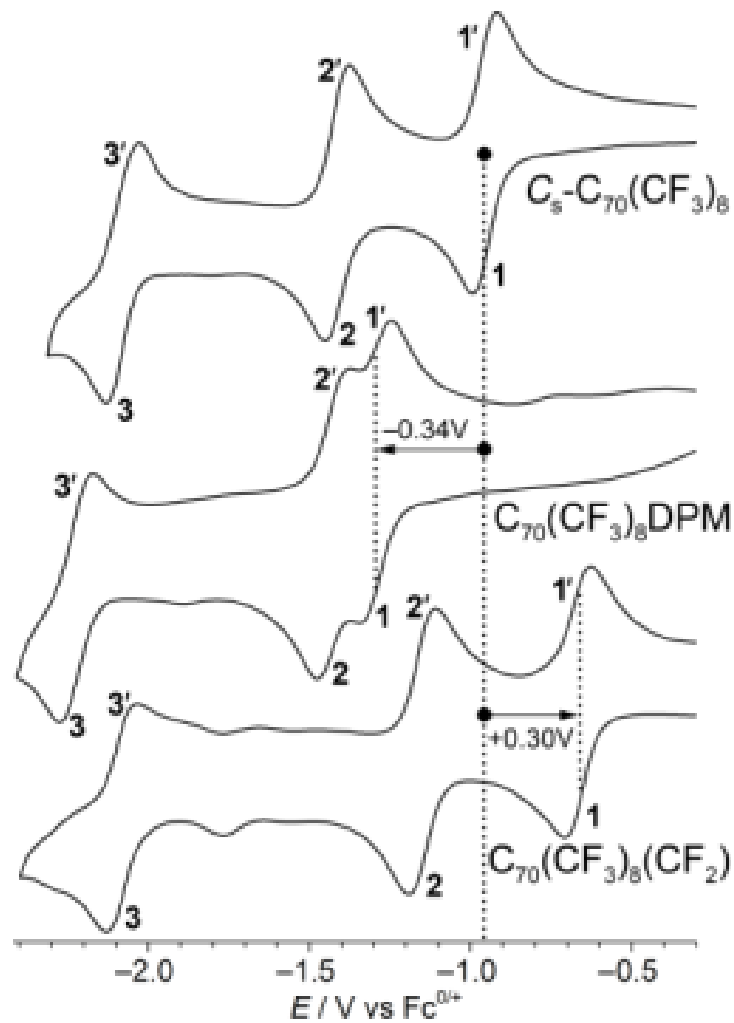
Внешнесферные процессы в фуллеренах



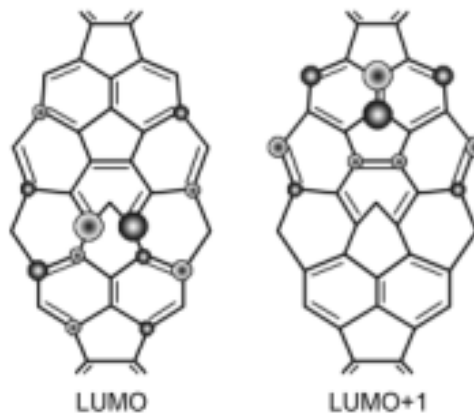
Изомеризация в триплетном состоянии, образующемся после фотовозбуждения.

В системе сравнения $C_{60}CH_2$ реакция не протекает.

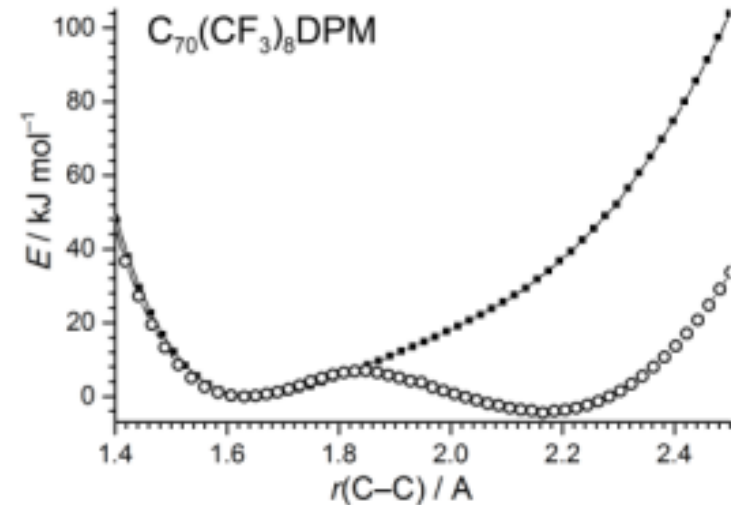
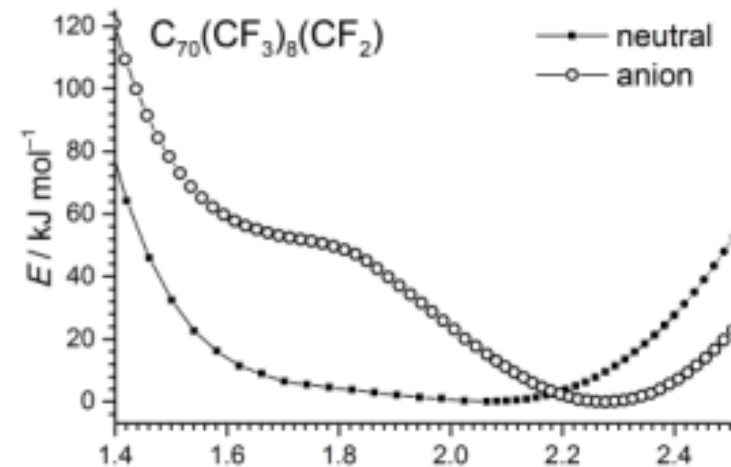
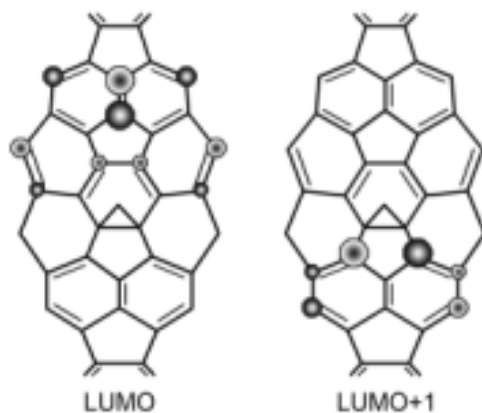
Строение и электронные свойства мостиковых соединений



Fragment of $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$

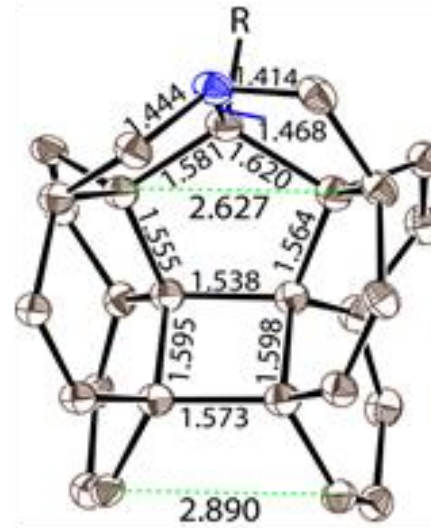
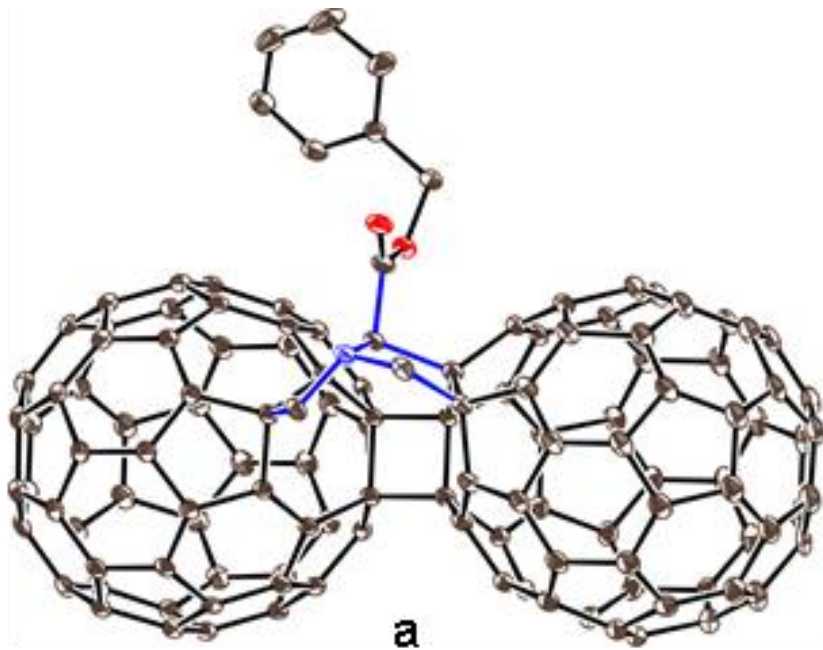


Fragment of $C_{70}(CF_3)_8DPM$

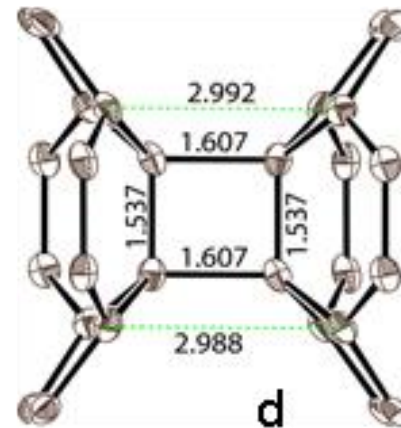
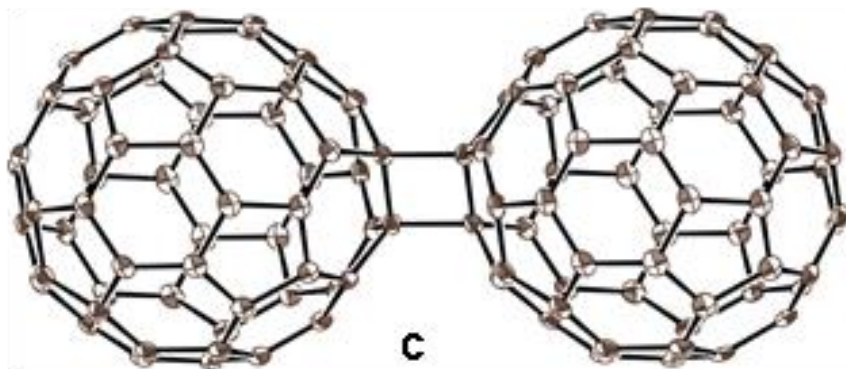


Акцепторность заместителя определяет особенности электронных свойств

Магнитные свойства анионных димеров фуллеренов



$$E_T - E_S = 78 \text{ K}$$



$$E_T - E_S = 45 \text{ K}$$

Магнитные свойства анионных димеров фуллеренов

Многоконфигурационное описание димерных дианионов:

2 электрона в 6 или 12 орбиталях.

LUMO+1 не влияет на нижние состояния – достаточно 6

SA-XMCQDPT2(2e,6o)/cc-pwcVDZ:

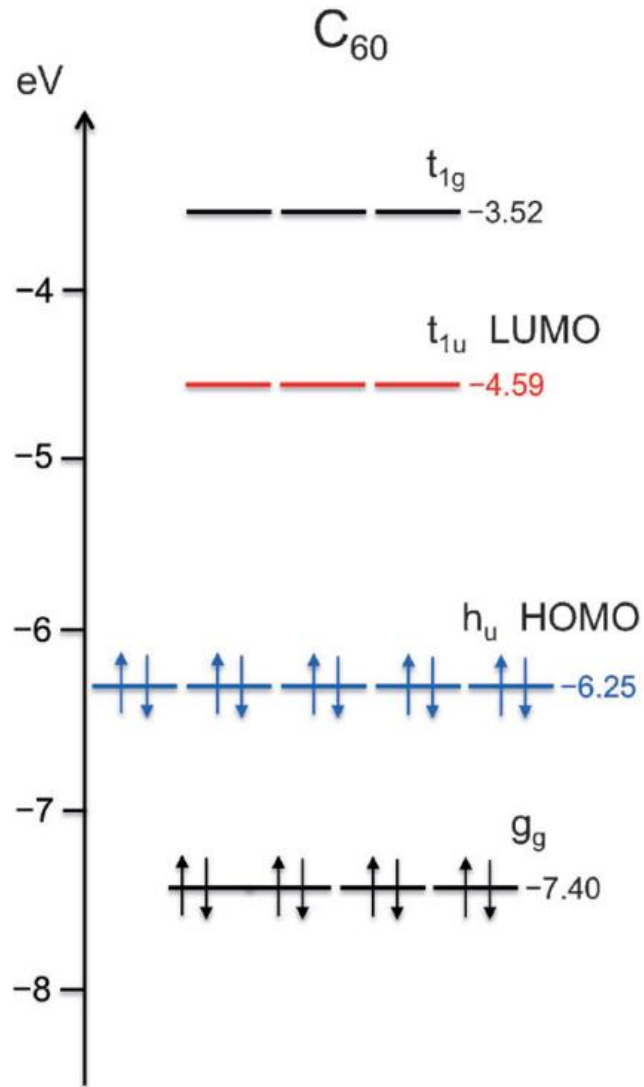
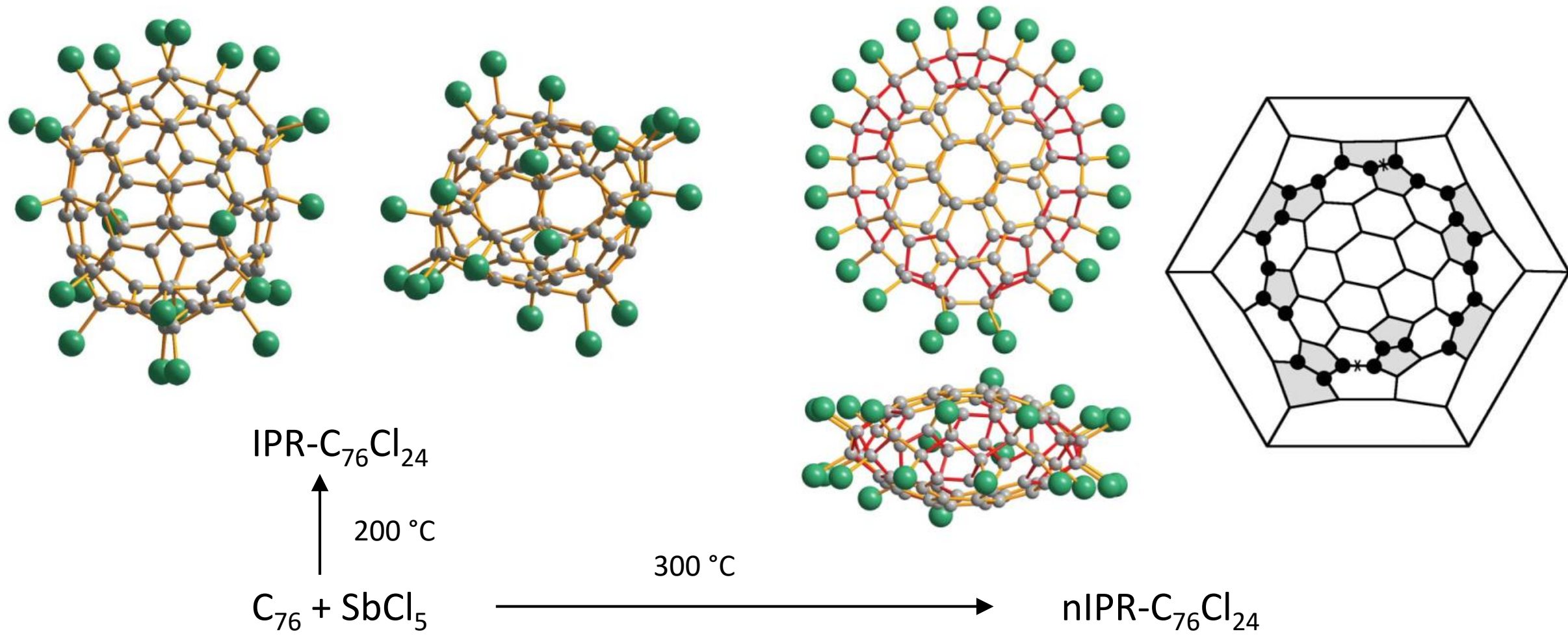


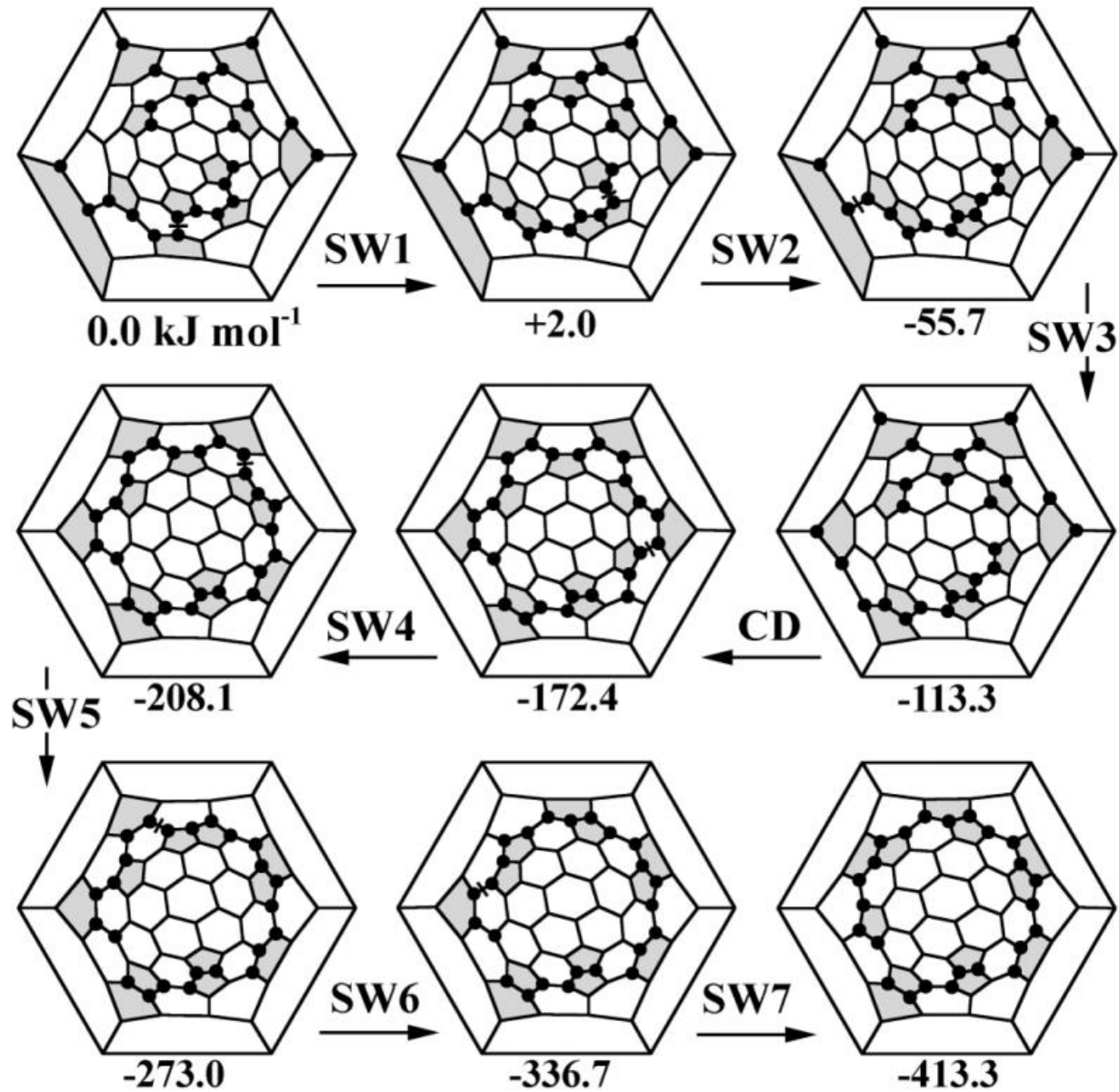
Диаграмма МО C₆₀

(bispheroid) ²⁻		(C ₆₀ ⁻) ₂	
singlet	triplet	singlet	triplet
0	5.7 (66 K)	0	1.3 (15 K)
314	315	159	163
455	455	173	168
		304	336
		473	474
		483	481

Каркасные перегруппировки в фуллеренах



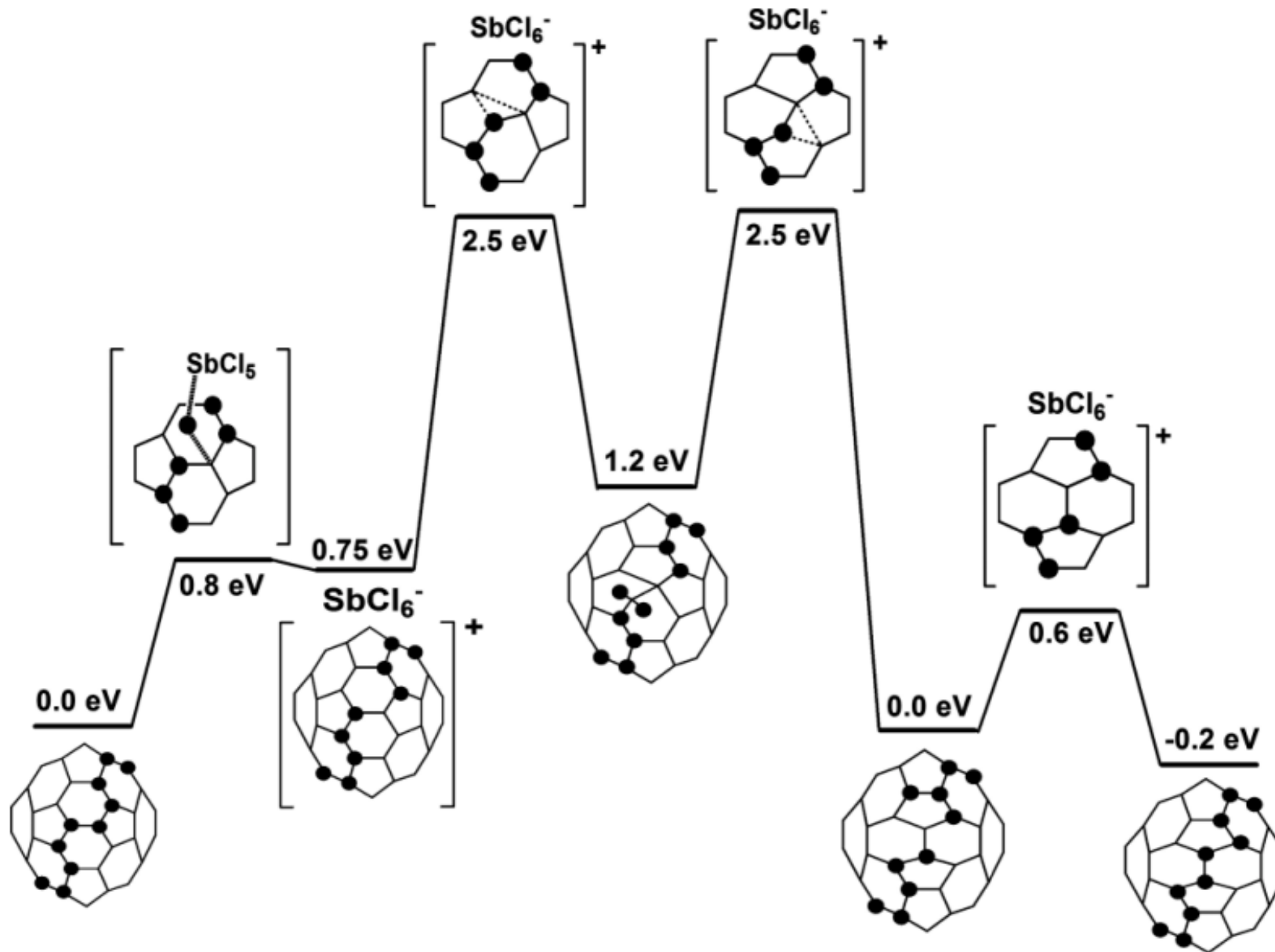
Каркасные перегруппировки в фуллеренах



Маршрут образования nIPR-C₇₆Cl₂₄

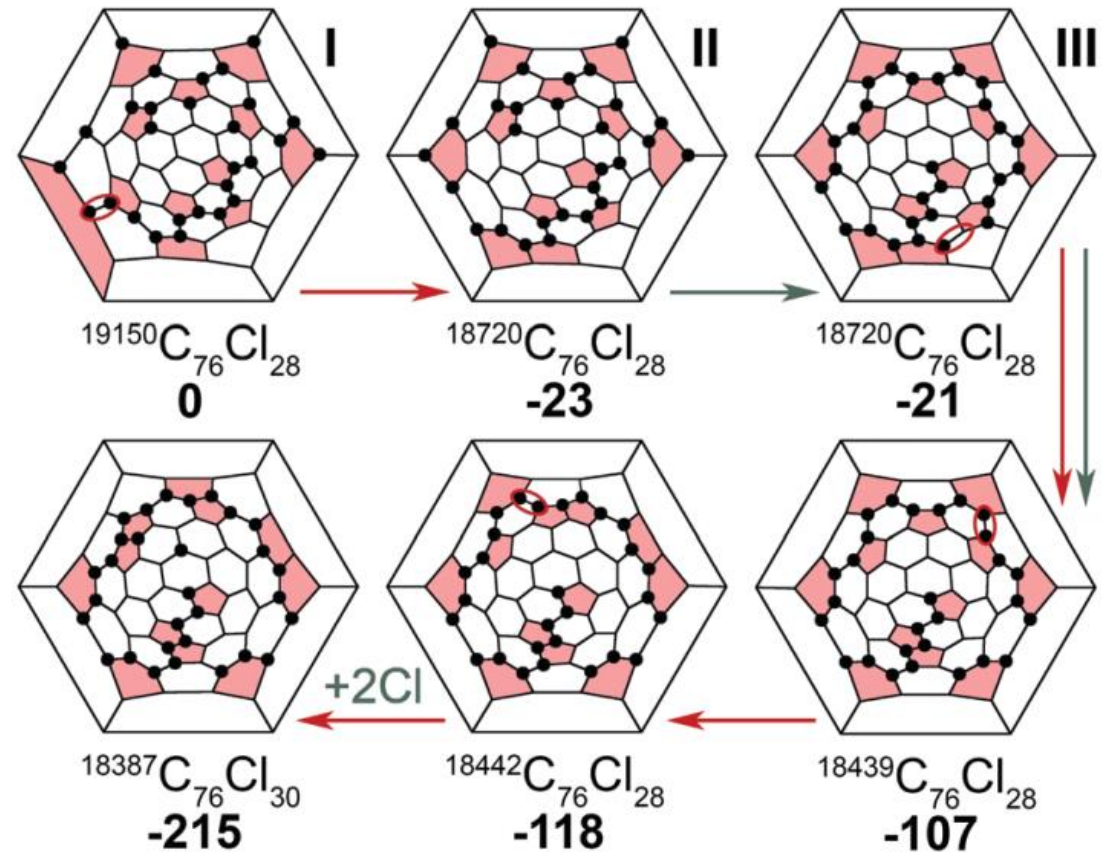
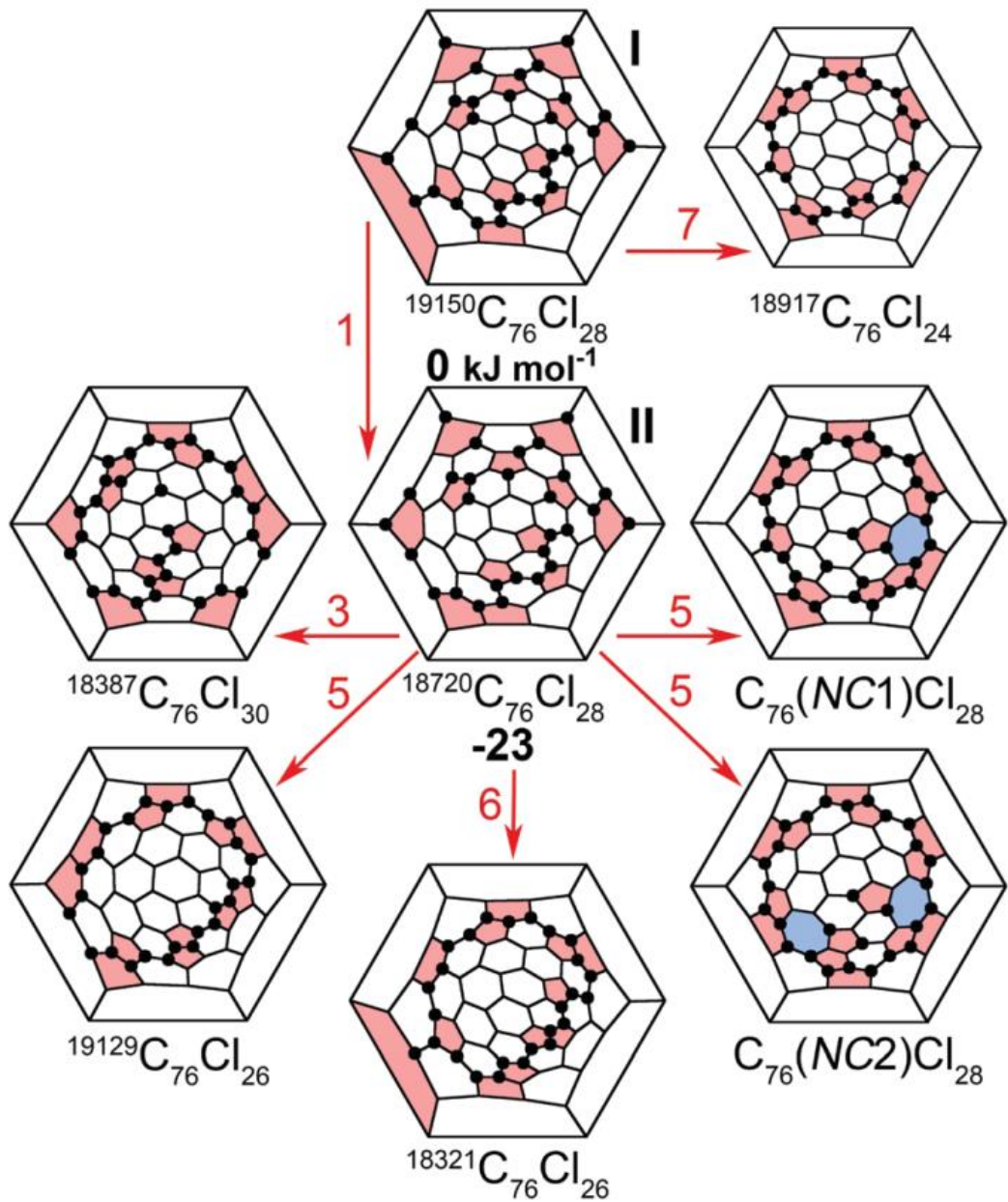
Построение маршрутов: принцип кратчайшего числа стадий каркасных преобразований

Каркасные перегруппировки в фуллеренах



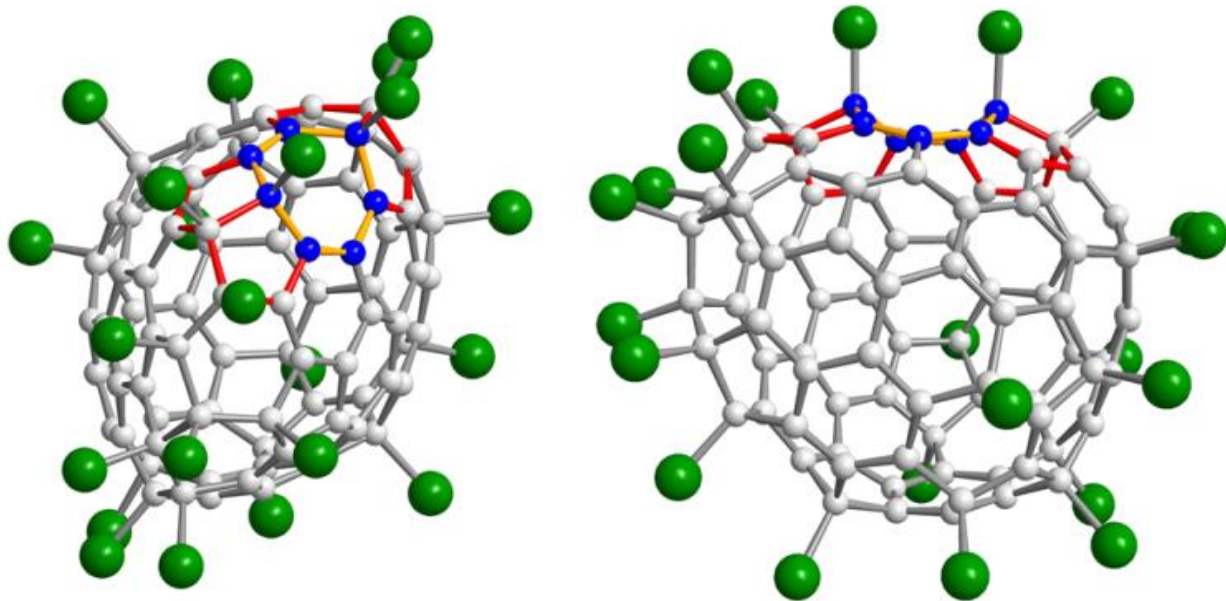
Энергетический профиль
лимитирующей стадии для
многостадийной
перегруппировки в C₇₆

Каркасные перегруппировки в фуллеренах

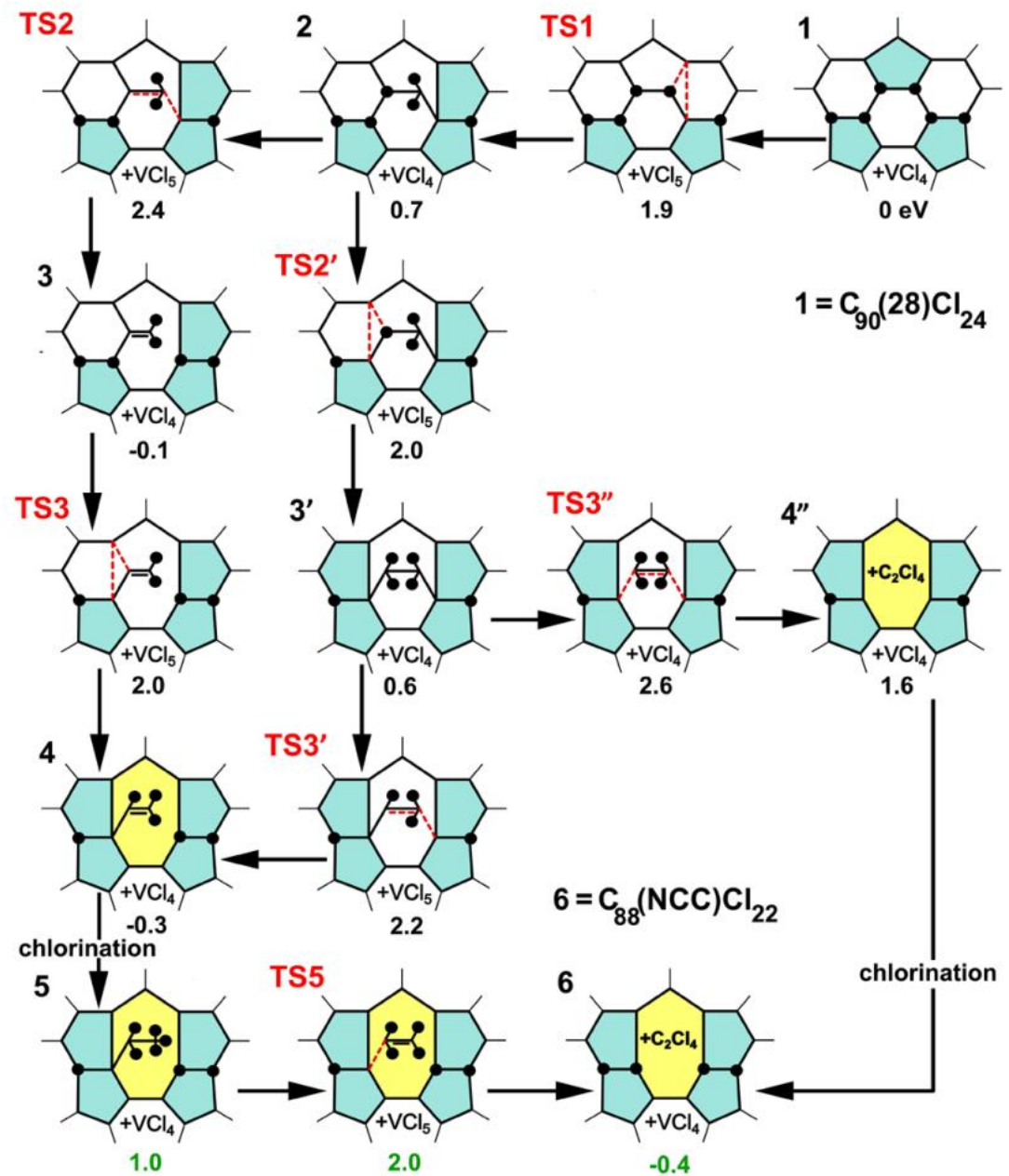


C_{76} : множественные альтернативные пути перегруппировок

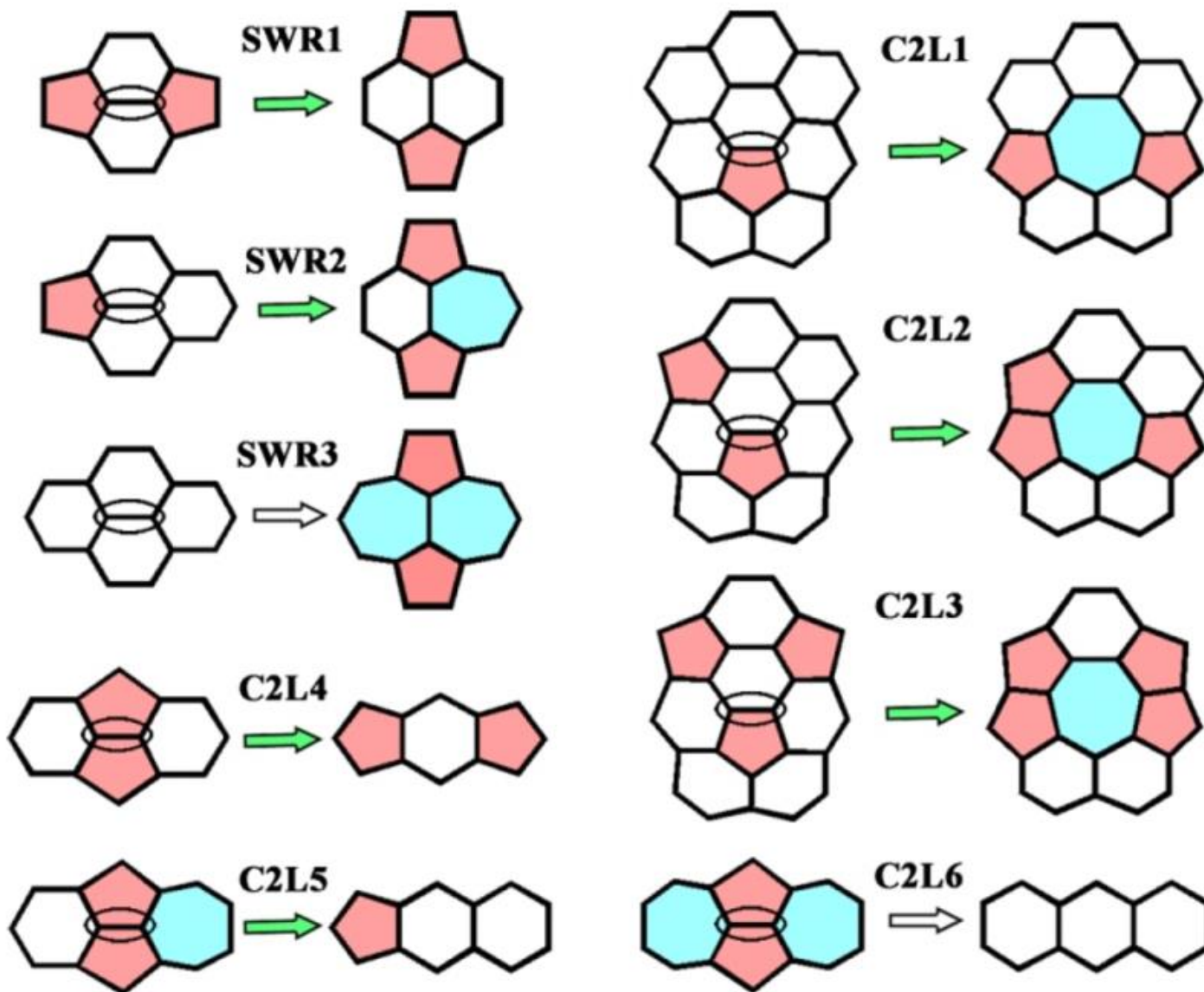
Каркасные перегруппировки в фуллеренах: выброс фрагмента C₂



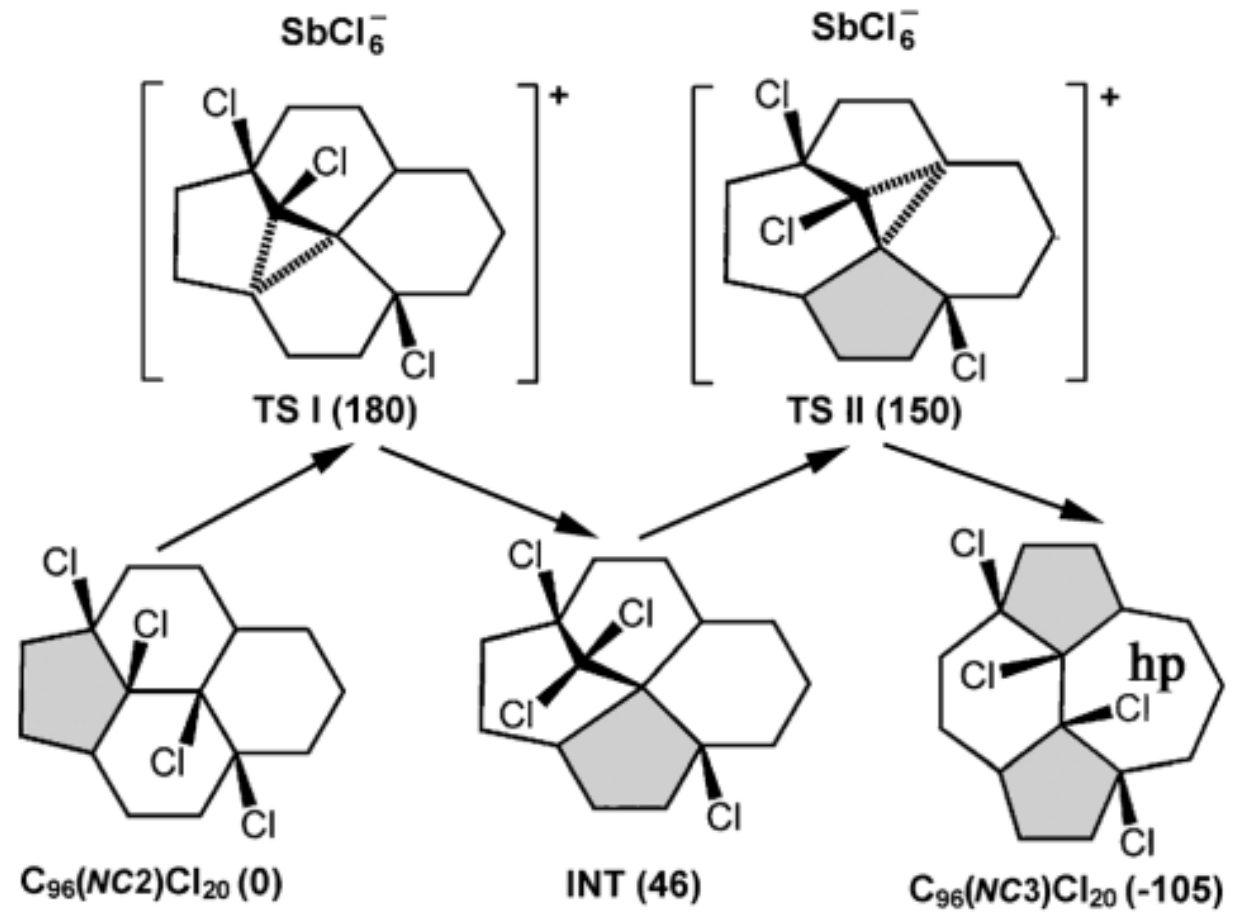
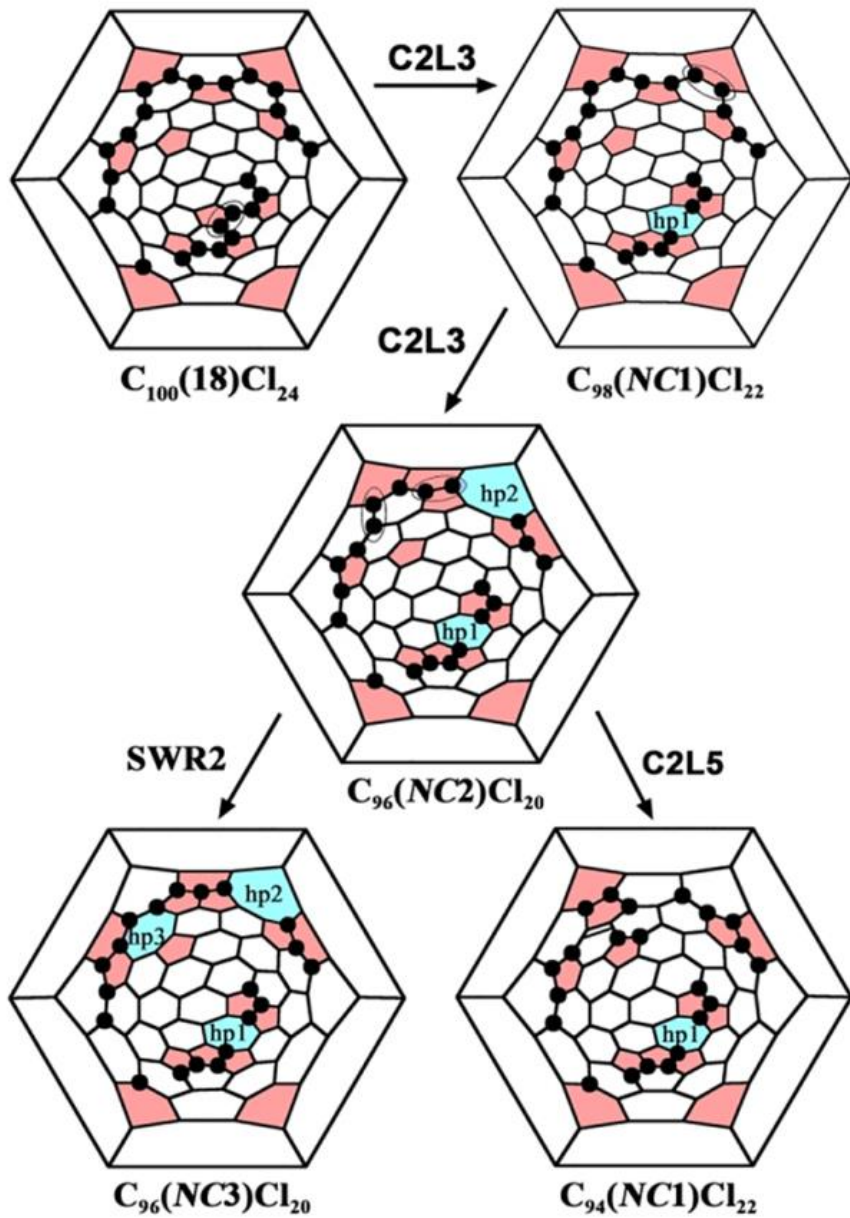
\uparrow
 VCl_4
 $350\text{ }^\circ\text{C}$
 IPR-C₉₀



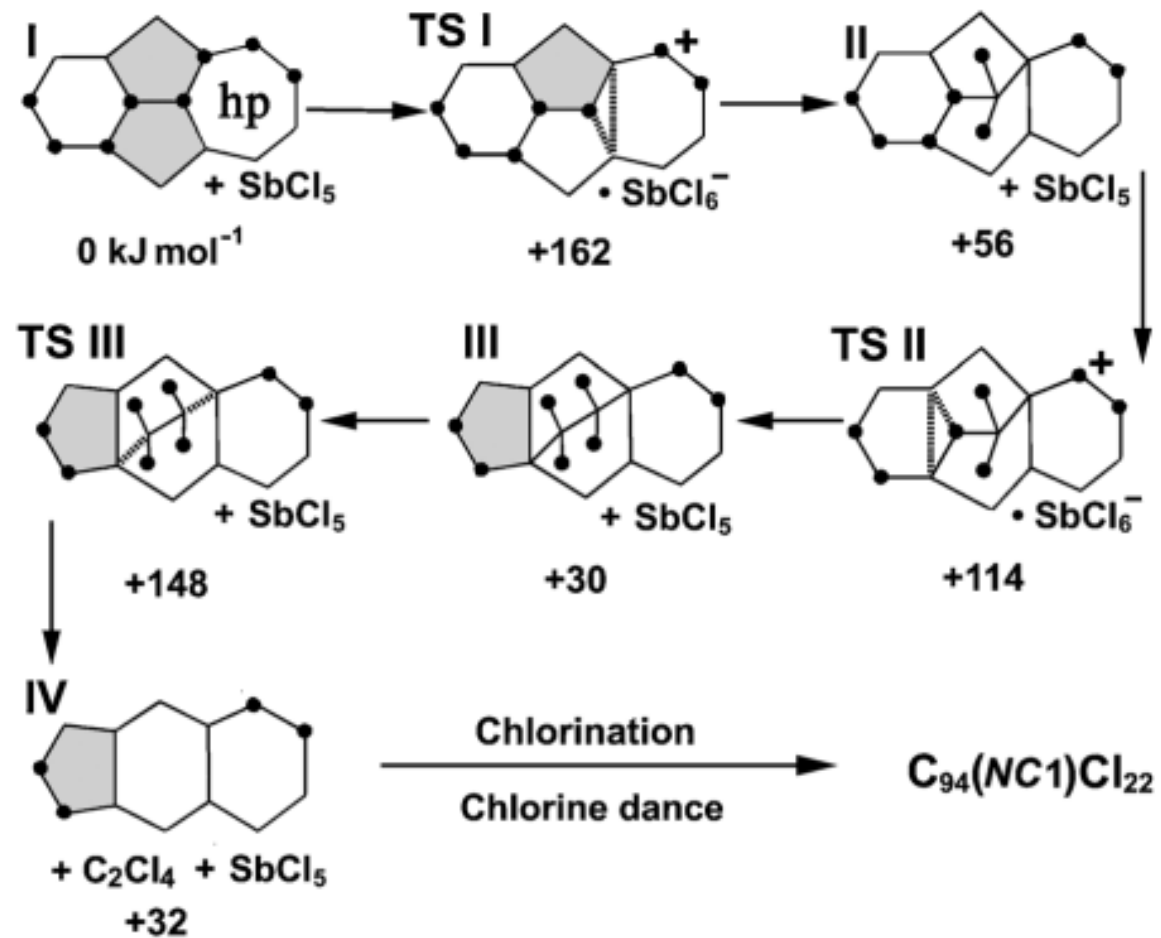
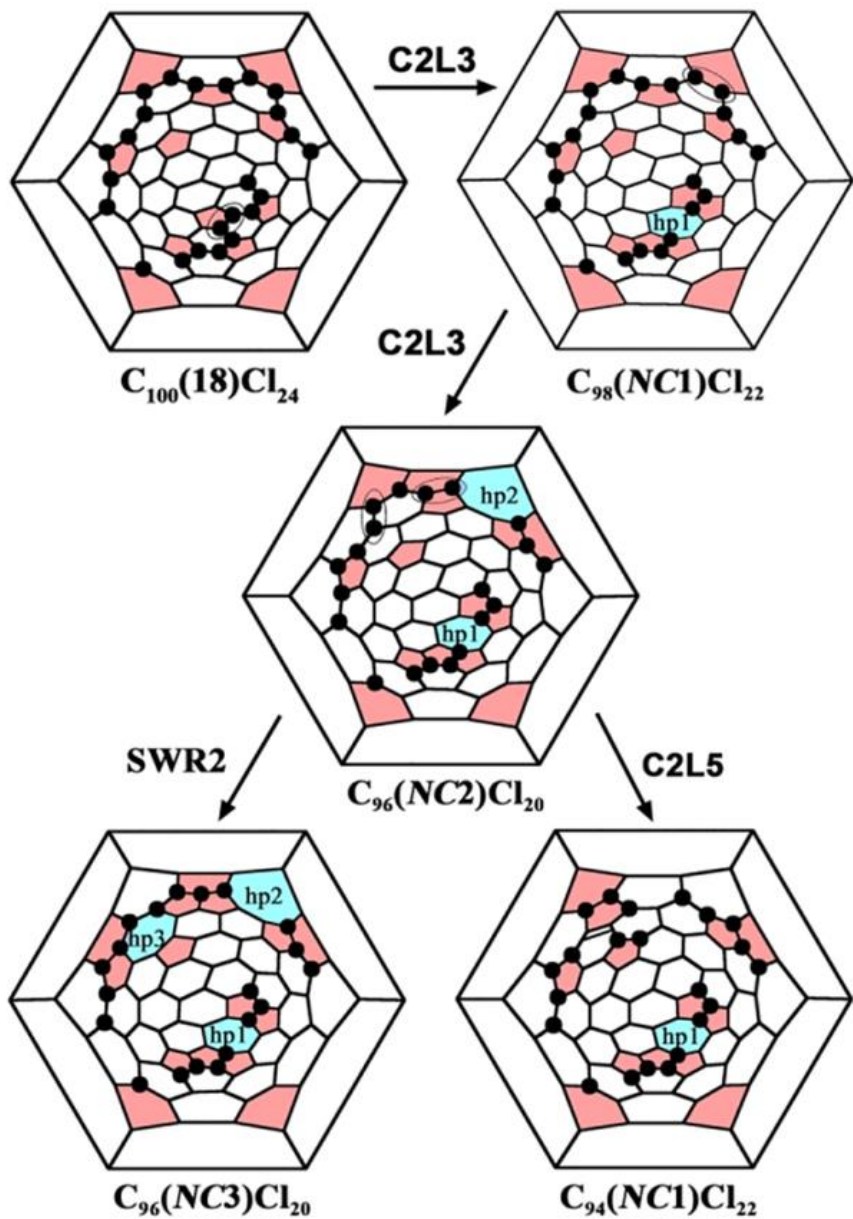
Каркасные перегруппировки в фуллеренах: возможные варианты



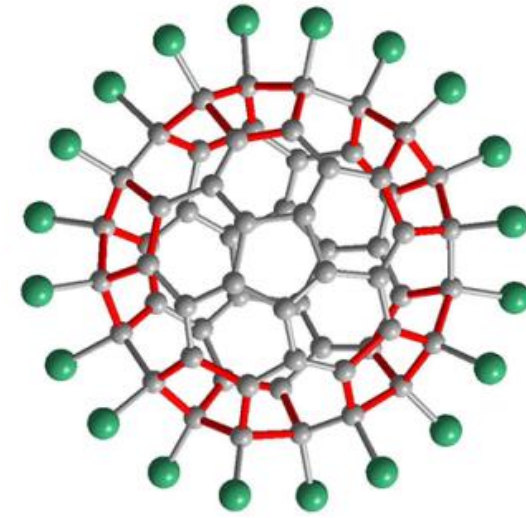
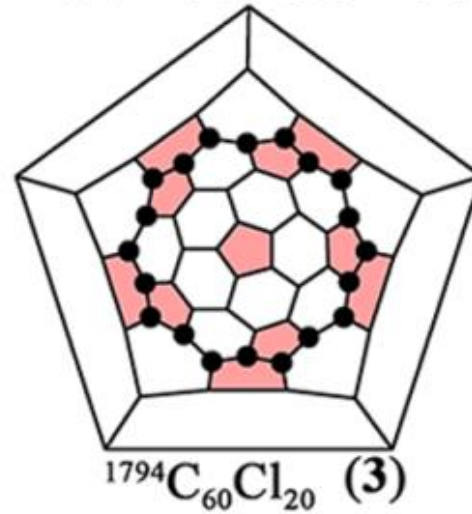
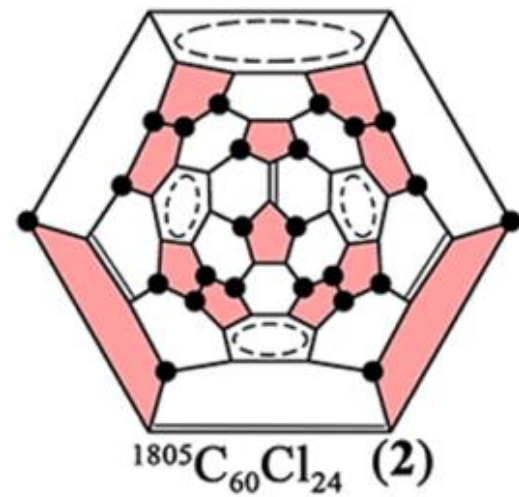
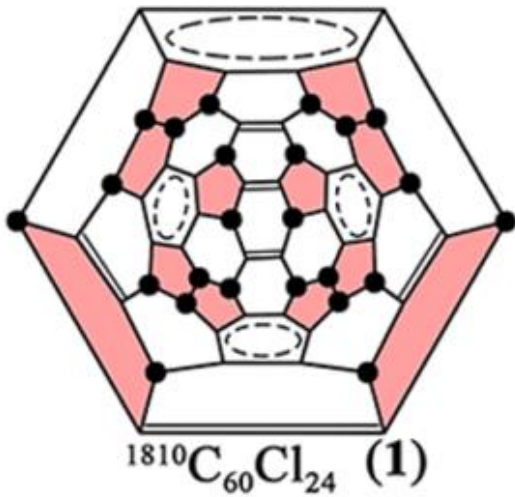
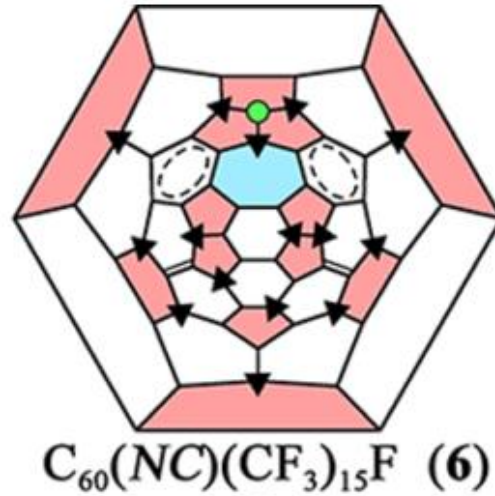
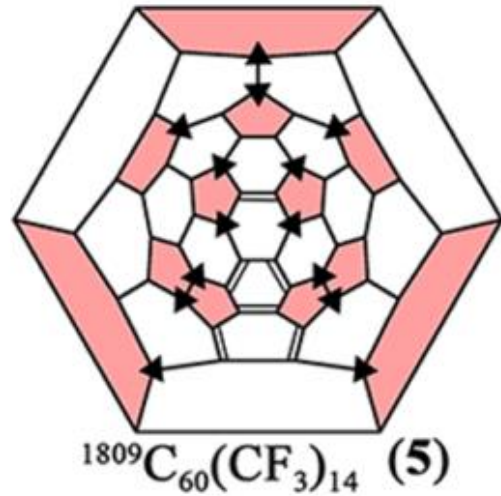
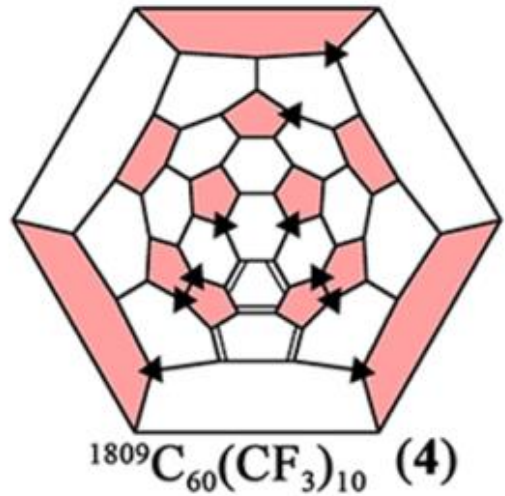
Каркасные перегруппировки в фуллеренах: конкуренция с выбросом C_2



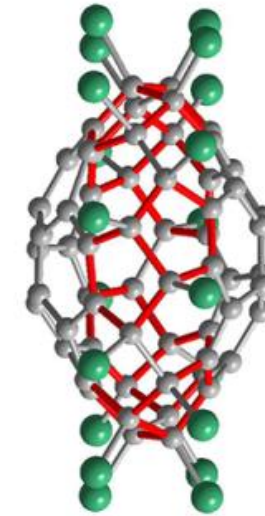
Каркасные перегруппировки в фуллеренах: конкуренция с выбросом C_2



Каркасные перегруппировки в фуллеренах: C₆₀

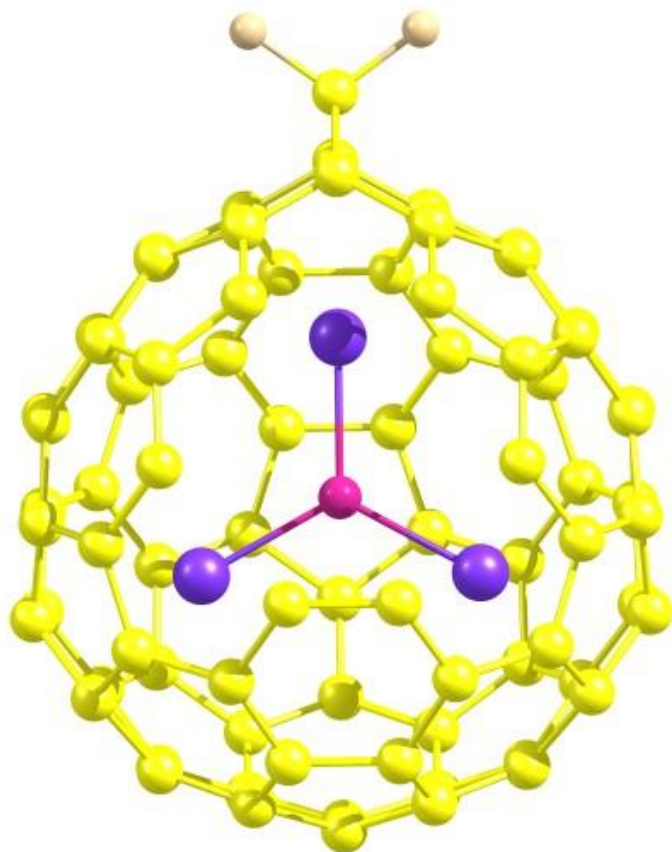


nIPR-C₆₀Cl₂₀

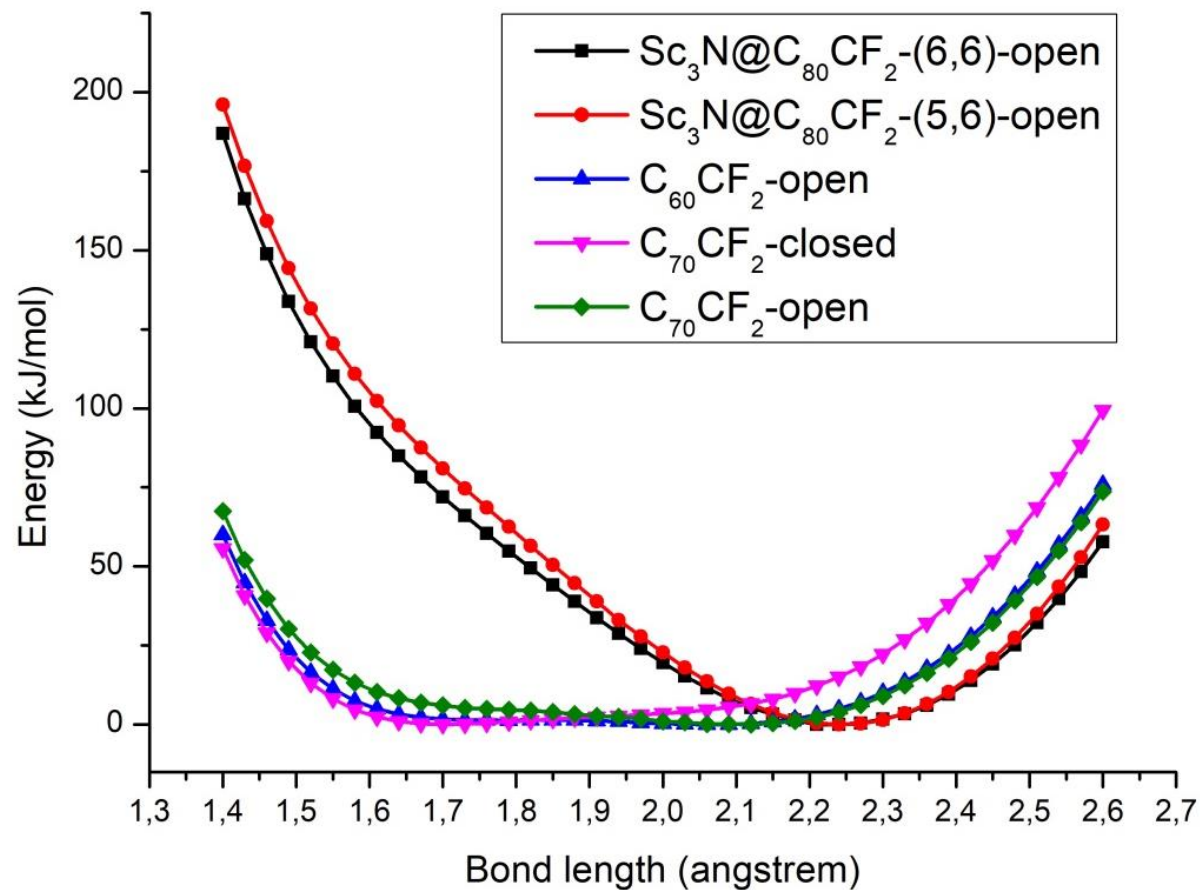


теплота
превращения
599кДж/моль

Производные эндоэдральных фуллеренов

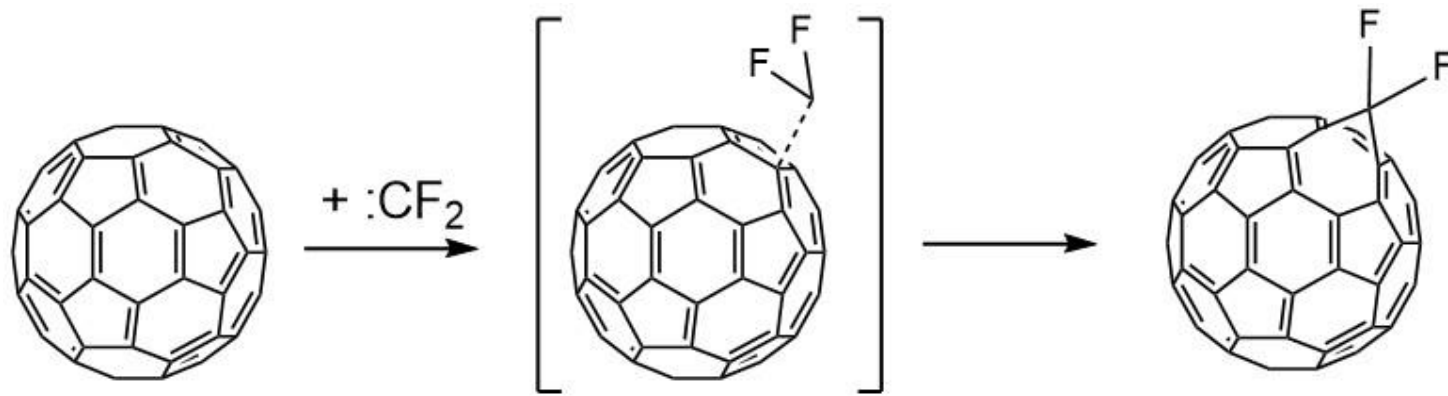


$\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}\text{CF}_2$ – ориентирующий эффект внешнего заместителя

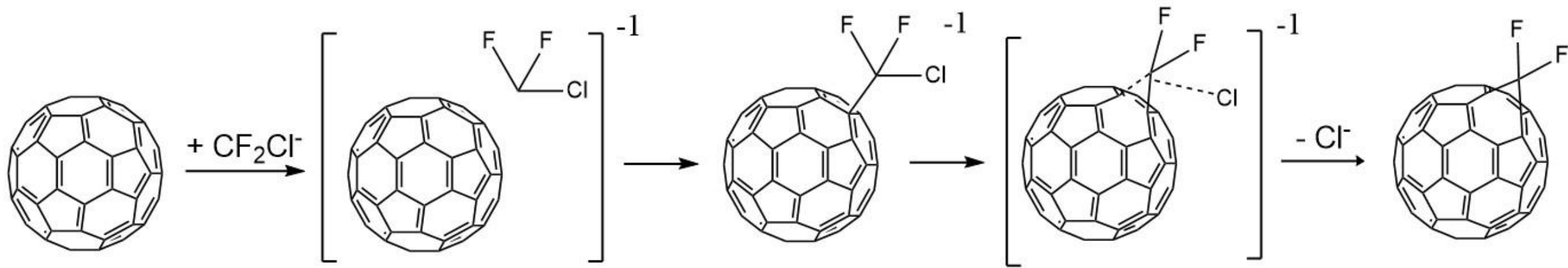


Влияние эндоэдрального кластера на профиль раскрытия CF_2 -мостика

Производные эндоэдральных фуллеренов



Механизм присоединения CF_2 в реакции с $\text{CF}_2\text{ClCOONa}$:
карбеновый или нуклеофильный?



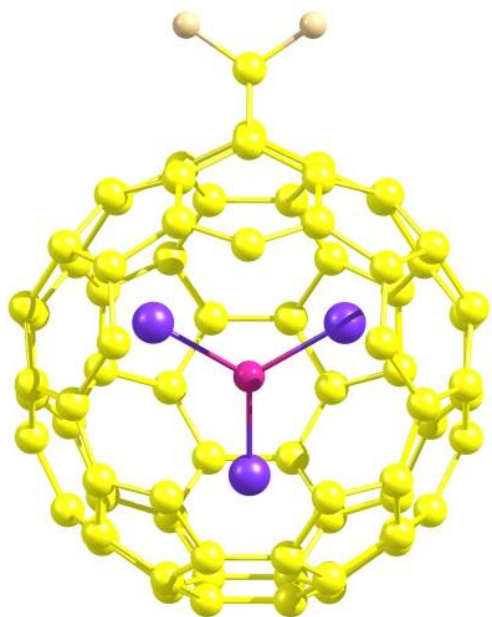
Производные эндоэдральных фуллеренов

	$E_a(\text{carb})$ kJ/mol	$E_a(\text{nucl})$ kJ/mol	T_{react} , °C
Sc₃N@C₈₀	23	153	215
Sc₃N@C₇₈	17-60	112-174	180
C₆₀	19	113	180

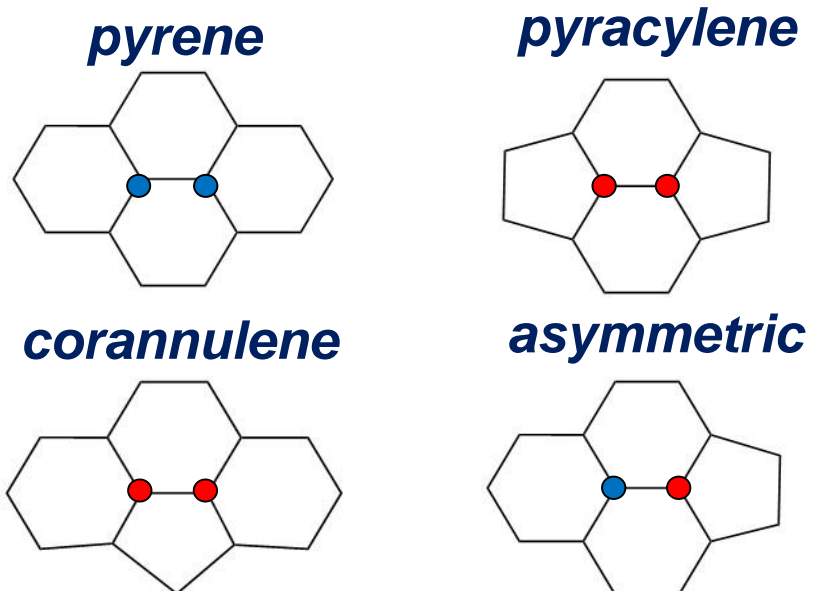
В случае карбенового механизма – диффузионный контроль, скорость реакции была бы одинакова

Вероятен нуклеофильный механизм

Производные эндоэдральных фуллеренов



$Sc_3N@C_{78}CF_2$ – отсутствие ориентирующего эффекта в менее симметричном каркасе



$Sc_3N@C_{78}CF_2$	E_a , kJ/mol	E_b , kJ/mol
(5,6)-corannulene	129-137	-155
(6,6)-pyrene	174	-183
(6,6)-pyracylene	112-144	-128
(6,6)-asymm	103-173	-151

Спасибо!