

УДК 544 + 548

Д. Г. Степенщиков, Ю. Л. Войтеховский

## О двойных связях на фуллеренах

D. G. Stepenshchikov, Yu. L. Voytekhovsky

### On double bonds in fullerenes

**Аннотация.** В статье рассмотрены различные закономерные распределения двойных углеродных связей в фуллеренах в предположении, что в пентагональных циклах они отсутствуют. Построена соответствующая классификация фуллеренов. Результаты могут быть использованы при моделировании фуллеренов с заданной топологией и прогнозировании их физико-химических свойств.

**Abstract.** Various distributions of double carbon bonds in the fullerenes have been considered in the paper from the point that they are absent in the pentagonal rings. The appropriate classification of the fullerenes has been built. The results may be used when modeling the fullerenes of a given topology and calculating their physical-chemical properties

**Ключевые слова:** фуллерен, двойные углеродные связи, топологическая классификация фуллеренов.  
**Key words:** fullerene, double carbon bonds, topological classification of fullerenes.

#### Введение

Любой фуллерен  $C_n$  можно представить как 3D каркас из  $n$  атомов, каждый из которых соединен тремя ребрами с соседними атомами. При этом из всех  $3n/2$  ребер  $n$  – одинарные,  $n/2$  – двойные. Достоверно известно расположение двойных связей для самого стабильного фуллерена – бакибола  $C_{60}$  (рис. 1, *a*). Для второго по стабильности фуллерена  $C_{70}$  определены две резонансные структуры [1], которые можно объединить в одну гибридную структуру с делокализованными двойными связями (рис. 1, *b*). При этом ряд авторов рассматривает и другие способы распределения связей на этих двух молекулах [2; 3]. Высшие фуллерены рассматриваются в единичных случаях [4]. Но в основном их изображают без учета одинарных и двойных связей как каркасные структуры с определенной топологией.

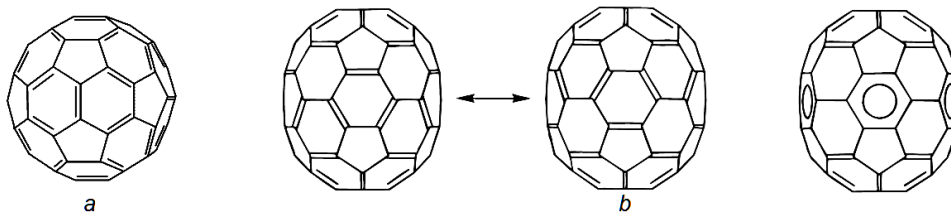


Рис. 1. Распределение двойных связей на  $C_{60}$  (*a*) и  $C_{70}$  (*b*)

В этой работе авторы моделируют распределения двойных связей на фуллеренах, основываясь на одном из принципов стабильности, постулирующем отсутствие двойных связей на ребрах пентагонов [5]. Из этого следует отсутствие на стабильных фуллеренах смежных пентагонов [6]. Подчиняющиеся этому принципу молекулы называются IPR-фуллеренами. Далее рассматриваются только они.

#### Теоретическая часть

Из предположения, что все двойные связи сосредоточены на гексагонах ([6,6]-ребрах), найдем их возможные типы. Всего таких типов пять (рис. 2). Их легко перечислить, располагая на гексагоне 3, 2, 1, 0 двойных связей в различных положениях и помня, что из каждой вершины должно выходить ровно 4 связи. Для каждого типа можно определить максимальное число примыкающих пентагонов. Для типа *a* это число равно 3, для *b* – 1 и для типов *c*, *d* и *e* – 0. Итак, лишь два типа гексагонов могут примыкать к пентагонам. Из пяти гексагонов вокруг пентагона типы *a* и *b* могут встречаться в любой последовательности и пропорции.

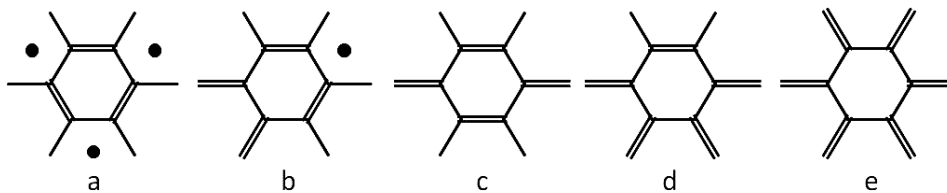


Рис. 2. Пять типов гексагонов. Точками показаны возможные места присоединения пентагонов

Определим классы фуллеренов, в которых все гексагоны имеют один тип. Таким типом могут быть только  $a$  или  $b$ , так как гексагоны неизбежно должны контактировать с пентагонами. Использование типа  $a$  порождает единственный фуллерен – бакибол  $C_{60}$ . Тип  $b$  в одиночку на фуллерене наблюдаться не может по конструктивным соображениям (рис. 3). Таким образом, фуллерены с одним типом гексагонов представлены одним классом, состоящим из одного фуллерена – бакибола  $C_{60}$  с гексагонами типа  $a$ .

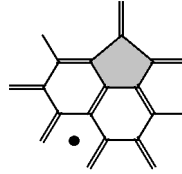


Рис. 3. Два гексагона типа  $b$ , примыкающие к пентагону, требуют для дальнейшего построения гексагон типа  $c$  (показан точкой)

Аналогично определим классы фуллеренов, в которых могут присутствовать гексагоны двух типов. Очевидно, в каждой паре должен присутствовать тип  $a$  или  $b$ . Всего таких пар 7:  $(a, b)$ ,  $(a, c)$ ,  $(a, d)$ ,  $(a, e)$ ,  $(b, c)$ ,  $(b, d)$  и  $(b, e)$ . Не все пары реализуемы. Обозначим число гексагонов первого типа  $f_1$ , второго –  $f_2$ . Каждый тип привносит, соответственно,  $q_1$  и  $q_2$  двойных полуребер (каждое двойное ребро одновременно принадлежит двум гексагонам). Всего на фуллерене  $C_n$  есть  $(n/2 - 10)$  гексагонов и  $n$  двойных полусвязей. Получим систему уравнений:

$$\begin{cases} f_1 + f_2 = \frac{n}{2} - 10; \\ q_1 f_1 + q_2 f_2 = n. \end{cases}$$

Решая ее, получим выражения для  $f_1$  и  $f_2$ :

$$\begin{cases} f_1 = \frac{n\left(1 - \frac{q_2}{2}\right) + 10q_2}{q_1 - q_2}; \\ f_2 = \frac{n\left(1 - \frac{q_1}{2}\right) + 10q_1}{q_2 - q_1}. \end{cases}$$

Рассчитаем для каждой пары значения  $f_1$  и  $f_2$ . Числа  $q_1$  и  $q_2$  определим как числа двойных ребер на сторонах каждого типа гексагонов (рис. 2). Результаты показаны в таблице.

Таблица

Числа гексагонов для различных наборов из двух типов

Пара	$q_1$	$q_2$	$f_1$	$f_2$
$(a, b)$	3	2	20	$n/2 - 30$
$(a, c)$	3	2	20	$n/2 - 30$
$(a, d)$	3	1	$n/4 + 5$	$n/4 - 15$
$(a, e)$	3	0	$n/3$	$n/6 - 10$
$(b, c)$	2	2	–	–
$(b, d)$	2	1	$n/2 + 10$	–20
$(b, e)$	2	0	$n/2$	–10

Из таблицы видно, что три последних пары нереализуемы (число граней каждого типа должно быть конечным и неотрицательным). Пара  $(a, c)$  также нереализуема, т. к. гексагон типа  $c$  в данном наборе может быть смежен только с гексагонами того же типа (рис. 4).

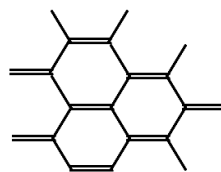


Рис. 4. Гексагон типа  $c$  в паре  $(a, c)$  может граничить только с гексагонами того же типа

Пары  $(a, b)$ ,  $(a, d)$  и  $(a, e)$  образуют бесконечные классы фуллеренов с определенной топологией. Пара  $(a, b)$  порождает класс фуллеренов  $C_{60+20k}$ , пара  $(a, d)$  – класс  $C_{60+40k}$ , где  $k = 1, 2, 3, \dots$  (рис. 5). Для каждого  $k$  существует только один изомер фуллерена.

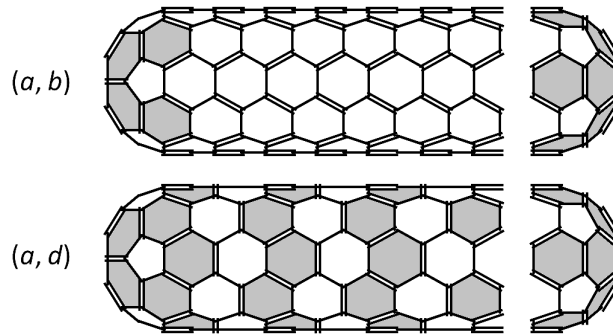


Рис. 5. Классы фуллеренов, образованные парами  $(a, b)$  и  $(a, d)$ . Гексагоны типа  $a$  – светло-серые

Пара  $(a, e)$  дает большее структурное разнообразие фуллеренов посредством механизма *leapfrog* (рис. 6). Любой фуллерен, если перейти от него к дуальному многограннику, а затем усечь 5- и 6-валентные вершины, порождает фуллерен из класса  $C_{60+6k}$ , где  $k = 2, 3, 4, \dots$  [7]. Все усеченные грани полученного фуллерена – пентагоны или гексагоны типа  $e$ , все остальные грани – гексагоны типа  $a$ . Для некоторых  $k$  может существовать несколько изомеров фуллерена.

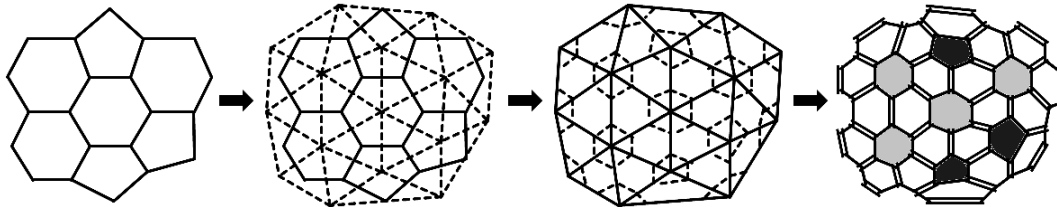


Рис. 6. Операция *leapfrog* порождает фуллерен с гексагонами типа  $a$  (белое) и  $e$  (светло-серое)

Анализ наборов из трех и четырех типов гексагонов показывает, что те из них, в которых нет гексагонов типа  $a$ , нереализуемы. Для доказательства возьмем набор  $(b, c, d, e)$ , который охватывает все наборы, не содержащие тип  $a$ . Рассмотрим систему уравнений

$$\begin{cases} f_1 + f_2 + f_3 + f_4 = \frac{n}{2} - 10; \\ 2f_1 + 2f_2 + f_3 = n. \end{cases}$$

Из нее получим:

$$\frac{f_3}{2} + f_4 = -10,$$

что невозможно. Итак, на любом фуллерене (без делокализации двойных связей и их отсутствии на пентагонах) всегда присутствуют гексагоны типа  $a$ .

Не все фуллерены охвачены подобной классификацией, даже если допустить на фуллеренах гексагоны всех пяти типов. Пример – известный фуллерен  $C_{70}$ : распределение двойных связей на нем невозможно в рамках введенных выше ограничений. Именно поэтому для него предлагают либо проведение двойной связи по контакту пентагона с гексагоном, либо делокализацию двойных связей в гексагоне (рис. 1). Такие фуллерены можно выделить в отдельный класс, но четких критериев для этого пока не найдено.

### Заключение

Отсутствие двойных связей на пентагонах приводит к пяти различным типам гексагонов. Их сочетания можно использовать для классификации фуллеренов. Гексагон типа  $a$  есть на любом фуллерене. Фуллерен с одним типом гексагона единственен – это бакибол  $C_{60}$ . Фуллерены с двумя типами гексагонов образуют три класса: первые два – это строго определенные классы  $C_{60+20k}$ , образованный парой  $(a, b)$ , и  $C_{60+40k}$ , образованный парой  $(a, d)$ , где  $k = 1, 2, 3, \dots$ ; третий образован парой  $(a, e)$  и состоит из типов, полученных операцией *leapfrog* из любого фуллерена. Запрещение двойных связей на пентагонах порождает также класс фуллеренов, которые не могут быть соотнесены ни с каким набором гексагонов.

### Библиографический список

1. Benzyne adds across a closed 5–6 ring fusion in  $C_{70}$ : Evidence for bond delocalization in fullerenes / M. S. Meier, G. W., Wang R. C. Haddon [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 2337–2342.
2. Vukičević D., Kroto H.W., Randić M. Atlas of Kekulé valence structures of buckminsterfullerene // Croat. Chem. Acta. 2005. V. 78 (2). P. 223–234.
3. Randić M., Vukičević D. Kekulé structures of fullerene  $C_{70}$  // Croat. Chem. Acta. 2006. V. 79 (3). P. 471–481.
4. Хаматгалимов А. Р., Коваленко В. И. Эндоедральные высшие металлофуллерены: структура и свойства // Российский химический журнал. 2004. № 5. С. 28–36.
5. Taylor R., Walton D. R. M. The chemistry of fullerenes // Nature. 1993. V. 363. P. 685–693.
6. Kroto H. W. The stability of the fullerenes  $C_n$ , with  $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$  and  $70$  // Nature. 1987. V. 329. P. 529–531.
7. Fowler P. W. Localised models and leapfrog structures of fullerenes // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1992. V. 2. P. 145–146.

### References

1. Benzyne adds across a closed 5–6 ring fusion in  $C_{70}$ : Evidence for bond delocalization in fullerenes / M. S. Meier, G. W., Wang R. C. Haddon [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 2337–2342.
2. Vukičević D., Kroto H.W., Randić M. Atlas of Kekulé valence structures of buckminsterfullerene // Croat. Chem. Acta. 2005. V. 78 (2). P. 223–234.
3. Randić M., Vukičević D. Kekulé structures of fullerene  $C_{70}$  // Croat. Chem. Acta. 2006. V. 79 (3). P. 471–481.
4. Hamatgalimov A. R., Kovalenko V. I. Endoedralnye vysshie metallofullereny: struktura i svoystva [Endohedral high metallofullerenes: structure and properties] // Rossiyskiy himicheskiy zhurnal. 2004. N 5. P. 28–36.
5. Taylor R., Walton D. R. M. The chemistry of fullerenes // Nature. 1993. V. 363. P. 685–693.
6. Kroto H. W. The stability of the fullerenes  $C_n$ , with  $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$  and  $70$  // Nature. 1987. V. 329. P. 529–531.
7. Fowler P. W. Localised models and leapfrog structures of fullerenes // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1992. V. 2. P. 145–146.

### Сведения об авторах

**Степенщиков Дмитрий Геннадьевич** – Геологический институт КНЦ РАН, канд. геол.-мин. наук, науч. сотрудник; e-mail: stepen@geoksc.apatity.ru

**Stepenshchikov D. G.** – Geological Institute KSC RAS, Cand. of Geol. & Miner. Sci., Researcher; e-mail: stepen@geoksc.apatity.ru

**Войтеховский Юрий Леонидович** – Геологический институт КНЦ РАН, д-р геол.-мин. наук, профессор, директор института; Апатитский филиал МГТУ, зав. кафедрой геологии и полезных ископаемых; e-mail: woyt@geoksc.apatity.ru

**Voytekhovsky Yu. L.** – Geological Institute KSC RAS, Dr of Geol. & Miner. Sci., Professor, Director; Apatity Branch MSTU, Head of Department of Geology and Minerals; e-mail: woyt@geoksc.apatity.ru