

ДЕЯКІ АСПЕКТИ СИМЕТРІЇ ФУЛЕРЕНІВ

Визначення фулерену як замкненої поліедричної клітки C_n може охоплювати безліч різних ізомерів для кожного n , що зумовлює потребу у створенні систематичної теорії фулеренів. Розробка цієї теорії включає такі основні напрями дослідження: 1) класифікація фулеренових структур; 2) розв'язання проблеми стабільності фулеренів (виведення правил, виконання яких необхідне для стабілізації поліедричних структур); 3) перелічення можливих ізомерів. У даному огляді розглядаються результати цих досліджень.

У 1985 році вперше було виявлено існування сферичних карбонових кластерів [1], протягом наступних років деякі з них було виділено [2—7].

Молекулу C_{60} (рис. 1) її відкривачі назвали “бакмінстерфулереном”: згадка одного з авторів про геодезичні конструкції американського архітектора Р. Бакмінстера Фуллера (1895—1983), зокрема про його будівельну конструкцію, що складається з п'яти- та шестикутників, на всесвітній виставці 1967 року в Монреалі, відіграла важливу роль при пошуку ідей стосовно структури кластера. Тепер увесь клас сферичних карбонових кластерів, побудованих за принципом C_{60} , називають *фулеренами*.

Фулерени — це клас нових алотропних модифікацій Карбону. На відміну від досі відомих алотропних модифікацій (діамант та графіт) фулерени є молекулярними модифікаціями Карбону.

Всі стабільні фулерени мають такі спільні структурні ознаки:

1. Число їхніх карбонових атомів завжди парне $i \geq 60$ (C_{60} є найменшим стабільним фулереном).
2. Всі карбонові атоми є sp^2 -гібридизованими і взаємопов'язаними, тобто немає вільних валентностей (немає неспарених електронів).
3. Атоми Карбону утворюють замкнену сітку зі сферичною будовою, що складається з 5- і 6-членних кілець. П'ятикутники, відсутні у графіті, забезпечують кривизну поверхні.
4. Стабільні фулерени незалежно від числа їхніх атомів Карбону n завжди містять 12 п'ятичленних кілець (п'ятикутників), тоді як число h шестичленних кілець (шестикутників) визначається за формулою $h = n/2 - 10$ (для C_{60} : $n = 60$, $h = 20$, C_{70} : $n = 70$, $h = 25$) ($h \neq 1$).
5. Всі 12 п'ятикутників розділені шестикутниками, тобто в стабільних фулеренах немає п'яти-

кутників зі спільними С—С-зв'язками (т. з. “правило ізольованого п'ятикутника”).

Найменшим стабільним і в той же час домінуючим фулереном, одержаним за допомогою звичайних препаративних методів, є бакмінстерфулерен C_{60} із симетрією I_h (рис. 1). Наступним стабільним гомологом є C_{70} (рис. 2), за ним ідуть вищі фулерени C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} , C_{90} , C_{94} , C_{96} ...

Назва бакмінстерфулерену, створена за принципами номенклатури IUPAC, занадто довга і складна для загального вжитку [8]: гентриаконтацикло [29.29.0.0^{2,14}.0^{3,12}.0^{4,59}.0^{5,10}.0^{6,58}.0^{7,55}.0^{8,53}.0^{9,21}.0^{11,20}.0^{13,18}.0^{15,30}.0^{16,28}.0^{17,25}.0^{19,24}.0^{22,52}.0^{23,50}.0^{26,49}.0^{27,47}.0^{29,45}.0^{32,44}.0^{33,60}.0^{34,57}.0^{35,43}.0^{36,56}.0^{37,41}.0^{38,54}.0^{39,51}.0^{40,48}.0^{42,46}] гексаконта-1, 3, 5(10), 6, 8, 11, 13(18), 14, 16, 19, 21, 23, 25, 27, 29(45), 30, 32(44), 33, 35(43), 36, 38(54), 39(51), 40(48), 41, 46, 49, 52, 55, 57, 59-триаконтаєн.

Подібні назви для вищих фулеренів ще більш громіздкі і непрактичні. Окрім того, велика кількість похідних, в т. ч. можливих регіоізомерів, вимагає розробки простої номенклатури. Таким чином, назва відповідного кластера включає кількість ребер многокутників, наявних у кластері, кількість атомів Карбону, з яких він складається, та його групу симетрії, наприклад: [5, 6]-фулерен-78- D_3 . Якщо для певної кількості атомів Карбону існує лише один стабільний кластер, що складається з п'яти- та шестикутників, можна вживати скорочену назву, наприклад: фулерен-60, фулерен-70 (замість [5, 6]-фулерен-60- I_h , [5, 6]-фулерен-70- D_{5h}). Для недвоякого опису хімічно модифікованих фулеренів слід також запровадити систему нумерації карбонових атомів у фулеренах [9]. Отже, карбонові атоми нумеруються по спіралі за годинниковою стрілкою, починаючи з шестикутника (рис. 1, g ; рис. 2, r). Хоча вісь найвищої симетрії у C_{60} та C_{70} (S_{10} та C_5) проходить через п'ятикутники,

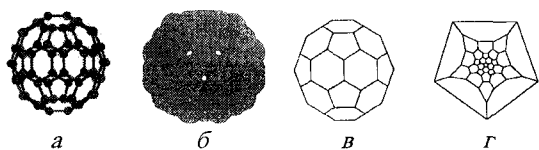


Рис. 1. Схематичне зображення C_{60} : а — кулестрижнева модель; б — модель Стюарта-Бриглеба; в — вигляд спереду; г — діаграма Шлегеля

доцільно починати нумерацію саме з шестикутника, оскільки: 1) жоден інший з досі відомих фулеренів не має симетрії 5-го порядку; 2) найбільш реакційнодатні зв'язки у C_{60} та C_{70} розташовані між двома шестикутниками.

Поліедричні кластери з великою кількістю вершин складно уявити у вигляді просторової фігури. Тому при описі вищих фулеренів використовують площинні графи (діаграми Шлегеля). На рис. 1, г та 2, г зображено діаграми Шлегеля для кластерів C_{60} (зрізаний ікосаедр) та C_{70} .

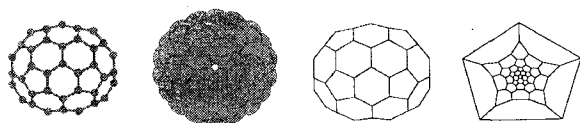


Рис. 2. Схематичне зображення C_{70} : а — кулестрижнева модель; б — модель Стюарта-Бриглеба; в — вигляд спереду; г — діаграма Шлегеля

Ось деякі способи конструювання поліедрів, що використовуються при моделюванні структури кластерів Карбону.

Метод триангуляції. У деяких працях [10—13] обговорюються методи дизайну карбонових кластерів ікосаедральної симетрії. Такі кластери зручно генерувати із застосуванням триангуляції сфери, описаної навколо ікосаедра. На першому етапі проводять триангуляцію кожної грані правильного ікосаедра, розбиваючи її на малі рівнобічні трикутники. Ця процедура описується в термінах двох цілих чисел b та c , $b \geq c \geq 0$, і веде до триангуляції сфери, що містить V вершин: $V = 20(b^2 + bc + c^2)$. З них 12 вершин мають ступінь 5, решта — 6. Якщо $b = c$ або $bc = 0$, то дельтаедр*, що відповідає цій сфері, матиме групу симетрії I_h . У решті випадків поліедри мають групу симетрії I . Далі, з'єднавши центри суміжних граней, переходять від дельтаедра до двоїстого поліедра**. У результаті одержують (5, 6)-поліедр ікосаедральної симетрії. Таким чином можна моделювати структури велетенських фулеренів ікосаедральної форми. Описаний метод може бути використаний також для моделюван-

* Дельтаедр — це поліедр, всі грані якого є трикутниками.

** Вершини поліедра відповідають граням його двоїстого поліедра, і навпаки. Ребра двох поліедрів точно відповідають одне одному, тобто ребро поліедра є спільним для двох його граней і, таким чином, для двох вершин його двоїстого поліедра.

ня структури кластерів тетраедричної та нижчих груп симетрії [13]. На рис. 3 зображено повторювані фрагменти деяких ікосаедральних кластерів з великою кількістю вершин.

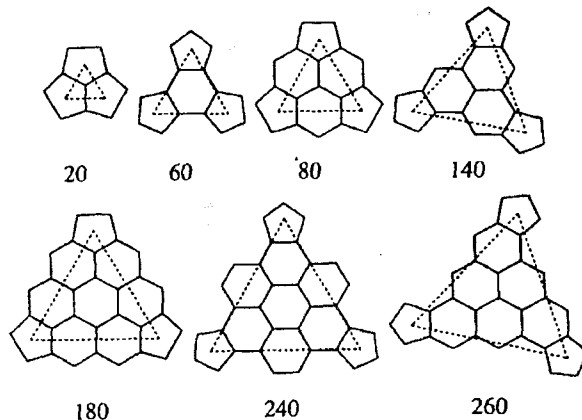


Рис. 3. Повторювані одиниці у вигляді рівнобічних трикутників (показані пунктиром), що використовуються для конструювання перших семи ікосаедральних фулеренів, з накладеними на них фрагментами фулеренів

Ліпфрэг-метод було запропоновано Фаулером [14]. При його реалізації виходять, наприклад, з (5, 6)-поліедра з відносно невеликою кількістю вершин. Потім вміщують у центр кожної грані такого поліедра нову вершину і з'єднують її ребрами з найближчими до неї вершинами. На наступному етапі переходять до двоїстого поліедра. У результаті такої процедури одержують поліедр з числом вершин, що втричі перевищує їхню кількість у вихідному поліедрі. Суть ліпфрэг-методу ілюструє рис. 4.

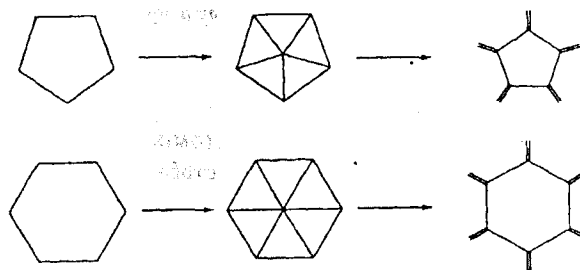


Рис. 4. Схема, що ілюструє процедуру конструювання вищих фулеренів внаслідок додавання в центр кожної грані вихідного (5, 6)-поліедра по 1 вершині

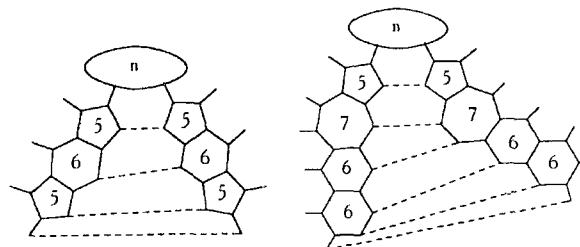


Рис. 5. Приклади базисних фрагментів, що використовуються при дизайні карбонових кластерів з осями симетрії 5-го або 6-го порядків

Метод пелюсток. Цей спосіб конструювання полієдрів призначений для моделювання структур, що мають вісь симетрії досить високого порядку (5-, 6-, 7-го). В основі його лежить побудова повторюваного фрагмента, що складається з кількох конденсованих циклів. Потім фрагменти (пелюстки) склеюються з утворенням нових граней (рис. 5). Метод пелюсток було використано також у дизайні хіральних та полярних карбополієдрів [11, 15, 16].

Метод спіралі базується на зображенні структури полієдра у вигляді плоского графа, вершини якого розташовані на концентричних колах. У такому разі структура полієдра може бути закодована у вигляді послідовності чисел, що дорівнюють розмірам циклів, розташованих на маршруті, який починається з центрального циклу і далі проходить по спіралі послідовно через грані сусідніх шарів [17]. На рис. 6 зображено такий код для кластера C_{60} .

Структура та спектральні характеристики C_{60} та C_{70}

Структура фулерену C_{60} - I_h досліджувалася теоретично [18—22] та експериментально [23—26]. Ці дослідження підтверджують ікосаедральну симетрію фулерену-60. Через сферичну форму молекули C_{60} напруга в ній розподіляється рівномірно і зменшує анізотропний внесок в енергію напруги [27].

Слід відзначити такі основні властивості C_{60} , спричинені його структурою [28]:

1. Зв'язки між двома шестикутниками (6-6 зв'язки) коротші, ніж зв'язки між шестикутником та п'ятикутником (5-6-зв'язки). Внаслідок

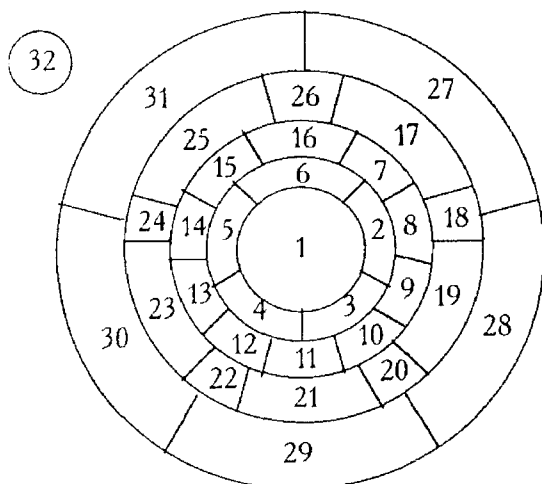


Рис. 6. Кодування структури кластера I_h-C_{60} за допомогою системи концентричних кіл. Нумерацію граней проведено за годинниковою стрілкою по спіралі. Кластер I_h-C_{60} має такий код:

$I_h-C_{60} = 56666656565656565656565656565666665$.

Цифра, що стоїть на першому місці цього коду, дорівнює числу сторін і-ї грані. Остання цифра відповідає нескінченній грані молекулярного графа [17].

цього, з 12 500 можливих структур Кекуле фулерену C_{60} енергетично найвигіднішою є структура, в якій усі подвійні зв'язки розташовані між двома шестикутниками (6-6 подвійні зв'язки), а прості зв'язки — між шестикутником та п'ятикутником (5-6 прості зв'язки). Таким чином, C_{60} можна розглядати як сферу, яка складається з [5] радіаленових та циклогексатрієнових одиниць, сполучених між собою, та характеризується повною делокалізацією спряженої π -системи, що призводить до реакційної здатності, близької до реакційної здатності ароматичних сполук.

2. Значною мірою пірамідалізовані sp^2 карбонові атоми у сферичному C_{60} спричинюють велику енергію напруги в молекулі. Здебільшого внаслідок цієї енергії напруги, що становить близько 80 % від теплоти утворення (ΔH_f), C_{60} ($\Delta H_f = 10,16$ ккал/моль на атом) термодинамічно є менш стабільним, ніж графіт ($\Delta H_f = 0$ ккал/моль).

Структурні дані кластера C_{60}^{29} :

Діаметр карбонової клітки: 7.1 Å

Довжини зв'язків: C=C 1.391, C-C 1.455 Å

Невалентна відстань між молекулами

C_{60} у кристалі: 3.1 Å

Спектральні характеристики C_{60}^{29} :

Спорідненість до електрона: 2.6—2.8 eV

Потенціал іонізації: 7.6 eV

Ширина забороненої зони: 1.9 eV

Хімічний зсув ЯМР- ^{13}C : 142.68 м. ч.

Частоти коливаль

ГЧ: 528, 577, 1183, 1429 cm^{-1}

КР: 1250, 1422, 1467, 1573

Індекс рефракції: 2.2 (630 нм)

Наступним стабільним фулереном є C_{70} - D_{5h} . Його структуру розраховано [30] та визначено за допомогою рентгенівської кристалографії [31, 32] (рис. 7; табл. 1). Геометрія на полюсах фулерену C_{70} дуже подібна до C_{60} . Корануленові одиниці (зв'язки 5, 6, 7, 8) мають той же тип чергування довжин зв'язків. На відміну від C_{60} , фуле-

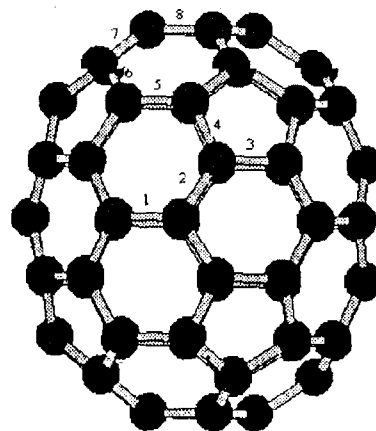


Рис. 7. Позначення типу зв'язку для C_{70}

Таблиця 1

Розраховані та експериментальні довжини зв'язків у $C_{70}-D_{5h}$

Тип зв'язку	Довжина зв'язку (Å), експеримент		Довжина зв'язку (Å), теорія (dzp/SCF) [25]
	а	б	
1	1.462	1.462	1.475
2	1.423	1.414	1.407
3	1.441	1.426	1.415
4	1.432	1.447	1.457
5	1.372	1.378	1.361
6	1.453	1.445	1.446
7	1.381	1.387	1.375
8	1.463	1.543	1.451

Примітки: а) дані взято для кристалічної структури комплексу $(\eta^2-C_{70})Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$ [31]; б) дані взято для кристалічної структури $C_{70} \cdot 6(S_8)$ [32].

рен C_{70} має екваторіальний пояс, що складається з суміжних шестикутників.

Екваторіальна частина C_{70} має діаметр 6.94 Å [33], “висота” молекули дорівнює 7.8 Å.

У молекулі C_{70} наявні 5 типів атомів, і відповідна кількість сигналів проявляється у спектрі ЯМР- ^{13}C . У праці [34] запропонована така інтерпретація хімічних зсувів у кластері C_{70} : 130 м.ч.— сигнал належить карбоновим атомам десяти піренових фрагментів; сигнали, розташовані в інтервалі 147.8—150.8 м.ч., зв'язані з трьома різними карбоновими атомами пірациленових фрагментів; 144.4 м.ч.— сигнал віднесено до корануленових карбонових атомів.

Проблема стабільності фулеренів

Перша праця з квантовохімічних розрахунків молекули C_{60} [35] з'явилася 1973 року, тобто за 12 років до її відкриття [1]. Подальші дослідження, в яких наводилась схема власних коефіцієнтів молекулярних орбіталей (діаграма енергетичних рівнів) C_{60} [36, 37], були оприлюднені у 1981 та 1985 роках. Після відкриття молекули C_{60} кількість праць з теоретичного дослідження фулеренів значно зросла [8, 38—44].

Багато з ранніх теоретичних праць мали велике практичне значення для розвитку хімії фулеренів. Так, на той час, коли Кречмер, Хуффман та Фостіропулос [45] хотіли дослідити структуру одержаного ними в препаративних кількостях карбонового кластера за допомогою ІЧ-спектроскопії, вже існували ІЧ-спектри, розраховані чотирма різними робочими групами для молекули зі структурою C_{60} [46—48]. Розраховані спектри добре узгоджувалися між собою та зі спектром, що спостерігався.

Протягом п'яти років, що минули з часу відкриття до першого препаративного одержання фулеренів, питання стабільності карбонових кластерів було головним питанням теоретичних досліджень. Розрахунки резонансної енергії C_{60}

різними квантовохімічними методами, в яких нехтували або враховували приблизно його сферичну геометрію та використовували різні стандартні речовини, давали дуже розбіжні результати. Деякі дослідження [37] доводили, що молекула C_{60} повинна бути термодинамічно стабільнішою від бензолу, інші [49] прогнозували дуже малу, можливо навіть недостатню для виділення речовини стабільність. Хоча було досягнуто значних успіхів у розрахунку термодинамічної та кінетичної стабільності сферичних карбонових кластерів, однак проблему повністю не було розв'язано.

У зв'язку з вищими фулеренами існує великий інтерес до теоретичних методів, які дозволяють передбачити, для якої кількості атомів Карбону слід очікувати (відносно) стабільні фулери.

У літературі, присвяченій фулеренам, існують два різні підходи до проблеми стабільності. Перший підхід базується на спостереженні, що структури з ізольованими п'ятикутниками є стабільнішими за структури, що містять сусідні п'ятикутні кільця [11]. Теоретичне обґрунтування, що лежить в основі цього підходу, таке: 1) структури з сусідніми п'ятикутниками мають більшу енергію напруги σ -зв'язування; 2) два сусідні п'ятикутники утворюють по периметру восьмикутний цикл, який, згідно з $4n$ -правилом Хюккеля, справляє дестабілізуючий (антиароматичний) ефект на всю π -електронну структуру [11]. Обидва ці ефекти спрацьовують в одному напрямку, сприяючи структурам з ізольованими п'ятикутниками.

Оцінити просторову напругу у малих фулеренах дозволяє множина топологічних індексів для кожного ізомеру фулерену, що показує розподіл п'ятикутників на його поверхні. Раджавахарі [50] визначив індекс сусідства кожного п'ятикутника у фулерені як кількість суміжних з ним шестикутників. Фаулер та Манолопулос [51]

модифікували це визначення, прийнявши індекс сусідства кожного п'ятикутника у фулерені як кількість інших суміжних з ним п'ятикутників. Розташування п'ятикутників у фулерені може бути охарактеризоване в межах цієї схеми записом форми $(P_0, P_1, P_2, P_3, P_4, P_5)$, де P_k означає кількість п'ятикутників з індексом сусідства k . Наприклад, фулерену $C_{20}-I_h$ відповідатиме запис $(0, 0, 0, 0, 0, 12)$, а фулерену $C_{60}-I_h$ – запис $(12, 0, 0, 0, 0, 0)$.

Індекси сусідства п'ятикутників допомагають передбачити вірогідні експериментальні структури для кожного з малих фулеренів $C_{n \leq 70}$, однак втрачають сенс для великих фулеренів $C_{n > 70}$, кожен з яких допускає існування принаймні одного ізомеру з ізольованими п'ятикутниками. Кількість таких ізомерів із збільшенням n зростає надзвичайно швидко. Вихід запропонував Раджавахарі [50], стверджуючи, що просторова напруга буде мінімальною, якщо кривизна, зумовлена п'ятикутниками, розподіляється якомога рівномірніше по поверхні фулерену. З метою кількісної оцінки рівномірності розподілу кривизни він запропонував індекс сусідства кожного шестикутника у фулерені, визначаючи його як кількість інших суміжних з ним шестикутників. Таким чином, кожен ізомер фулерену може бути охарактеризований записом форми $(h_0, h_1, h_2, h_3, h_4, h_5, h_6)$, де h_k означає кількість шестикутників з індексом сусідства k . Для ізомеру з ізольованими п'ятикутниками цей запис скорочується до (h_3, h_4, h_5, h_6) . На думку Раджавахарі, просторова напруга у фулерені буде мінімальною, якщо індекси сусідства всіх шестикутників у структурі будуть якомога подібнішими один до одного. Отже, найменш напружені ізомери матимуть такі записи:

$$(h_3, h_4, h_5, h_6) = \begin{cases} (80 - n, 3n/2 - 90, 0, 0), & \text{якщо } 60 \leq n \leq 80; \\ (0, 70 - n/2, n - 80, 0), & \text{якщо } 80 \leq n \leq 140; \\ (0, 0, 60, n/2 - 70), & \text{якщо } 140 \leq n. \end{cases}$$

З наведених рівнянь випливає, що найменш напруженими структурами є $C_{60}-I_h [(20, 0, 0, 0)]$, $C_{80}-I_h [(0, 30, 0, 0)]$ та $C_{140}-I_h [(0, 0, 60, 0)]$. При $n = 124$ ці рівняння стають менш однозначними.

Другий підхід [52] до проблеми стабільності фулеренів базується на правилах ліпфрогів (leaf frog) та карбонових циліндрів, виведених Фаулером [13, 14, 53, 54]. Згідно з цим підходом, електронні структури фулеренів класифікуються, в межах якісної теорії МО, залежно від того, мають вони відкриту, замкнену чи псевдозамкнену оболонку [13]. Молекули з відкритою оболонкою мають вироджені ВЗМО та НВМО. Молекули з замкненою оболонкою можна далі поділити згідно з тим, мають вони справжню

замкнену оболонку, з незв'язуючою або антизв'язуючою НВМО, чи псевдозамкнену оболонку, зі зв'язуючою НВМО [13]. Вважається, що молекули зі справжньою замкненою оболонкою мають нижчу енергію π -зв'язування, і, таким чином, стабільніші, ніж молекули з псевдозамкненою оболонкою. Молекули з відкритою оболонкою надзвичайно реакційноздатні і навряд чи можуть бути виділені.

Молекули зі справжньою замкненою оболонкою трапляються серед фулеренів рідко.

Правило ліпфрогів: для кожного ізомеру фулерену C_m існує єдиний ізомер фулерену C_{3m} з замкненою оболонкою. Цей ізомер C_{3m} має таку саму групу симетрії, що й вихідний C_m , і може бути сконструйований з нього [14].

Оскільки існує принаймні 1 ізомер фулерену C_m для всіх парних $m \geq 20$, за винятком $m = 22$, правило ліпфрогів припускає наявність принаймні 1 фулерену C_n з замкненою оболонкою для $n = 60 + 6k$, $k = 0, 2, 3, 4, \dots$

Другий клас фулеренів з замкненою оболонкою, що мають двічі зайняті зв'язуючі орбіталі нижче від незв'язуючої НВМО і називаються "карбовими циліндрами" [53], можна поділити на два гомологічних ряди. Правило карбонових циліндрів: серед ізомерів кластерів C_n , що мають вісь симетрії 5-го порядку, при $n = 70 + 30k$, для кожного цілого значення $k \geq 0$ знайдеться принаймні 1 ізомер з замкненою електронною оболонкою; серед ізомерів кластерів C_n , які мають вісь симетрії 6-го порядку, при $n = 84 + 36k$, для кожного цілого значення $k \geq 0$ знайдеться хоча б 1 ізомер з замкненою електронною оболонкою.

Структура C_{70} з симетрією D_{5h} починає перший ряд. Наступні члени цього ряду, що генеруються шляхом введення по екватору фулерену додаткових поясів з шестикутників, мають по черзі групи симетрії D_{5d} та D_{5h} . Структура C_{84} з симетрією D_{6h} є першим членом другого ряду, наступні члени по черзі мають групи симетрії D_{6d} та D_{6h} .

Правила ліпфрогів та циліндрів є точнішим інструментом для ідентифікації стабільних структур фулеренів за умови однакової стеричної напруги. Виняток становить стабільний C_{76} , що не підпадає під жодне з цих правил.

Усі фулеренові структури, що є ліпфрогами або карбовими циліндрами, мають справжню замкнену оболонку. Правила ліпфрогів та циліндрів, однак, не генерують весь клас фулеренів зі справжньою замкненою оболонкою [51]. Найменший контрприклад до цієї концепції містить 112 атомів і має симетрію C_s . Знайдено також інші приклади фулеренів з $n \geq 116$, що не є ні ліпфрогами, ні циліндрами, але мають справжню

замкнену оболонку. Усі вони характеризуються дуже малими енергіями НВМО та малими щільностями НВМО-ВЗМО. Більшість з них мають симетрію C_1 .

Симетрія фулеренів

Проблеми симетрії фулеренів було детально розроблено Манолопулосом, Фаулером та ін. [13, 14, 52, 53, 55, 56].

У 1988 році Фаулер, Кремон та Стір описали геометричний метод, за допомогою якого можна знайти загальні формули для чисел вершин (5, 6)-кластерів [13]. Оскільки фулерени складаються виключно з 5- та 6-кутників, будь-яка фулеренова структура може мати симетрію n -го порядку, тільки якщо $n = 1, 2, 3, 5, 6$. Це обмеження залишає для фулеренів такі групи симетрії: $I_h, I, T_d, T_h, T, D_{nh}, D_{nd}, D_n, S_{2n}, C_{nh}, C_{nv}, C_n, C_s$ та C_i [13].

Згодом, однак, Манолопулос зі співавторами [55] доходять висновку, що число можливих груп симетрії слід обмежити до 28. Більш скрупульозне вивчення показало, що для $n = 5, 6$ реалізуються лише D_{nh}, D_{nd}, D_n , оскільки наявність осі 5-го або 6-го порядку сумісна з геометричним замиканням тільки тоді, коли існує вісь 2-го порядку під прямими кутами до осі вищого порядку. Це означає, що симетрії C_5, C_{5v}, C_{5h} та S_{10} трапляються лише як підгрупи операцій для ікосаедральних та діедральних фулеренів з симетрією 5-го порядку. Аналогічно, симетрії C_6, C_{6v}, C_{6h} та S_{12} трапляються лише як підгрупи груп діедральних фулеренів з симетрією 6-го порядку. Отже, фулеренові поліедри реалізуються в межах 28 груп симетрії: $I_h, I, T_d, T_h, T, D_{nh}, D_{nd}, D_n (n = 2, 3, 5, 6), S_{2m}, C_{mh}, C_{mv}, C_m (m = 2, 3), C_s, C_i, C_1$ [55]. Всі дозволені групи є підгрупами I_h, T_d або $D_{\infty h}$

і всі вони, за винятком п'яти ($I_h, T_d, D_{5h}, D_{6h}, D_{6d}$), є підгрупами іншої групи у списку. Будь-який фулерен можна розглядати як похідну від одного або й більше з цих 5 архетипів. Зв'язки між групами фулеренів наведено в табл. 2.

Кожна з 28 груп може реалізуватися у клітках помірного розміру. На рис. 8 зображено найменші фулерени для кожної групи симетрії.

Фулеренові структури з ізольованими п'ятикутниками існують в усіх 28 групах. Ікосаедральна група симетрії I має таку особливість, що для неї дозволені лише структури з ізольованими п'ятикутниками. Перший I -фулерен має $n = 140$ і зображений на рис. 8. У найвищій групі симетрії фулеренів, I_h , можлива лише 1 структура з суміжними п'ятикутниками (C_{20} , рис. 8). Усі вищі I_h -кластери мають ізольовані п'ятикутники.

Було показано [17], що молекулярні граfi фулеренів можна генерувати за допомогою "спірального" алгоритму (рис. 6). Основна ідея цього алгоритму полягає в тому, що поверхню будь-якої фулеренової структури можна "розкрутити" у вигляді спіральної стрічки. Топологія зв'язування структури може бути реконструйована з послідовності циклів у спіралі. Таким чином, усі можливі граfi фулерену C_n можна генерувати, розглядаючи

$$\frac{(n/2 + 2)!}{12!(n/2 - 10)!}$$

шляхів, якими можуть бути зв'язані у спіралі 12 п'ятикутників та $(n/2 - 10)$ шестикутників. Фактично, спіраль є компактним одновимірним зображенням відповідної тривимірної структури фулерену [17].

Таблиця 2

Зв'язки між 28 групами симетрії фулеренів [51]

Група симетрії	Порядок	Підгрупи	Група симетрії	Порядок	Підгрупи
I_h	120	I, T_h, D_{5d}, D_{3d}	D_{2h}	8	C_{2v}, C_{2h}, D_2
I	60	T, D_5, D_3	D_{2d}	8	C_{2v}, D_2, S_4
T_d	24	T, D_{2d}, C_{3v}	D_2	4	C_2
T_h	24	T, D_{2h}, S_6	S_6	6	C_3, C_i
T	12	D_2, C_3	S_4	4	C_2
D_{6h}	24	$D_{3d}, D_{3h}, D_6, D_{2h}$	C_{3h}	6	C_3, C_s
D_{6d}	24	D_6, D_{2d}	C_{3v}	6	C_3, C_s
D_6	12	D_3, D_2	C_3	3	C_1
D_{5h}	20	D_5, C_{2v}	C_{2h}	4	C_2, C_s, C_i
D_{5d}	20	D_5, C_{2h}	C_{2v}	4	C_2, C_s
D_5	10	C_2	C_2	2	C_1
D_{3h}	12	$C_{3v}, C_{3h}, D_3, C_{2v}$	C_s	2	C_1
D_{3d}	12	C_{3v}, D_3, S_6, C_{2h}	C_i	2	C_1
D_3	6	C_3, C_2	C_1	1	—

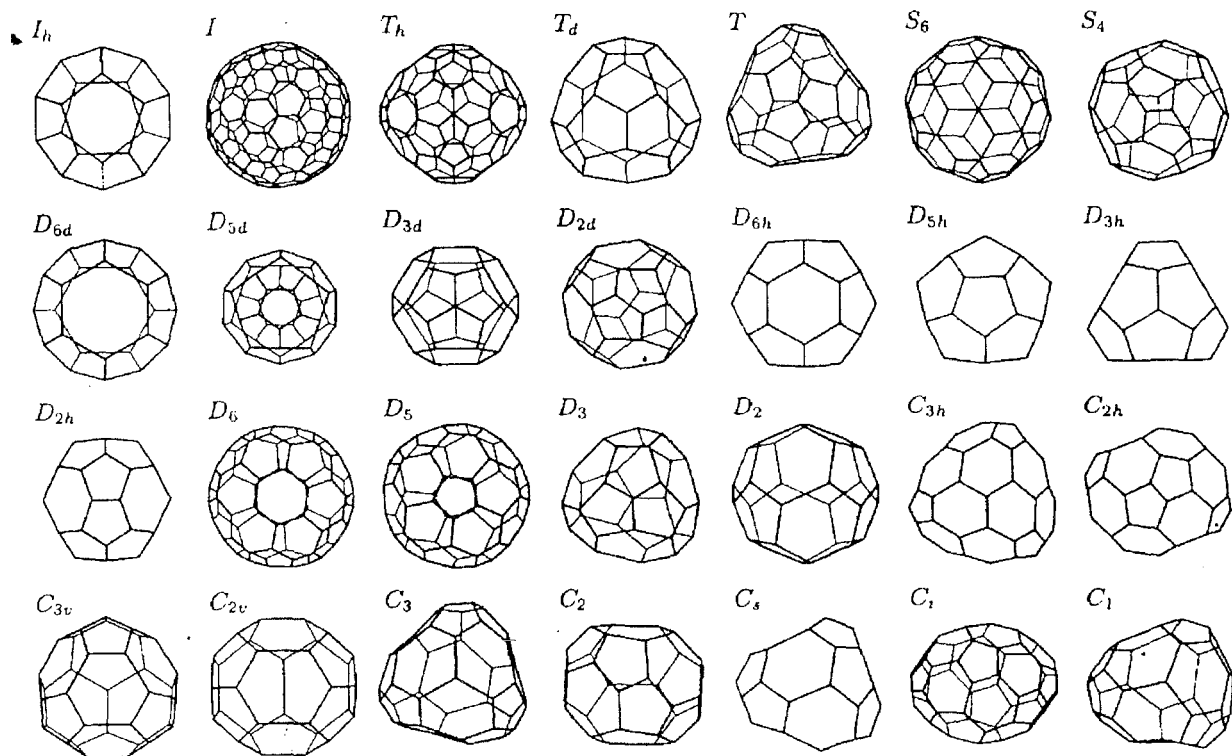


Рис. 8 [55]. Представники груп симетрії, що реалізуються для фулеренів. Для кожної групи симетрії показано 1 ізомер. У кожному випадку наведений перший представник відповідної симетрії, знайдений за допомогою спірального алгоритму: C_{20} (I_h), C_{24} (D_{6d}), C_{26} (D_{3h}), C_{28} (D_{2d}), C_{30} (T_d), C_{32} (D_{5h}), C_{34} (C_{2v}), C_{36} (C_3), C_{38} (D_{3d}), C_{40} (D_{5d}), C_{42} (D_{2h}), C_{44} (T), S_4), C_{48} (C_{2h}), C_{60} (D_3), C_{62} (C_{3h}), C_{64} (C_2), C_{68} (S_6), C_{72} (D_6), C_{92} (T_h), C_{140} (I)).

Таблиця 3

Перелік ізомерів фулеренів C_n знайдених за допомогою спірального алгоритму у ряді $n = 20-60$. Енантіомерні пари враховуються лише один раз, а C_{22} пропущений, оскільки не існує жодного ізомеру з $n = 22$

n	Ізомери	n	Ізомери	n	Ізомери	n	Ізомери
20	1	32	6	42	45	52	437
24	1	24	6	44	89	54	580
26	1	36	15	46	116	56	924
28	2	38	17	48	199	58	1205
30	3	40	40	50	271	60	1812

Загальна кількість ізомерів фулерену C_n , що генеруються за допомогою спірального алгоритму, дуже швидко зростає зі збільшенням n . Це підтверджується у таблиці 3, де наведено кількість топологічних ізомерів для кожного фулерену від C_{20} до C_{60} [52].

За допомогою спірального алгоритму було знайдено також числа ізомерів фулеренів C_n з ізольованими п'ятикутниками у ряді $n = 70-100$ [52]. Дані наведено у табл. 4.

“Спіральна” концепція спрацьовує, однак, не для всіх фулеренів [56]. Найменший тетраедричний фулерен, що не може бути “розкручений” у

вигляді спіралі, містить 380 атомів і є першим членом ряду великих фулеренів із симетрією T , які не підпадають під цю концепцію. Розглянувши фулерени, що містять суміш ізольованих та суміжних п'ятикутників, Фаулер та Йошида [57] виділили ще 12 рядів фулеренів низької симетрії (C_3 , C_2 , C_1), які не мають спіралі; найменший з цих контрприкладів до “спіральної” концепції містить 610 атомів. Проте практична корисність спірального алгоритму для перелічення ізомерів фулеренів з помірними числами карбонових кластерів лишається незмінною, оскільки фулерени без спіралей дуже великі й надзвичайно напру-

Перелік ізомерів фулеренів C_n з ізольованими п'ятикутниками, знайдених за допомогою спірального алгоритму у ряді $n = 70-100$. Енантіомерні пари враховуються один раз

n	Ізомери	n	Ізомери	n	Ізомери	n	Ізомери
70	1	78	5	86	19	94	134
72	1	80	7	88	35	96	187
74	1	82	9	90	46	98	259
76	2	84	24	92	86	100	450

жені. Концепція спірального кодування розроблялася також і іншими вченими [58].

Проблему симетрії фулеренів намагалося розв'язати багато дослідників [10, 59—63]. Вивчення великих фулеренів [59, 60, 62] (починаючи з C_{60}) свідчить, що вони ($n \geq 76$) мають більше ніж 1 ізомер з ізольованими п'ятикутниками. Отже, самого лише правила ізольованих п'ятикутників недостатньо для визначення структури основного стану. Беручи до уваги, що структури з відкритою оболонкою енергетично не вигідні [64—66] і що кількість подвійних зв'язків у п'ятикутниках повинна бути мінімальною [67], внаслідок чого *мета*-розташування п'ятикутників переважає над *пара*-розташуванням [68] (рис. 9), кількість дозволених ізомерів продовжує зменшуватися.

Враховуючи перелічені обмеження, можна передбачити магічні числа n для стабільних фулеренів C_n : $n = 60, 70, 72, 76, 78, 84 \dots$ [64]. Всі ці фулерени, за винятком C_{72} , на сьогодні вже одержано випаруванням графіту [2—7]. Таким чином, кількість дозволених ізомерів фулеренів становить 1 для C_{60} , 1 для C_{70} , 1 для C_{76} (D_2), 5 для C_{78} (D_{3h} (1), D_{3h} (2), D_3 , C_{2v} (1), C_{2v} (2)), 24 для C_{84} і 46 для C_{90} [64, 69]. Поєднання теоретичних передбачень та експериментів ЯМР- ^{13}C дозволило встановити структуру деяких основних ізомерів вищих фулеренів C_{76} , C_{78} , C_{82} та C_{84} [4, 5, 6, 70, 71—73]. Приписування структури було зроблено шляхом порівняння спектрів ЯМР- ^{13}C (кількість та інтенсивність ліній) даних ізомерів, виділених або збагачених методом HPLC, з теоретично можливими структурами, запропонованими

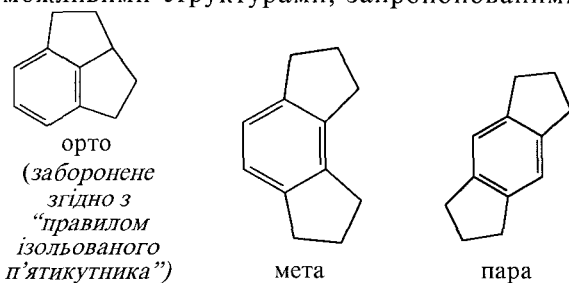


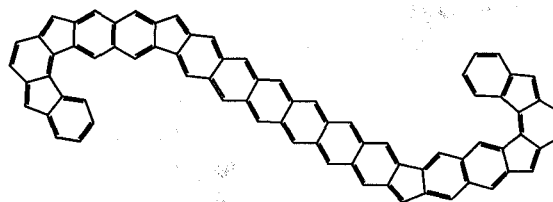
Рис. 9. Типи взаємного розташування п'ятикутників у фулеренах

Манолопулосом та Фаулером [64]. Окрім того, з кількості ліній у різних ділянках спектра також можна одержати інформацію, корисну для встановлення структури.

Цзянь зі співавторами [59, 60] виконали енергетичні розрахунки фулеренів $C_{60}-C_{102}$. Одержані результати дозволили зробити висновок, що серед великих фулеренів переважають структури з низькою симетрією, причому п'ятикутники в них розташовані якомога далі один від одного. Деякі великі фулерени мають кілька ізомерів з енергіями, близькими до енергії ізомеру основного стану. Це може призвести до того, що кілька ізомерів кластера певного розміру можуть співіснувати у синтетичній суміші.

Найменшою стабільною хіральною структурою є D_2 -ізомер фулерену C_{76} (рис. 11), виділений та ідентифікований Еттлом та ін. [4], що є стабільнішим за ахіральний T_d -ізомер. Ця хіральність базується на спіральному розташуванні sp^2 -атомів у просторі (рис. 10) [28].

D_2 -ізомер фулерену C_{76} має більшу просторову напругу, але стабільнішу електронну структуру, ніж T_d -ізомер. Той факт, що T_d -ізомер має відкриту оболонку у наближенні Хюккеля, свідчить на користь D_2 -ізомеру [65], а складніші розрахунки електронної структури (HF/double zeta) підтверджують це припущення, даючи значну різницю енергії в 180 кДж/моль між двома ізомерами [74]. Теоретичні розрахунки було підтверджено експериментально. Випадок із C_{76} є прикладом того, як різна π -електронна стійкість конкуруючих ізомерів з ізольованими п'ятикут-

Рис. 10. Спіральний фрагмент у хіральному [5, 6] фулерені $C_{76}-D_2$

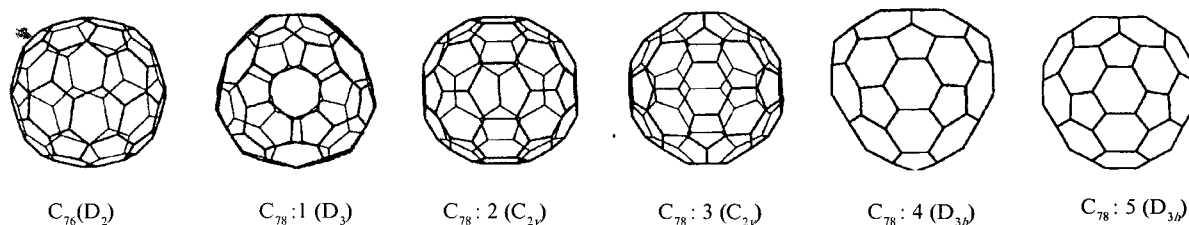


Рис. 11. Перспективні проєкції $C_{78}\text{-}D_2$ та п'яти ізомерів з ізольованими п'ятикутниками фулерену C_{78}

никами виявляється важливішою за різну просторову напругу.

C_{78} має п'ять ізомерів з ізольованими п'ятикутниками, π -електронна стійкість яких, згідно з розрахунками [64], зменшується в такій послідовності:

$$C_{78}:4(D_{3h}) > C_{78}:2(C_{2v}) > C_{78}:1(D_3) > C_{78}:3(C_{2v}) > C_{78}:5(D_{3h}).$$

Однак просторова напруга значною мірою зростає в тому ж напрямку [75, 76]. Розрахунки *ab initio* (HF/6—31G*) [76] дозволили отримати такі відносні енергії ізомерів (в кДж/моль):

$$\begin{array}{ccccc} C_{78}:3(C_{2v}) & C_{78}:1(D_3) & C_{78}:2(C_{2v}) & C_{78}:5(D_{3h}) & C_{78}:4(D_{3h}) \\ 0 & 14 & 17 & 30 & 85 \end{array}$$

Таким чином, найстабільніша структура має симетрію C_{2v} . Той факт, що у випадку C_{78} найсиметричніший D_{3h} -ізомер не є найвигіднішим, означає, що прагнення структури до максимальної сферичності є важливішим стабілізаційним фактором, ніж симетрія. Спектр ЯМР ^{13}C синтетичного продукту C_{78} відповідає суміші ізомерів $C_{78}:1(D_3)$, $C_{78}:2(C_{2v})$ та $C_{78}:3(C_{2v})$, відносні пропорції їх залежать від експериментальних умов [5, 71]. Склад експериментальних сумішей чітко збігається з наведеною вище послідовністю, одержаною за допомогою розрахунків *ab initio*.

Після успішної ідентифікації C_{76} було висловлено припущення [4], що C_{84} також належить до тієї ж родини зі спіральною хіральністю, запропонованої Фаулером [77]. Однак, згідно з напівемпіричними розрахунками [50, 59, 78], спіральний D_2 -ізомер C_{84} енергетично менш вигідний, ніж деякі інші можливі структури. Найстабільнішою структурою є ахіральний D_2 -ізомер C_{84} (рис. 12). C_{84} , на відміну від C_{76} , віддає перевагу неспіральної структурі, оскільки при спіральному розташуванні п'ятикутники знаходяться ближче один до одного. Наступним стабільним ізомером є $C_{84}\text{-}D_{2d}$ (рис. 12), який має енергію, дуже близьку до енергії D_2 -ізомеру [50, 59, 78]. Експериментальні дані підтверджують теоре-



Рис. 12. Перспективні проєкції найстабільніших ізомерів C_{84}

тичні розрахунки. Так, експериментально одержаний продукт C_{84} містить суміш ізомерів D_2 та D_{2d} у співвідношенні 2 : 1 [71, 79]. Випадок з C_{84} є прикладом домінування чинника просторової напруги.

Дідеріх зі співавторами [5] виклав нову концепцію стабільності ізомерів C_{78} , яка може мати більш широке застосування. Вони вважають, що ізомери з ізольованими п'ятикутниками (IP-ізомери) легко зазнають інтерконверсії шляхом (пірациленового) перегрупування Стоуна-Уелса (SW-перетворення) [80] за умов дугового розряду графіту; при цьому кількість продуктів, які можна виділити з реакційної суміші, відображає кількість замкнених родин інтерконвертуючих ізомерів. Лише найстабільніший ізомер з кожної родини може зустрічатися в кінцевому продукті, оскільки термодинамічно менш стабільні клітки перетворюються на стабільніші структури [5].

Перегрупування Стоуна-Уелса [80] (I) (рис. 13) полягає в тому, що змінюється взаємне розташування п'ятикутників та шестикутників без зміни загального периметра [80]. Цей метод спершу було запропоновано як спосіб ізомеризації C_{60} , а згодом використано [81] з метою генерування класу неікосаедральних структур цього кластера. Хоча ізомери C_{60} не виявлено експериментально, SW-перетворення може відбуватися з будь-яким фулереновим ізомером, що має відповідний фрагмент з чотирьох кілець. Перегрупування, що відбуваються через проміжні форми з сусідніми п'ятикутниками, можливі; однак, оскільки вони проходять через інтермедіати з високою енергією, їхня швидкість нижча порівняно з тими перетвореннями, що включають лише ізомери з ізольованими п'ятикутниками.

Відомо, що перебігу SW-перетворення заважає дуже висока енергія активації. Однак розрахунки, зроблені Хеггі та ін. [82], показують, що наявність водневих та, можливо, карбонових атомів знижує енергію активації, внаслідок чого SW-перетворення стає можливим маршрутом взаємоперетворення ізомерів фулеренів.

Фаулер, Манолопулос та ін. [83—85] зосередили увагу на взаємоперетвореннях між ізомерами з ізольованими п'ятикутниками. Вони розглядали тільки фрагменти, де центральний зв'яз-

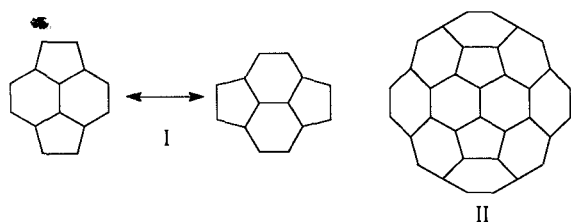


Рис. 13. Фрагменти поверхні фулерену, що беруть участь у (I) SW-перетворенні, (II) SW-перетворенні між IP-ізомерами фулеренів

зок (“зв’язок Стоуна-Уелса”) знаходиться у більшому фрагменті II з 12 кілець (рис. 13).

Ці дослідники встановили топологічне визначення, механізм та властивості SW-перетворення, вивели правила відбору, пов’язані з симетрією, склали повні карти ізомеризації для малих фулеренів та ізомерів великих фулеренів з ізольованими п’ятикутниками (до C_{88}) [51, 83]. Важлива особливість SW-перетворення полягає в тому, що воно зберігає локальну симетрію активного SW-зв’язку. Загальна симетрія молекули може змінюватися (і це звичайно відбувається), але підмножина елементів симетрії, що з’єднують середню точку активного SW-зв’язку з “центром” кластера мусить бути спільною для вихідного та кінцевого фулеренів. Це збереження локальної симетрії є основою правил відбору для одностадійних перетворень.

SW-маршрути (I або II) даного фулерену розпадаються на еквівалентні множини або “орбіти” [86], всі члени яких характеризуються спільною локальною симетрією. Розмір орбіти дорівнює співвідношенню порядків молекулярної групи симетрії та локальної групи симетрії. Таким чином, для SW-зв’язку можлива кількість маршрутів у межах множини дорівнює h (локальна група C_1), $h/2$ (локальна група C_2 або C_3) або $h/4$ (локальна група C_{2v}), де h – порядок молекулярної групи симетрії. Кількість орбіт задає максимальну кількість “виходів” з даного фулерену (тобто кількість окремих сусідів на карті ізомеризації, не рахуючи енантіомери).

Можливі орбіти для всіх фулеренових груп виведено у працях [52, 86]. У цитованій статті [86] символ $O_{30}(I_h)$, наприклад, означає множину з 30 еквівалентних положень з локальною симетрією C_{2v} (порядок = 4) в молекулі, що належить до групи I_h (порядок = 120). Необхідна, але недостатня умова для того, щоб SW-перетворення зв’язувало 2 ізомери фулерену, полягає в тому, що групи симетрії обох ізомерів повинні мати принаймні одну спільну локальну симетрію SW-орбіти. Таким чином, перехід $I_h \leftrightarrow C_s$ заборонений, оскільки, хоча C_s є підгрупою I_h , єдино можлива орбіта SW-маршрутів у I_h має локальну симетрію C_{2v} , а жодної орбіти цієї симетрії не

може бути у C_s . У табл. 5 [83] наведені можливі орбіти SW-зв’язків у групах симетрії фулеренів.

Хоча SW-перетворення зберігає локальну симетрію, воно, як правило, не зберігає кількості SW-зв’язків.

Якщо розглядати загальне відношення SW-перетворення $A \leftrightarrow B$ до хіральності, слід вирізняти 3 можливості: 1) A та B ахіральні; 2) один з ізомерів, A або B, хіральний; 3) A та B хіральні. У випадку (1) активний SW-зв’язок може мати будь-яку з чотирьох дозволених локальних симетрій, але у випадках (2) та (3) можливі лише групи C_2 та C_1 . На рис. 14 [83] показано SW-перетворення між IP-ізомерами фулерену C_{84} .

Встановлено, що вищі фулерени у ряді C_{76} — C_{100} мають принаймні 2 карти ізомеризації (виняток становить лише фулерен C_{82} , всі 9 ізомерів з ізольованими п’ятикутниками якого зв’язані між собою взаємоперетвореннями [84]). Ізомери з найвищою симетрією, I_h та I_h , не зв’язані з жодним іншим ізомером з ізольованими п’ятикутниками і, таким чином, завжди утворюють родину з 1 членом. Зі збільшенням кількості вершин фулерену кількість родин з 1 членом збільшується. З метою усунення цього недоліку було розроблено узагальнені SW-перетворення [51], які пізніше назвали поліедричними SW-перетвореннями [87]. Поліедричне SW-перетворення застосовується до ребра, розташованого у фрагменті з чотирьох кілець де-небудь на поверхні поліедра:

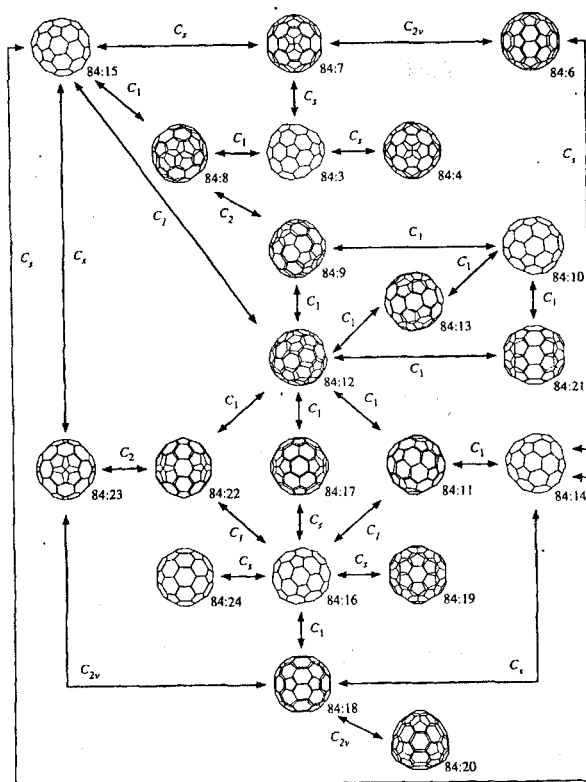


Рис. 14. [83] SW-перетворення між IP-ізомерами C_{84} (2 родини)

Таблиця 5

Каталог еквівалентних множин SW-зв'язків у межах груп симетрії фулеренів

Молекулярна група	Локальна група			
	C_{2v}	C_2	C_s	C_1
C_1	—	—	—	O_1
C_i	—	—	—	O_2
C_s	—	—	O_1	O_2
C_2	—	O_1	—	O_2
C_3	—	—	—	O_3
D_2	—	O_{2x}, O_{2y}, O_{2z}	—	O_4
D_3	—	O_3	—	O_6
D_5	—	O_5	—	O_{10}
D_6	—	O_6, O_6'	—	O_{12}
C_{2v}	O_1	—	O_{2xz}, O_{2yz}	O_4
C_{3v}	—	—	O_3	O_6
C_{2h}	—	O_2	O_{2h}	O_4
C_{3h}	—	—	O_3	O_6
D_{2h}	O_{2x}, O_{2y}, O_{2z}	—	$O_{4xy}, O_{4xz}, O_{4yz}$	O_8
D_{3h}	O_3	—	O_{6h}, O_{6v}	O_{12}
D_{5h}	O_5	—	O_{10h}, O_{10v}	O_{20}^*
D_{6h}	O_6, O_6'	—	$O_{12h}, O_{12v}, O_{12d}$	O_{24}^*
D_{2d}	O_2	O_4	O_{4d}	O_8
D_{3d}	—	O_6	O_{6d}	O_{12}
D_{5d}	—	O_{10}	O_{10d}	O_{20}^*
D_{6d}	—	O_{12}	O_{12d}	O_{24}^*
S_4	—	O_2	—	O_4
S_6	—	—	—	O_6
T	—	O_6	—	O_{12}
T_d	O_6	—	O_{12}^*	O_{24}^*
T_h	O_6	—	O_{12}^*	O_{24}^*
I_h	O_{30}^*	—	—	—

Примітки: Орбіти згруповано згідно з локальною симетрією та позначено за розміром (n), а також, де необхідно, за генеруючим елементом симетрії локальної групи (для C_2 , x для C_{2x} , d для σ_d , x для σ_x тощо). Зірочка означає орбіту, можливу лише для малих маршрутів. Група I відсутня в переліку, оскільки жоден фулерен цієї симетрії не має SW-зв'язків.

це ребро з'єднує по одній вершині циклів r та s і є спільним для циклів p та q , де літери означають розмір циклу. Внаслідок повороту ребра та утворення нового зв'язку (рис. 15) виникає новий фрагмент, де 2 цикли розширені ($r+1, s+1$), а 2 – звужені ($p-1, q-1$). Таким чином, грані p та q повинні містити принаймні 4 вершини.

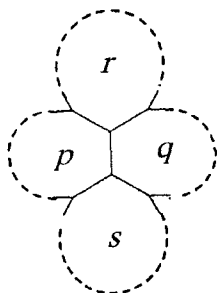


Рис. 15. Активний фрагмент з чотирьох циклів для узагальненого SW-перетворення тривалентного поліедра. Літери p, q, r та s означають розмір циклу. Після перетворення розміри циклів дорівнюють $p-1, q-1, r+1$ та $s+1$ відповідно

Якщо виходити з класичного фулерену, можливі 9 типів поліедричних SW-перетворень, що відповідають реалізації p, q, r, s у вигляді п'яти- та шестикутників (рис. 16):

Чотири- та семикутники, що виникають у проміжних структурах, у складі нових фрагментів вступають у подальші узагальнені SW-перетворення з утворенням фулерену у якості кінцевого продукту.

Узагальнені SW-перетворення, що включають обертання центрального зв'язку умовного фрагмента з чотирьох циклів або узгоджене обертання кількох зв'язків одночасно з метою зсуву більш віддалених п'ятикутників, розглядалися також в інших працях [84, 87, 89–93]. Астахова та Виноградов [94] запропонували 2 основні класи ізомеризаційних перетворень, можливі для графів фулеренів: обертання та дзеркальне відображення вибраної частини фулеренового графа. На думку авторів, пірациленові та поліедричні SW-перетворення є лише окремими випадками розширених ізомеризаційних операцій над графами фулеренів.

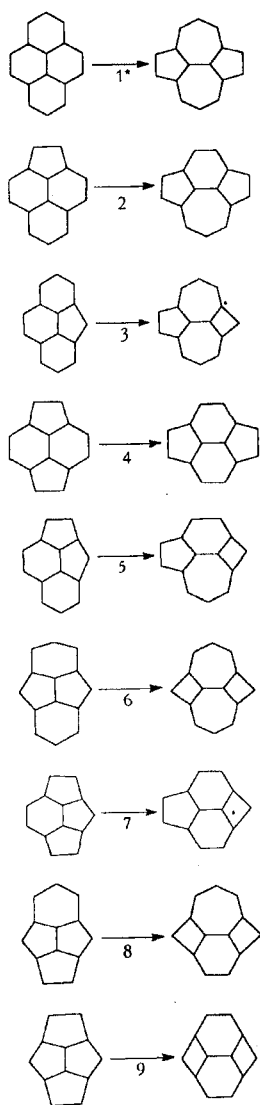


Рис. 16. 9 типів поліедричних SW-перетворень фулеренів
* Це перегрупування розглядалося Сайто та співавторами [88] як спосіб введення дефектів у графітовий шар.

Запропоновано велику кількість інваріантів теорії графів та кодів з метою кількісного опису структурних характеристик фулеренів [95—101]. Зокрема, розроблено алгоритм кодування, що дозволяє ідентифікувати топологічну симетрію фулеренів [101].

Перелічення ізомерів карбонових кластерів

Перелічення ізомерів, що можуть утворитися внаслідок приєднання до вихідного каркаса або заміщення в ньому, є математичною проблемою, яка має чимало практичних застосувань у хімії. Не дивно, що подібна проблема щодо карбонових кластерів цікавить як хіміків, так і математиків. Один з методів розв'язання цієї проблеми базується на теоремі Пойя та споріднених теоремах [102—112]. У цьому методі генеруючу функцію для ізомерів одержують, вико-

ристовуючи цикловий індекс обертальної підгрупи групи симетрії відповідного фулерену. Хай G — обертальна підгрупа, тоді цикловий індекс P_G визначається як

$$P_G = \frac{1}{|G|} \sum_{g \in G} x_1^{b_1} x_2^{b_2} \dots x_n^{b_n},$$

де $g \in G$ творить b_1 циклів довжини 1, b_2 циклів довжини 2, ..., b_n циклів довжини n при дії на множину вершин фулерену. Сума знаходиться по всіх елементах у групі G .

Хай D — множина вершин (карбонових атомів) фулерену, R — множина різних замісників {H, F, Br, ...}, а $w(r)$ — вага, зв'язана з $r \in R$. Згідно з теоремою Пойя [105a], генеруюча функція GF для полізаміщених ізомерів має такий вигляд:

$$GF = P_G(x_k \rightarrow \sum_{r \in R} (w(r))^k),$$

де стрілка означає заміну кожного x_k на

$$\sum_{r \in R} w(r)^k.$$

Метод Пойя було застосовано, зокрема, Баласабраманіаном [106—108] для систематичного перелічення ізомерів полізаміщених фулеренів C_k у ряді $k = 20—50$, ізомерів $C_{60}H_n$, $C_{60}H_nD_m$, $C_{60}H_nX_m$, а також хіральных та структурних ізомерів для фулеренів $C_{20}—C_{50}$, C_{60} , C_{70} . Фріпертінгер [110] склав циклові індекси для $C_{60}—I_h$, $C_{70}—D_{5h}$, $C_{80}—I_h$, $C_{140}—I$ й деяких нижчих кластерів ($C_{20}—C_{58}$) та розрахував числа ізомерів для них за допомогою комп'ютерної програми SYMMETRICA, а також вивів рівняння [111], що зв'язують тривимірний цикловий індекс групи симетрії тривалентного поліедра, з одного боку, та його ліпфроза, з другого. Корнілов зі співавторами [112] перелічили числа ізомерів вершинного та реберного заміщення для ікосаедральних фулеренів рядів C_{60} та C_{80} на основі циклових індексів їхніх молекулярних каркасів. Теорема Пойя використовувалася й іншими дослідниками [102—104, 109] для перелічення похідних додекаедрану та бакмінстерфулерену.

Застосовувалися також інші методи перелічення ізомерів карбонових кластерів. Так, Брокас [113] зробив систематичне перелічення похідних додекаедрану, що базується на подвійних суміжних класах та каркасних групах. Хессельбарт [114] запропонував альтернативний метод, що ґрунтується на таблицях міток. Мід [115] порівняв обидва зазначені вище методи, використовуючи спільні проблеми. Фуджіта [116, 117] повідомив про систематичне перелічення хімічних структур, похідних додекаедрану та футболану

(J_h), в термінах парціальних циклових індексів. Цей метод базується на поєднанні теорії груп симетрії та теорії груп перестановок. Парціальні циклові індекси Фуджіті дозволяють також розрахувати для полізаміщених фулеренів кількість ізомерів різних груп симетрії.

Шао зі співавторами [118—121] застосували метод теорії груп, що базується на розкладенні за підгрупами представлень перестановок ізомерів, для перелічення ізомерів деяких фулеренів (зокрема, D_2-C_{76} , D_2-C_{84} , $D_{2d}-C_{84}$ тощо).

Класифікацію найпростіших фулеренів та перелічення ізомерів вершинного заміщення запропонував для деяких найпростіших випадків Фаулер [122]; він розглянув структури від C_{60} до C_{84} із застосуванням ручного методу перелічення.

Малодослідженою є проблема перелічення ізомерів реберного та граневого заміщення фулеренів. Ця проблема розглядалася лише для C_{20} [104, 116], C_{60} [110, 112, 123] та деяких інших фулеренів [110—112].

1. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley. *Nature*.— 1985.— **318**.— P. 162.
2. W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman. *Nature*.— 1990.— **347**.— P. 354.
3. R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, H. W. Kroto. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*— 1990.— P. 1423.
4. R. Ettl, I. Chao, F. Diederich, R. L. Whetten. *Nature*.— 1991.— **353**.— P. 149.
5. F. Diederich, R. L. Whetten, C. Thilgen et al. *Science*.— 1991.— **254**.— P. 1768.
6. F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin et al. *Science*.— 1991.— **252**.— P. 548.
7. K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayash et al. *Chem. Phys. Lett.*— 1992.— **188**.— P. 177.
8. H. W. Kroto, A. W. Allaf, S. P. Balm. *Chem. Rev.*— 1991.— **91**.— P. 1213.
9. R. Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.*— 1993.— P. 813.
10. D. J. Klein, W. A. Seitz, T. G. Schmalz. *Nature*.— 1986.— **323**.— P. 703.
11. T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite. *J. Am. Chem. Soc.*— 1988.— **110**.— P. 1113.
12. P. W. Fowler. *Chem. Phys. Lett.*— 1986.— **131**.— P. 444.
13. P. W. Fowler, J. E. Cremona, J. I. Steer. *Theor. Chim. Acta.*— 1988.— **73**.— P. 1.
14. P. W. Fowler, J. I. Steer. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*— 1987.— P. 1403.
15. T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite. *Chem. Phys. Lett.*— 1986.— **30**.— P. 203.
16. В. И. Соколов. Докл. РАН.— 1992.— **325**.— P. 540.
17. D. E. Manolopoulos, J. C. May, S. E. Down. *Chem. Phys. Lett.*— 1991.— **181**.— P. 105.
18. M. Schulman, R. L. Disch, M. A. Miller, R. C. Peck. *Chem. Phys. Lett.*— 1987.— **141**.— P. 45.
19. H. P. Lüthi, J. Almhöf. *Chem. Phys. Lett.*— 1987.— **135**.— P. 357.
20. D. I. Dunlap. *Int. J. Quantum Chem. Symp.*— 1988.— **22**.— P. 257.
21. G. E. Scuseria. *Chem. Phys. Lett.*— 1991.— **176**.— P. 423.
22. M. Häser, J. Almhöf, G. E. Scuseria. *Chem. Phys. Lett.*— 1991.— **181**.— P. 497.
23. C. S. Yannoni, P. P. Bernier, D. S. Bethune et al. *J. Am. Chem. Soc.*— 1991.— **113**.— P. 3190.
24. W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Mathewman et al. *Nature*.— 1991.— **353**.— P. 147.
25. K. Hedberg, L. Hedberg, D. S. Bethune et al. *Science*.— 1991.— **254**.— P. 410.
26. S. Liu, Y. J. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers. *Nature*.— 1991.— **254**.— P. 408.
27. T. G. Schmalz, D. J. Klein.— In: "Buckminsterfullerenes".— VCH Weinheim.— W. E. Billups, M. A. Ciuffolini, Eds. VCH Weinheim.— 1993.— P. 83.
28. A. Hirsch. *The Chemistry of the Fullerenes*.— New York, Stuttgart: Thieme Verlag.— 1994.
29. В. И. Соколов, И. В. Станкевич. *Успехи химии*.— 1993.— **62**.— P. 455.
30. G. E. Scuseria. *Chem. Phys. Lett.*— 1991.— **180**.— P. 451.
31. A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee et al. *J. Am. Chem. Soc.*— 1991.— **113**.— P. 8953.
32. H. B. Bürgi, P. Venugopalan, D. Schwarzenbach et al. *Helv. Chim. Acta.*— 1993.— **76**.— P. 2155.
33. D. R. McKenzie, C. A. Davis, D. J. H. Cockayne et al. *Nature*.— 1992.— **355**.— P. 622.
34. R. D. Johnson, G. Meijer, J. R. Salem, D. S. Bethune. *J. Am. Chem. Soc.*— 1991.— **113**.— P. 3919.
35. Д. А. Бочвар, Е. Г. Гальперн. Докл. АН СССР.— 1973.— **209**.— С. 610.
36. R. A. Davidson. *Theor. Chim. Acta.*— 1981.— **58**.— P. 193.
37. A. D. J. Haymet. *Chem. Phys. Lett.*— 1985.— **122**.— P. 421.
38. R. C. Haddon, L. E. Brus, K. Raghavachari. *Chem. Phys. Lett.*— 1986.— **131**.— P. 165.
39. W. Weltner, R. J. Van Zee. *Chem. Rev.*— 1989.— **89**.— P. 1713.
40. J. Feng, J. Li, Z. Wang, M. C. Zerner. *Int. J. Quantum Chem.*— 1990.— **XXXVII**.— P. 599.
41. J. H. Weaver et al. *Phys. Rev. Lett.*— 1991.— **66**.— P. 1741.
42. R. C. Haddon. *Accounts of Chemical Research*.— 1992.— **25**.— P. 127.
43. D. W. Ball. *J. Chem. Educ.*— 1994.— **71**.— P. 463.
44. F. Rioux. *J. Chem. Educ.*— 1994.— **71**.— P. 464.
45. W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman. *Chem. Phys. Lett.*— 1990.— **170**.— P. 167.
46. Z. C. Wu, D. A. Jelski, T. F. George. *Chem. Phys. Lett.*— 1987.— **137**.— P. 291.
47. R. E. Stanton, M. D. Newton. *J. Phys. Chem.*— 1988.— **92**.— P. 2141.
48. D. E. Weeks, W. G. Harter. *J. Chem. Phys.*— 1989.— **90**.— P. 4744.
49. B. A. Hess, L. J. Schaad. *J. Org. Chem.*— 1986.— **51**.— P. 3902.
50. K. Raghavachari. *Chem. Phys. Lett.*— 1992.— **190**.— P. 397.
51. P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos. *An Atlas of Fullerenes*.— Oxford: Clarendon Press.— 1995.

52. *D. E. Manolopoulos, P. W. Fowler.* J. Chem. Phys.—1992.—**96**.— P. 7603.
53. *P. W. Fowler.* J. Chem. Soc. Faraday Trans.—1990.—**86**.— P. 2073.
54. *P. W. Fowler, V. Morvan.* J. Chem. Soc. Faraday Trans.—1992.—**88**.— P. 2631.
55. *P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, D. B. Redmond, R. P. Ryan.* Chem. Phys. Lett.—1993.—**202**.— P. 371.
56. *D. E. Manolopoulos, P. W. Fowler.* Chem. Phys. Lett.—1993.—**204**.— P. 1.
57. *M. Yoshida, P. W. Fowler.* Chem. Phys. Lett.—1997.—**278**.— P. 256.
58. *G. Brinkmann, P. W. Fowler.* J. Chem. Inf. Comput. Sci.—1998.—**38**.— P. 463.
59. *B. L. Zhang, S. Z. Wang, K. M. Ho.* Chem. Phys. Lett.—1992.—**193**.— P. 225.
60. *B. L. Zhang, S. Z. Wang, K. M. Ho, C. H. Xu, C. T. Chan.* J. Chem. Phys.—1993.—**98**.— P. 3095.
61. *W. O. J. Boo.* J. Chem. Educ.—1992.—**69**.— P. 605.
62. *X. Liu, T. G. Schmalz, D. J. Klein.* Chem. Phys. Lett.—1992.—**188**.— P. 550.
63. *J. M. Beaton.* J. Chem. Educ.—1995.—**72**.— P. 863.
64. *P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, R. C. Batten.* J. Chem. Soc. Faraday Trans.—1991.—**87**.— P. 3103.
65. *D. E. Manolopoulos.* J. Chem. Soc. Faraday Trans.—1991.—**87**.— P. 2861.
66. *D. E. Manolopoulos, P. W. Fowler.* Chem. Phys. Lett.—1991.—**187**.— P. 1.
67. *R. Taylor.* Tetrahedron Lett.—1991.— P. 3734.
68. *R. Taylor.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.—1992.— P. 3.
69. *K. Balasubramanian.* Chem. Phys. Lett.—1993.—**206**.— P. 210.
70. *C. Thilgen, F. Diederich, R. L. Whetten.*— In: "Buckminsterfullerenes".— VCH Weinheim.— W. E. Billups, M. A. Ciufolini, Eds.—1993.— P. 59.
71. *K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi et al.* Nature.—1992.—**357**.— P. 142.
72. *R. Taylor, G. J. Langley, T. J. S. Dennis et al.* J. Chem. Soc., Chem Commun.—1992.— P. 1043.
73. *R. Taylor, G. J. Langley, A. G. Aven et al.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.—1993.— P. 1029.
74. *J. R. Colt, G. E. Scuseria.* J. Phys. Chem.—1992.—**96**.— P. 10 265.
75. *P. W. Fowler, S. J. Austin, D. E. Manolopoulos.* Competing factors in fullerene stability // K. Prassides. Chemistry and physics of the fullerenes. — Dordrecht, 1994.
76. *K. Raghavachari, C.M. Rohlfing.* Chem. Phys. Lett.—1993.—**208**.— P. 436.
77. *P. W. Fowler.* J. Chem. Soc. Faraday Trans.—1991.—**87**.— P. 1945.
78. *D. Bakowies, M. Kolb, W. Thiel et al.* Chem. Phys. Lett.—1992.—**200**.— P. 411.
79. *D. E. Manolopoulos, P. W. Fowler, R. Taylor et al.* J. Chem. Soc. Faraday Trans.—1992.—**88**.— P. 3117.
80. *A. J. Stone, D. J. Wales.* Chem. Phys. Lett.—1986.—**128**.— P. 501.
81. *C. Coulombeau, A. Rassat.* J. Chim. Phys.—1991.—**88**.— P. 173.
82. *M. I. Heggie, C. D. Lathan, B. Jones, P. R. Briddon.* Local Density Functional Modelling of the Stone-Wales Transformation in Fullerenes // Presented at the 187th Meeting of the Electrochemical Society, Ikc; Reno, Nevada. May 21—26.—1995.
83. *P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, R. P. Ryan.* Carbon.—1992.—**30**.— P. 1235.
84. *D. E. Manolopoulos, P. W. Fowler, R. P. Ryan.* J. Chem. Soc. Faraday Trans.—1992.—**88**.— P. 1225.
85. *P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, R. P. Ryan.* J. Chem. Soc. Chem. Commun.—1992.— P. 408.
86. *P. W. Fowler, C. M. Quinn.* Theor. Chim. Acta.—1986.—**70**.— P. 333.
87. *B. Plestenjak, T. Pisanski, A. Graovac.* J. Chem. Inf. Comput. Sci.—1996.—**36 (4)**.— P. 825.
88. *Saito et al.* Chem. Phys. Lett.—1992.—**195**.— P. 537.
89. *A. T. Balaban, T. G. Schmalz, H. Zhu, D. J. Klein.* J. Mol. Struc. (THEOCHEM).—1996.—**363 (3)**.— P. 291.
90. *D. Mitchell, P. W. Fowler, F. Zerbetto.* J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.—1996.—**29**.— P. 4895.
91. *P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, G. Orlandi, F. Zerbetto.* J. Chem. Soc. Faraday Trans.—1995.—**91**.— P. 1421.
92. *D. Babič, N. Trinajstić.* Comput. Chem.—1993.—**17**.— P. 271.
93. *D. Babič, S. Bassoli, M. Casartelli et al.* Mol. Sim.—1995.—**14**.— P. 395.
94. *T. Yu. Astakhova, G. A. Vinogradov.* THEOCHEM —1998.—**430**.— P. 259.
95. *K. Balasubramanian.* Chem. Phys. Lett.—1993.—**201**.— P. 306.
96. *H. Zhang, K. Balasubramanian.* J. Phys. Chem.—1993.—**97**.— P. 10341.
97. *K. Balasubramanian.* Chem. Phys. Lett.—1994.—**224**.— P. 325.
98. *M. Manoharan, M. M. Balakrishnarajan, P. Venuvanaligam, K. Balasubramanian.* Chem. Phys. Lett.—1994.—**222**.— P. 95.
99. *A. T. Balaban, X. Liu, D. J. Klein et al.* J. Chem. Inf. Comput. Sci.—1995.—**35**.— P. 396.
100. *D. Babič, A. T. Balaban, D. J. Klein.* J. Chem. Inf. Comput. Sci.—1995.—**35**.— P. 515.
101. *T. Laidboeur, D. Cabrol-Bass, O. Ivanciuc.* J. Chem. Inf. Comput. Sci.—1996.—**36**.— P. 811.
102. *L. A. Paquette, R. J. Ternansky, D. W. Balogh, W. J. Taylor.* J. Am. Chem. Soc.—1983.—**105**.— P. 5441.
103. *J. M. Schulman, T. Venanzi, R. L. Disch.* J. Am. Chem. Soc.—1975.—**97**.— P. 5335.
104. *A. T. Balaban.* Rev. Roum. Chim.—1986.—**31**.— P. 679.
105. Щодо оглядів теореми Пойя-Редфілда, див. а) *G. Polya and R. C. Read.* Combinatorial Enumeration of Groups, Graphs, and Chemical Compounds.— N. Y.: Springer-Verlag.—1987; б) *D. H. Rouvray.* Chem. Soc. Rev.—1974.—**3**.— P. 355; в) *A. T. Balaban.* Chemical Applications of Graph Theory.— London: Academic Press.—1976.
106. *K. Balasubramanian.* Chem. Phys. Lett.—1991.—**182**.— P. 257.
107. *K. Balasubramanian.* Chem. Phys. Lett.—1993.—**202**.— P. 399.
108. *K. Balasubramanian.* J. Phys. Chem.—1993.—**97**.— P. 6990.
109. *H. Hosoya.* Gendai-Kagaku.—1987.—**201**.— P. 38 (як зареферовано у посиланні I16).
110. *H. Friepertinger.* MATCH.—1996.—**33**.— P. 121.
111. *H. Friepertinger.* J. Chem. Inf. Comput. Sci.—1997.—**37**.— P. 535.
112. *M. Yu. Kornilov, T. V. Ljubchuk, V. I. Zamkovy, M. O. Shigorin, V. V. Plakhotnyk, S.D. Isaev.* Number of Isomers of Vertex and Edge Substitution in Icosahedral Fullerene C₆₀ and C₈₀ Series.— In Abstracts of 4th Biennial International Workshop IWFA'99 "Fullerenes and Atomic Clusters".— St.-Petersburg, Russia, October 4—8, 1999.— P. 227.

113. *J. Brocas*. J. Am. Chem. Soc.— 1986.— **108**.— P. 1135.
114. *W. Hässelbarth*. Theor. Chim. Acta.— 1985.— **67**.— P. 339.
115. *C. A. Mead*. J. Am. Chem. Soc.— 1987.— **109**.— P. 2130.
116. *S. Fujita*. Bull. Chem. Soc. Jpn.— 1990.— **63**.— P. 2759.
117. *S. Fujita*. Bull. Chem. Soc. Jpn.— 1991.— **64**.— P. 3215.
118. *Y. Shao, J. Wu, Y. Jiang*. J. Phys. Chem.— 1996.— **100**.— P. 15064.
119. *Y. H. Shao et al.* Chem. Phys. Lett.— 1995.— **242**.— P. 191.
120. *Y. H. Shao et al.* J. Phys. Chem.— 1996.— **100**.— P. 1554.
121. *Y. H. Shao et al.* Chem. Phys. Lett.— 1996.— **248**.— P. 336.
122. *P. W. Fowler*. J. Chem. Soc. Faraday Trans.— 1995.— **91**.— P. 2241.
123. *K. Balasubramanian*. Chem. Phys. Lett.— 1995.— **237**.— P. 229.

*Isaev S. D., Kornilov M. Yu., Ljubchuk T. V.,
Plakhotnyk V. V.*

SOME ASPECTS OF FULLERENE SYMMETRY

The definition of the fullerene as a closed polyhedral C_n cage can embrace a great variety of distinct isomers for each n , which calls for a need for a systematic theory of fullerenes. The development of this theory includes the following basic directions of investigations: 1) classifying fullerene structures; 2) solving the fullerene stability problem (deducing rules, which stable polyhedral structures should obey); 3) enumerating possible isomers. In the given survey results of these investigations are considered. The bibliography contains 123 references.