

Научная статья

УДК 54.022

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16110>

## СПОСОБЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МИДИ-ФУЛЛЕРЕНОВ НА ПРИМЕРЕ ИЗОМЕРОВ $C_{22}$ , $C_{24}$ И $C_{26}$

А. Н. Матвиенко ✉

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

Санкт-Петербург, Россия

✉ [matvienko\\_an@spbstu.ru](mailto:matvienko_an@spbstu.ru)

**Аннотация.** В работе систематизированы возможные способы образования изомеров миди-фуллеренов, а именно  $C_{22}$ ,  $C_{24}$  и  $C_{26}$ . Известны три наиболее простых механизма их получения: слияние углеродных куполов, имеющих одинаковую симметрию; слияние фуллеренов, имеющих совместимую симметрию; встраивание углеродных димеров в исходные фуллерены. Структуры с минимальной энергией образуются по третьему механизму и сохраняют топологическую симметрию третьего порядка. Порядок симметрии рассматриваемых фуллеренов изменяется от третьего к шестому. Проведенное геометрическое моделирование в совокупности с анализом энергий образования структур дает исследователям ясное представление о структурных характеристиках сформированных фуллеренов.

**Ключевые слова:** изомер, периодическая система, реакция синтеза, рост, фуллерен, энергия

**Для цитирования:** Матвиенко А. Н. Способы формирования структуры миди-фуллеренов на примере изомеров  $C_{22}$ ,  $C_{24}$  и  $C_{26}$  // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2023. Т. 16. № 1. С. 125–131. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16110>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16110>

## THE WAYS TO FORM MIDI-FULLERENS STRUCTURE EXEMPLIFIED BY $C_{22}$ , $C_{24}$ AND $C_{26}$ ISOMERS

A. N. Matvienko ✉

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

✉ [matvienko\\_an@spbstu.ru](mailto:matvienko_an@spbstu.ru)

**Abstract.** In this paper, the possible ways of forming the midi-fullerene isomers, namely  $C_{22}$ ,  $C_{24}$  and  $C_{26}$ , have been systematized. Three simplest mechanisms for their synthesizing are known. They are the fusion of carbon cupolas having the same symmetry; the fusion of fullerenes having compatible symmetry; embedding carbon dimers into initial fullerenes. The structures with minimal energy were formed through the use of the third mechanism retaining the topological three-fold symmetry. The symmetry order of studied fullerenes changed from the third to the sixth. The geometric modeling carried out in conjunction with the analysis of structures' formation energies gives researchers a clear idea of the structure of the resulting fullerenes.

**Keywords:** isomer, periodic system, fusion reaction, growth, fullerene, energy

**For citation:** Matvienko A. N., The ways to form midi-fullerens structure exemplified by  $C_{22}$ ,  $C_{24}$  and  $C_{26}$  isomers, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 16 (1) (2023) 125–131. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16110>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

### Вступление

Периодическая система основных фуллеренов, основанная на принципах симметрии, представлена в работе [1]. Идея такой системы связана с пространственной изомерией молекул – явлением, которое состоит в существовании молекул, имеющих одинаковую молекулярную массу и состав, но разное положение атомов в пространстве, и, следовательно, обладающих разными химическими и физическими свойствами [2, 3].

Наиболее простыми механизмами получения новых фуллеренов, в частности изомеров, которые выделяют их из других возможных, являются следующие:

слияние углеродных куполов, имеющих одинаковую симметрию [4];

слияние фуллеренов, обладающих совместимой симметрией [5];

встраивание углеродных димеров в исходные фуллерены [6].

В данной работе представлены структуры и энергии трех таких фуллеренов и их изомеров:  $C_{22}$ ,  $C_{24}$  и  $C_{26}$ , полученных с использованием указанных механизмов.

Цель настоящей работы – продемонстрировать применение способов получения фуллеренов, которые помогли найти фуллерены, различающиеся пространственным расположением своих атомов.

Однако существуют и другие изомеры, которые имеют одинаковое положение атомов, но различаются количеством и положением одинарных и двойных связей. В результате они также обладают разной энергией и могут быть названы электронными изомерами.

В работе представлены структуры фуллеренов двух крайних электронных конфигураций:

только с одинарными связями,

с одинарными и двойными связями (при условии, что максимальное количество возможных двойных связей расположено симметрично).

### Формирование изомеров фуллерена $C_{22}$ (топологическая симметрия)

Приведем два простых способа получения новых фуллеренов, образующихся путем встраивания углеродных димеров в исходные фуллерены.

**I. Встраивание димера в шестиугольник.** Начальной конфигурацией является фуллерен  $C_{20}$ . Он состоит из трех квадратов, трех шестиугольников и шести пятиугольников и обладает симметрией третьего порядка [4]. Для изучения роста фуллеренов эффективнее всего применить механизм, предложенный М. Эндо и Х. В. Крото в 1992 году [7]. Согласно выдвинутому ими механизму, димер углерода встраивается в один из шестиугольников исходного фуллерена (фуллерен  $C_{20}$ ). Такая операция приводит к растяжению и разрыву ковалентных связей в соединении  $C_{20}$ , которые параллельны возникающим растягивающим силам. В результате возникает новая атомная конфигурация и происходит увеличение массы двух атомов углерода. Строго говоря, механизм Эндо – Крото относится к димеру с одной связью. На основе предыдущих исследований было сделано заключение, что во многих случаях разумно рассматривать также димер с двойной связью.

Такое встраивание превращает фуллерен  $C_{20}$  (начальная конфигурация) в фуллерен  $C_{22}$ . Это сильно влияет только на один шестиугольник и два соседних квадрата. Шестиугольник превращается в два пятиугольника, а соседние квадраты становятся пятиугольниками. В результате получается кластер из четырех пятиугольников. По аналогии с работой [1], рассмотрим димер как промежуточный дефект и предположим, что фуллерен  $C_{22}$  обладает топологической симметрией третьего порядка. Полученный фуллерен содержит один квадрат, десять пятиугольников и два шестиугольника (рис. 1, а). Его можно назвать три-гекса<sub>3</sub>-пента<sub>9</sub> триакайдекаэдром  $C_{22}$ .

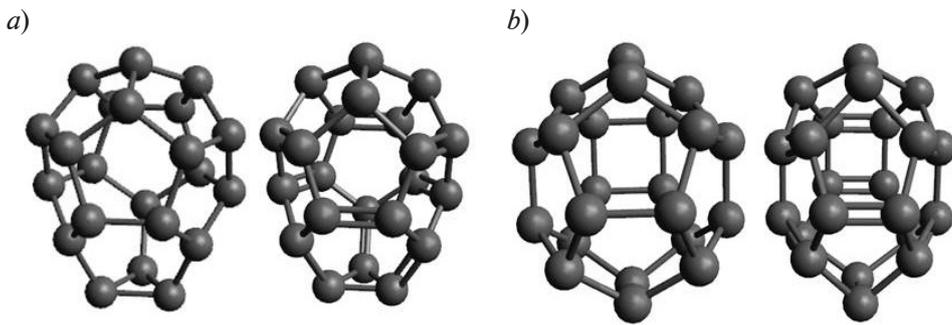


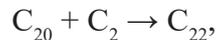
Рис. 1. Структуры фуллерена  $C_{22}$ , полученные способами I (a) и II (b).  
Энергии образования изомеров сведены в таблицу

**II. Встраивание димера в пятиугольник.** Начальная атомная конфигурация представляет собой правильный многогранник. Он состоит из двенадцати пятиугольников и известен как одно из пяти правильных тел Платона [4]. По аналогии с внедрением Эндо – Крото, когда углеродный димер обычно встраивается в противоположные стороны шестиугольника, можно представить другой тип внедрения. Здесь углеродный димер встроен в пятиугольник, параллельный одной из его сторон. В результате новый многогранник  $C_{22}$  сохраняет только одну ось симметрии, состоящую из трех частей (рис. 1, b).

#### Формирование изомеров фуллерена $C_{24}$ (топологическая симметрия)

Приведем теперь шесть способов получения новых фуллеренов путем встраивания углеродных димеров в исходные фуллерены.

**III. Встраивание димера в фуллерен  $C_{22}$ .** Исходный фуллерен состоит из двух шестиугольников, десяти пятиугольников и одного квадрата. Встраивание димера в один из двух шестиугольников превращает фуллерен  $C_{22}$  в фуллерен  $C_{24}$ . Аналогично реакции



один из двух шестиугольников превращается в два соседних пятиугольника, его сосед квадрат – в пятиугольник, а его сосед пятиугольник – в шестиугольник. В результате получается изомер, обладающий симметрией вращения-отражения шестого порядка. Однако, чтобы не терять связь с исходным фуллереном, можно рассматривать полученный фуллерен как имеющий топологическую симметрию третьего порядка. Конфигурация способна включать в себя еще один димер, что возвращает фуллерен  $C_{26}$  в группу симметрии третьего порядка периодической системы основных фуллеренов.

Таким образом, можно рассматривать отсутствующий димер как дефект «вакансии». И поэтому можно также предположить, что фуллерен  $C_{22}$  обладает топологической симметрией третьего порядка. Полученный фуллерен содержит двенадцать пятиугольников и два шестиугольника. Его можно назвать «пента<sub>12</sub>-гекса<sub>2</sub>-тетракайдекаэдром  $C_{24}$ ».

**IV. Слияние двух куполов  $C_{12}$ , имеющих симметрию третьего порядка.** В работе [2] для реакции



было показано, что возможны два типа соединения: зеркальная симметрия и симметрия вращения-отражения. В первом случае (рис. 2, a) нижний купол является зеркальной копией верхнего. Полученный фуллерен содержит два треугольника, три квадрата и девять шестиугольников. Во втором случае (рис. 2, b) нижний купол формируется как поворотное отражение верхнего.

Структуры, показанные на рис. 2, a и b, были названы «многогранником три<sub>2</sub>-тетра<sub>3</sub>-гекса<sub>9</sub>» и «усеченным додекаэдром» соответственно.

**V. Слияние двух куполов  $C_{12}$ , имеющих симметрию четвертого порядка.** Эта модель также изучалась в работе [8]. Окончательная атомная конфигурация состоит из двух квадратов, восьми пятиугольников и четырех шестиугольников, причем шестиугольники имеют форму лодки. Это тетра<sub>2</sub>-пента<sub>8</sub>-гекса<sub>4</sub>-многогранник.

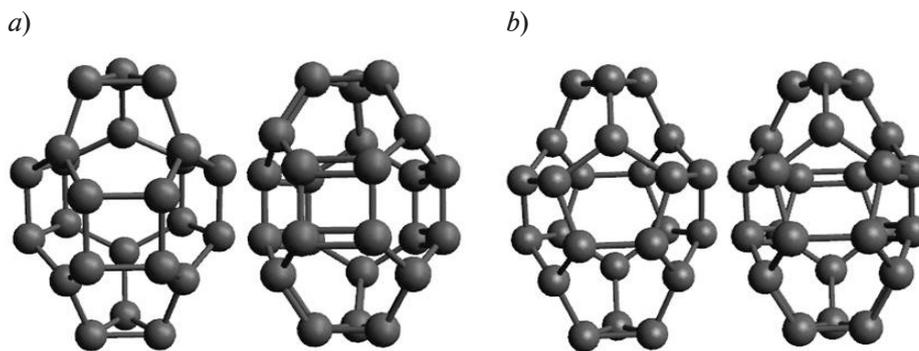


Рис. 2. Структуры фуллерена  $C_{24}$ , полученные слиянием углеродных куполов, имеющих одинаковую симметрию (способ IV); представлены два типа соединения: зеркальная симметрия (a) и симметрия вращения-отражения (b).

Энергии образования изомеров сведены в таблицу

**VI. Слияние двух мини-фуллеренов:  $C_8$  и  $C_{16}$ .** Такая конфигурация куба  $C_8$  с квадратным бочонком  $C_{16}$  была рассмотрена в статье [5] на основе теории графов. Реакция возможна, поскольку обе конфигурации обладают симметрией четвертого порядка и, следовательно, совместимы друг с другом. Однако этот фуллерен  $C_{24}$  в целом идентичен фуллерену, полученному путем слияния двух куполов  $C_{12}$ , имеющих симметрию четвертого порядка. Поэтому есть только другой способ получения этого фуллерена.

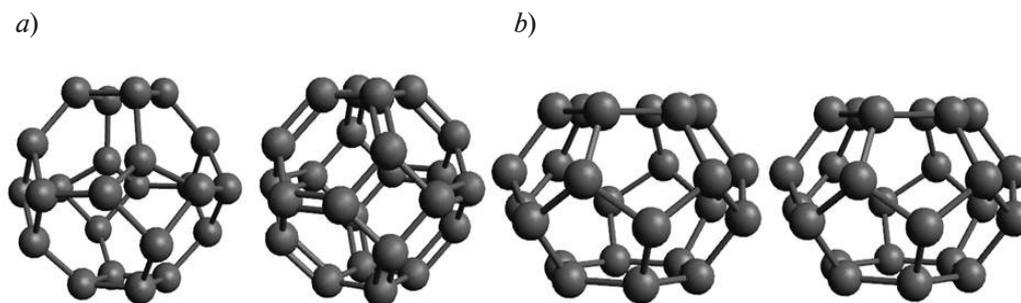


Рис. 3. Структуры фуллерена  $C_{24}$ , полученные способами VII (a) и VIII (b), а именно – слиянием фуллеренов, обладающих совместимой симметрией.

Энергии образования изомеров сведены в таблицу

**VII. Слияние плоского кластера  $C_8$  с куполом  $C_{16}$ .** Здесь обе конфигурации имеют симметрию четвертого порядка. Результаты показаны на рис. 3, a. Фуллерен содержит шесть квадратов и восемь шестиугольников. Этот изомер представляет собой усеченный октаэдр (кубоктаэдр), обладающий симметрией четвертого порядка.

**VIII. Слияние двух мини-фуллеренов  $C_{12}$ .** Здесь обе конфигурации имеют симметрию шестого порядка. На первый взгляд кажется, что это новая конфигурация (рис. 3, b). Однако, как и прежде, этот фуллерен  $C_{24}$  в целом идентичен фуллерену, построенному из многогранника  $C_{22}$  путем встраивания димера в шестиугольник. В нашем случае это многогранник, имеющий симметрию шестого порядка. Это многогранник гекса<sub>2</sub>-пента<sub>12</sub>.

#### Формирование изомеров фуллерена $C_{26}$

Рассмотрим случай образования фуллерена с обычной симметрией.

**IX. Фуллерен с симметрией третьего порядка.** Исходный фуллерен состоит из двенадцати пятиугольников и двух шестиугольников. Встраивание димера в шестиугольник на заднем плане превращает фуллерен  $C_{24}$  в фуллерен  $C_{26}$ . Это идеальный фуллерен, имеющий симметрию третьего порядка. Полученный фуллерен содержит двенадцать пятиугольников и три шестиугольника (рис. 4, a) [9]. Его можно назвать пента<sub>12</sub>-гекса<sub>3</sub>-пентакайкаэдром  $C_{26}$ .



Вернемся теперь к механизму образования фуллерена с топологической симметрией.

**Х. Встраивание димера в многогранник  $C_{24}$ .** Исходный идеальный фуллерен представлен на рис. 2, *a*. Встраивание димера в шестиугольник на заднем плане превращает фуллерен  $C_{24}$  в фуллерен  $C_{26}$ . Поскольку он содержит дополнительное промежуточное звено, это несовершенный фуллерен, обладающий топологической симметрией третьего порядка. Полученный фуллерен содержит два треугольника, один квадрат, четыре пятиугольника и восемь шестиугольников (рис. 4, *b*) [10]. Его можно назвать три<sub>2</sub>-тетра-пента<sub>4</sub>-гекса<sub>8</sub>-пентакайдекаэдром  $C_{26}$ .

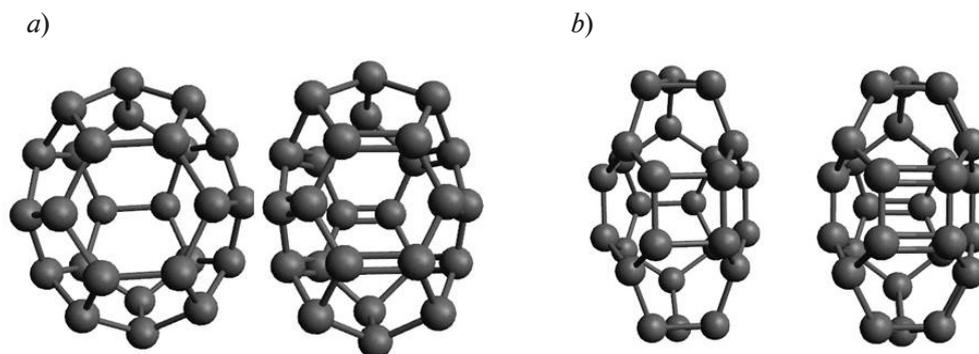


Рис. 4. Встраивание углеродного димера в исходный идеальный фуллерен; показаны случаи с обычной (*a*) и топологической (*b*) симметрией.

Энергии образования изомеров сведены в таблицу

#### Энергии формирования полученных изомеров

Таблица

#### Рассчитанные значения энергии образования изомеров фуллеренов

Химическая формула	Номер способа	Энергия, кДж/моль		
		$E_{\max}$	$E_{\min}$	
$C_{22}$	I	2170	1300	
	II	1673	<b>795</b>	
$C_{24}$	III	1198	<b>697</b>	
	IV	<i>a</i>	4346	2630
		<i>b</i>	3432	2106
	VI	2452	<b>853</b>	
	VII	3046	2067	
	VIII	1778	<b>697</b>	
$C_{26}$	IX	831	<b>801</b>	
	X	3613	2582	

Примечание. Способ IV включает зеркальную симметрию (*a*) и симметрию вращения-отражения (*b*).

Энергии образования различных изомеров, рассмотренных в настоящей статье, были определены с использованием прикладного вычислительного пакета Avogadro (см. таблицу). Энергия  $E_{\min}$  рассчитана для фуллеренов с одинарными химическими связями,  $E_{\max}$  — для фуллеренов с двойными связями.

Фуллерен  $C_{20}$ , у которого  $E_{\min} = 1083$  кДж/моль [9], служит в данной работе исходной структурой для построения структур, состоящих из большего количества атомов углерода. Данный фуллерен вместе с соединением  $C_{26}$ , у которого  $E_{\min} = 801$  кДж/моль, можно

считать идеальными фуллеренами, обладающими симметрией третьего порядка. У них энергии образования минимальны. Другими словами, совершенные фуллерены не производят при построении структуры с еще меньшей энергией. Единственно возможным механизмом образования таких фуллеренов является третий, а именно – путем встраивания углеродных димеров в исходные фуллерены. Следует отметить, что в дополнение к таким фуллеренам минимальная энергия образования характерна для фуллеренов с топологической симметрией третьего и четвертого порядков (способы II, III, VI и VIII, см. таблицу). Они образуются по механизмам, представленным в настоящей работе.

### Заключение

Представленное исследование содержит систематизацию возможных способов образования изомеров миди-фуллеренов, а именно  $C_{22}$ ,  $C_{24}$  и  $C_{26}$ . Как было указано во введении, существует три наиболее естественных механизма их конструирования. Анализ достигнутых результатов приводит к выводу, что идеальные фуллерены с минимальной энергией получают по третьему механизму, а именно – путем встраивания углеродных димеров в исходные фуллерены. Минимальной энергией обладают и фуллерены с топологической симметрией. Стоит подчеркнуть, что представленные фуллерены сохраняют топологическую симметрию третьего порядка, а также видны изменения порядка симметрии с третьего на шестой. Напомним, что под топологической симметрией подразумевается несовершенство в виде промежуточного либо свободного димера.

Таким образом, геометрическое моделирование позволяет получить четкое представление о структуре образующихся фуллеренов.

Полученные в работе результаты представляются автору полезными для исследователей как в области химических технологий, так и в практических приложениях при разработке самых разных устройств на основе фуллеренов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Melker A. I., Krupina M. A.** Modeling growth of midi-fullerenes from  $C_{48}$  to  $C_{72}$  // *Materials Physics and Mechanics*. 2017. Vol. 34. No. 1. Pp. 29–36.
2. **Sánchez-Bernabe F. J.** Towards a periodic pattern in classical and nonclassical fullerenes with tetrahedral structure // *Materials Physics and Mechanics*. 2020. Vol. 45. No. 1. Pp. 79–86.
3. **Poklonski N. A., Ratkevich S. V., Vyrko S. A.** Quantum-chemical calculation of carbododecahedron formation in carbon plasma // *The Journal of Physical Chemistry. A*. 2015. Vol. 119. No. 34. Pp. 9133–9139.
4. **Melker A. I., Krupina M. A., Matvienko A. N.** Nucleation and growth of fullerenes and nanotubes having four-fold symmetry // *Materials Physics and Mechanics*. 2021. Vol. 47. No. 2. Pp. 315–343.
5. **Amaya T., Natata T., Hirao T.** Synthesis of highly strained  $\pi$ -bowls from sumanene // *Journal of the American Chemical Society*. 2009. Vol. 131. No. 31. Pp. 10810–10811.
6. **Tunuguntla R. H., Henley R. Y., Yao Y.-C., Pham T. A., Wanunu M., Noy A.** Enhanced water permeability and tunable ion selectivity in subnanometer carbon nanotube porins // *Science*. 2017. Vol. 357. No. 6353. Pp. 792–796.
7. **Endo M., Kroto H. W.** Formation of carbon nanofibers // *The Journal of Physical Chemistry*. 1992. Vol. 96. No. 17. Pp. 6941–6943.
8. **Schwerdtfeger P., Wirz L. N., Avery J.** The topology of fullerenes // *WIREs Computational Molecular Science*. 2015. Vol. 5. No. 1. Pp. 96–145.
9. **Melker A. I., Matvienko A. N.** Natural isomers of fullerenes from  $C_{20}$  to  $C_{28}$  // *Materials Physics and Mechanics*. 2020. Vol. 45. No. 1. Pp. 49–59.
10. **Amiri H., Shepard K. L., Nickolls C., Sánchez R. H.** Single-walled carbon nanotubes: Mimics of biological channels // *Nano Letters*. 2017. Vol. 17. No. 2. Pp. 1204–1211.

### REFERENCES

1. **Melker A. I., Krupina M. A.**, Modeling growth of midi-fullerenes from  $C_{48}$  to  $C_{72}$ , *Materials Physics and Mechanics*. 34 (1) (2017) 29–36.



2. **Sánchez-Bernabe F. J.**, Towards a periodic pattern in classical and nonclassical fullerenes with tetrahedral structure, *Materials Physics and Mechanics*. 45 (1) (2020) 79–86.
3. **Poklonski N. A., Ratkevich S. V., Vyrko S. A.**, Quantum-chemical calculation of carbododecahedron formation in carbon plasma, *J. Phys. Chem. A*. 119 (34) (2015) 9133–9139.
4. **Melker A. I., Krupina M. A., Matvienko A. N.**, Nucleation and growth of fullerenes and nanotubes having four-fold symmetry, *Materials Physics and Mechanics*. 47 (2) (2021) 315–343.
5. **Amaya T., Natata T., Hirao T.**, Synthesis of highly strained  $\pi$ -bowls from sumanene, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (31) (2009) 10810–10811.
6. **Tunuguntla R. H., Henley R. Y., Yao Y.-C., et al.**, Enhanced water permeability and tunable ion selectivity in subnanometer carbon nanotube porins, *Science*. 357 (6353) (2017) 792–796.
7. **Endo M., Kroto H. W.**, Formation of carbon nanofibers, *J. Phys. Chem.* 96 (17) (1992) 6941–6943.
8. **Schwerdtfeger P., Wirz L. N., Avery J.**, The topology of fullerenes, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 5 (1) (2015) 96–145.
9. **Melker A. I., Matvienko A. N.**, Natural isomers of fullerenes from  $C_{20}$  to  $C_{28}$ , *Materials Physics and Mechanics*. 45 (1) (2020) 49–59.
10. **Amiri H., Shepard K. L., Nickolls C., Sánchez R. H.**, Single-walled carbon nanotubes: Mimics of biological channels, *Nano Lett.* 17 (2) (2017) 1204–1211.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

**МАТВИЕНКО Александра Николаевна** – инженер Высшей школы механики и процессов управления, ассистент (того же подразделения) Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

matvienko\_an@spbstu.ru

ORCID: 0000-0002-3012-1407

#### THE AUTHOR

**MATVIENKO Aleksandra N.**

*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

matvienko\_an@spbstu.ru

ORCID: 0000-0002-3012-1407

*Статья поступила в редакцию 15.11.2022. Одобрена после рецензирования 22.11.2022. Принята 22.11.2022.*

*Received 15.11.2022. Approved after reviewing 22.11.2022. Accepted 22.11.2022.*