

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И  
РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ  
 $C_{60}X_n$  (n = 2, 4, 6) С ПРИМЕНЕНИЕМ КОНЦЕПТУАЛЬНОЙ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА  
ПЛОТНОСТИ**

**Андрей Валерьевич Рябых<sup>1†</sup>, Ольга Андреевна Маслова<sup>2</sup>, Сергей Александрович Безносюк<sup>3</sup>,  
Артем Сергеевич Полянцев<sup>4</sup>, Дмитрий Станиславович Сподарев<sup>5</sup>,  
Светлана Вадимовна Сподарева<sup>6</sup>**

1,2,3,4,5,6 Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, 656049, Барнаул, Россия

<sup>1</sup>ryabykh@chem.asu.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-3699-3932>

<sup>2</sup>maslova@chem.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3862-3687>

<sup>3</sup>bsa1953@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4945-7197>

<sup>4</sup>polyntsev.chem@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-7617-1584>

<sup>5</sup>031204dmitriy@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0006-0474-5634>

<sup>6</sup>svetlanaspodareva@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0006-0474-5634>

**Аннотация.** Проведено комплексное компьютерное моделирование серий производных фуллерена  $C_{60}$ , модифицированных двумя, четырьмя и шестью идентичными функциональными группами X различной природы (X =  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ ,  $-C_3H_7$ ,  $-F$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-OH$ ,  $-OCH_3$ ,  $-OC_2H_5$ ,  $-SH$ ,  $-SCH_3$ ,  $-SC_2H_5$ ,  $-NH_2$ ,  $-NO_2$ ,  $-COOH$ ,  $-COCl$ ,  $-CONH_2$ ,  $-CN$ ). Целью работы являлось установление зависимостей между строением молекул и их ключевыми электронными и реакционными дескрипторами. Расчеты выполнены с помощью программных пакетов ORCA 6.1 и Multiwfn 3.8 в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала PBE0-D4 и базисных наборов def2-SVP (оптимизация структур) и def2-TZVPD (расчет электронных и реакционных дескрипторов). В рамках концептуальной DFT проанализированы химический потенциал  $\mu$ , жесткость  $\eta$ , электрофильтность  $\omega$ , нуклеофильтность  $N$ , энергии ионизации  $I$  и сродства к электрону  $A$ . Впервые для данных систем предложены относительные шкалы электронного химического потенциала  $\langle\delta\mu\rangle$  и жесткости  $\langle\eta\rangle$ , позволяющие классифицировать группы по силе и направленности их влияния на донорно-акцепторные свойства фуллереновых структур. Обнаружено кумулятивное усиление влияния заместителей при переходе от ди- к тетра-производным и отклонение от линейности для гекса-замещенных структур, обусловленное стерическими эффектами. Установлено, что объемные группы с гетероатомами (S, O, N) могут становиться новыми реакционными центрами. Результаты работы позволяют прогнозировать редокс-активность и связанные с ней свойства модифицированных фуллеренов и являются основой для целенаправленного дизайна структур с заданными свойствами.

**Ключевые слова:** фуллерен  $C_{60}$ , функциональные группы, концептуальная теория функционала плотности, реакционные дескрипторы, граничные молекулярные орбитали, донорно-акцепторные свойства.

**Благодарности:** Исследование выполнено в рамках реализации Программы развития университета на 2021-2030 годы в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030», проект «Модифицированные фуллерены в медицине и нанотехнологиях: квантово-химическое моделирование структурных, электронных и антиоксидантных свойств».

**Для цитирования:** Рябых А.В., Маслова О.А., Безносюк С.А., Полянцев А.С., Сподарев Д.С., Сподарева С.В. Компьютерное моделирование электронной структуры и реакционной способности модифицированных фуллеренов  $C_{60}X_n$  (n = 2, 4, 6) с применением концептуальной теории функционала плотности // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 4. С. 412-421. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.004.

---

Original article

## COMPUTER SIMULATION OF THE ELECTRONIC STRUCTURE AND REACTIVITY OF MODIFIED $C_{60}X_n$ FULLERENES ( $n = 2, 4, 6$ ) USING THE CONCEPTUAL DENSITY FUNCTIONAL THEORY

Andrey V. Ryabykh<sup>1†</sup>, Olga A. Maslova<sup>2</sup>, Sergey A. Beznosyuk<sup>3</sup>, Artem S. Polyntsev<sup>4</sup>,  
Dmitriy S. Spodarev<sup>5</sup>, Svetlana V. Spodareva<sup>6</sup>

<sup>1,2,3,4,5,6</sup>Altai State University, Lenina av., 61, 656049, Barnaul, Russia

<sup>1</sup>ryabykh@chem.asu.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-3699-3932>

<sup>2</sup>maslova@chem.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3862-3687>

<sup>3</sup>bsa1953@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4945-7197>

<sup>4</sup>polyntsev.chem@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-7617-1584>

<sup>5</sup>031204dmitriy@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0006-0474-5634>

<sup>6</sup>svetlanaspodareva@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0006-0474-5634>

**Abstract.** A comprehensive computer simulation of a series of  $C_{60}$  fullerene derivatives modified with two, four and six identical functional groups X of different nature ( $X = -CH_3, -C_2H_5, -C_3H_7, -F, -Cl, -Br, -OH, -OCH_3, -OC_2H_5, -SH, -SCH_3, -SC_2H_5, -NH_2, -NO_2, -COOH, -COCl, -CONH_2, -CN$ ) was performed. The aim of the work was to establish the dependencies between the structure of molecules and their key electronic and reaction descriptors. The calculations were performed using the ORCA 6.1 and Multiwfn 3.8 software packages within the framework of the density functional theory (DFT) using the PBE0-D4 hybrid functional and the def2-SVP (structure optimization) and def2-TZVPD (electron and reaction descriptor calculation) basis sets. Within the framework of the conceptual DFT, the chemical potential  $\mu$ , hardness  $\eta$ , electrophilicity  $\omega$ , nucleophilicity  $N$ , ionization energies  $I$  and electron affinities  $A$  were analyzed. For the first time, relative scales of electronic chemical potential  $\langle\delta\mu\rangle$  and hardness  $\langle\eta\rangle$  were proposed for these systems, allowing to classify the groups by the strength and direction of their influence on the donor-acceptor properties of fullerene structures. A cumulative increase in the influence of substituents upon transition from di- to tetra-derivatives and a deviation from linearity for hexa-substituted structures caused by steric effects were found. It was established that bulky groups with heteroatoms (S, O, N) can become new reaction centers. The results of the work allow one to predict the redox activity and related properties of modified fullerenes and are the basis for targeted design of structures with specified properties.

**Keywords:** fullerene  $C_{60}$ , functional groups, conceptual density functional theory, reaction descriptors, frontier molecular orbitals, donor-acceptor properties.

**Acknowledgements:** The research was carried out as part of the University's Development Program for 2021-2030 as part of the strategic academic leadership program "Priority 2030", the project "Modified fullerenes in medicine and nanotechnology: quantum chemical modeling of structural, electronic and antioxidant properties".

**For citation:** Ryabykh A.V., Maslova O.A., Beznosyuk S.A., Polyntsev A.S., Spodarev D.S. & Spodareva S.V. (2025). Computer simulation of the electronic structure and reactivity of modified  $C_{60}X_n$  fullerenes ( $n = 2, 4, 6$ ) using the conceptual density functional theory. *Fundamental'nye problemy sovremennoego materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(4), 412-421. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.004.

### Введение

Фуллерены – особый класс углеродных структур. Наиболее известный представитель,  $C_{60}$ , имеет форму усеченного икосаэдра с пяти- и шестичленными циклами. Уникальные физико-химические свойства и структурное разнообразие сделали фуллерены объектом интенсивных исследований [1, 2]. Особую роль в изучении фуллереновых структур играет квантово-химическое моделирование, позволяющее с высокой точностью описывать электронные

свойства и предсказывать устойчивость и реакционное поведение фуллеренов. Теоретические исследования с использованием методов теории функционала плотности (DFT) стали стандартным инструментом в данной области [3–5]. Уже первые работы показали устойчивость гидрированных и фторированных форм  $C_{60}$  и выявили закономерности изомерии при присоединении заместителей [6, 7]. Дальнейшие исследования систематизировали данные о структуре и реакционной способности галогенпроизводных фуллеренов [8, 9].

Модифицированные фуллерены представляют значительный интерес для современных материаловедения, нанотехнологий и биомедицины благодаря их уникальным электронным свойствам и широкому потенциалу применения — от электроники до систем адресной доставки лекарств. Однако целенаправленный дизайн таких материалов требует глубокого понимания взаимосвязи между природой заместителей и реакционной способностью модифицированного фуллереновых структур. Применение методов квантовой химии и концептуальной теории функционала плотности (Conceptual Density Functional Theory - CDFT) позволяет не только предсказать ключевые дескрипторы электронной структуры и реакционной способности, но и установить количественные критерии для селективного синтеза соединений с заданными свойствами [10].

Целью данного исследования является комплексный анализ средствами CDFT серий производных фуллера C<sub>60</sub>, модифицированных двумя, четырьмя и шестью идентичными заместителями различной электронной природы (X), как электронодонорных, так и электроноакцепторных (X = -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -F, -Cl, -Br, -OH, -OCH<sub>3</sub>, -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -SH, -SCH<sub>3</sub>, -SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -COOH, -COCl, -CONH<sub>2</sub>, -CN), для установления количественных взаимосвязей между строением молекул и их ключевыми электронными и реакционными дескрипторами.

### Методика исследования

Компьютерное моделирование проводили в программном пакете ORCA 6.1 [11] с применением в качестве метода расчета гибридный функционал плотности PBE0 [12]. В работе использовали два базисных набора функций: def2-SVP для оптимизации структуры молекул C<sub>60</sub>X<sub>n</sub> (параметры сходимости критериев TightSCF и TightOPT) и def2-TZVPD с добавлением диффузных функций (критически важных для моделирования анионов C<sub>60</sub>X<sub>n</sub><sup>-</sup>) при оценке одноточечной энергии и дескрипторов CDFT оптимизированных структур [13, 14]. Для учета дисперсионных взаимодействий в дополнение к функционалу PBE0 использовали дисперсионную поправку D4 [15].

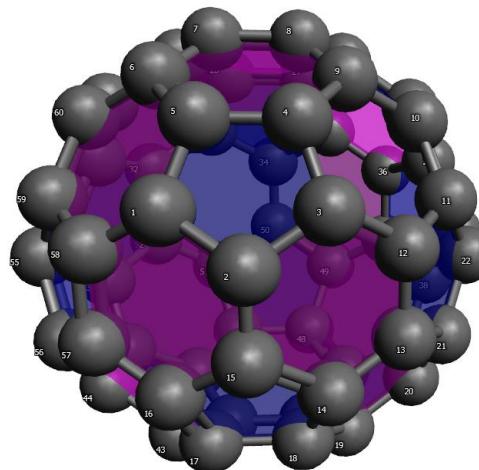
Среди всего разнообразия изомеров C<sub>60</sub>X<sub>n</sub> выбрали по одному устойчивому изомеру каждой серии [7]. Модель фуллеренового каркаса C<sub>60</sub> с использованной нумерацией атомов при-

ведена на рисунке 1. Функциональные группы присоединяли к следующим атомам С: C<sub>60</sub>X<sub>2</sub> (2, 15); C<sub>60</sub>X<sub>4</sub> (6, 9, 12, 15); C<sub>60</sub>X<sub>6</sub> (4, 6, 9, 12, 15, 58).

Для описания электронной структуры и реакционной способности полученных структур C<sub>60</sub>X<sub>n</sub> применяли дескрипторы, описанные в рамках CDFT [10], которые рассчитывали через величины одноточечных энергий при T = 0 К (Final Single Point Energy – FSP):

1. **Энергетический зазор**  $\Delta E$  – разница между энергиями низшей свободной молекулярной орбитали (HCMO) и высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО)

$$\Delta E = E_{(HCMO)} - E_{(VZMO)} \quad (1)$$



**Рисунок 1.** Нумерация атомов углерода в структуре фуллера C<sub>60</sub>

**Figure 1.** Numbering of carbon atoms in the fullerene structure C<sub>60</sub>

1. **Первая энергия ионизации** I – энергия, необходимая для отрыва одного электрона от структуры с сохранением геометрии:

$$I_1 = FSP(C_{60}X_n^+) - FSP(C_{60}X_n) \quad (2)$$

Этот дескриптор является мерой легкости отдачи электрона.

2. **Первая энергия сродства к электрону** A – энергия, которая выделяется или поглощается при присоединении электрона к структуре с сохранением геометрии:

$$A_1 = FSP(C_{60}X_n^-) - FSP(C_{60}X_n) \quad (3)$$

Этот дескриптор является мерой легкости принятия электрона. В данном исследовании значение A > 0 соответствует экзотермичному процессу.

3. **Химический электронный потенциал  $\mu$**  – изменение энергии атомно-молекулярной системы ( $E$ ) при присоединении электрона ( $N$ ) при постоянстве геометрии структуры (сохранение ядерного потенциала  $V_{\text{я}} = \text{const}$ ):

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V_{\text{я}}=\text{const}} \approx -\frac{I + A}{2} \quad (4)$$

Дескриптор показывает способность структуры участвовать в донорно-акцепторных взаимодействиях и способность смещать на себя электронную плотность от другой структуры. При образовании системы из взаимодействующих структур электронная плотность будет преимущественно перетекать к той структуре, у которой более отрицательная величина  $\mu$ .

4. **Абсолютная химическая жесткость  $\eta$**  – скорость изменения химического электронного потенциала  $\mu$  при добавлении/удалении электрона при постоянстве геометрии структуры:

$$\eta = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V_{\text{я}}=\text{const}} = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{V_{\text{я}}=\text{const}} \approx \frac{I - A}{2} \quad (5)$$

Этот показатель характеризует стабильность структуры по отношению к изменению количества электронов, то есть устойчивость к окислению/восстановлению. Чем больше  $\eta$ , тем больше будет устойчивость структуры к перераспределению заряда.

5. **Электрофильтность  $\omega$**  – показатель, отражающий меру способности взаимодействия структуры с нуклеофилом:

$$\omega = \frac{1}{2} \cdot \frac{\mu^2}{\eta} \quad (6)$$

6. **Нуклеофильность  $N$**  – показатель, отражающий меру способности взаимодействия структуры с электрофилом. Этот дескриптор оценивали как разность между энергией ВЗМО моделируемой структуры и энергией ВЗМО тетрацианоэтилена (TCE)  $C_2(CN)_4$ , которая была получена на том же уровне теории (PBE0-D4 / def2-TZVPD):

$$\Delta E = E_{(\text{ВЗМО})} - E_{(\text{ВЗМО})}^{TCE} \quad (7)$$

В рамках моделирования энергия ВЗМО ТСЕ составила -9,66 эВ.

7. **Статическая поляризуемость  $\alpha$**  – мера отклика электрического поля структуры на внешнее электрическое поле. Чем больше  $\alpha$ , тем легче деформируется электронная оболочка моделируемой структуры, и тем легче будет происходить возможный перенос электрона. В CDFT высокая поляризуемость может указы-

вать на сильные нелинейные оптические свойства или склонность к образованию ван-дерваальсовых комплексов.

Атомные вклады групп  $X$  в ВЗМО и НСМО всей молекулярной структуры оценивали с помощью программного пакета Multiwfn 3.8 [16, 17] путем анализа аттракторов и бассейнов электронной плотности (Basin analysis) с последующим интегрированием орбитальной плотности по бассейнам.

## Результаты и их обсуждение

### 3.1. Влияние природы и количества групп на электронную структуру и реакционные дескрипторы

Рассмотрим расчетные дескрипторы электронной структуры и реакционной способности по CDFT для серий моделируемых структур (таблица). Строки в таблице для каждой серии  $C_{60}X_n$  расположены в порядке увеличения химического электронного потенциала  $\mu$ . Также в первой строке приведены значения для фуллера  $C_{60}$  без функциональных групп.

Абсолютно для всех модификаций серий  $C_{60}X_n$  характерно выделение энергии при присоединении электрона, о чем свидетельствует знак сродства к электрону  $A$ .

Данные таблицы показывают, что введение двух любых одинаковых функциональных групп  $X$  в моделируемые положения приводят к уменьшению энергетического зазора между граничными молекулярными орбиталями (2,69–2,79 эВ), тогда как у немодифицированного фуллера  $C_{60}$  он составляет 2,95 эВ. Электроноакцепторные группы ( $CN$ ,  $NO_2$ ,  $SOCl$ ) увеличивают энергию ионизации  $I$ , сродство к электрону  $A$  и электрофильтность  $\omega$ , снижая при этом химический электронный потенциал  $\mu$  и нуклеофильность  $N$ , что свидетельствует об усилении окислительных свойств моделируемых структур. В то же время электронодонорные группы (алкильные  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ , а также сероорганические  $SCH_3$  и  $SC_2H_5$ ) снижают  $I$  и  $A$ , повышая  $\mu$  и  $N$ , придавая структурам восстановительные свойства. Кроме того, наблюдается рост поляризуемости ( $\alpha$ ) для объемных и легко деформируемых групп (например,  $SCH_3$ ,  $SC_2H_5$ ,  $Br$ ), что отражает увеличение способности всей электронной структуры к деформации под внешним воздействием.

**Таблица.** Расчетные параметры электронной структуры и реакционной способности CDFT для структур  $C_{60}X_n$

**Table.** Calculated parameters of electronic structure and CDFT reactivity for  $C_{60}X_n$  structures

$C_{60}X_2$								
Группа	Зазор, эВ	$I$ , эВ	$A$ , эВ	$\mu$ , эВ	$\eta$ , эВ	$\omega$ , эВ	$N$ , эВ	$\alpha$ , $\text{\AA}^3$
Фуллерен	2,95	7,72	2,65	-5,19	2,54	5,30	3,07	80,43
CN	2,77	7,87	3,03	-5,45	2,42	6,13	2,90	86,42
NO <sub>2</sub>	2,79	7,84	2,98	-5,41	2,43	6,03	2,92	86,55
COCl	2,76	7,68	2,87	-5,28	2,41	5,79	3,07	90,48
F	2,78	7,69	2,80	-5,24	2,44	5,62	3,10	81,33
Cl	2,76	7,62	2,78	-5,20	2,42	5,59	3,15	86,55
Br	2,75	7,57	2,77	-5,17	2,40	5,56	3,18	89,72
OH	2,75	7,52	2,67	-5,09	2,42	5,35	3,27	82,83
SH	2,73	7,46	2,68	-5,07	2,39	5,39	3,29	89,10
COOH	2,74	7,47	2,66	-5,07	2,40	5,34	3,29	87,33
CONH <sub>2</sub>	2,71	7,44	2,68	-5,06	2,38	5,37	3,32	88,98
OCH <sub>3</sub>	2,75	7,44	2,62	-5,03	2,41	5,25	3,33	87,13
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,75	7,40	2,60	-5,00	2,40	5,21	3,35	91,50
SCH <sub>3</sub>	2,71	7,34	2,62	-4,98	2,36	5,25	3,39	93,41
NH <sub>2</sub>	2,74	7,39	2,56	-4,97	2,41	5,13	3,39	84,52
SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,69	7,29	2,62	-4,95	2,34	5,25	3,42	97,77
CH <sub>3</sub>	2,72	7,31	2,52	-4,92	2,40	5,04	3,46	85,46
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,71	7,27	2,51	-4,89	2,38	5,01	3,49	89,44
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2,70	7,23	2,50	-4,87	2,37	5,00	3,51	93,86
$C_{60}X_4$								
CN	2,70	8,29	3,60	-5,95	2,34	7,55	2,42	92,31
NO <sub>2</sub>	2,57	8,19	3,62	-5,90	2,28	7,64	2,53	92,90
COCl	2,77	7,78	3,04	-5,41	2,37	6,17	2,93	99,12
F	2,84	7,79	2,85	-5,32	2,47	5,73	2,99	81,84
Cl	2,80	7,67	2,86	-5,27	2,41	5,77	3,06	92,05
Br	2,77	7,60	2,86	-5,23	2,37	5,77	3,10	98,13
COOH	2,76	7,52	2,77	-5,15	2,37	5,58	3,19	93,90
CONH <sub>2</sub>	2,67	7,46	2,84	-5,15	2,31	5,73	3,24	97,71
OH	2,73	7,48	2,75	-5,12	2,37	5,54	3,28	85,34
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,70	7,48	2,74	-5,11	2,37	5,5	3,35	101,43
OCH <sub>3</sub>	2,68	7,41	2,78	-5,09	2,31	5,61	3,30	93,22
SH	2,77	7,41	2,67	-5,04	2,37	5,35	3,30	96,67
SCH <sub>3</sub>	2,70	7,32	2,74	-5,03	2,29	5,51	3,33	106,11
SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,68	7,24	2,71	-4,98	2,26	5,47	3,40	115,17
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,77	7,26	2,41	-4,84	2,43	4,82	3,57	98,03
CH <sub>3</sub>	2,78	7,22	2,43	-4,82	2,39	4,86	3,52	90,37
NH <sub>2</sub>	2,78	7,21	2,39	-4,80	2,41	4,77	3,54	87,92
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2,77	7,09	2,41	-4,75	2,34	4,82	3,59	106,38
$C_{60}X_6$								
CN	3,25	8,50	3,27	-5,89	2,62	6,62	2,22	95,86
NO <sub>2</sub>	3,16	8,39	3,26	-5,83	2,57	6,61	2,32	96,72
COCl	3,21	7,98	2,84	-5,41	2,57	5,69	2,71	107,29
F	3,12	7,99	2,78	-5,39	2,61	5,57	2,78	81,77
Cl	3,14	7,87	2,72	-5,30	2,58	5,45	2,85	96,42
Br	3,07	7,79	2,81	-5,30	2,49	5,64	2,89	105,01
SH	3,17	7,49	2,39	-4,94	2,55	4,78	3,20	103,02
OH	3,14	7,51	2,32	-4,92	2,59	4,66	3,24	86,09
COOH	3,19	7,48	2,30	-4,89	2,59	4,62	3,24	98,42
CONH <sub>2</sub>	3,12	7,41	2,34	-4,87	2,53	4,69	3,29	102,69
OCH <sub>3</sub>	3,14	7,33	2,23	-4,78	2,55	4,47	3,37	98,22
SCH <sub>3</sub>	3,16	7,25	2,23	-4,74	2,51	4,47	3,39	114,92
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,12	7,22	2,18	-4,70	2,52	4,39	3,45	110,81
SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,09	7,12	2,19	-4,65	2,47	4,39	3,51	128,26
NH <sub>2</sub>	3,12	7,19	2,06	-4,63	2,57	4,17	3,55	90,52
CH <sub>3</sub>	3,19	7,11	1,92	-4,51	2,60	3,92	3,63	93,16
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,18	7,01	1,88	-4,45	2,57	3,85	3,70	104,32
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	3,18	6,96	1,88	-4,42	2,54	3,85	3,72	116,53

При переходе от ди-замещенных  $C_{60}X_2$  к тетра-замещенным  $C_{60}X_4$  производным фуллера на наблюдается кумулятивный эффект: электроноакцепторные группы CN и NO<sub>2</sub> значительно усиливают окислительные свойства, демонстрируя высокие значения электрофильности 7,55 эВ и 7,64 эВ соответственно и энергии ионизации выше 8 эВ. Структуры  $C_{60}(CN)_4$  и  $C_{60}(NO_2)_4$  можно охарактеризовать как сильные акцепторные. Электронодонорные группы (алкильные CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, аминогруппа NH<sub>2</sub>) формируют ярко выраженные донорные системы, что показано снижением I и возрастанием  $\mu$  и N. В большинстве случаев поляризуемость закономерно возрастает, так как увеличивается число групп. При этом наиболее сильно возрастает поляризуемость структур с большими функциональными группами (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, SCH<sub>3</sub>, SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

Для гекса-замещенных модификаций зависимость уже нелинейная: зазор между граничными МО не уменьшается, а возрастает (до 3,07-3,25 эВ). Модификации  $C_{60}(CN)_6$ ,  $C_{60}(NO_2)_6$ ,  $C_{60}(COCl)_6$  и  $C_{60}F_6$  сохраняют свойства сильных окислителей, но в целом их характеристики как акцепторов электронов (например, A,  $\omega$ ) несколько меньше, чем для тетра-замещенных производных  $C_{60}(CN)_4$ ,  $C_{60}(NO_2)_4$ ,  $C_{60}(COCl)_4$  и  $C_{60}F_4$ .

Это можно объяснить стерическим взаимодействием близко расположенных функциональных групп, которое возрастает с увеличением количества заместителей.

Алкильные производные  $C_{60}(CH_3)_6$ ,  $C_{60}(C_2H_5)_6$  и  $C_{60}(C_3H_7)_6$  показывают минимальные значения I и A, максимальные величины  $\mu$  и N, что делает их наиболее эффективными восстановителями среди исследованных структур. Поляризуемость  $C_{60}X_6$  структур выше, чем  $C_{60}X_2$  и  $C_{60}X_4$ . Производное  $C_{60}(SC_2H_5)_6$  имеет очень высокую статическую поляризуемость 128,26 Å<sup>3</sup>, так как содержит объемные тиоэтильные группировки с атомами серы, которые легко поляризуются.

Таким образом, для гекса-замещенных производных наблюдается осложнение выявленных тенденций, связанное со стерическими и электростатическими взаимодействиями между функциональными группами. Несмотря на это, общая направленность изменения свойств сохраняется.

Для количественной оценки влияния каждой функциональной группы X на электронную структуру фуллеренового остова  $C_{60}$  в рамках данного исследования ввели относительные шкалы, позволяющие сопоставить их донорно-акцепторные свойства и влияние на жесткость электронной структуры исследуемых молекул. В качестве эталонных значений выбрали параметры немодифицированного фуллера:  $\mu_0 = -5,19$  эВ и  $\eta_0 = 2,54$  эВ. Для каждого функционального производного  $C_{60}X_n$  ( $n = 2, 4, 6$ ) определили относительные изменения электронного химического потенциала и жесткости, деленные на количество групп n:

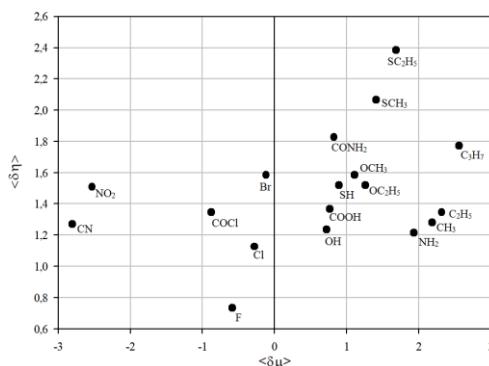
$$\delta\mu_i = \frac{\mu_0 - \mu_i}{n\mu_0} \cdot 100\% \quad \delta\eta_i = \frac{\eta_0 - \eta_i}{n\eta_0} \cdot 100\% \quad \text{и}$$

Далее для каждой группы X вычислили средние значения  $\langle\delta\mu\rangle$  и  $\langle\delta\eta\rangle$  по всем трем сериям  $C_{60}X_n$ . Совместно шкалы приведены на рисунке 2. Интерпретация относительных шкал в рамках изучаемых фуллереновых систем следующая:

1. Отрицательные значения  $\langle\delta\mu\rangle$  соответствуют акцепторному (окислительному) действию – смещению электронного химического потенциала в сторону более низких энергий; положительные значения  $\langle\delta\mu\rangle$  соответствуют донорному (восстановительному) действию функциональной группы X.

2. Увеличение  $\langle\delta\eta\rangle$  соответствует снижению жесткости электронной структуры и устойчивости системы к изменению количества электронов, облегчая деформируемость электронного облака структуры, способствуя переносу заряда.

Значения  $\mu$  и  $\eta$  демонстрируют ожидаемые тенденции: для донорных заместителей химический потенциал смещается к менее отрицательным значениям, что отражает повышенную склонность к окислению структур с этими заместителями; акцепторные группы, напротив, делают  $\mu$  более отрицательным. Шкала химического потенциала  $\langle\delta\mu\rangle$  формирует универсальный ряд заместителей, что дает возможность классификации донорно-акцепторных свойств этих функциональных групп.



**Рисунок 2.** Классификация функциональных групп по шкалам  $\langle\delta\mu\rangle$  и  $\langle\delta\eta\rangle$

**Figure 2.** Classification of functional groups on the scales of  $\langle\delta\mu\rangle$  and  $\langle\delta\eta\rangle$

Шкала жесткости  $\langle\delta\eta\rangle$  не образует единого линейного ряда, так как  $\eta$  является величиной второго порядка – второй производной энергии системы по числу электронов. Ее значения зависят не только от природы заместителя, но и от асимметричного влияния на граничные MO, а также от степени замещения и стерических факторов. При этом шкала  $\eta$  выполняет важную вспомогательную функцию, позволяя различать, какие заместители «смягчают» электронную структуру (понижают  $\eta$ , повышая восприимчивость к переносу заряда), а какие делают «жестче» (повышают  $\eta$ , увеличивая устойчивость к возмущениям). В среднем введение любой функциональной группы X снижает жесткость структуры по сравнению с устойчивой системой чистого фуллерена  $C_{60}$ . Это справедливо для малого количества заместителей ( $n = 2, 4$ ). Для шести групп зависимость неоднозначна. Но можно отметить, что группы, для которых значения  $\langle\delta\eta\rangle$  наименьшие, слегка повышают общую жесткость  $\eta$ , а группы, для которых значения  $\langle\delta\eta\rangle$  высокие, имеют тенденцию к сохранению или снижению  $\eta$ .

Таким образом, шкала  $\mu$  задает универсальное направление донорно-акцепторных эффектов, тогда как шкала  $\eta$  отражает степень электронной гибкости или стабильности производных.

Выявленные закономерности и наблюдаемые эффекты в изменении глобальных реакционных дескрипторов находят свое прямое отражение в свойствах граничных молекулярных орбиталях, анализ которых представлен в следующем разделе.

### 3.2. Граничные молекулярные орбитали

Энергии ВЗМО и НСМО для всех серий представлены на рисунке 3. Можно выделить следующие тенденции:

1. Введение групп, для которых  $\langle\delta\mu\rangle$  отрицательно ( $CN, NO_2, COCl, F, Cl, Br$ ), в среднем уменьшает энергию ВЗМО. С увеличением числа групп эффект значительно усиливается.

2. Введение групп, для которых  $\langle\delta\mu\rangle$  положительно, в среднем увеличивает энергию ВЗМО. Эффект мало зависит от количества групп.

3. Электроноакцепторные группы оказывают на энергию ВЗМО более сильное влияние, чем электронодонорные группы.

4. Введение групп, для которых  $\langle\delta\mu\rangle$  отрицательно, в среднем уменьшает энергию НСМО. С увеличением числа групп эффект незначительно усиливается.

5. Введение групп, для которых  $\langle\delta\mu\rangle$  положительно, в среднем случае увеличивает энергию НСМО. С увеличением числа групп эффект усиливается.

6. Электронодонорные группы оказывают на энергию НСМО более сильное влияние, чем электроноакцепторные группы.

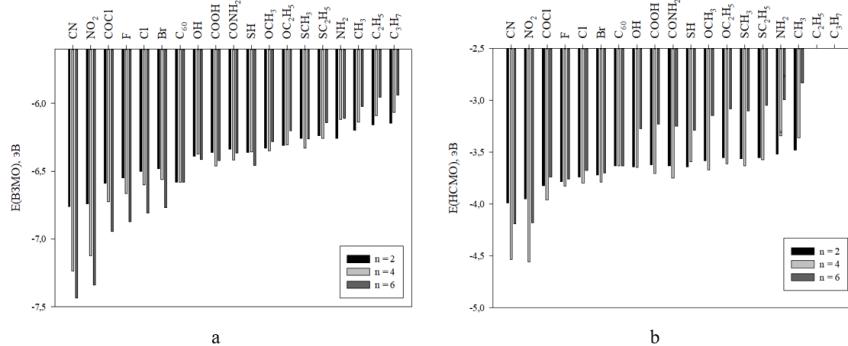
Рассмотрим далее вклады атомов функциональных групп X в электронную плотность ВЗМО и НСМО (рисунок 4). Можно выделить следующие тенденции:

1. Электронодонорные группы в целом вносят больше вклада в электронную плотность ВЗМО, чем электроноакцепторные группы, особенно это проявляется у легко поляризуемых групп ( $SH, SCH_3, SC_2H_5$ ).

2. Для распределения электронной плотности НСМО наблюдается иная тенденция: электроноакцепторные группы вносят больше вклада, чем электронодонорные. С ростом поляризуемости группы величина атомного вклада увеличивается ( $NO_2, Cl, Br$ ).

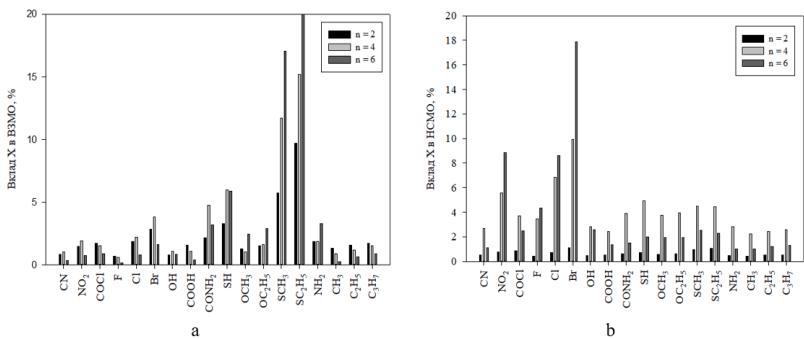
3. В многоатомных группах X наибольшие вклады вносят гетероатомы, содержащие неподеленные пары р-электронов (N, O, S). Так, в случае группы  $SC_2H_5$  ее вклад в ВЗМО составляет 75 %. Эта ВЗМО практически полностью состоит из неподеленных 3р-пар атомов серы.

Согласно атомным вкладам групп X в ВЗМО, большие группы, такие как  $CONH_2, SH, SCH_3, SC_2H_5$ , могут значительно изменять профиль распределения электронной плотности при отдаче электрона, становясь реакционными центрами электрофильной атаки вместо углеродного каркаса  $C_{60}$ . Аналогичное справедливо для групп  $NO_2, Cl, Br$ , как групп с большим вкладом в НСМО, в случае нуклеофильной атаки.



**Рисунок 3.** Зависимость энергии высшей В3МО (а) и НСМО (б) структур  $C_{60}X_n$ . Функциональные группы приведены в порядке увеличения  $\langle\delta\mu\rangle$ . Приведены значения энергий орбиталей для чистого фуллерена ( $C_{60}$ )

**Figure 3.** Dependence of the energy of the higher HOMO (a) and LUMO (b) structures of  $C_{60}X_n$ . The functional groups are listed in increasing  $\langle\delta\mu\rangle$ . The values of the orbital energies for pure fullerene ( $C_{60}$ ) are given



**Рисунок 4.** Величины вкладов атомов групп X в электронную плотность В3МО (а) и НСМО (б). Вклад группы  $SC_2H_5$  в В3МО для  $n = 6$  выходит за рамки диапазона графика и составляет 75 %

**Figure 4.** The values of the contributions of atoms of groups X to the electron density of HOMO (a) and LUMO (b). The contribution of the  $SC_2H_5$  group to the HOMO for  $n = 6$  is beyond the range of the graph and amounts to 75 %

### Заключение

Методами DFT и CDFT проведено моделирование серий модифицированных фуллеренов  $C_{60}X_n$  ( $n = 2, 4, 6$ ) с функциональными группами различной природы. Установлены закономерности влияния природы и количества групп на электронную структуру и реакционную способность производных фуллерена.

1. Показано, что электронные и реакционные дескрипторы (химический потенциал  $\mu$ , жесткость  $\eta$ , электрофильность  $\omega$ , нуклеофильность  $N$ ) систематически изменяются в зависимости от донорно-акцепторных свойств групп X.

2. Для моделируемых систем разработаны относительные шкалы  $\langle\delta\mu\rangle$  и  $\langle\delta\eta\rangle$ , позволяющие классифицировать функциональные группы

по их влиянию на свойства фуллереновых структур и ранжировать силу этого влияния.

3. Анализ граничных молекулярных орбиталей (В3МО и НСМО) и атомных вкладов функциональных групп показал, что электронодонорные группы преимущественно влияют на В3МО путем смешивания, а электроноакцепторные таким же образом – на НСМО.

4. Установлено, что гетероатомы (N, O, S) в составе групп X в объемных заместителях с большой поляризаемостью  $\alpha$  и малой жесткостью  $\eta$  могут становиться новыми реакционными центрами, внося высокий вклад в соответствующие граничные молекулярные орбитали.

Таким образом, полученные результаты предоставляют фундаментальную основу для целенаправленного дизайна модифицированных фуллеренов с заданными электронными и

реакционными свойствами для применения в материаловедении и нанотехнологиях.

### Список литературы

- Пиотровский Л. Б. Фуллерены в дизайне лекарственных веществ //Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – №. 7-8. – С. 6-18.
- Котельников А. И. и др. Гибридныеnanoструктуры на основе фуллеренов для применения в медицине //Альманах клинической медицины. – 2008. – №. 17-2. – С. 340-343.
- Zheng G., Irle S., Morokuma K. Performance of the DFTB method in comparison to DFT and semiempirical methods for geometries and energies of C<sub>20</sub>–C<sub>86</sub> fullerene isomers //Chemical physics letters. – 2005. – Т. 412. – №. 1-3. – С. 210-216.
- Shao N., Gao Y., Zeng X. C. Search for lowest-energy fullerenes 2: C<sub>38</sub> to C<sub>80</sub> and C<sub>112</sub> to C<sub>120</sub> //The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Т. 111. – №. 48. – С. 17671-17677.
- Paulus B. Electronic and structural properties of the cage-like molecules C<sub>20</sub> to C<sub>36</sub> //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2003. – Т. 5. – №. 16. – С. 3364-3367.
- Bakowies D., Thiel W. Theoretical study of buckminsterfullerene derivatives C<sub>60</sub>X<sub>n</sub> (X= H, F; n= 2, 36, 60) //Chemical physics letters. – 1992. – Т. 192. – №. 2-3. – С. 236-242.
- Clare B. W., Kepert D. L. Early stages in the addition to C<sub>60</sub> to form C<sub>60</sub>X<sub>n</sub>, X= H, F, Cl, Br, CH<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> //Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. – 2003. – Т. 621. – №. 3. – С. 211-231.
- Goryunkov A. A. et al. Synthesis, structures and reactivity of polyhalo [60] fullerenes //Russian Chemical Reviews. – 2007. – Т. 76. – №. 4. – С. 289.
- Kuvychko I. V. et al. Soluble chlorofullerenes C<sub>60</sub>Cl<sub>2, 4, 6, 8, 10</sub>. Synthesis, purification, compositional analysis, stability, and experimental/theoretical structure elucidation, including the X-ray structure of C<sub>1</sub>-C<sub>60</sub>Cl<sub>10</sub> //Journal of the American Chemical Society. – 2010. – Т. 132. – №. 18. – С. 6443-6462.
- Chakraborty D., Chattaraj P. K. Conceptual density functional theory based electronic structure principles //Chemical Science. – 2021. – Т. 12. – №. 18. – С. 6264-6279.
- Neese F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0 //Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2022. – Т. 12. – №. 5. – С. e1606.
- Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model //The Journal of chemical physics. – 1999. – Т. 110. – №. 13. – С. 6158-6170.
- Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2005. – Т. 7. – №. 18. – С. 3297-3305.
- Rappoport D., Furche F. Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations //The Journal of chemical physics. – 2010. – Т. 133. – №. 13.
- Caldeweyher E. et al. A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction //The Journal of chemical physics. – 2019. – Т. 150. – №. 15.
- Lu T., Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer //Journal of computational chemistry. – 2012. – Т. 33. – №. 5. – С. 580-592.
- Lu T. A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn //The Journal of chemical physics. – 2024. – Т. 161. – №. 8.

### Информация об авторах

А. В. Рябых – кандидат химических наук, доцент кафедры физической и неорганической химии Алтайского государственного университета.

О. А. Маслова – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической и неорганической химии Алтайского государственного университета.

С. А. Безносюк – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и неорганической химии Алтайского государственного университета.

А. С. Полянцев – студент 4 курса бакалавриата кафедры физической и неорганической химии Алтайского государственного университета.

Д. С. Сподарев – студент 4 курса специалитета кафедры физической и неорганической химии Алтайского государственного университета.

С. В. Сподарева – студент 4 курса специалитета кафедры физической и неорганической химии Алтайского государственного университета.

### References

- Piotrovsky, L. B. (2007). Fullerenes in the design of medicinal substances. Russian Nano-Technologies, 2(7-8), 6-18. (In Russ.).
- Kotelnikov, A. I., Kotelnikova, R. A., Bogdanov, G. N., Konovalova, N. P., Feingold, I. I., Mishchenko, D. V., ... & Rubtsov, A. Y. (2008). Hybrid nano-structures based on fullerenes for

- medical applications. *Almanac of Clinical Medicine*, (17-2), 340-343. (In Russ.).
3. Zheng, G., Irle, S., & Morokuma, K. (2005). Performance of the DFTB method in comparison to DFT and semiempirical methods for geometries and energies of  $C_{20}$ – $C_{86}$  fullerene isomers. *Chemical physics letters*, 412(1-3), 210-216.
4. Shao, N., Gao, Y., & Zeng, X. C. (2007). Search for lowest-energy fullerenes 2:  $C_{38}$  to  $C_{80}$  and  $C_{112}$  to  $C_{120}$ . *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(48), 17671-17677.
5. Paulus, B. (2003). Electronic and structural properties of the cage-like molecules C 20 to C 36. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(16), 3364-3367.
6. Bakowies, D., & Thiel, W. (1992). Theoretical study of buckminsterfullerene derivatives  $C_{60}X_n$  ( $X = H, F; n = 2, 36, 60$ ). *Chemical physics letters*, 192(2-3), 236-242.
7. Clare, B. W., & Kepert, D. L. (2003). Early stages in the addition to  $C_{60}$  to form  $C_{60}X_n$ ,  $X = H, F, Cl, Br, CH_3, C_4H_9$ . *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 621(3), 211-231.
8. Goryunkov, A. A., Ovchinnikova, N. Y. S., Trushkov, I. V., & Yurovskaya, M. A. (2007). Synthesis, structures and reactivity of polyhalo [60] fullerenes. *Russian Chemical Reviews*, 76(4), 289.
9. Kuvychko, I. V., Streletskaia, A. V., Shustova, N. B., Seppelt, K., Drewello, T., Popov, A. A., ... & Boltalina, O. V. (2010). Soluble chlorofullerenes  $C_{60}Cl_{2,4,6,8,10}$ . Synthesis, purification, compositional analysis, stability, and experimental/theoretical structure elucidation, including the X-ray structure of  $C_1$ - $C_{60}Cl_{10}$ . *Journal of the American Chemical Society*, 132(18), 6443-6462.
10. Chakraborty, D., & Chattaraj, P. K. (2021). Conceptual density functional theory based electronic structure principles. *Chemical Science*, 12(18), 6264-6279.
11. Neese, F. (2022). Software update: The ORCA program system—Version 5.0. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 12(5), e1606.
12. Adamo, C., & Barone, V. (1999). Toward reliable density functional methods without adjust-  
able parameters: The PBE0 model. *The Journal of chemical physics*, 110(13), 6158-6170.
13. Weigend, F., & Ahlrichs, R. (2005). Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(18), 3297-3305.
14. Rappoport, D., & Furche, F. (2010). Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations. *The Journal of chemical physics*, 133(13).
15. Caldeweyher, E., Ehlert, S., Hansen, A., Neugebauer, H., Spicher, S., Bannwarth, C., & Grimme, S. (2019). A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction. *The Journal of chemical physics*, 150(15).
16. Lu, T., & Chen, F. (2012). Multifn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of computational chemistry*, 33(5), 580-592.
17. Lu, T. (2024). A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multifn. *The Journal of chemical physics*, 161(8).

#### Information about the authors

A. V. Ryabykh - Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Physical and Inorganic Chemistry of Altai State University.

O. A. Maslova – Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Physical and Inorganic Chemistry of Altai State University.

S. A. Beznosyuk – Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Physical and Inorganic Chemistry of Altai State University.

A. S. Polyntsev - 4<sup>th</sup>-year student of the Bakalavrat Department of Physical and Inorganic Chemistry of Altai State University.

D. S. Spodarev - 4th-year student of the Specialty Department of Physical and Inorganic Chemistry of Altai State University.

S. V. Spodareva - 4<sup>th</sup>-year student the specialty course of the Department of Physical and Inorganic Chemistry of Altai State University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 01.09.2025; одобрена после рецензирования 24.11.2025; принята к публикации 01.12.2025.

The article was received by the editorial board on 01 Sep. 2025; approved after reviewing 24 Nov. 2025; accepted for publication 01 Dec. 2025.