

УДК 547.022:544.18:544.323.2
DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.2.9

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ АДДУКТА БИС-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНМЕТИЛКЕТОНОВ К ФУЛЛЕРЕНУ ПО МЕТОДИКЕ БИНГЕЛЯ

© А. Ф. Саттарова^{1,2*}, А. Г. Мустафин¹

¹Институт органической химии УНЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

²Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

Тел.: +7 (347) 272 63 70.
*Email: brux1995@mail.ru

Для оценки термодинамической стабильности и установления порядка образования девяти возможных региоизомеров ди-присоединения галогенметилкетонів к фуллерену в условиях реакции Бингеля реализован квантово-химический подход. Обнаружено, что наиболее термодинамически стабильными и, соответственно, преимущественно образующимися в ходе реакции являются экваториальные (e' , e'') и *trans*-3 изомеры. На основе анализа заселенности молекулярных орбиталей выявлена оптимальная комбинация региоизомера *trans*-3 с традиционным составляющим донорного компонента фотогальванической ячейки, а также установлен ряд увеличения акцепторной способности интермедиатов соответствующих ди-аддуктов: *cis* → *trans* → экваториальные изомеры.

Ключевые слова: фуллерен C_{60} , реакция Бингеля, методы теории функционала плотности, B3LYP, региоизомеры, НОМО-LUMO.

Введение

Неординарные свойства функционализированных фуллеренов, потенциальная область применения которых охватывает такие сферы науки и жизни как биология, медицина, энергетика, техника остаются сегодня мощнейшим фактором для развития химии этой трехмерной молекулы [1–6]. Открытая Бингелем в 1993 г. [7] реакция нуклеофильного циклопропанирования со стабилизированными карбанионами широко используются для функционализации фуллеренового каркаса в направленных синтезах новых соединений, в т.ч. благодаря коммерческой доступности малонатов самого различного строения. Имея ввиду тот факт, что растворимость фуллерена C_{60} в типовых органических растворителях крайне низка, и он продолжает оставаться достаточно дорогостоящим реагентом, применение теоретических методов особенно приветствуется при изучении его производных. Так, известно большое число теоретических исследований процесса Дильса-Альдера, причем как экзо- так и эндодральных фуллеренов [8–9]. Однако относительно реакции Бингеля изыскания подобного рода в научной литературе отсутствуют. Тем не менее, они представляют немалый научный и практический интерес в силу того, что именно сочетание теоретического расчета и эксперимента позволяют надежно контролировать и осуществлять функционализацию C_{60} с высоким выходом целевого продукта заданного строения.

В связи со сказанным выше, в настоящем исследовании методом теории функционала плотности в приближении Becke–Lee–Yang–Parr (B3LYP), получившем широкое распространение для кванто-

вохимических исследований органических соединений, проводили оценку термодинамической стабильности девяти возможных региоизомеров бис-присоединения галогенметилкетонів к фуллеренам по методике Бингеля в присутствии сильного основания с установлением порядка их образования согласно энергетическим параметрам.

Метод расчета

Для оптимизации структур региоизомеров аддуктов бис-присоединения был выбран метод B3LYP/6-31G(d) (Gaussian'09) [10–14], корректно воспроизводящий энергетические характеристики и строение фуллеренов и их производных при оптимальных затратах компьютерных ресурсов [8; 15–17].

Строение соединений было полностью оптимизировано. Все найденные структуры соответствовали минимумам поверхностей потенциальной энергии (гессиианы не содержат отрицательных собственных значений). Все вычисления были осуществлены для стандартных условий и 298.15 К. Полученные результаты обрабатывали в программе ChemCraft и GaussView 5.0.

Результаты и их обсуждение

В качестве модельной реакции циклоприсоединения в рамках методологии Бингеля [4] был выбран процесс циклопропанирования фуллерена галогенметилкетонами (схема 1), осуществленной в Институте химии [18], с образованием неописанных ранее в научной литературе моно-аддукта – 2-{1-бензил-2-[циклопропан[1f;2f][60]фуллерен]-2-оксиэтил}-1H-изоиндол-1,3(2H)-дион (**1**) и бис-аддукта – 2,2'-[бициклопропано[60]фуллерен бис(1-

окси-3-фенилпропан-1,2-диил)]бис(1H-изоиндол-1,3(2H)-дион) (**2**) с фталимидным фрагментом. Учитывая то, что открытые недавно фуллерены – мощнейшие антиоксиданты (и по антиокислительно-му действию превосходят известные аналоги более, чем на два порядка), а присутствие N-замещенного терпенового фрагмента в аминокислотном остатке надежно обеспечивает противовоспалительное действие и облегчает проникновение препарата во внутриклеточное пространство, объединение в одну молекулу позволит выгодно сочетать их свойства и можно ожидать появления нового качества.

В данной работе исследовали вторую стадию полиприсоединения галогенметилкетонов (Hal-K) к метанофуллерену (**1**), когда дальнейшее циклопропанирование последнего моно-аддукта возможно сразу по девяти позициям [6,6]-связи относительно исходного аддукта: *cis-1*, *cis-2*, *cis-3*, *e'*, *e''*, *trans-1*, *trans-2*, *trans-3*, *trans-4*. Это приводит к соответ-

ствующей смеси региоизомеров бис-аддукта **2**. Рассчитанную для каждого региоизомера свободную энергию Гиббса (с учетом термической поправки), в качестве термодинамического параметра, сопоставляли относительно наиболее выгодного с точки зрения пространственного расположения аддендов региоизомера **2-e''** (рис. 1).

Наиболее термодинамически стабильными и, соответственно, преимущественно образующимися в ходе реакции являются экваториальные (*e'*, *e''*) и *trans-3* изомеры, причем присоединение по *e''*-связи более предпочтительно, чем атака по *e'*-позиции. Последнее хорошо согласуется с экспериментально установленным рядом фундаментальных закономерностей, касаемых региохимии полиприсоединения к фуллерену [19]. Термодинамическая неустойчивость региоизомеров *cis-1* и *cis-2* объясняется, в первую очередь, стерическими затруднениями расположения объемных аддендов.

Схема. 1

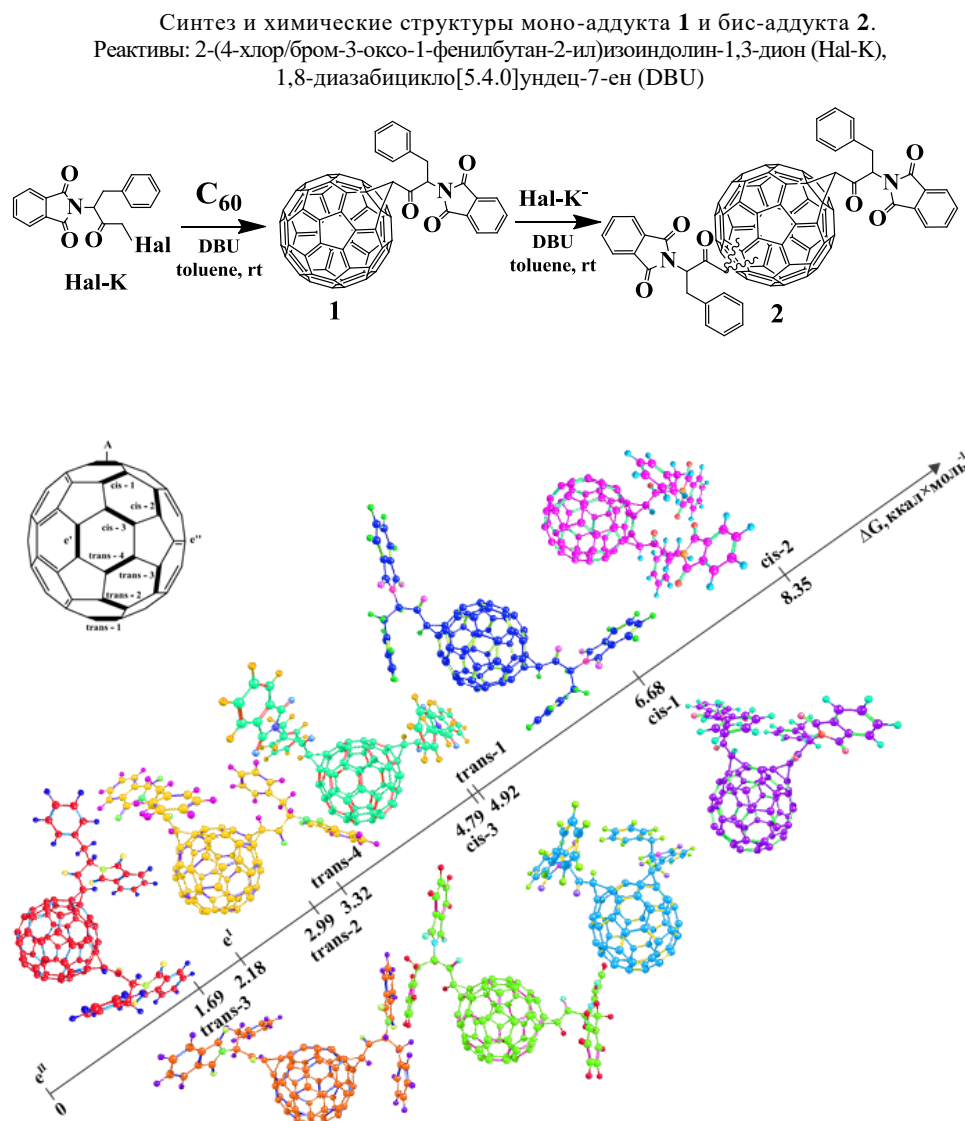


Рис. 1. Позиционное расположение региоизомеров бис-циклопропанирования по реакции Бингеля.

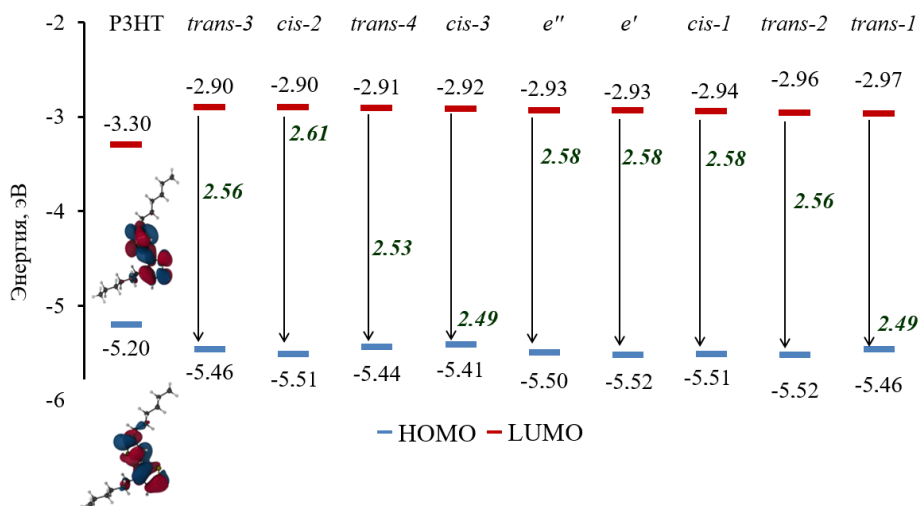


Рис. 2. Проекция распределения плотности граничных молекулярных орбиталей и величин энергетических зазоров в P3HT и региоизомерах бис-аддукта **2**.

Электрохимические свойства новых производных фуллерена так же вызывают большой интерес исследователей [20–21], что объясняется практическим применением подходящих кандидатов в фотогальванических ячейках солнечных батарей. Одним из основных параметров, определяющих эффективность преобразования света подобных устройств, является напряжение холостого хода, максимальная величина которого в органических солнечных батареях с объемным гетеропереходом определяется разностью энергий НОМО донорного материала (материал *p*-типа) и LUMO акцепторного материала (материал *n*-типа) [22].

Известно, что величина энергетической щели между LUMO электронодонорного сопряженного полимера и LUMO электроноакцепторного производного фуллерена в солнечных батареях с объемным гетеропереходом должна составлять ~0.3 эВ [23]. Значение является достаточным, чтобы осуществить перенос электрона от полимера в возбужденном состоянии на молекулу производного фуллерена. В то же время, такая же величина энергетической щели обеспечивает эффективный перенос положительного заряда (дырки) от молекулы производного фуллерена в возбужденном состоянии на макромолекулярную цепь [24]. Для достижения высоких напряжений холостого хода необходимо уменьшить величину энергетической щели до 0.3 эВ, что требует разработки как новых полимерных материалов с оптимальными электронными свойствами, так и акцепторных компонентов с уменьшенным сродством к электрону (с повышенной энергией уровня LUMO). Эта зависимость наглядно проиллюстрирована на примере группы производных бис-аддуктов фуллерена с различными энергиями LUMO и традиционного составляющего донорного компонента – поли(3-гексилтиофен) (P3HT). Судя по рассчитанным значениям энергетических уровней, оптимальной комбинацией с электронодонорным P3HT представляется электроноакцепторный

региоизомер *trans*-3, способный обеспечивать более высокие к.п.д. преобразования света в органических солнечных батареях (рис. 2).

При исследовании кинетических аспектов сложных процессов, как правило, вычисляются различные стационарные точки на пути реакции. Так, на второй стадии полиприсоединения галогенметилкетон (Hal-K) к метанофуллерену (**1**), можно выделить и промежуточные интермедиаты – карбанион с галогенметилкетон, связанным с моно-аддуктом **1**, что придает всей системе отрицательный заряд. Для оптимизированных промежуточных интермедиатов на основе как хлор- (**2-Int-Cl**), так и бромметилкетон (**2-Int-Br**) рассчитанные значения величины нижней свободной молекулярной орбитали позволяют констатировать следующее: акцепторная способность увеличивается при переходе от ряда *cis*-региоизомеров к группе *trans*, а далее следуют экваториальные интермедиаты (табл. 1–2).

Таблица 1

Рассчитанные значения энергии высшей занятой молекулярной орбитали (НОМО), нижней свободной (LUMO) и величины запрещенной зоны промежуточных интермедиатов **2-Int-Cl**

2-Int-Cl	$E_{\text{НОМО}}$, эВ	E_{LUMO} , эВ	$E_{\text{запр}}$, эВ
<i>e''</i>	-1.77	-0.84	0.93
<i>trans</i> -3	-1.70	-0.73	0.97
<i>e'</i>	-1.77	-0.79	0.98
<i>trans</i> -2	-1.77	-0.71	1.05
<i>trans</i> -4	-3.01	-1.50	1.50
<i>cis</i> -3	-1.70	-0.92	0.78
<i>trans</i> -1	-1.75	-0.73	1.01
<i>cis</i> -1	-1.64	-0.54	1.10
<i>cis</i> -2	-1.77	-0.74	1.03

Таблица 2

Рассчитанные значения энергии высшей занятой молекулярной орбитали (HOMO), низшей свободной (LUMO) и величины запрещенной зоны промежуточных интермедиатов 2-Int-Br

2-Int-Br	E _{HOMO} , эВ	E _{LUMO} , эВ	E _{gap} , эВ
e''	-1.78	-0.81	0.97
trans-3	-1.72	-0.71	1.01
e'	-1.78	-0.75	1.03
trans-2	-1.76	-0.71	1.05
trans-4	-1.67	-0.70	0.97
cis-3	-1.67	-0.56	1.10
trans-1	-1.74	-0.73	1.01
cis-1	-1.67	-0.56	1.10
cis-2	-1.76	-0.74	1.02

Выводы

Осуществлено квантово-химическое исследование изомеризации аддукта бис-циклоприсоединения хлор-/бромметилкетонев к фуллерену C₆₀ по методологии Бингеля.

Установлен порядок образования всех возможных региоизомеров бис-присоединения, обусловленный стерическими затруднениями из-за близкого расположения объемных аддендов. Наиболее термодинамически стабильны и преимущественно образуются в ходе реакции экваториальные и *trans-3* изомеры.

Определены электрохимические свойства как новых региоизомеров бис-аддуктов, так и промежуточных на основе хлор-/бромметилкетонев. Рассчитанные значения молекулярных орбиталей для интермедиатов располагаются в следующий ряд по увеличению акцепторной способности: *cis* → *trans* → экваториальные изомеры.

Приведенные примеры свидетельствуют о возможности регулировки электронных свойств органических фотоактивных материалов с использованием методов структурного дизайна и органического синтеза.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект №АААА-А19-119020890014-7).

ЛИТЕРАТУРА

- Ibrahim M., Saleh N. A., Hameed A. J., Elshemey W. M., Elsayed, A. A. Structural and Electronic Properties of New Fullerene Derivatives and Their Possible Application as HIV-1 Protease Inhibitors // Spectrochim. Acta A. 2010. Vol. 75. No. 2. Pp. 702–709.
- Xu L., Li C., Li F., Li X., Tao S. Molecular Structure, Electronic Property and Vibrational Spectroscopy of C₂₄-Glycine and Gd@C₂₄-Glycine Complexes // Spectrochim. Acta A. 2012. Vol. 98. Pp. 183–189.
- Biglova Y. N., Malikova R. N., Petrova S. F., Ivanov S. P., Sakhautdinov I. M., Mustafin A. G. Kinetic Study of the Reaction of Nucleophilic Cyclopropanation of C₆₀ Fullerene with Halogenated Maleopimarimide // Int. J. Chem. Kinet. 2019. Vol. 51. Pp. 311–320.

- Ghasemi A. S., Mashhadban F., Ravari F. A DFT Study of Penicillamine Adsorption Over Pure and Al-doped C₆₀ fullerene // Adsorption. 2018. Vol. 24. No. 5. Pp. 471–480.
- Biglova Y. N., Mustafin A. G. Nucleophilic Cyclopropanation of [60]fullerene by the Addition–Elimination Mechanism // RSC Adv. 2019. Vol. 9. Pp. 22428–22498.
- Biglova Y. N., Akblyatov A. F., Torosyan S. A., Susarova D. K., Mustafin A. G., Miftakhov M. S. New Methanofullerene as a Buffer Layer in Organic Solar Cells // Physica B. 2015. Vol. 458. Pp. 114–116.
- Bingel C. Cyclopropanierung von Fullerenen // Chem. Ber. 1993. Vol. 126. No. 8. Pp. 1957–1959.
- Ueno H., Kawakami H., Nakagawa K., Okada H., Ikuma N., Aoyagi S., Kokubo K., Matsuo Y., Oshima T. Kinetic Study of the Diels–Alder Reaction of Li⁺@C₆₀ with Cyclohexadiene: Greatly Increased Reaction Rate by Encapsulated Li⁺ // J. Am. Chem. Soc. 2014. Vol. 136. No. 31. Pp. 11162–11167.
- Gao X. F., Cui C. X., Liu Y. J. Trapping Intermediates and Comparing Relative Reactivities: A DFT M06-2x Study on Diels–Alder Cycloadditions of Butadiene to C₆₀ and C₇₀ // J. Phys. Org. Chem. 2012. Vol. 25. No. 10. Pp. 850–855.
- Becke A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. Pp. 5648–5652.
- Becke A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic-Behavior // Phys. Rev. A. 1988. Vol. 38. Pp. 3098–3100.
- Becke A. D. Density-Functional Thermochemistry. V. Systematic Optimization of Exchange-Correlation Functionals // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 107. No. 20. Pp. 8554–8560.
- Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Physical review B. 1988. Vol. 37. No. 2. Pp. 785.
- Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., J. R. Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery Jr. J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken J. V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas Ö., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J. and Fox D. J., Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian Inc, Wallingford CT, 2009.
- García-Borràs M., Cerón M. R., Osuna S., Izquierdo M., Luis J. M., Echegoyen L., Solà M. The Regioselectivity of Bingel-Hirsch Cycloadditions on Isolated Pentagon Rule Endohedral Metallofullerenes // Angew Chem. Int. Ed. 2016. Vol. 55. Pp. 2374–2377.
- Martínez J. P., García-Borràs M., Osuna S., Poater J., Bickelhaupt F. M., Solà M. Reaction Mechanism and Regioselectivity of the Bingel-Hirsch Addition of Dimethyl Bromomalonate to La@C_{2v}-C₈₂ // Chem. Eur. J. 2016. Vol. 22. Pp. 5953–5962.
- Alegret N., Salvadó P., Rodríguez-Fortea A., Poblet J.M. Bingel-Hirsch Addition on Non-Isolated-Pentagon-rule Gd₃N@C_{2n} (n=82 and 84) Metallofullerenes: Products Under Kinetic Control // J. Org. Chem. 2013. Vol. 78. Pp. 9986–9990.
- Биглова Ю. Н. Физико-химические основы синтеза новых метанофуллеренов полифункционального действия: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Уфа, 2019. 317 с.
- Djojo F., Herzog A., Lamparth I., Hampel F., Hirsch A. Regiochemistry of Twofold Additions to [6, 6] Bonds in C₆₀: Influence of the Addend-Independent Cage Distortion in 1, 2-Monoadducts // Chem. Eur. J. 1996. Vol. 2. No. 12. Pp. 1537–1547.

20. Djurovich P. I., Mayo E. I., Forrest S. R., Thompson M. E. Measurement of the Lowest Unoccupied Molecular Orbital Energies of Molecular Organic Semiconductors // *Org. Electron.* 2009. Vol. 10. No. 3. Pp. 515–520.
21. Zhang Y., Zhang C. R., Yuan L. H., Zhang M. L., Chen Y. H., Liu Z. J., Chen H. S. The Electronic Structures and Optical Properties of Fullerene Derivatives for Organic Solar Cells: The Number and Size Effects of Fullerene-Cage // *Mater. Chem. Phys.* 2018. Vol. 204. Pp. 95–104.
22. Brabec C., Cravino J. A., Meissner D., Sariciftci N. S., Fromherz T., Rispe M. T., Sanchez L., Hummelen J. C. Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells // *Adv. Funct. Mater.* 2001. Vol. 11. Pp. 374–380.
23. Nelson J. Diffusion-Limited Recombination in Polymer-Fullerene Blends and its Influence on Photocurrent Collection // *Phys. Rev. B.* 2003. Vol. 67. Pp. 155209.
24. Koster L. J., Smits E. C. P., Mihailetschi V. D., Blom P. W. M. Device Model for the Operation of Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 72. No. 8. Pp. 085205.

Поступила в редакцию 27.04.2020 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.2.9

**QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF THE ISOMERIZATION
OF THE ADDUCT OF THE BIS-CYCLE ADDITION
OF HALOGENMETHYL KETONES TO FULLERENE
BY THE BINGEL METHOD**

© A. F. Sattarova^{1,2*}, A. G. Mustafin¹

¹*Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center of RAS
71 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

²*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7(347) 272 63 70.

*Email: brux1995@mail.ru

Using the density functional theory in the Becke-Lee-Yang-Parr (B3LYP) approximation, the thermodynamic stability of nine (*cis-1*, *cis-2*, *cis-3*, *e'*, *e''*, *trans-1*, *trans-2*, *trans-3*, *trans-4*) of possible regioisomers of bis-addition of halogenomethylketones to C₆₀ fullerenes according to the Bingel method and the procedure for their formation according to energy parameters were established. It was found that the most thermodynamically stable and, accordingly, predominantly formed during the reaction are equatorial (*e'*, *e''*) and *trans-3* isomers, and that attachment via *e''*-bonds is more preferable than attack at *e'*-positions. The study of the electrochemical properties of regioisomeric di-adducts, the interest in which is explained by the use of fullerene derivatives in photovoltaic cells of solar cells, has revealed the optimal combination of the *trans-3* regioisomer with poly-(3-hexylthiophene) (P3HT), which seems to be a traditional component of the donor component. Calculated values of the lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO) of cycloaddition intermediates based on chloro-/bromomethylketones allowed the authors to state the following: the acceptor ability was increased at the transition from row *cis* to *trans* regioisomer group and followed equatorial intermediates. These examples demonstrate the possibility of adjusting the electronic properties of organic photoactive materials using methods and structural design of organic synthesis.

Keywords: fullerene C₆₀, Bingel reaction, density functional theory methods, B3LYP, regioisomers, HOMO-LUMO.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Ibrahim M., Saleh N. A., Hameed A. J., Elshemey W. M., Elsayed, A. A. Spectrochim. Acta A. 2010. Vol. 75. No. 2. Pp. 702–709.
2. Xu L., Li C., Li F., Li X., Tao S. Spectrochim. Acta A. 2012. Vol. 98. Pp. 183–189.
3. Biglova Y. N., Malikova R. N., Petrova S. F., Ivanov S. P., Sakhautdinov I. M., Mustafin A. G. Int. J. Chem. Kinet. 2019. Vol. 51. Pp. 311–320.
4. Ghasemi A. S., Mashhadban F., Ravari F. Adsorption. 2018. Vol. 24. No. 5. Pp. 471–480.
5. Biglova Y. N., Mustafin A. G. RSC Adv. 2019. Vol. 9. Pp. 22428–22498.
6. Biglova Y. N., Akblyatov A. F., Torosyan S. A., Susaro-va D. K., Mustafin A. G., Miftakhov M. S. Physica B. 2015. Vol. 458. Pp. 114–116.
7. Bingel C. Chem. Ber. 1993. Vol. 126. No. 8. Pp. 1957–1959.
8. Ueno H., Kawakami H., Nakagawa K., Okada H., Ikuma N., Aoyagi S., Kokubo K., Matsuo Y., Oshima T. J. Am. Chem. Soc. 2014. Vol. 136. No. 31. Pp. 11162–11167.
9. Gao X. F., Cui C. X., Liu Y. J. J. Phys. Org. Chem. 2012. Vol. 25. No. 10. Pp. 850–855.
10. Becke A. D. J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. Pp. 5648–5652.
11. Becke A. D. Phys. Rev. A. 1988. Vol. 38. Pp. 3098–3100.
12. Becke A. D. J. Chem. Phys. 1997. Vol. 107. No. 20. Pp. 8554–8560.
13. Lee C., Yang W., Parr R. G. Physical review B. 1988. Vol. 37. No. 2. Pp. 785.
14. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., J. R. Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery Jr. J.

- A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken J. V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas Ö., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J. and Fox D. J., Gaussian 09, Revision Pp. 01, Gaussian Inc, Wallingford CT, 2009.
15. Garcia- Borràs M., Cerón M. R., Osuna S., Izquierdo M., Luis J. M., Echeгойen L., Solà M. *Angew Chem. Int. Ed.* 2016. Vol. 55. Pp. 2374–2377.
 16. Martínez J. P. *Chem. Eur. J.* 2016. Vol. 22. Pp. 5953–5962.
 17. Alegret N., Salvadó P. *J. Org. Chem.* 2013. Vol. 78. Pp. 9986–9990.
 18. Biglova Yu. N. *Fiziko-khimicheskie osnovy sinteza novykh metanofullerenov polifunktsional'nogo deistviya: avtoref. dis. ... d-ra khim. nauk.* Ufa, 2019.
 19. Djojo F., Herzog A., Lamparth I., Hampel F., Hirsch A. *Chem. Eur. J.* 1996. Vol. 2. No. 12. Pp. 1537–1547.
 20. Djurovich P. I., Mayo E. I., Forrest S. R., Thompson M. E. *Org. Electron.* 2009. Vol. 10. No. 3. Pp. 515–520.
 21. Zhang Y., Zhang C. R., Yuan L. H., Zhang M. L., Chen Y. H., Liu Z. J., Chen H. S. *Mater. Chem. Phys.* 2018. Vol. 204. Pp. 95–104.
 22. Brabec C., Cravino J. A., Meissner D., Sariciftci N. S., Fromherz T., Rispen M. T., Sanchez L., Hummelen J. C. *Adv. Funct. Mater.* 2001. Vol. 11. Pp. 374–380.
 23. Nelson J. *Phys. Rev. B.* 2003. Vol. 67. Pp. 155209.
 24. Koster L. J., Smits E. C. P., Mihailtchi V. D., Blom P. W. M. *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 72. No. 8. Pp. 085205.

Received 27.04.2020.