

PACS numbers: 31.15.ae, 31.15.es, 36.40.Qv, 61.48.-c, 71.20.Tx, 81.05.ub

Пути стабилизации молекулы бирадикального фуллерена C_{74}

А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко

*Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова РАН,
ул. Арбузова, 8,
420088 Казань, Россия*

Методом функционала плотности B3LYP/6-311G^{*}//B3LYP/6-31G проведены квантово-химические расчеты и анализ структур различных изомеров фуллерена $C_{74}H_2$. Показано, что в соответствии со структурными и энергетическими характеристиками наиболее стабильным является изомер $C_{74}H_2$ с симметрией C_{3h} : на периферии феноленил-радикальной субструктуры появляется альтернирование двойных и простых связей. Выявлено, что присоединение водорода в гидридах фуллерена приводит к перераспределению электронной плотности, что понижает симметрию фуллереновой клетки до C_{3h} . Установлено, что экзоэдральные связи C–H являются сильнее соответствующих эндоэдральных связей.

Методом функціоналу густини B3LYP/6-311G^{*}//B3LYP/6-31G виконано квантово-хімічні розрахунки та аналіза структур різних ізомерів фуллерену $C_{74}H_2$. Показано, що відповідно зі структурними й енергетичними характеристиками найбільш стабільним є ізомер $C_{74}H_2$ із симетрією C_{3h} : на периферії феноленіл-радикальної субструктури з'являється альтернування подвійних і простих зв'язків. Виявлено, що приєднання водню в гідридах фуллерену призводить до перерозподілу електронної густини, що знижує симетрію фуллеренової клітки до C_{3h} . Встановлено, що екзоєдральні зв'язки C–H є сильнішими за відповідні ендоедральні зв'язки.

Quantum-chemical calculations and analysis of structures of various isomers of $C_{74}H_2$ fullerene are carried out using density functional theory (B3LYP/6-311G^{*}//B3LYP/6-31G). As shown, according to structural and energy characteristics, the most stable $C_{74}H_2$ isomer structure has C_{3h} symmetry; there is an alternation of double and single bonds at the periphery of phenalenyl-radical substructure. As revealed, the hydrogenation in fullerene hydrides results in redistribution of electron density that diminishes a symmetry of fullerene cage to C_{3h} . Exohedral C–H bonds are stronger than corresponding endohedral bonds.

Ключевые слова: фуллерен C_{74} , гидрид фуллерена $C_{74}H_2$, квантово-хими-

ческие расчеты.

(Получено 30 марта 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Стабилизация высших фуллеренов является перспективной задачей для получения веществ с новыми необычными свойствами. Нестабильность фуллеренов может быть вызвана наличием в молекуле неспаренных электронов или открытой электронной оболочки и/или напряженностью молекулы, определяемой ее топологией при замкнутой оболочке [1]. «Пропавшие» фуллерены C_{74} и C_{72} являются характерными примерами этих двух типов нестабильности, соответственно [2, 3]. Сигналы этих фуллеренов наблюдали только в масс-спектре экстрактов сажи [4–6]. Тем не менее, известны и получены их различные эндодральные металлофуллерены: $Ca@C_{74}$, $Sc@C_{74}$, $Sc_2@C_{74}$ и др. [7–12]. Результаты теоретических расчетов структуры фуллерена C_{74} и его эндодральных металлофуллеренов были представлены в многочисленных исследованиях [13–17].

Ранее нами было показано на основе разрабатываемой методики анализа распределения π -связей и последующих квантово-химических расчетов [18], что причиной нестабильности фуллерена C_{74} является его бирадикальная структура, обусловленная наличием двух феналенил-радикальных субструктур [2] (рис. 1). Следовательно, основываясь на известной структуре молекулы можно предположить возможные пути стабилизации фуллерена C_{74} (и других фуллеренов, имеющих подобную бирадикальную структуру, например, изомеры 3 (C_{2v}) и 4 (D_3) фуллерена C_{80} [19], изомеры 3

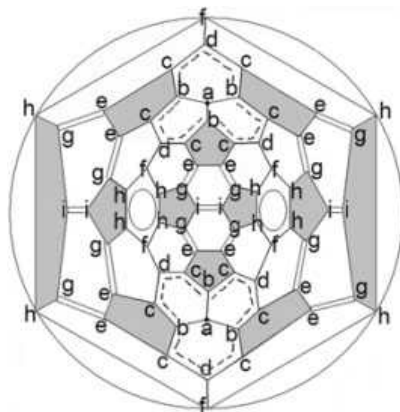


Рис. 1. Диаграмма Шлегеля фуллерена C_{74} с распределением двойных и делокализованных π -связей (все пентагоны даны серым цветом).

(C_s), 8 (C_2) и 9 (C_2) фуллерена C_{84}).

Стабилизация в данном случае будет означать, по сути, различные способы получения структуры с закрытой электронной оболочкой. Это, например, донирование дефицитных электронов на фуллереновую оболочку эндодральным атомом; или образование связи между неспаренным электроном фуллерена и электроном другой молекулы, например посредством реакции присоединения (например, синтез молекулы $C_{74}H_2$ или аналогичной $C_{74}R_2$) или реакции полимеризации. Действительно, некоторые фуллерены, включая C_{74} , могут легко полимеризоваться и деполимеризоваться в разных условиях [20]. Так, в работе [20] было предложено существование стабильной двухмерной гексагональной сети полимерной формы C_{74} .

Для исследования стабилизации фуллерена C_{74} в реакциях присоединения нами были проведены квантово-химические расчеты (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G) энергетических и геометрических параметров различных изомеров фуллерена $C_{74}H_2$. Расчеты проводились с использованием программы Gaussian [21]. Расчет и анализ нормальных колебаний подтвердил соответствие оптимизированных структур энергетическим минимумам на поверхностях потенциальной энергии.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гипотетические молекулы $C_{74}H_2$ были построены ковалентным присоединением двух атомов водорода к паре центральных атомов углерода обеих феналенил-радикальных субструктур, лежащим на оси симметрии C_3 (рис. 1). Это было проведено тремя способами: в первом случае два атома водорода располагались снаружи углеродной оболочки (рис. 2, а), во втором случае — внутри (рис. 2, б), а в третьем случае два атома водорода были расположены и внутри, и

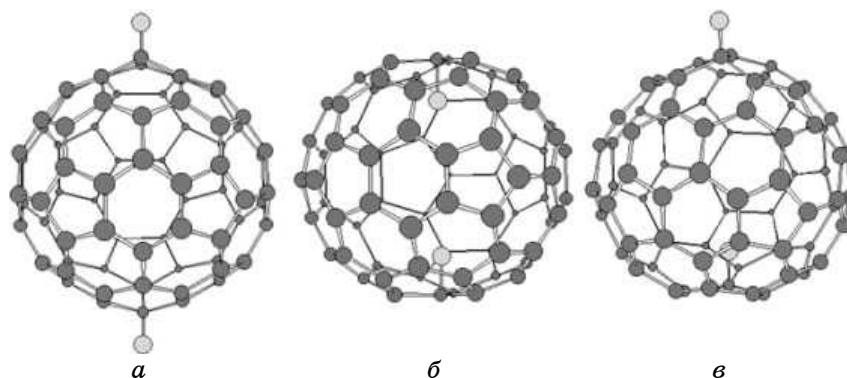


Рис. 2. Молекулярные структуры гипотетических изомеров фуллеренов $C_{74}H_2$.

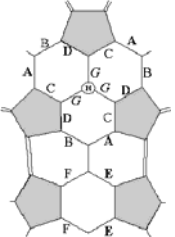
снаружи фуллереновой оболочки (рис. 2, в).

Согласно структурным и энергетическим характеристикам (табл. 1), наиболее энергетически выгодным является фуллерен $C_{74}H_2$ с симметрией C_{3h} с атомами водорода снаружи углеродной оболочки

ТАБЛИЦА 1. Относительные энергии E (ккал/моль) и энергетическая щель ВЗМО–НВМО (эВ) исследуемых изомеров $C_{74}H_2$.

Изомеры $C_{74}H_2$	E		ВЗМО–НВМО	
	6-31G	6-311G*	6-31G	6-311G*
a (C_{3h})	0,00	0,00	0,96	0,90
a (D_{3h})	4,13	5,36	0,63	0,60
b (D_{3h})	74,36	66,05	1,16	1,11
c (C_3)	37,27	35,00	1,02	0,99

ТАБЛИЦА 2. Длины связей (E) на границе феналенил-радикальной и индаценовой субструктур в изомерах $C_{74}H_2$.

	Изомеры $C_{74}H_2$			
	a (C_{3h})	b (D_{3h})	c (C_3)	
			c-1*	c-2*
A	1,463	1,438	1,467	1,444
B	1,409	1,438	1,404	1,436
C	1,394	1,441	1,390	1,435
D	1,468	1,441	1,473	1,443
E	1,438	1,427	1,445	1,424
F	1,420	1,436	1,426	1,437
G	1,518	1,466	1,518	1,467

* c-1 и c-2 — полусферы с атомами водорода снаружи и внутри соответственно.

ТАБЛИЦА 3. Длины связей C–H (E) в фуллеренах $C_{74}H_2$, $H(C_{59}B)$, $H(C_{59}N)$, $H(C_{59}P)$.

Изомеры $C_{74}H_2$	$C_{74}H_2$	[22, 23]		
		$H(C_{59}B)$	$H(C_{59}N)$	$H(C_{59}P)$
a (C_{3h})	1,14	1,16	1,12	1,10
b (D_{3h})	1,11	1,11	1,09	1,09
c (C_3)	1,11 и 1,14	—	—	—

(рис. 2, а): существует альтернирование двойных и простых связей на границе феналенил-радикальной субструктуры (табл. 2).

Оптимизация $C_{74}H_2$ с атомами водорода внутри углеродной сферы (изомер $C_{74}H_2$ -b) показала, что структура имеет симметрию D_{3h} . Атомы водорода внутри фуллереновой сферы (рис. 2, б) существенно понижают относительную стабильность фуллерена. Альтернирование связей на границе феналенильной и индаценовой субструктур в $C_{74}H_2$ -b отсутствует (см. табл. 2). Эти результаты согласуются с работами [22, 23], в которых рассматривалась возможность химической связи внутри различных гетерофуллеренов. Энергия «внутренней» связи меньше, чем энергии тех же связей, образующихся снаружи фуллереновой сферы. То есть при экзо-присоединении образуется более сильная связь, что подтверждается также длинами соответствующих связей (табл. 3).

В случае с фуллереном $C_{74}H_2$, в котором атомы водорода расположены внутри и снаружи углеродной оболочки (изомер $C_{74}H_2$ -c; рис. 2, в), углеродную оболочку можно мысленно «разделить» на две полусферы, структура которых будет идентична изомерам $C_{74}H_2$ -а и $C_{74}H_2$ -b, соответственно. Действительно, с одной стороны фуллереновой сферы наблюдается альтернирование связей, как и в случае с фуллереном, в котором атомы водорода снаружи, а с другой — наблюдается аналогичное искажение сферы, как в случае с фуллереном с атомами водорода внутри.

Анализ распределения электронной плотности показал, что в гидридах фуллерена происходит перераспределение электронной плотности с атомов водорода и атомов углерода феналенил-радикальной субструктуры на его центральный атом, что понижает симметрию молекулы фуллерена до C_{3h} (табл. 4).

Это отличается от исходной структуры молекулы C_{74} , где на центральном атоме феналенил-радикальной субструктуры наблюдается дефицит электронной плотности [2]. Также как и в случае с длинами связей, в фуллерене $C_{74}H_2$ -c распределение электронной плотности в двух различных полусферах аналогично таковому в двух других изомерах фуллерена $C_{74}H_2$ ($C_{74}H_2$ -а и $C_{74}H_2$ -b) (табл. 4).

3. ВЫВОДЫ

Таким образом, для $C_{74}H_2$ согласно структурным и энергетическим характеристикам наиболее стабильной является структура с симметрией C_{3h} . Выявлено, что в гидридах фуллеренов происходит перераспределение электронной плотности с атомов водорода и атомов феналенил-радикальной субструктуры на его центральный атом. Установлено, что экзо-связи С–Н являются прочнее соответствующих эндо-связей. Судя по результатам расчетов, стабильность молекулы гидрида фуллерена $C_{74}H_2$ предполагает возможность его синтеза.

ТАБЛИЦА 4. Распределение электронной плотности в исследуемых изомерах $C_{74}H_2$.

АТОМЫ	$C_{74} (D_{3h})$	Изомеры $C_{74}H_2$			
		$a (C_{3h})$	$b (D_{3h})$	$c (C_3)$	
			$c-1^{**}$	$c-2$	
a (2)*	0,0471	-0,2902	-0,3631	-0,2869	-0,3673
b (6)	-0,0254	0,0348	0,0679	0,0326	0,0699
c (12)	-0,0248	-0,0215	-0,0581	-0,0154	-0,0569
d (6)	0,0574	0,0403	0,0734	0,0376	0,0733
e (12)	-0,0049	-0,0123	0,0072	-0,0134	0,0081
f (6)	0,0539	0,0556	0,0457	0,0574	0,0442
g (12)	-0,0038	-0,0072	-0,0118	-0,0038	-0,0102
h (12)	-0,0211	-0,0200	-0,0236	-0,0269	-0,0189
i (6)	-0,0009	0,0008	-0,0058	-0,0035	-0,0046
H (2)	—	0,1989	0,3373	0,19619	0,3228

Примечание: * Обозначения атомов в соответствии с рис. 1, б (в скобках — число эквивалентных атомов).

** c-1 и c-2 — полушеры с атомами водорода снаружи и внутри соответственно.

Работа поддержана Грантом Президента РФ. Расчеты проведены в Суперкомпьютерном центре коллективного пользования Казанского научного центра РАН.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. V. I. Kovalenko and A. R. Khamatgalimov, *Russ. Chem. Rev.*, **75**, No. 11: 981 (2006).
2. V. I. Kovalenko and A. R. Khamatgalimov, *Chem. Phys. Lett.*, **377**, Nos. 3–4: 263 (2003).
3. V. I. Kovalenko and A. R. Khamatgalimov, *Abstracts 6th Biennial Workshop 'Fullerenes and Atomic Clusters—IWFAC'2003' (July, 2003, St. Petersburg)*.
4. T. S. M. Wan, H. W. Zhang, T. Nakane, Z. Xu et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **120**: 6806 (1998).
5. R. Hatakeyama, T. Hirata, H. Ishida, T. Hayashi, and N. Sato, *Thin Solid Films*, **316**: 51 (1998).
6. S. Stevenson, P. Burbank, K. Harich, Z. Sun et al., *J. Phys. Chem. A*, **102**: 2833 (1998).
7. H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.*, **63**: 843 (2000).
8. K. Kobayashi and S. Nagase, *Chem. Phys. Lett.*, **302**: 312 (1999).
9. P. Kuran, M. Krause, A. Bartl, and L. Dunsch, *Chem. Phys. Lett.*, **292**: 580 (1998).
10. S. Nagase and K. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.*, **276**: 55 (1997).
11. T. Okazaki, Y. Lian, Z. Gu, K. Suenaga, and H. Shinohara, *Chem. Phys. Lett.*, **320**: 435 (2000).
12. M. D. Diener and J. M. Alford, *Nature*, **393**: 668 (1998).
13. Y. Lin, W. Cai, and X. Shao, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **760**: 153 (2006).
14. B.-Y. Sun, T. Inoue, T. Shimada, T. Okazaki et al., *J. Phys. Chem. B*, **108**: 9011 (2004).
15. D. Liu and F. Hagelberg, *Int. J. Quant. Chem.*, **107**: 2253 (2007).
16. C. Tang, S. Fu, K. Deng, Y. Yuan et al., *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **867**: 111 (2008).
17. Z. Slanina, F. Uhlik, S.-L. Lee, L. Adamowicz, and S. Nagase, *Int. J. Quant. Chem.*, **107**: 2494 (2007).
18. V. I. Kovalenko and M. V. Semyashova, *Abstracts 4th Biennial Workshop 'Fullerenes and Atomic Clusters—IWFAC'99 (July, 1999, St. Petersburg)*.
19. A. R. Khamatgalimov, L. R. Mukhametshafikova, and V. I. Kovalenko, *Abstracts 9th Biennial Workshop 'Fullerenes and Atomic Clusters—IWFAC'2009 (July, 2009, St. Petersburg)*.
20. S. Okada and S. Saito, *Chem. Phys. Lett.*, **321**: 156 (2000).
21. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria et al., *Gaussian 98 (Revision A.1)* (Pittsburgh: Gaussian: 1998).
22. A. L. Buchachenko and N. N. Breslavskaya, *Rus. Chem. Bull.*, **51** (2005).
23. A. L. Buchachenko and N. N. Breslavskaya, *Rus. Chem. Bull.*, **1239** (2007).