

УДК 546.26

## Квантовохимическое исследование эндоэдральных фуллеренов

А. Г. Стариков, О. А. Гапуренко, А. Л. Бучаченко, А. А. Левин, Н. Н. Бреславская

*АНДРЕЙ ГЕОРГИЕВИЧ СТАРИКОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела физической органической химии Южного научного центра РАН (ЮНЦ РАН). Область научных интересов: квантовая химия органических соединений, металлоорганические комплексы, стереохимия координационных соединений.*

*ОЛЬГА АЛЕКСАНДРОВНА ГАПУРЕНКО — кандидат химических наук, младший научный сотрудник отдела физической органической химии ЮНЦ РАН. Область научных интересов: квантовая химия органических соединений, неклассические структуры, металлоорганические комплексы.*

344090 Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, НИИ ФОХ ЮФУ, тел. (863)243-44-88, E-mail andr@ipoc.rsu.ru

*АНАТОЛИЙ ЛЕОНИДОВИЧ БУЧАЧЕНКО — академик, доктор химических наук, заведующий кафедрой химической кинетики Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: динамика химических реакций, радиоспектроскопия, физическая химия органических парамагнетиков, спиновая химия.*

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр. 3, тел. (495)939-71-28, E-mail abuchach@chph.ras.ru

*АЛЕКСАНДР АРОНОВИЧ ЛЕВИН — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии Института общей и неорганической химии (ИОНХ) им. Н.С. Курнакова РАН. Область научных интересов: квантовая химия, теория твердого тела.*

*НАТАЛЬЯ НИКОЛАЕВНА БРЕСЛАВСКАЯ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории квантовой химии ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН. Область научных интересов: квантовая химия, нанохимия.*

119991, ГСП-1 Москва В-71, Ленинский просп., 31, ИОНХ РАН, тел. (495)955-48-20, E-mail levin@igic.ras.ru

### Введение

Обнаружение в 1985 году Крото с соавт. [1] углеродного кластера  $C_{60}$  при изучении масс-спектров паров графита, образующихся под действием лазерного излучения, послужило началом исследования фуллеренов — аллотропных кристаллических модификаций углерода, построенных из полых сфероидальных молекул  $C_n$ . Но надо сказать, что существование подобных структур было предсказано еще ранее теоретиками. Так, Осава [2] самостоятельно в 1970 году, а затем в соавторстве с Йошида [3] в 1971 году обсуждал возможность существования трехмерных икосаэдрических структур, состоящих из атомов углерода. Они дали графическое изображение структуры, соответствующей фуллерену  $C_{60}$ , в образе футбольного мяча. Бочвар и Гальперн [4] провели первое теоретическое исследование структуры  $C_{60}$  методом Хюккеля. Результаты этой и последующих работ обобщены в обзоре Станкевича с соавт. [5]. В 1980 году вышла в свет работа Дэвидсона [6], в которой в рамках теории графов было найдено упрощенное алгебраическое решение для расчета молекулярных орбиталей  $C_{60}$  и сделано предположение, что подобная молекула и ее гомо-

логи — это системы с трехмерной ароматичностью. К аналогичному выводу пришел Хаймет [7].

Интересной особенностью фуллеренов является способность внедрения в их полость различных атомов и небольших молекул. Существуют два типа эндоэдральных фуллеренов (рис. 1). В первом случае атом-гость располагается в центре углеродной полости, при этом стабилизирующим фактором являются электростатические взаимодействия; во втором случае стабильные эндоэдральные фуллерены реализуются за счет образования ковалентных связей атома-гостя с углеродным каркасом. Наибольший интерес представляют комплексы первого типа, так как заключенные в них атомы и молекулы зачастую проявляют необычные свойства.

Первые сообщения об экспериментальном наблюдении фуллеренов с внедренными в полость атомами появились уже в 1985 году — в год открытия фуллеренов. В работе Крото с соавт. [8] была выявлена возможность захвата молекулой фуллерена атомов лантана. В масс-спектрах были зафиксированы сигналы эндоэдральных комплексов  $La@C_{60}$  и  $La_2@C_{60}$ .

Процесс получения фуллеренов и эндофуллеренов довольно сложен, соединения удается выделить, как

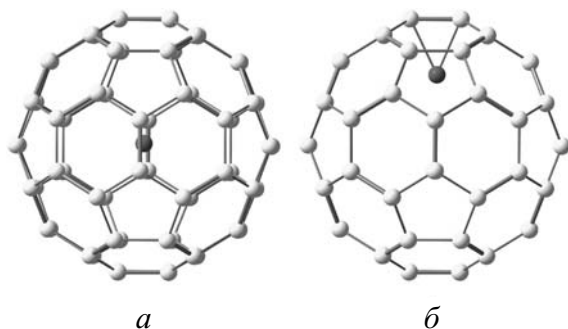


Рис. 1. Типы эндоэдральных фуллеренов:

*a* — с центрально-симметричным расположением атома-гостя; *б* — с образованием связей между атомом-гостем и углеродным каркасом

правило, в количествах менее миллиграмма, поэтому теоретическое исследование данного класса соединений весьма актуально. Особенно это касается предсказания свойств эндоэдральных соединений, экспериментальное изучение которых затруднено их высокой реакционной способностью.

К настоящему времени проведено большое количество работ по экспериментальному и теоретическому исследованию строения и свойств фуллеренов и их производных, отраженных в монографиях [9–12] и обзорах [13–19]. Большая часть этих работ посвящена изучению комплексов фуллеренов с тяжелыми металлами. В данном обзоре с целью систематизации результатов теоретических исследований в области эндоэдральных фуллеренов рассмотрены работы, в которых квантовохимическими методами изучались строение и свойства незамещенных фуллеренов с внедренными атомами и молекулами. Описано текущее состояние области квантовохимических исследований эндоэдральных фуллеренов, представляющих большой интерес с точки зрения получения материалов для молекулярной электроники, хранения водорода и др. Рассмотрены вопросы строения, механизмов образования и распада этих соединений. Показано, что в ряде случаев результаты расчетов инициировали получение новых структур.

#### Комплексы с инертными газами

Первые сообщения об обнаружении в масс-спектрах сигналов эндоэдральных фуллеренов с внедренными инертными газами были опубликованы в 1991 году [20–22].

В 1994 году получен комплекс  $\text{Ne}@C_{60}$  в следовых количествах, позволяющих провести ЯМР исследование [23]. Следует отметить, что теоретические исследования эндоэдральных фуллеренов с инертными газами были начаты до их экспериментального обнаружения [24–26]. Неэмпирическим методом — *ab initio* в базе 4-31G изучалась возможность стабилизации атомов инертных газов внутри углеродного каркаса. Согласно расчетам, в комплексе  $\text{Ne}@C_{60}$  атом-гость находится в центре углеродной полости, сам комплекс слегка дестабилизирован (0,4 ккал/моль) по отношению к изолированным компонентам. Предсказано незначительное взаимодействие неона с каркасом углеродных атомов. Рассчитаны колебательные частоты, что в дальнейшем позволило экспериментаторам

сделать отнесения колебаний в ИК спектрах. В [27] с помощью метода молекулярной динамики изучили колебания атома неона в  $\text{Ne}@C_{60}$ , при этом для исследования взаимодействий C-Ne и C-C был использован ряд эмпирических потенциалов. Показано, что при комнатной температуре наблюдается нелинейная вибрация атома неона внутри каркаса с частотой порядка  $90 \text{ см}^{-1}$ .

В работе [28] методом молекулярной механики изучали несвязывающие внутримолекулярные взаимодействия в эндоэдральных комплексах  $C_{60}$  и  $C_{70}$  с инертными газами He, Ne, Ar, Kr и Xe. Определенные с использованием модели Леннард-Джонса энергии образования эндоэдральных комплексов были соотнесены с плотностью упаковки атомов инертного газа внутри полости фуллерена. В результате расчетов было установлено, что He и Ne могут размещаться внутри каркасов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , в то время как комплексы с большими атомами Ar, Kr и Xe представляются менее стабильными ввиду значительного перекрытия их ван-дер-ваальсовых поверхностей с полостью фуллерена.

Методами теоретического изучения процесса внедрения гелия в фуллерен [29, 30] были рассчитаны энергия образования и константа равновесия комплекса  $\text{He}@C_{60}$ . Оказалось, что метод теории функционала плотности (DFT) неправильно предсказывает энергию стабилизации  $\text{He}@C_{60}$ , вместе с тем расчеты *ab initio* (с учетом энергии корреляции электронов по теории возмущения Мёллера–Плессе второго порядка в расширенных базисах и с учетом суперпозиционной ошибки) дают разумный результат — 2 ккал/моль. Рассчитанный равновесный выход комплекса при температуре 900 К и давлении 3000 атм составляет порядка 10%, в то время как экспериментальный выход значительно ниже и равен 0,1%. Авторы приходят к выводу, что использование подходящих катализаторов может значительно увеличить выход комплекса.

Ранее [31] было высказано предположение, что наиболее вероятный механизм входа атомов в углеродную полость включает в себя обратимый разрыв одной или нескольких углерод-углеродных связей с образованием окна, через которое атомы-гости проникают внутрь полости фуллерена (рис. 2*a, б*). Для проверки этого предположения было проведено исследование с использованием полуэмпирических методов (MNDO), *ab initio* (HF/3-21G) и методов DFT (BLYP/3-21G, BP86/3-21G). Рассчитанные энергетические характеристики входа атома гелия через окно в углеродном каркасе примерно одинаковы и составляют около 220 ккал/моль. Расчеты модельного комплекса  $\text{HeC}_6\text{H}_6$  свидетельствуют о возможности прохода атома гелия внутрь фуллерена через центр шестичленного кольца (рис. 2*в*). Удивительно, что барьер реакции для этого механизма имеет сравнимую величину — 240 ккал/моль. Это обстоятельство с учетом невысокого уровня расчетов не позволило сделать однозначный выбор в пользу того или иного механизма.

В работе [32] изучение механизма проникновения атомов инертных газов внутрь полости фуллерена проводилось на более высоком уровне, а именно в рамках теории функционала плотности методом B3LYP/6-31G(d,p). Были исследованы эндоэдральные комплексы  $X@C_{60}$ , где X = H, He, N, NO, P и As. Как и в предыдущей работе, рассмотрены два пути про-

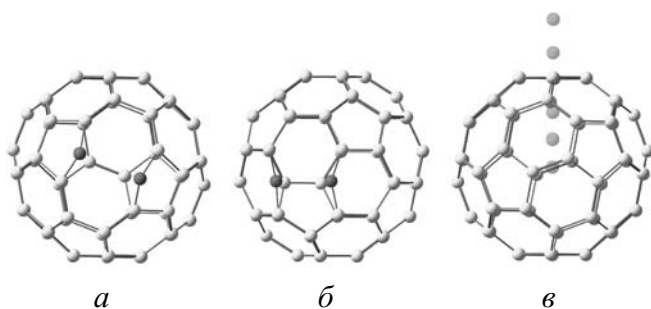


Рис. 2. Механизмы входа эндоатомов в полость фуллерена:

*a* — образование окна с разрывом связи (6,6); *б* — образование окна с разрывом связи (5,6); *в* — вход атома-гостя через центр шестиугольника

никновения атома-гостя в углеродную полость — прямое вхождение и посредством образования окна. Как следует из проведенных расчетов методом частичной оптимизации, энергетический барьер прохождения в шестигранный цикл составляет 75, 253, 372, 552, 698 и 724 ккал/моль для H, He, N, P, As, NO, соответственно. Таким образом, механизм прямого входа атома-гостя в углеродную полость представляется возможным лишь для H, He и N. Внедрение атома-гостя посредством открытия окна в углеродном каркасе было изучено на уровне полуэмпирических PM3 расчетов. Результаты позволяют предположить возможность реализации этого механизма для атомов водорода и азота.

Метод молекулярной механики был использован для изучения взаимодействия между фуллереном  $C_{70}$  и атомами инертных газов [33]. Все экзоэдральные комплексы  $X@C_{70}$  ( $X = \text{He, Ne, Ar, Kr, Xe}$ ) с расположением атома инертного газа над шестичленным циклом более стабильны, чем изомеры с атомом над пятичленными циклами. В то же время все эндоэдральные комплексы энергетически предпочтительнее соответствующих экзоэдральных производных. Как следует из результатов расчетов, самым стабильным является эндофуллерен  $\text{Kr}@C_{70}$ . Полученные результаты были сопоставлены с предыдущим теоретическим исследованием таких структур [28].

Расчеты энергий стабилизации комплексов  $\text{H}_2@C_{60}$ ,  $\text{Ne}@C_{60}$  и  $\text{N}_2@C_{60}$  методом DFT с использованием функционалов MPWB1K и B3LYP, а также *ab initio* MP2 в различных базисах, выполненные в работе [34], показали значительное расхождение. Так, согласно этим расчетам энергии стабилизации комплекса  $\text{Ne}@C_{60}$  находятся в интервале 0,22–7,20 ккал/моль.

Методом теории функционала плотности (B3LYP/6-31G(d)) были исследованы [35] структуры ряда малых фуллеренов ( $C_{20}$ ,  $C_{24}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{32}$ ,  $C_{36}$ ,  $C_{40}$  и  $C_{50}$ ) и их комплексов с гелием. С целью определения степени сферической делокализации электронов в рассматриваемых структурах были рассчитаны ядерно-независимые химические сдвиги (nucleus-independent chemical shifts, NICS) в центре углеродного каркаса.

В работе [36] исследована возможность стабилизации эндоэдральных комплексов малых фуллеренов  $C_{20}$ ,  $C_{24}$ ,  $C_{30}$ ,  $C_{32}$ ,  $C_{40}$ ,  $C_{50}$  и  $C_{60}$  с инертными газами He, Ne и Ar. Вычислены энергии стабилизации различных изомеров фуллеренов и их комплексов с

инертными газами методом теории функционала плотности в базисах 6-31G(d) и 6-311G(d). Показано, что внедрение атома гелия незначительно меняет геометрию углеродного каркаса эндоэдральных комплексов, в то же время замена центрального атома (гелия) на Ne и Ar приводит к увеличению средней длины связи C—C пропорционально радиусам этих атомов и составляет 0,05 Å ( $\text{Ne}@C_{20}$ ) и 0,12 Å ( $\text{Ar}@C_{20}$ ). С использованием расчетных данных по геометрии фуллеренов и их эндоэдральных комплексов проведена оценка давления, которое углеродный каркас оказывает на атом-гость. Этот параметр коррелирует с общей тенденцией повышения стабильности комплекса при увеличении размера углеродного полиэдра. Авторы приходят к выводу, что возможен синтез всех эндоэдралов  $\text{He}@C_n$  ( $n \geq 20$ ), а также  $\text{Ne}@C_n$  ( $n \geq 30$ ) и  $\text{Ar}@C_n$  ( $n \geq 40$ ).

С использованием простейшего варианта модели Томаса—Ферми и метода функционала плотности в приближении B3LYP/6-311G(d) рассчитана [37] избыточная (по сравнению с энергией свободного атома X) энергия эндоатома в комплексах  $X@C_n$  ( $X = \text{He, Ne, Ar}$ ;  $n = 20\text{--}50$ ). Энергоемкость данных систем определяется в основном вкладом сжатой электронной системы заключенного в полость атома, который существенно превышает энергетический вклад деформированного углеродного каркаса фуллерена.

#### Комплексы с неметаллами

Особенность эндоэдральных комплексов фуллерена  $C_{60}$  с неметаллами — химическая инертность инкапсулированного атома по отношению к фуллереновой оболочке. Как известно, время жизни  $\text{N}@C_{60}$  и  $\text{P}@C_{60}$  составляет несколько часов, а спиновые состояния эндоатомов идентичны состояниям свободных атомов [38]. При этом химическая стойкость внутренней поверхности фуллереновой сферы резко контрастирует с высокой химической активностью ее внешней поверхности, которая легко модифицируется в радикальных и молекулярных реакциях.

Особый интерес представляют эндоэдральные комплексы фуллеренов с азотом. Их отличительной чертой является тот факт, что внедренный в углеродный каркас атом азота сохраняет кватерное спиновое состояние. Такие комплексы являются парамагнитными и, согласно экспериментальным исследованиям [39], могут быть использованы в качестве спиновых кубитов для ячеек памяти квантовых компьютеров.

Интересный результат был получен при изучении эндоэдральных комплексов азота с модифицированными фуллеренами [40] (экзоэдральная модификация углеродного каркаса посредством нуклеофильного циклопропанирования [6,6]-двойных связей малонатами в присутствии основания). Было показано, что даже при значительной модификации углеродного каркаса азот сохраняет свою атомную природу — не происходит изменение спинового состояния атома азота.

Следует упомянуть о дискуссии относительно положения  $2p$ -орбиталей атома азота в комплексе  $\text{N}@C_{60}$  с симметрией  $I_h$  (рис. 3). В работе [41], в которой изучалась атомная природа эндоэдрального азота, на основании расчетов, выполненных методом Хартри—Фока, был сделан вывод о том, что при комплексообраз-

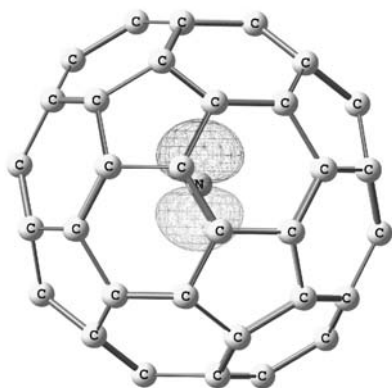


Рис. 3. Вид одной из вырожденных  $2p$ -орбиталей атома азота в  $N@C_{60}$

разовании уровень энергии  $2p$ -орбиталей азота понижается и что теорема Купманса завышает потенциал ионизации для данной системы. В следующей работе [42] были представлены результаты расчетов неэмпирических методов ROHF, UHF и DFT эндоэдрального комплекса  $N@C_{60}$  в нейтральной и заряженной формах. Показано, что одноэлектронные энергии молекулярных орбиталей  $N@C_{60}$ , полученные на уровне ROHF/6-31G(d) с помощью различных квантовохимических программ (Gamess, GAUSSIAN 98, Monstergauss, Turbomole), изменяются в широких пределах. Потенциалы ионизации рассчитывались с использованием метода  $\Delta$ SCF и теоремы Купманса и проведено сравнение с результатами предыдущих исследований. В последней опубликованной по этой теме работе [43] было предложено при проведении расчетов ROHF использовать новую каноническую форму гамильтониана для уравнения Хартри—Фока, собственные значения которого удовлетворяют теореме Купманса.

В рамках изучения возможности синтеза эндоэдральных комплексов малых фуллеренов с атомом азота [44] было проведено систематическое исследование структур  $N@C_n$  ( $n = 20, 24, 30, 32, 40, 50$ ). Расчеты выполнены методом DFT B3LYP/6-31G(d) с полной оптимизацией геометрии системы, а также путем вычисления силовых констант. Показано, что оптимизированные геометрические параметры фуллеренов  $C_n$  и эндофуллеренов  $N@C_n$  близки для  $n = 32, 40, 50, 60$ , при этом разности длин связей C—C не превышают 0,01 Å. В противоположность этому внедрение атома N в фуллерены  $C_{20}, C_{24}$  и  $C_{30}$  существенно меняет геометрию фуллеренового каркаса.

Для эндофуллеренов  $N@C_{40}$  и

$N@C_{50}$  с атомом азота в центре полости в приближении B3LYP/3-21G был выполнен расчет профилей потенциальной энергии вдоль траекторий движения атома азота из центра по направлению к стенке углеродного каркаса  $C_n$  (рис. 4). По мере удаления от центра углеродной полости потенциальная энергия атома монотонно увеличивается, достигая максимума при достижении им центра шести- или пятиугольной грани фуллеренового полиэдра, а затем снижается при дальнейшем движении вдоль траектории вне фуллереновой клетки. Анализ колебательных частот позволяет сделать вывод о том, что лишь для комплексов  $N@C_{32}, N@C_{40}$  и  $N@C_{50}$  возможны структуры с центрально-симметричным расположением атома азота. Однако энергия образования  $N@C_{32}$  довольно высокая (52,9 ккал/моль), поэтому такой комплекс вряд ли удастся синтезировать. Расчет спиновой плотности на центральном атоме N в  $N@C_{32}, N@C_{40}$  и  $N@C_{50}$  дает значения 2,78, 2,87 и 2,93, соответственно (ср. 2,97 для  $N@C_{60}$ ), что согласуется с кватерным спиновым состоянием этих молекул и свидетельствует об отсутствии значительного взаимодействия азота с углеродным каркасом.

Таким образом, выполненные методом функционала плотности расчеты позволяют предположить возможность существования малых эндофуллеренов

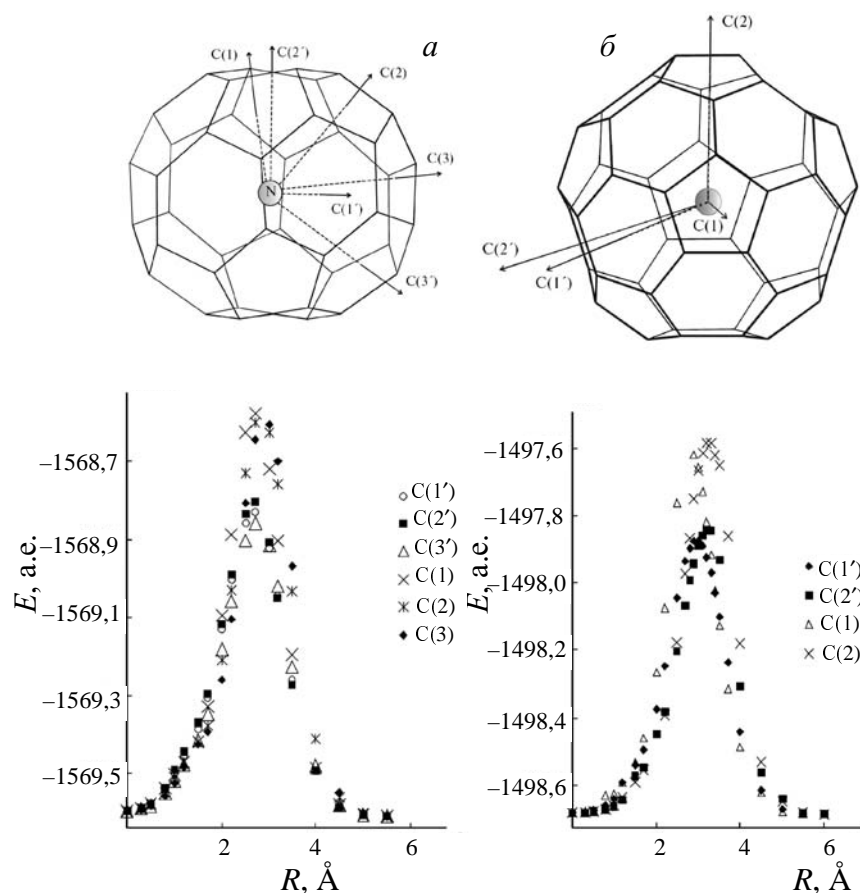


Рис. 4. Профили ППЭ вдоль прямолинейных траекторий движения атома азота из центра фуллерена  $C_n$  для  $n = 40$  (а) и  $50$  (б) по направлению к стенке углеродного каркаса.

По данным расчета методом B3LYP/3-21G. Показаны траектории, проходящие через центры неэквивалентных пяти- ( $C(1), C(2), C(3)$ ) и шестиугольных ( $C(1'), C(2')$ ) граней фуллеренового полиэдра

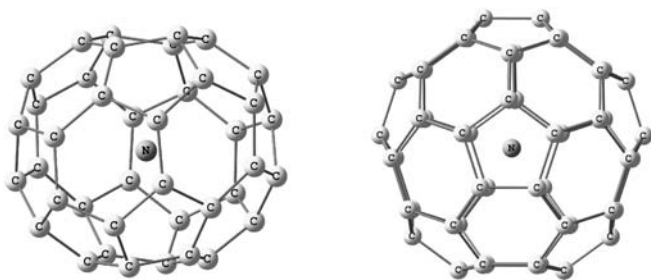


Рис. 5. Эндофуллерены N@C<sub>40</sub> и N@C<sub>50</sub>

N@C<sub>40</sub> и N@C<sub>50</sub> (рис.5) с атомом азота в квартетном состоянии в центре углеродного кластера. Предсказывается [44], что в подходящих экспериментальных условиях возможен синтез этих молекул.

В одной из последних работ, посвященных изучению эндофуллеренов с азотом, [45] методом теории функционала плотности (B3LYP/6-31G(d)) были выполнены расчеты экспериментально известного заряженного комплекса N@C<sub>60</sub><sup>+</sup> и комплекса N@C<sub>20</sub><sup>+</sup>, о возможности образования и о строении которого до настоящего времени не сообщалось, а также проведено сравнение их характеристик со свойствами нейтральных аналогов N@C<sub>60</sub> и N@C<sub>20</sub>. Теоретические исследования структур с расположением атома азота в центре углеродного каркаса показали (см. рис. 4), что на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) этих комплексов существует несколько стационарных точек, имеющих близкие геометрические и энергетические характеристики.

Минимумам соответствуют структура с симметрией C<sub>5v</sub> (рис. 6б), в которой наблюдается смещение атома азота относительно центра фуллеренового каркаса примерно на 0,2 Å, и центрально-симметричная (C<sub>i</sub>) структура с незначительной деформацией углеродного каркаса (рис. 6в). Структура с симметрией I<sub>h</sub> (рис. 6а) имеет три мнимых частоты и, следовательно, не отвечает минимуму на ППЭ. Разница энергий между найденными стационарными точками невелика и составляет примерно 0,5 ккал/моль. Однако учет энергии нулевых колебаний приводит к тому, что структура с симметрией I<sub>h</sub> становится более предпочтительной. Это позволяет сделать вывод о том, что при внедрении атома азота в углеродную полость фуллерена происходит разупорядочивание системы, связанное, с одной стороны, со смещением атома азота относительно центра молекулы, а с

другой, — с деформацией углеродного каркаса. Аналогичная картина наблюдается и в заряженном комплексе N@C<sub>60</sub><sup>+</sup> с той лишь разницей, что деформация углеродного каркаса в структуре с симметрией C<sub>i</sub> более значительна, чем в нейтральном комплексе. Изменение длин C—C связей в заряженном комплексе достигает 0,01 Å. Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными [46] о колебаниях атома азота в полости фуллерена C<sub>60</sub>. Как следует из результатов расчетов, заряд на атоме азота отсутствует как в нейтральном, так и в заряженном комплексе. Анализ зарядов, рассчитанных методом NBO, показывает, что в комплексе N@C<sub>60</sub><sup>+</sup> происходит их перераспределение, при этом катион азота «стягивает» на себя один электрон, а положительный заряд распределяется между атомами углерода. Комплексообразование приводит и к изменению спиновой плотности на внедренном катионе азота, по расчетам она составляет 2,97 эд. ед. Таким образом, положительно заряженный комплекс N@C<sub>60</sub><sup>+</sup> следует рассматривать как заряженный углеродный каркас с электронеutralным атомом азота [N@C<sub>60</sub><sup>+</sup>]. Полученный результат полностью согласуется с экспериментальными данными масс-спектрометрического исследования выхода атома азота из полости фуллерена [47]. В работе [47] было показано, что в отличие от эндоэдральных комплексов с металлами и инертными газами при мономолекулярной декомпозиции N@C<sub>60</sub><sup>+</sup> из молекулы выходит не C<sub>2</sub>, а атом азота.

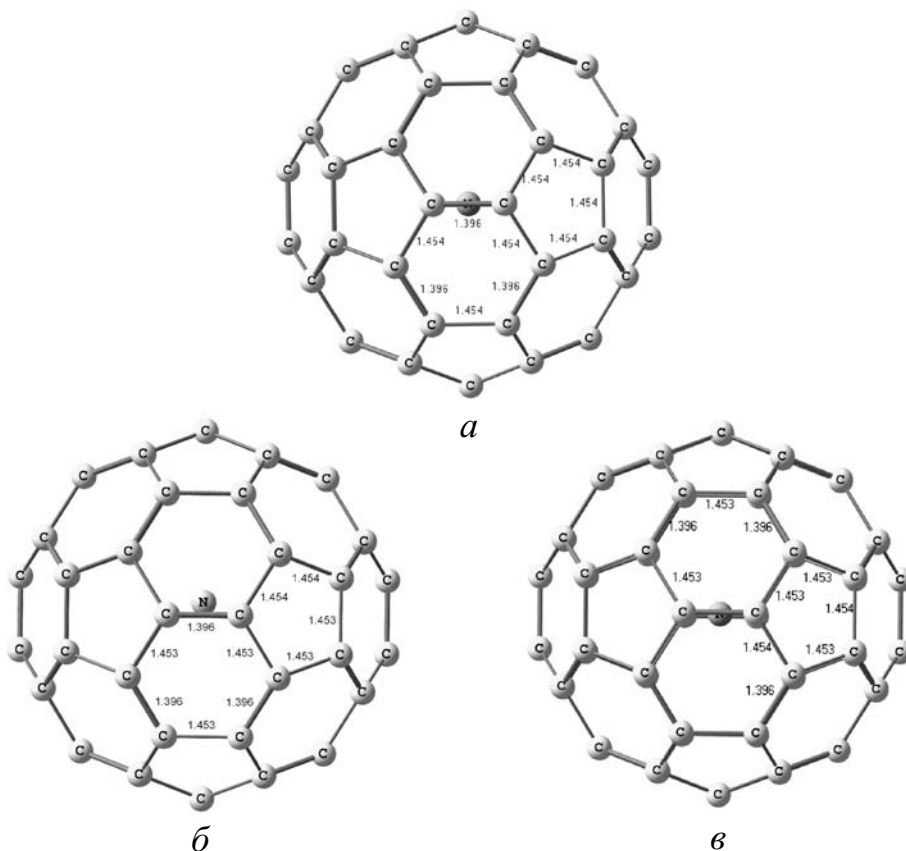


Рис. 6. Геометрические характеристики эндофуллеренов N@C<sub>60</sub>.

По данным расчетов B3LYP/6-31G(d). Здесь и в следующих рисунках длины связей указаны в Å

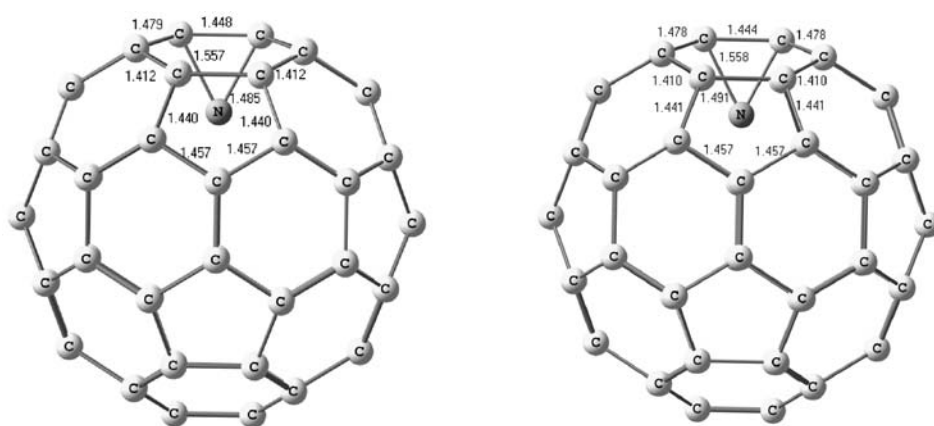


Рис. 7. Геометрические характеристики эндофуллеренов N@C<sub>60</sub> и N@C<sub>60</sub><sup>+</sup> с наличием связей C—N.

По данным расчетов V3LYP/6-31G(d)

Для оценки энергии стабилизации центрально-симметричных эндоэдральных комплексов по отношению к структурам, где образуются химические связи азота с углеродным каркасом, был рассчитан сигма-комплекс с симметрией C<sub>2v</sub>, в котором осуществляется координация атома азота по (6,6) связи фуллерена (рис. 7). Энергия стабилизации этого комплекса на 56 ккал/моль меньше, чем у центрально-симметричных

структур. Аналогичные результаты получены для заряженного комплекса N@C<sub>60</sub><sup>+</sup>, его полная энергия превышает на 17 ккал/моль энергию эндофуллеренов с расположением катиона азота в центре полости. Таким образом, эндоэдральные фуллерены N@C<sub>60</sub> с размещенным в центре углеродного каркаса атомом азота энергетически предпочтительнее сигма-связанных. Структуры, аналогичные приведенным на рис. 7, могут быть интермедиатами на пути выхода азота из фуллерена [48].

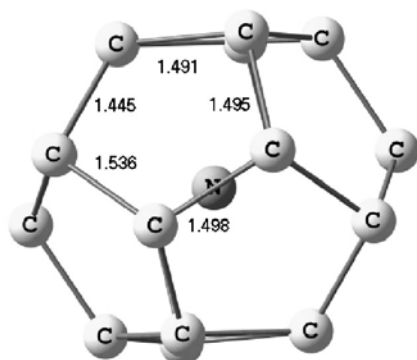
Изучалась термодинамическая стабильность эндоэдралов N@C<sub>60</sub><sup>+</sup> и N@C<sub>60</sub> по отношению к изолированным молекулам фуллерена и, соответственно, катиону и атому азота.

Расчет показал, что полная энергия комплекса N@C<sub>60</sub><sup>+</sup> на 173 ккал/моль меньше суммы энергий изолированных молекул, следовательно, данный комплекс энергетически более выгоден. В противоположность этому нейтральный комплекс N@C<sub>60</sub> на 0,8 ккал/моль дестабилизирован по отношению к

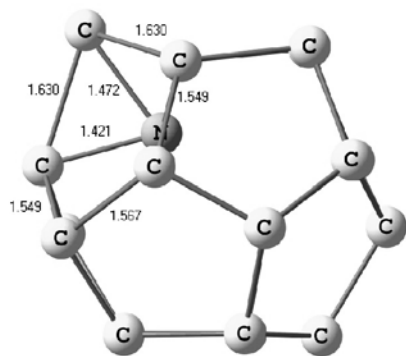
атомному азоту и фуллерену.

В соответствии с результатами исследований структура N@C<sub>20</sub> (рис. 8a) с расположением атома азота в центре углеродного каркаса отвечает стационарной точке третьего порядка на ППЭ [44]. Движение по внутренним координатам приводит к структурам, являющимся минимумами на поверхности потенциальной энергии. Структура 8б соответствует интермедиату на пути выхода атома азота из фуллеренового каркаса. Такой вывод можно сделать, исходя из того факта, что связи между атомами углерода пятичленного цикла, связанного с атомом азота, значительно удлинены и составляют 1,60–1,62 Å (см. рис. 8).

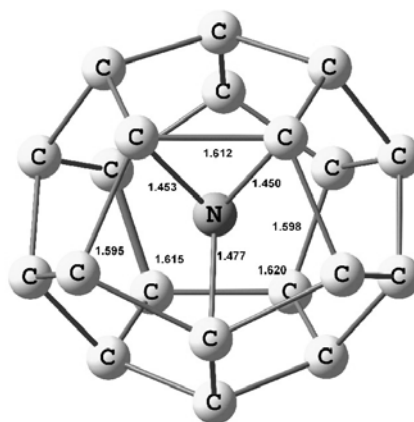
Глобальному энергетическому минимуму эндоэдрального комплекса N@C<sub>20</sub> соответствует структура 8б. Ввиду того, что в этом комплексе азот связан с углеродным каркасом, были выполнены расчеты структуры <sup>2</sup>N@C<sub>20</sub> (дублетное спиновое состояние). Оказалось, что эта структура



8a



8б



8в

Рис. 8. Геометрические характеристики эндофуллеренов N@C<sub>20</sub>.

По данным расчетов V3LYP/6-31G(d)

имеет меньшую полную энергию, и это свидетельствует об изменении мультиплетности атома азота при внедрении его внутрь полости фуллерена  $C_{20}$ .

Расчет катионного комплекса  ${}^3N@C_{20}^+$  с размещением азота в центре углеродного каркаса также предсказывает наличие трех мнимых частот. Минимумам на ППЭ соответствуют структуры, в которых осуществляется образование связей между азотом и углеродами фуллерена  $C_{20}$ . Как и в случае нейтрального комплекса, структуры с меньшей мультиплетностью более энергетически предпочтительны. Энергия стабилизации составляет 69 и 127 ккал/моль для  ${}^3N@C_{20}^+$  и  ${}^1N@C_{20}^+$ , соответственно.

Определенный интерес исследователей вызывает вопрос о сжатии атомов при внедрении их в полость фуллерена. В работе [49] рассмотрен эффект сжатия атомов внутри полости фуллерена и показано, что для азота он составляет значительную величину.

Изучалась природа взаимодействия парамагнитных атомов  $A = {}^4N, {}^4P, {}^3O, {}^3S$  (цифры в индексе сверху означают мультиплетность атома) с  $\pi$ -системами и  $C_{60}$  в комплексах  $A...C_6H_6$  и  $A@C_{60}$  [50]. Рассчитанные геометрические параметры показывают, что парамагнитные атомы N и P лежат на оси  $C_6$  бензольного кольца в комплексе  $A...C_6H_6$  и в центре углеродного каркаса в  $A@C_{60}$ , а атомы O и S слегка смещены по направлению C—C связи бензола в комплексе  $A...C_6H_6$ . Что касается энергий образования парамагнитных бензольных и фуллереновых комплексов с инертным газом  $He...C_6H_6$  и  $He@C_{60}$ , то у первых она значительно выше. Энергетический барьер проникновения атома O через связь 6,6 ниже, чем в случае проникновения атома гелия, и выше, чем для атома азота.

В работе [51] сообщается об аномально высоких значениях величины  $S^2$ , полученных в расчетах ряда структур, в том числе и комплекса  $N@C_{20}$  методом UHF/6-31G(d), в котором она составляет 4,26 до и 13,14 после процедуры аннигиляции. Применение процедуры однократной аннигиляции не приводит к улучшению волновой функции. Показано, что в волновую функцию вносят вклады как минимум четыре мультиплета  $S = S, S+1, S+2, S+3$ .

Интересное сообщение сделано в работе [52]. С использованием результатов квантовохимических расчетов было установлено, что эндоэдральный атом азота выходит из углеродного каркаса посредством образования связей с углеродным каркасом или через аза-мостики (на рис. 4 приведено нечто похожее — при движении атома азота из центра полости фуллерена он рано или поздно должен будет приблизиться к стенкам каркаса, что неминуемо ведет к образованию каких-либо связей, затем они рвутся и атом азот выходит из полости наружу).

### Комплексы с ионами

В работах [53, 54] рассмотрена возможность образования комплексов  $C_{60}$  с ионами  $F^-, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}$ . Оказалось, что введение в фуллереновую полость углеродного каркаса аниона ( $F^-$ ) приводит к уменьшению размера каркаса, а катионов металлов — к увеличению. Согласно расчетам, структуры с центрально-симметричным расположением ионов соответствуют локальным энергетическим максимумам, а минимумам соответствуют комплексы со смещенным относи-

тельно центра ионом. Так, для комплекса  $Na^+@C_{60}$  минимальную энергию имеет структура со смещением на 0,66 Å ионом натрия. Предложено рассматривать электронную структуру данных комплексов с ионами как результат взаимодействия между поляризуемым двухслойным каркасом  $C_{60}$  с положительно заряженными ядрами внутри полости и отрицательно заряженным электронным облаком снаружи и электростатическим потенциалом, генерируемым атомом-гостем.

В работе [55] методами *ab initio* было выполнено систематическое исследование комплексов  $C_{60}, Si_{60}$  и  $Ge_{60}$  с катионами щелочных металлов  $Li^+, Na^+, K^+$  и  $Rb^+$  и с галогенид-анионами  $F^-, Cl^-, Br^-, I^-$ . Расчеты проводились методом Хартри—Фока в базисе 3-21G с использованием приближения MIA (multiplicative integral approximation) [56] и метода самосогласованного поля [57]. Показано, что энергия стабилизации ионов в полости фуллерена зависит от эндоэдрального электростатического потенциала, ион-наведенного дипольного взаимодействия центрального иона с поляризованным углеродным каркасом и электростатического отталкивания между ионом и электронным облаком каркаса. Для объяснения энергии стабилизации был использован принцип ЖМКО. Устойчивость комплексов повышается в ряду катионов  $Rb^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$  и в ряду анионов  $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$ , что соответствует увеличению их характеристик жесткости. Следует отметить, что в [55] не наблюдали описанной ранее [53] зависимости размера углеродного каркаса от типа центрального иона.

В теоретическом исследовании эндоэдральных комплексов  $C_{28}$  с различными катионами [58] было отмечено, что электроотрицательность является качественно верным индикатором эффективного захвата ионов металлов каркасом  $C_{28}$ , и показано, что возможность образования эндоэдральных комплексов для фуллеренов малых размеров зависит от радиуса иона металла.

К настоящему времени практически отсутствуют работы, посвященные теоретическому изучению эндоэдральных комплексов ионов с «младшим» фуллереном  $C_{20}$ , синтезированным лишь в 2000 году [59]. В то же время его водородсодержащее производное — додекаэдран — было известно гораздо раньше [60], а теоретические работы по изучению его эндоэдральных производных появились задолго до открытия фуллерена (рис. 9). Уже в 1978 году была опубликована работа Шульмана и Диша [61], в которой методами INDO, CNDO и MINDO/3 рассчитаны энергетические характеристики образования комплексов с расположенными внутри углеродного каркаса H,  $H^+, H^-, Li, Li^+, Be, Na^+, H_2$ . Показано, что среди всех этих исследованных эндоэдральных комплексов лишь в случае  $H^+, Li^+$  и Be имеет место их стабилизация.

Позже были проведены теоретические расчеты фуллереновых комплексов с  $H^+, He, Li^+, Be^+, Be^{2+}, Mg^{2+}$  на более высоком уровне (HF/6-311G(d,p) и MP2/6-311G(d,p)) с полной оптимизацией энергии системы и расчетом силовых констант [62]. Основное внимание было уделено изучению комплекса  $H^+@C_{20}H_{20}$  в связи с тем, что в упомянутой выше и ряде других работ [63, 64] сообщалось о возможности существования комплекса с  $H^+$ , энергия стабилизации

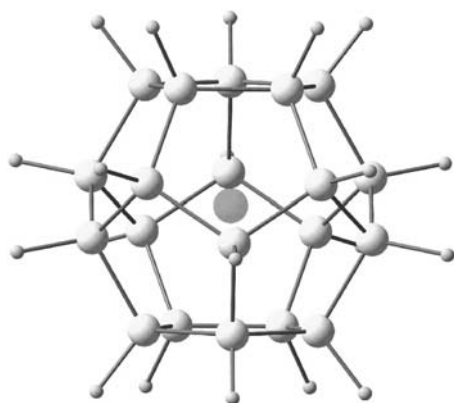


Рис. 9. Общий вид структуры эндофуллеренов  $X@C_{20}H_{20}$  (X — ион)

которого составляет 130 (INDO), 42,4 (STO-3G) и 19,1 (PRDDO) ккал/моль. Однако расчет силовых констант на уровне HF/6-311G(d,p) показал, что структура с симметрией  $I_h$  имеет три мнимые частоты, а снятие симметрии при условии оптимизации геометрии структуры приводит к выходу водорода из углеродного каркаса. Это свидетельствует о невозможности образования эндоэдрального комплекса  $H^+$  с додекаэдром, что противоречит выводам из предыдущих исследований. Проблематичным представляется и образование эндоэдрального комплекса с  $Li^+$ . Согласно расчетам методом MP2/6-311G(d,p), он примерно на 7 ккал/моль менее стабилен, чем изолированные додекаэдр и  $Li^+$ , но в отличие от комплекса с  $H^+$  эта структура соответствует минимуму на ППЭ. Высокая энергия стабилизации предсказывается лишь для эндоэдральных комплексов с  $Be^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , она составляет 224 и 102 ккал/моль, соответственно.

В работе [65] рассмотрены строение, стабильность и потенциалы ионизации эндоэдральных комплексов додекаэдрана с H, He, Ne, Ar, Li,  $Li^+$ , Be,  $Be^+$ ,  $Be^{2+}$ , Na,  $Na^+$ , Mg,  $Mg^+$ ,  $Mg^{2+}$ . Оптимизация энергии и расчет силовых констант были выполнены в рамках теории функционала плотности методом V3LYP/6-311+G(d,p) для структур в симметрии  $I_h$ . За исключением комплексов  $Be@C_{20}H_{20}$ ,  $Be^+@C_{20}H_{20}$  и  $Be^{2+}@C_{20}H_{20}$ , всем высокосимметричным структурам отвечают минимумы на соответствующих ППЭ. В комплексах бериллия имеет место смещение центрального атома, приводящее к понижению симметрии структуры до  $C_{5v}$ .

Еще одна работа [66] посвящена изучению эндо- и экзоэдральных комплексов додекаэдрана с  $H^+$ , H, N, P,  $C^-$ ,  $Si^-$ ,  $O^+$ ,  $S^+$  методом V3LYP/6-31G(d,p). Согласно результатам расчетов, эндоэдральный комплекс с  $H^+$  не может образоваться, что подтверждают расчеты, выполненные ранее полуэмпирическими методами [62]. За исключением  $O^+$ , все остальные атомы-гости располагаются в центре фуллереновой полости. Эндоэдральные комплексы энергетически менее предпочтительны, чем экзоэдральные. Предсказано изменение мультиплетности P и Si при их комплексообразовании с додекаэдром.

Опубликована работа, посвященная теоретическому изучению эндоэдрального комплекса  $C@C_{20}H_{20}^{4-}$  и его литиевой соли  $C@C_{20}H_{20}Li_4$  [67]. Расчеты выпол-

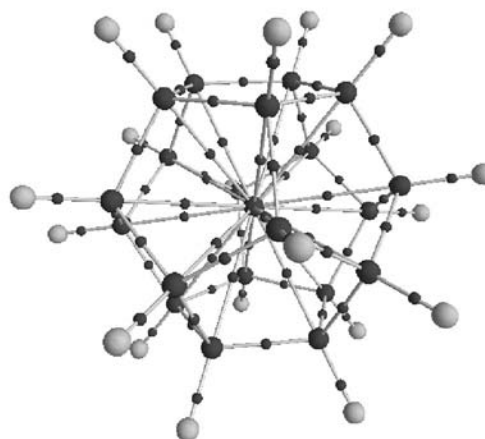


Рис. 10. Бейдеровский молекулярный граф для эндоэдрального комплекса  $C@C_{20}H_{20}^{4-}$

нены методом V3LYP/6-311G(d,p). Комплекс  $C@C_{20}H_{20}^{4-}$ , характеризующийся сферической симметрией ( $I_h$ ), изоэлектронен комплексу  $Ne@C_{20}H_{20}$ , стабильность которого была предсказана ранее путем квантовохимических расчетов [65]. Межатомные расстояния между центральным углеродом и каркасными атомами в комплексе достаточно велики (2,191 Å), но тем не менее топологический анализ по Бейдеру [68] свидетельствует о наличии двадцати связевых путей, соединяющих центральный атом с периферическими (см. рис.10). Это позволяет сделать вывод о существовании в данном комплексе суперкоординированного атома углерода.

Как следует из результатов расчетов, внедрение атома углерода в додекаэдр приводит к незначительному расширению каркаса  $C_{20}$ , при этом изменение длин связей C—C составляет не более 0,01 Å. Продолжением данного исследования является работа [69]. В ней методом V3LYP в базисах 6-311G(d,p), 6-311+G(d,p) и 6-311G(df,p) были изучены эндоэдральные комплексы додекаэдрана с анионами  $C^{4-}$ ,  $N^{3-}$ ,  $O^{2-}$ ,  $F^-$ . Для всех рассмотренных комплексов структуры с симметрией  $I_h$  отвечают минимумам на ППЭ. Рассчитанные величины малликовских зарядов на центральных атомах составляют -0,19, -0,60, -0,79 и -0,62 эл.ед. для эндоэдральных комплексов с  $C^{4-}$ ,  $N^{3-}$ ,  $O^{2-}$ ,  $F^-$ , соответственно. Это свидетельствует о значительном переносе заряда с атома-гостя на углеродный каркас. Добавление противоионов лития к рассмотренным выше системам приводит к формированию нейтральных комплексов с сохранением координационных особенностей исходных анионных систем (рис. 11).

### Комплексы с металлами

Эндоэдральные комплексы фуллеренов с металлами относятся к одной из наиболее интересных областей исследования углеродсодержащих соединений благодаря наличию у них необычных свойств. Их электронное строение значительно отличается от строения «чистых» фуллеренов. В ряде случаев, особенно если внедренные металлы обладают магнитными и радиоактивными свойствами, эти комплексы



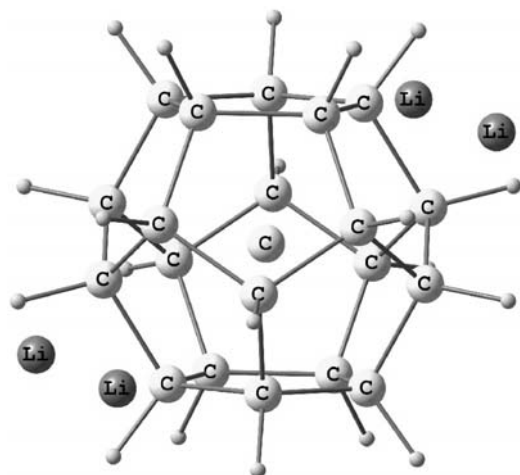


Рис. 11. Нейтральный эндоэдральный комплекс  $C@C_{20}H_{20}\cdot Li_4$

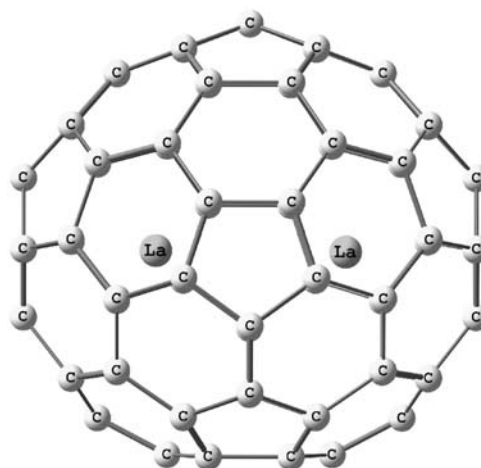


Рис. 12. Эндоэдральный комплекс  $La_2@C_{78}$

могут рассматриваться как перспективные материалы для нанотехнологий и биомедицинского назначения.

К настоящему времени получено большое число эндоэдральных фуллеренов с переходными и редкоземельными металлами, в частности, Hf, Ti, U,  $U_2$ , Zr с  $C_{28}$ ; U с  $C_{36}$ ; K, La, U с  $C_{44}$ ; Cs с  $C_{48}$ ; U с  $C_{50}$ ;  $U_2$  с  $C_{58}$ ; Ca, Co, Cs, Fe, K, La,  $La_2$ , Ne, Rb, U,  $U_2$ ,  $Y_2$  с  $C_{60}$ ; La, U с  $C_{70}$ ; U с  $C_{72}$ ; La, Sc,  $Sc_2$  с  $C_{74}$ ; La,  $La_2$  с  $C_{76}$ ;  $La_2$  с  $C_{80}$ ; La,  $La_2$ , Sc,  $Sc_2$ ,  $Sc_3$ , Y,  $Y_2$  с  $C_{82}$ ; La,  $La_2$ ,  $Sc_2$ ,  $Sc_3$  с  $C_{84}$  [70]. Структура некоторых из них определена методом рентгеноструктурного анализа [18].

В одной из первых работ по теоретическому исследованию эндоэдральных комплексов фуллеренов с металлами [71] было изучено строение комплекса  $La@C_{60}$  методом LDA (local density approximation). В работе дано сравнение энергий ВЗМО и НСМО, потенциалов ионизаций и сродства к электрону для фуллерена  $C_{60}$  и комплекса  $La@C_{60}$ . Рассчитанный для комплекса потенциал ионизации составляет 6,9 эВ, что согласуется с экспериментальной величиной 6,4 эВ.

Эндоэдральным фуллеренам с металлами посвящена глава в книге [11] и вышедший на несколько лет позже обзор [72], в которых приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований особенностей электронного строения и свойств таких комплексов. Поэтому здесь мы рассмотрим только работы, не вошедшие в указанные публикации.

С помощью экспериментальных и теоретических методов было изучено строение и свойства комплекса  $La_2@C_{78}$  (рис. 12) [73]. Рассчитанная энергия образования этого комплекса со структурой симметрии  $D_{3h}$  составляет 277 ккал/моль, что свидетельствует о значительной стабилизации двух атомов лантана внутри углеродной полости. В исследуемом комплексе имеет место значительный перенос заряда, который выражается в том, что шесть электронов из внедренных атомов лантана распределяются между атомами углерода. Таким образом, этот комплекс может быть записан в виде  $(La^{3+})_2C_{78}^{6-}$ . Расчеты показали, что энергетическая щель между ВЗМО и НСМО орбиталями значительно меньше, чем в  $Sc_3N@C_{78}$  [74] и составляет 0,81 эВ.

С вышеприведенной работой перекликается исследование диметаллических комплексов фуллеренов

$U_2@C_{60}$  [75]. Методом теории функционала электронной плотности было установлено, что наиболее стабильной является структура с высокосимметричным углеродным каркасом ( $I_h$ ), а группа  $U_2$  расположена между двумя шестичленными кольцами, при этом структура комплекса имеет симметрию  $D_{3d}$ . Согласно расчетам, на атомах урана сосредоточен значительный положительный заряд. Это позволяет представить комплекс как  $[U_2]^{6+}@C_{60}^{6-}$  (рис. 13). Взаимодействие между  $U_2$  и  $C_{60}$  не имеет чисто ионного характера, значительный вклад вносит ковалентная составляющая.

В структурной единице  $[U_2]^{6+}$  реализуется беспрецедентная шестикратная одноэлектронная двуцентровая связь U—U. Это первый случай обнаружения множественных связей металл—металл внутри полости фуллерена. Результаты данного исследования позволили совместить химию полиядерных комплексов и химию фуллеренов, что может послужить началом развития нового направления в этой области.

Еще одно теоретическое исследование [76] электронного и пространственного строения диметаллических комплексов фуллеренов было выполнено для двух дититанатных эндоэдральных фуллеренов  $C_{80}$  с

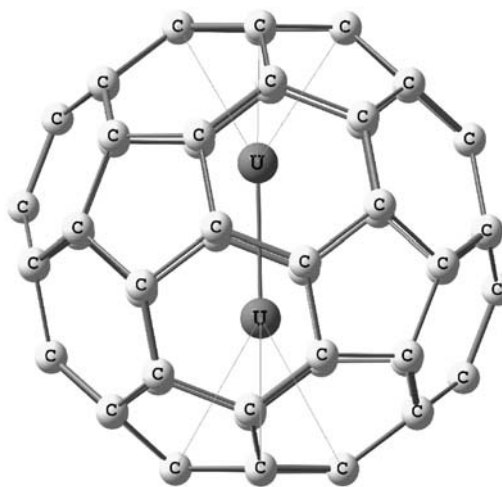


Рис. 13. Эндоэдральный комплекс  $U_2@C_{60}$

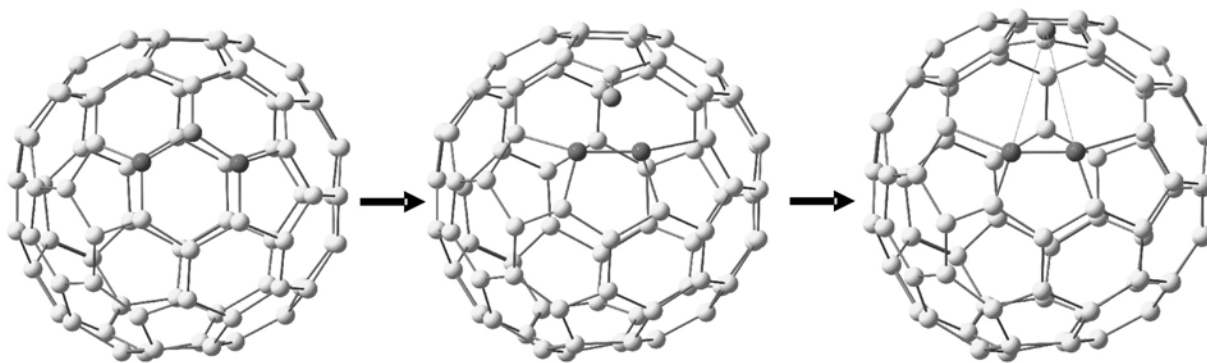


Рис. 14. Схема образования дефектов в фуллерене  $C_{82}$

симметрией  $D_{5h}$  и  $D_{5d}$ . Показано, что их геометрические и энергетические характеристики значительно различаются. В соответствии с экспериментальными данными [77], конфигурация комплекса с симметрией  $D_{5h}$  энергетически предпочтительна. Рассчитанные заряды каждого атома Ti составляют +1,9 э.ед., что позволяет рассматривать их как невзаимодействующие ионы. Вычисленные карты распределения зарядов показывают существование ковалентной связи между атомом титана и углеродным каркасом. Наличие такого взаимодействия и перенос заряда с атома титана на углеродный каркас, по мнению авторов, обуславливают большую стабильность  $D_{5h}$  изомера.

Выход ионов металлов  $Gd^{3+}$  и  $Ca^{2+}$  из комплексов  $Gd@C_{82}$  и  $Ca@C_{82}$ , содержащих дефекты углеродного каркаса  $C_{82}$  симметрии  $C_{2v}$ , был изучен методом ВЗЛПР в рамках теории функционала плотности [78]. Миграция ионов инициируется образованием дефектов в углеродном каркасе, приводящих к появлению координационно ненасыщенных атомов углерода (рис. 14). В результате формируются антисвязывающие орбитали между двумя атомами углерода. Поскольку антисвязывающие орбитали могут взаимодействовать с вакантными  $d$ -орбиталями иона  $Gd^{3+}$ , attractive взаимодействия позволяют Gd встраиваться в дефект углеродного каркаса. Как результат, ион металла проходит через образовавшийся дефект.

Что касается комплекса с  $Ca^{2+}$ , то вакантные  $s$ -орбитали иона  $Ca^{2+}$  способны к подобному взаимодействию, вследствие чего при подходе кальция к дефекту реформируется C—C связь, что предотвращает выход  $Ca^{2+}$  из углеродного каркаса  $C_{82}$ . Полученные результаты демонстрируют важность учета орбитального взаимодействия при изучении механизма миграции эндоатомов через дефекты каркаса фуллерена. Вероятно, аналогичные процессы влияют на выход атомов из углеродных нанотрубок. Дальнейшее изучение данного вопроса важно для конструирования «атомных сит» на основе наноматериалов.

Теоретическое исследование экзоэдральных комплексов  $C_{53}Rh$  и  $C_{54}M$  ( $M = Rh, Y$ ) было выполнено методом DFT в базисах STO-3G и 3-21G с использованием гибридного функционала ВЗЛПР [79]. Показано, что для комплексов иттрия наиболее вероятно формирование эндоэдральной структуры, в то время как родий способен образовывать экзоэдральные комплексы, а также фуллериды. Обсуждена возможность

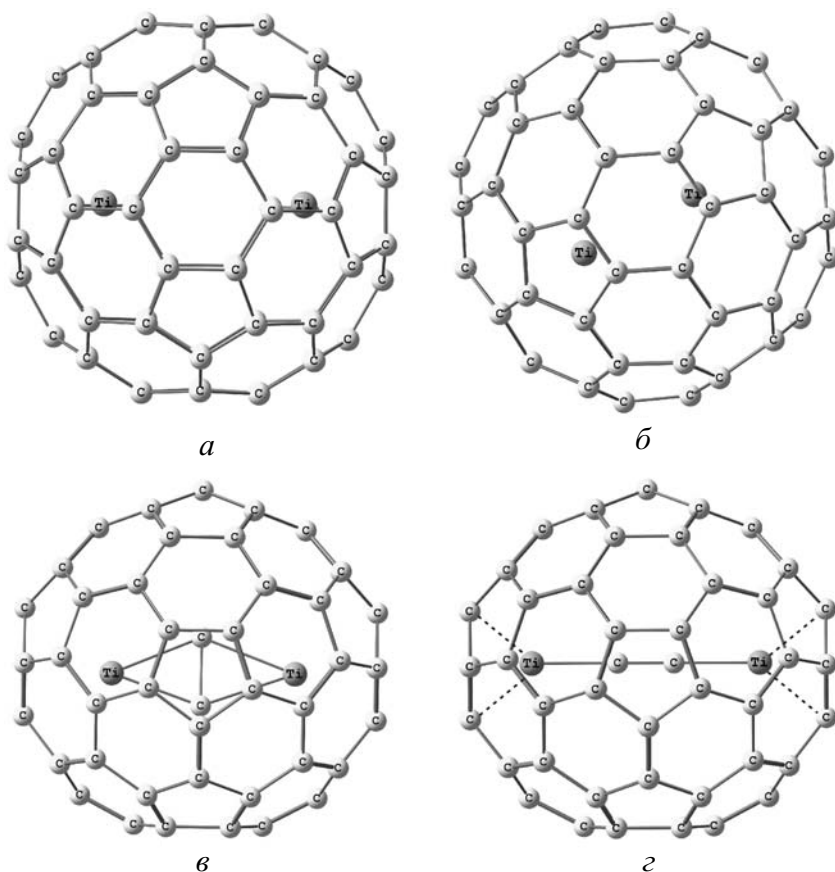
реализации механизма раскрытия окна в углеродном каркасе при образовании таких комплексов.

Методом DFT было проведено теоретическое исследование комплексов  $La@C_{74}$  и  $Ca@C_{74}$  [80]. Комплекс  $La@C_{74}$  парамагнитен, его электронное строение  $La^{3+}@C_{74}^{3-}$ . Для выяснения причин высокой реакционной способности этого комплекса были рассчитаны потенциалы ионизации и сродство к протону комплексов  $La@C_{74}$ ,  $Ca@C_{74}$  и  $La@C_{82}(C_{2v})$ . Оказалось, что все они имеют близкие значения потенциала ионизации, значит эта величина не обуславливает реакционную способность  $La@C_{74}$ . Вместе с тем, как следует из результатов расчетов, в комплексе  $La@C_{82}$  спиновая плотность распределяется между всеми атомами углеродного каркаса, а в  $La@C_{74}$  около 50% общей спиновой плотности локализовано на атомах углерода трех типов. Данное обстоятельство позволяет объяснить повышенную реакционную способность комплекса  $La@C_{74}$  наличием радикального характера фуллерена  $C_{74}$ .

В работе [81] проведено теоретико-групповое и квантовохимическое (RHF, CI) исследование энергетического спектра состояний в икосаэдрических комплексах фуллеренов  $M@C_{60}$  где  $M = Mn, Cr, Fe$ . Расчеты показали, что имеет место незначительное влияние углеродного каркаса  $C_{60}$  на атомные состояния внедренных металлов. Оно выражается в некотором сдвиге атомных  $d^N$ -термов без их расщепления. Это заключение справедливо и в случае существенного изменения заряда на атомах углерода. Показано, что расщепление  $d^N$ -термов инкапсулированного металла в таких системах может происходить только при сильном сжатии углеродного каркаса.

Методом DFT были исследованы два способа образования металлофуллерена  $Y@C_{82}$  [82]. Первый способ связан с увеличением каркаса, в котором комплекс образуется путем комбинации фрагментов  $Y@C_{80}$  и  $C_2$ . Второй способ предполагает взаимодействие незамкнутого  $C_{76}$  и фрагмента  $C_6Y$ . Последний механизм энергетически предпочтительнее.

В одной из последних работ [83], посвященных теоретическому изучению строения комплекса  $La_2@C_{80}$ , была выполнена оптимизация геометрии структуры и проведен анализ колебательных частот с использованием программы ADF (Amsterdam Density Functional). Релятивистские эффекты учитывались с помощью базисного набора ZORA (Zero Order Regular

Рис. 15. Изомеры комплекса  $Ti_2@C_{80}$  (а, б) и  $Ti_2C_2@C_{78}$  (в, г)

Approximation). Было найдено, что конфигурация с симметрией  $D_{2h}$  соответствует глобальному минимуму на ППЭ, однако она всего лишь на 1 ккал/моль ниже по энергии, чем структура симметрии  $D_{3d}$ , которая ранее была предсказана как наиболее стабильная [84]. На основании результатов проведенных исследований был предложен механизм движения пар  $La_2$ , согласно которому два иона  $La$  проходят через седловую точку симметрии  $C_{2h}$ , лежащую между двумя эквивалентными  $D_{2h}$  конфигурациями. Рассчитанные рамановские спектры низкочастотных колебаний металлофуллера находятся в согласии с имеющимися экспериментальными данными.

Методом DFT B3LYP были изучены четыре возможных изомера комплекса  $Ti_2@C_{80}$  [85] (рис. 15). Два изомера содержат атомы титана внутри углеродного каркаса  $C_{80}$ , а два других, описываемых формулой  $Ti_2C_2@C_{78}$ , представляют собой кластеры  $Ti_2C_2$  внутри каркаса  $C_{78}$ . Оптимизация кластеров  $Ti_2C_2$  показывает два способа размещения их внутри каркаса  $C_{78}$ : в виде линейной структуры Ti-C-C-Ti и в виде бабочки, в которой два атома титана и группа  $C_2$  не лежат в одной плоскости. Изомер с линейным расположением группы  $Ti_2C_2$  внутри  $C_{78}$  (рис. 15г) имеет наибольшую энергию стабилизации среди всех рассмотренных. Важную роль в стабилизации этой конформации играет орбитальное взаимодействие между фрагментом  $Ti_2C_2$  и углеродным каркасом.

Систематическое квантовохимическое исследование позволило охарактеризовать металлофуллерены

$La_2@C_{72}$  и  $Sc_2@C_{72}$  [86]. Согласно расчетам, для гексааниона  $C_{72}^{6-}$  не выполняется правило изолированных пятиугольников, которое заключается в том, что пятичленные циклы в фуллере не должны иметь общих вершин. Этот вывод справедлив и для высокостабильных комплексов  $La_2@C_{72}$  и  $Sc_2@C_{72}$ . Полученные результаты согласуются с аналогичным выводом, сделанным в более ранней работе [87], посвященной изучению комплекса  $Ca@C_{72}$ .

С привлечением методов теории функционала электронной плотности были исследованы шесть изомеров комплекса  $Yb@C_{74}$  [88]. Оптимизация геометрий их структур была выполнена методом B3LYP/3-21G/CEP-4G. Сравнение относительных энергий этих изомеров позволило сделать вывод о том, что отсутствие в исходном фуллере связанных пятичленных циклов приводит к большей стабилизации эндофуллера.

#### Комплексы с нитридами металлов

Сложности получения и выделения макроколичеств эндоэдральных металлофуллеренов затрудняют исследования их физических и химических свойств. Прорывом в синтезе макроколичеств металлофуллеренов стала работа [89], в которой был получен триметаллический нитридный кластер внутри фуллера. Темплатный метод синтеза нитридов металлов позволил выделить макроколичество  $Sc_3N@C_{80}$ . С использованием этого подхода было синтезировано большое число эндоэдральных металлофуллеренов в достаточных для проведения экспериментальных исследований количествах. Важно отметить, что многие эндоэдральные фуллерены с нитридами металлов стабильны в обычных условиях, при этом некоторые из нитридов не могут быть получены вне углеродного каркаса.

В одном из первых теоретических исследований эндоэдральных фуллеренов с нитридами металлов изучалось взаимодействие атомов скандия с углеродным каркасом в комплексах  $Sc_3N@C_{80}$  и  $Sc_3N@C_{78}$  (рис. 16) [74]. Внедрение кластера  $Sc_3N$  — экзотермический процесс (так, энергия стабилизации  $Sc_3N@C_{78}$  составляет 224 ккал/моль), который сопровождается формальным переносом шести электронов с атомов скандия на углеродный каркас в обоих комплексах. Несмотря на то, что изолированная молекула  $Sc_3N$  пирамидальная, внутри полости фуллера она имеет плоское строение. В случае комплекса  $Sc_3N@C_{78}$  ион металла взаимодействует с тремя различными (6,6) C—C связями, лежащими на границе двух прилегающих шестичленных циклов, расположенных в центральной части фуллеренового каркаса. Такой тип связывания блокирует свободное вращение кластера  $Sc_3N$  внутри каркаса. Оптимизация геометрии  $Sc_3N@C_{78}$  показывает, что фуллереновый каркас рас-

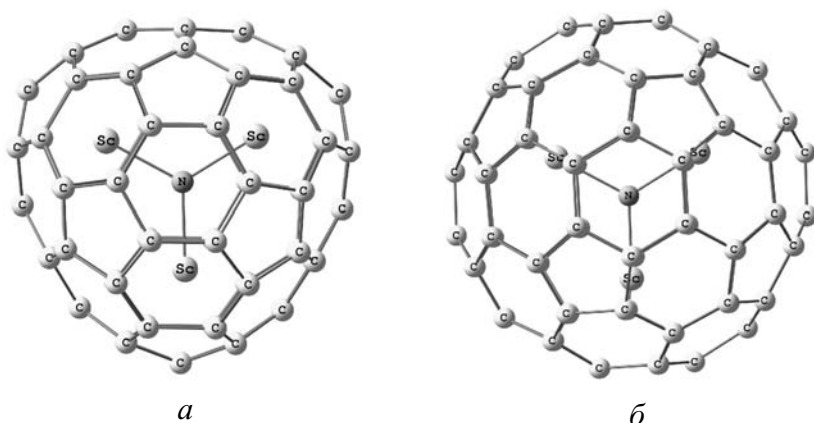


Рис. 16. Эндодральные комплексы  $Sc_3N@C_{78}$  (а) и  $Sc_3N@C_{80}$  (б)

тягивается, чтобы разместить группу  $Sc_3N$  внутри полости. В противоположность этому в комплексе  $Sc_3N@C_{80}$  структурная единица  $Sc_3N$  не зафиксирована в определенной позиции внутри полости фуллерена с симметрией  $I_h$ , и обеспечивается возможность свободного вращения  $Sc_3N$  внутри фуллереновой полости. Несмотря на перенос электронов с кластера  $Sc_3N$  на углеродный каркас, оба комплекса обладают сравнительно большим сродством к электрону и высоким потенциалом ионизации.

Методами ИК и рамановской спектроскопии, циклической вольтамперометрии и по данным квантово-химических расчетов были изучены свойства эндодра- фуллеренов  $Tm_3N@C_{80}$ ,  $Er_3N@C_{80}$ ,  $Ho_3N@C_{80}$ ,  $Tb_3N@C_{80}$ ,  $Gd_3N@C_{80}$ , и  $Y_3N@C_{80}$ . В работе [90], представляющей результаты этих исследований, обсуждается изменение разности энергий ВЗМО и НСМО в зависимости от природы атома металла. В рассмотренных комплексах осуществляется значительный перенос заряда, приводящий к появлению на атоме металла формального заряда  $3+$ , и этот результат отличается от наблюдаемого ( $2+$ ) в  $Tm@C_{82}$ . Таким образом, варьирование химической композиции внутри углеродного каркаса позволяет контролировать заряд на атоме внедренного металла.

С использованием методов ИК и рамановской спектроскопии, теории функционала плотности изучено строение эндодра- фуллеренов  $Dy_3N@C_{78}$  и  $Tm_3N@C_{78}$  [91]. Результаты расчетов серии изомеров  $M_3N@C_{78}$  ( $M = Sc, Y, Lu, La$ ) показали, что их стабильность зависит от размера нитридного кластера. В то время как  $Sc_3N$  имеет плоскую конфигурацию, относительно большие триметалл-нитриды  $Y_3N$  и  $Lu_3N$  должны подвергаться пирамидализации внутри углеродного каркаса, что может приводить к их дестабилизации. Однако, согласно расчетам, эти кластеры остаются плоскими в изомерах  $Y_3N@C_{78}$  и  $Lu_3N@C_{78}$ , не подчиняющихся правилу изолированных пятиугольников, что обеспечивает стабилизацию таких комплексов. Детальный анализ экспериментальных и рассчитанных ИК и рамановских спектров показал, что в комплексах  $Tm_3N@C_{78}$  и  $Dy_3N@C_{78}$  также имеет место стабилизация структур, не подчиняющихся вышеупомянутому правилу.

#### Комплексы с гидридами

Эндодральные комплексы фуллерена  $C_{60}$  с гидридами могут представлять интерес с точки зрения тех-

нологии хранения водорода. В одном из сообщений [92] рассмотрена емкость углеродного каркаса  $C_{60}$  по отношению к молекулам аммиака. Расчеты были проведены полуэмпирическим методом PM3 с использованием формализма RHF. Показано, что в полости фуллерена может разместиться до шести молекул  $NH_3$ , а включение в расчет еще одной молекулы приводит к раскрытию углеродного каркаса и выходу из него аммиака.

Изучены электронные и структурные свойства ряда комплексов  $C_{60}$  с гидридами  $VH_3$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $AlH_3$ ,  $SiH_4$  и  $PH_5$  (рис. 17) [93]. Расчет методом PM3 предсказывает возможность существования таких структур, однако процесс образования этих соединений эндотермический. Найдено, что при комплексообразовании отрицательный заряд скапливается на атомах-гостях, а в эндодра- фуллеренах с гидридами алюминия и фосфора имеет место уменьшение энергетической щели между ВЗМО и НСМО.

В работе [94] проведено теоретическое исследование фуллереновых комплексов гидридов металлов  $ZrH_4@C_{60}$ ,  $ScH_{15}@C_{60}$  и  $ZrH_{16}@C_{60}$  (рис. 18) [94]. Показано, что такие комплексы могут существовать, причем длины связей металл-водород в них значительно короче, чем в изолированных молекулах гидридов. Так, например, помещение гидрида  $ZrH_4$  в полость  $C_{60}$  приводит к укорочению связей  $M-H$  на  $0,15 \text{ \AA}$ . Расчеты предсказывают возможность образования внутри углеродного каркаса полигидридов металлов с большим числом атомов водорода  $ScH_{15}$  и  $ZrH_{16}$ . В изолированном состоянии такие молекулы неизвестны. Сделано предположение о возможности получения гидридов непосредственно внутри полости фуллерена. Однако для стабилизации подобных систем требуются большие затраты энергии. В качестве альтернативного пути предложено использовать не фуллерены, а нанотрубки. Показана возможность существования двух кластеров  $TiH_{16}$  внутри закрытой с двух сторон нанотрубки  $C_{114}$ . Использование такого подхода может привести к новому методу синтеза и хранения полигидридов металлов.

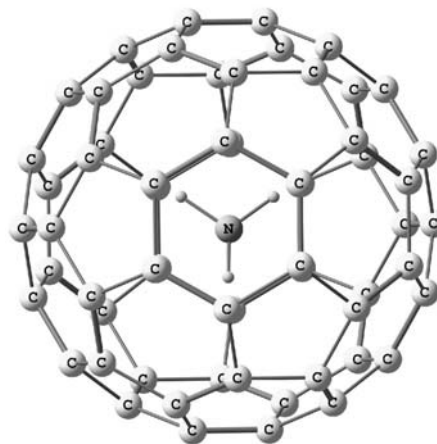


Рис. 17. Эндодра- фуллереновый комплекс  $NH_3@C_{60}$

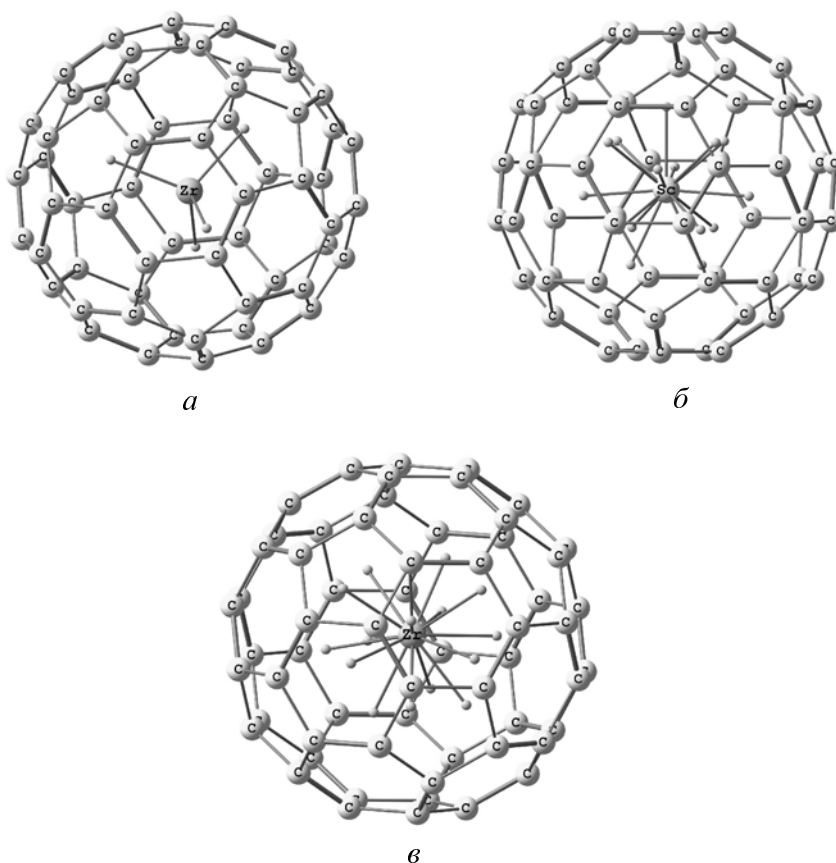


Рис. 18. Энодоэдральные комплексы с гидридами металлов  $ZrH_4@C_{60}$  (а),  $ScH_{15}@C_{60}$  (б),  $ZrH_{16}@C_{60}$  (в)

### Заключение

Анализ приведенных в обзоре литературных данных показывает, что наиболее часто используемым методом исследования эндоэдральных комплексов фуллеренов в настоящее время является DFT с гибридным функционалом B3LYP. В ряде работ возникали проблемы при расчетах по методам RHF и UHF. При изучении комплексов, содержащих парамагнитные ионы и металлы, разумным компромиссом, дающим наиболее корректные результаты, является использование базисов 6-31G(d) или более высокого уровня. В случае теоретических исследований комплексов с тяжелыми атомами необходим учет релятивистских эффектов и, как следствие, требуются смешанные базисы, при этом для атомов углерода выбирают базис 6-31G(d), а для тяжелых атомов — эффективные остоновые потенциалы SVK [95] или SDD [96]. Дополнительные сложности возникают при проведении расчетов эндоэдральных производных высших фуллеренов, что объясняется наличием большого числа их изомеров. Несмотря на все эти проблемы, связанные с теоретическим исследованием эндоэдральных фуллеренов, высокоуровневые квантовохимические расчеты позволяют с высокой степенью вероятности предсказывать возможность существования и свойства неизвестных ранее структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 07-03-00223), Министерства образования и науки (проект РНП 2.2.1.2.2448) и грантов Президента РФ (НШ 4849.2006.3, НШ 5236.2006.3).

Расчеты [45, 67, 69] проводили с использованием оборудования Fujitsu Siemens Computers.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. Nature, 1985, v. 318, p. 162–163.
2. Osawa E. Kagaku (Kyoto), 1970, v. 25, p. 854–863; Chem. Abstr., 1971, v. 74, 75698v.
3. Yoshida Z., Osawa E. Aromaticity. Kyoto: Kagakudojin, 1971, p. 174–178.
4. Бочвар Д.А., Гальперн Е.Г. Докл. АН СССР, 1973, т. 209, с. 610.
5. Станкевич И.В., Нукеров М.В., Бочвар Д.А. Успехи химии, 1984, т. 53, № 8, с. 1101–1131.
6. Davidson R.A. Theor. Chim. Acta, 1981, v. 58, p. 193–195.
7. Haymet A.D. J. Chem. Phys. Lett., 1985, v. 122, p. 421–424.
8. Heath J.R., O'Brien S.C., Zhang Q., et al. J. Am. Chem. Soc., 1985, v. 107, p. 7779–7780.
9. Pierson H.O. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. Park Ridge, NJ: Noyes Publications, 1994, 405 p.
10. Endofullerenes: a new family of carbon clusters. Eds. T. Akasaka, S. Nagase. Dordrecht: Kluwer, Academic Publ., 2002, 297 p.
11. Cioslowski J. Electronic structure calculations on fullerenes and their derivatives. New York: Oxford University Press, 1995, 281 p.
12. Hirsch A. Top. curr. chem., 1999, v. 199, p. 1–65.
13. Kroto H.W., Allaf A.W., Balm S.P. Chem. Rev., 1991, v. 91, p. 1213.
14. Babic D., Balaban A.T., Klein D.J. J. Chem. Inf. Comput. Sci., 1995, v. 35, p. 515–526.
15. Bühl M., Hirsch A. Chem. Rev., 2001, v. 101, p. 1153–1183.
16. Chen Z., King R.B. Ibid., 2005, v. 105, p. 3613–3642.

17. Saunders M., Cross R.J., Jiménez-Vázquez H.A., Shimshi R., Khong A. *Science*, 1996, v. 271, p. 1693–1697.
18. *Неретин И.С., Словоохотом Ю.Л.* Успехи химии, 2004, т. 73, вып. 5, с. 492–525.
19. Соколов В.И., Станкевич И.В. Там же, 1993, т. 62, вып. 5, с. 455.
20. Weiske T., Böhme D.K., Hrušák J., Krätschmer W., Schwarz H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1991, v. 30, p. 884–886.
21. Ross M.M., Callahan J.H. *J. Phys. Chem.*, 1991, v. 95, p. 5720.
22. Caldwell K.A., Giblin D.E., Hsu C.S., Cox D., Gross M.L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, v. 113, p. 8519–8521.
23. Saunders M., Jiménez-Vázquez H.A., e.a. *Ibid.*, 1994, v. 116, p. 2193.
24. Cioslowski J., Fleischmann E.D. *J. Chem. Phys.*, 1991, v. 94, p. 3730–3734.
25. Cioslowski J., Nanayakkara A. *Ibid.*, 1992, v. 96, p. 8354–8362.
26. Cioslowski J., Raghavachari K. *Ibid.*, 1993, v. 98, p. 8734.
27. Bug A.L.R., Wilson A., Voth G.A. *J. Phys. Chem.*, 1992, v. 96, p. 7864–7869.
28. Pang L., Brisse F. *Ibid.*, 1993, v. 97, p. 8562–8563.
29. Patchkovskii S., Thiel W. *J. Chem. Phys.*, 1997, v. 106, p. 1796.
30. Bühl M., Patchkovskii S., Thiel W. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, v. 275, p. 14–18.
31. Shimshi R., Khong A., Jiménez-Vázquez H.A., Cross R.J., Saunders M. *Tetrahedron*, 1996, v. 52, p. 5143–5148.
32. Sanville E., BelBruno J.J. *J. Phys. Chem. B*, 2003, v. 107, p. 8884.
33. Sung Y.K., Son M.-S., Jhon M.S. *Inorg. Chim. Acta*, 1998, v. 272, p. 33–37.
34. Slanina Z., Pulay P., Nagase S. *J. Chem. Theory Comput.*, 2006, v. 2, p. 782–785.
35. Chen Z., Jiao H., Bühl M., Hirsch A., Thiel W. *Theor. Chem. Acc.*, 2001, v. 106, p. 352–363.
36. Бреславская Н.Н., Левин А.А., Бучаченко А.Л. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2004, № 1, с. 19–24.
37. Левин А.А., Бреславская Н.Н. Там же, 2005, № 9, с. 1939.
38. Бучаченко А.Л., Бреславская Н.Н. Там же, 2005, № 1, с. 51–54.
39. Harneit W., Meyer C., Weidinger A., Suter D., Twamley J. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 2002, v. 233, p. 453–461.
40. Dietel E., Hirsch A., Pietzak B., e.a. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, v. 121, p. 2432–2437.
41. Greer J.C. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, v. 326, p. 567–572.
42. Plakhutin B.N., Breslavskaya N.N., Gorelik E.V., Arbutnikov A.V. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2005, v. 727, p. 149–157.
43. Plakhutin B.N., Gorelik E.V., Breslavskaya N.N. *J. Chem. Phys.*, 2006, v. 125, p. 204110.
44. Бреславская Н.Н., Левин А.А., Бучаченко А.Л. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2006, № 1, с. 15–20.
45. Стариков А.Г., Гапуренко О.А., Миняев Р.М., Минкин В.И. *Вестн. Южного научного центра*, 2007, т. 3, № 3, с. 21–27.
46. Grupp A., Pietzak B., Waiblinger M., e.a. *Molecular nanostructures: proceedings of the international winterschool on electronic properties of novel materials, 1–8 March 1997, Kirchberg, Austria*, p. 224–226.
47. Cao B., Peres T., Cross R.J., Saunders M., Lifshitz C. *J. Phys. Chem. A*, 2001, v. 105, p. 2142–2146.
48. Waiblinger M., Lips K., Harneit W., Weidinger A., Dietel E., Hirsch A. *Phys. Rev. B*, 2001, v. 63, 045421.
49. Buchachenko A.L. *J. Phys. Chem. B*, 2001, v. 105, p. 5839–5846.
50. Park J.M., Tarakeshwar P., Kima K.S., Clark T. *J. Chem. Phys.*, 2002, v. 116, p. 10684–10691.
51. Плахутин Б.Н., Горелик Е.В., Бреславская Н.Н. и др. *Ж. структ. химии*, 2005, т. 46, № 2, с. 203–211.
52. Mauser H., van Eikema Hommes N.J.R., Clark T., e.a. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1997, v. 36, p. 2835–2838.
53. Cioslowski J. *Spectroscopic and computational studies of supramolecular systems*. Ed. J.E.D. Davies. Dordrecht: Kluwer Academic, 1992, p. 269–298.
54. Cioslowski J. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, v. 227, p. 361–364.
55. De Proft F., Van Alsenoy C., Geerlings P. *J. Phys. Chem.*, 1996, v. 100, p. 7440–7448.
56. Van Alsenoy C. *J. Comput. Chem.*, 1988, v. 9, p. 620–626.
57. Almlöf J., Faegri K., Korsell K. *Ibid.*, 1982, v. 3, p. 385–399.
58. Guo T., Smalley R.E., Scuseria G.E. *J. Chem. Phys.*, 1993, v. 99, p. 352–359.
59. Prinzbach H., Weller A., Landerberger P., e.a. *Nature*, 2000, v. 407, p. 60–63.
60. Paquette L.A., Ternansky R.J., Balogh D.W., Kentgen G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, v. 105, p. 5446–5450.
61. Schulman J.M., Disch R.L. *Ibid.*, 1978, v. 100, p. 5677–5681.
62. Mascal M. *J. Org. Chem.*, 2002, v. 67, p. 8644–8647.
63. Disch R.L., Schulman J.M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, v. 103, p. 3297–3300.
64. Dixon D.A., Deerfield D., Graham G.D. *Chem. Phys. Lett.*, 1981, v. 78, p. 161–164.
65. Moran D., Stahl F., Jemmis E.D., Schaefer III H.F., Schleyer P.v.R. *J. Phys. Chem. A*, 2002, v. 106, p. v5144–5154.
66. Chen Z., Jiao H., Moran D., e.a. *Ibid.*, 2003, v. 107, p. 2075–2079.
67. Миняев Р.М., Минкин В.И., Грибанова Т.Н., Стариков А.Г., Гапуренко О.А. *Докл. АН*, 2006, т. 407, № 5, с. 626–629.
68. Bader R.F.W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Oxford: Clarendon Press, 1994, 456 p.
69. Гапуренко О.А., Грибанова Т.Н., Миняев Р.М., Минкин В.И. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2007, № 5, с. 824–830.
70. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. San Diego: Academic Press, 1996, 230 p.
71. Rosen A., Waestberg B. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, v. 110, p. 8701.
72. Guha S., Nakamoto K. *Coord. Chem. Rev.*, 2005, v. 249, p. 1111.
73. Cao B., Wakahara T., Tsuchiya T., e.a. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, v. 126, p. 9164–9165.
74. Campanera J.M., Bo C., Olmstead M.M., Balch A.L., Poblet J.M. *J. Phys. Chem. A*, 2002, v. 106, p. 12356–12364.
75. Wu X., Lu X. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, v. 129, p. 2171–2177.
76. Enyashin A.N., Makurin Yu.N., Ivanovskii A.L. *Comput. Materials Science*, 2006, v. 36, p. 26–29.
77. Cao B., Hasegawa M., Okada K., Tomiyama T., e.a. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, v. 123, p. 9679–9680.
78. Yumura T., Sato Y., Suenaga K., Urita K., Iijima S. *Nano Lett.*, 2006, v. 6, p. 1389–1395.
79. Kong Q., Zhuang J., Xu J., Shen Y., Li Y., Zhao L. *J. Phys. Chem. A*, 2003, v. 107, p. 3670–3677.
80. Nikawa H., Kikuchi T., Wakahara T., e.a. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, v. 127, p. 9684–9685.
81. Горелик Е.В., Плахутин Б.Н. *Ж. структ. химии*, 2005, т. 46, № 5, с. 799–812.
82. Gan L.-H., Wang C.-R. *J. Phys. Chem. A*, 2005, v. 109, p. 3980.
83. Zhang J., Hao C., Li S., Mi W., Jin P. *J. Phys. Chem. C*, 2007, v. 111(22), p. 7862–7867.
84. Shimotani H., Ito T., Iwasa Y., e.a. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, v. 126, p. 364–369.
85. Yumura T., Sato Y., Suenaga K., Iijima S. *J. Phys. Chem. B*, 2005, v. 109, p. 20251–20255.
86. Slanina Z., Chen Z., Schleyer P.v.R., Uhlik F., Lu X., Nagase S. *J. Phys. Chem. A*, 2006, v. 110, p. 2231–2234.
87. Kobayashi K., Nagase S., Yoshida M., Ohsawa E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, v. 119, p. 12693–12694.
88. Slanina Z., Uhlik F., Nagase S. *J. Phys. Chem. A*, 2006, v. 110, p. 12860–12863.
89. Stevenson S., Rice G., Glass T., e.a. *Nature*, 1999, v. 401, p. 55–57.
90. Krause M., Liu X., Wong J., Pichler T., Knupfer M., Dunsch L. *J. Phys. Chem. A*, 2005, v. 109, p. 7088–7093.
91. Popov A.A., Krause M., Yang S., Wong J., Dunsch L. *J. Phys. Chem. B*, 2007, v. 111, p. 3363–3369.
92. Erkoç Ş., Türker L. *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, 2003, v. 640, p. 57–61.
93. Erkoç Ş., Türker L. *Ibid.*, 2003, v. 634, p. 195–199.
94. Gagliardi L. *J. Chem. Theory Comput.*, 2005, v. 1, p. 1172.
95. Stevens W., Basch H., Krauss J. *J. Chem. Phys.*, 1984, v. 81, p. 6026–6033.
96. Szentpály L.v., Fuentealba P., Preuss H., Stoll H. *Chem. Phys. Lett.*, 1983, v. 95, p. 617–618.