

ПУТИ СТАБИЛИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЫ БИРАДИКАЛЬНОГО ФУЛЛЕРЕНА C_{74}

Хаматгалимов А.Р., Коваленко В.И.*

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

*Факс: 7 (843) 273 22 53 E-mail: koval@iopc.knc.ru

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 оболочкой 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]. Тем не менее, известны и получены их различные эндодральные металлофуллерены: $Ca@C_{74}$, $Sc@C_{74}$, $Sc_2@C_{74}$ и др.

Ранее нами было показано на основе разрабатываемой методики анализа распределения π -связей и последующих квантово-химических расчетов [3], что причиной нестабильности фуллерена C_{74} является его бирадикальная структура, обусловленная наличием двух феноленил-радикальных субструктур [2]. 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} [4], изомеры 3 (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 [5]. Так, в работе [5] было предложено существование стабильной двухмерной гексагональной сети полимерной

формы C_{74} . По нашему мнению, образование связи между молекулами фуллерена C_{74} может происходить также с участием неспаренных электронов центральных атомов феноленил-радикальных субструктур.

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 [6]. Расчет и анализ нормальных колебаний подтвердил соответствие оптимизированных структур энергетическим минимумам на поверхностях потенциальной энергии.

Результаты и обсуждение

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

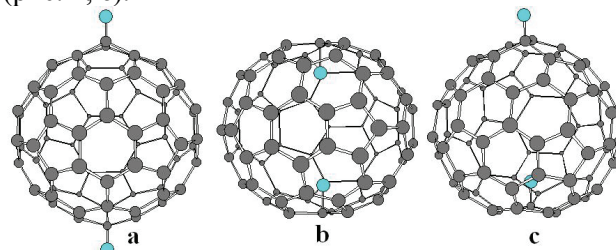


Рис. 1. Молекулярные структуры гипотетических изомеров фуллеренов $C_{74}H_2$.

Наиболее энергетически выгодным является фуллерен с атомами водорода снаружи углеродной оболочки (рис. 1, а). Атомы водорода внутри фуллереновой сферы (рис. 1, б) существенно понижают относительную стабильность фуллерена. По

этой причине становятся ожидаемыми промежуточные значения относительной стабильности фуллерена с атомами водорода снаружи и внутри фуллереновой оболочки (рис. 1, **с**).

Оптимизация $C_{74}H_2$ (атомы водорода снаружи) привела к симметрии C_{3h} . Причем при появлении двух атомов водорода система стабилизируется: по границе феналенильной субструктуры появляется альтернирование двойных и простых связей.

Оптимизация $C_{74}H_2$ с атомами водорода внутри углеродной оболочки выявила, что структура в данном случае стремится к симметрии D_{3h} , причем атомы углерода, к которым присоединен водород, оказались втянутыми в углеродную сферу (рис. 1, **б**). Эти результаты согласуются с работами [7-8], в которых рассматривалась возможность химической связи внутри различных гетерофуллеренов. Энергия «внутренней» связи меньше, чем энергии тех же связей, образующихся снаружи фуллереновой сферы, т.е. при экзо-присоединении образуется более сильная связь, что подтверждается также длинами соответствующих связей.

В случае с фуллереном $C_{74}H_2$, в котором атомы водорода расположены внутри и снаружи углеродной оболочки (рис. 1, **с**), углеродную оболочку можно мысленно «разделить» на две полусферы, структура которых будет идентична структурам 1 и 2. 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 отличие от исходной структуры молекулы C_{74} , где на центральном атоме феналенил-радикальной субструктуры наблюдается дефицит электронной плотности, а наибольшая электронная плотность сконцентрирована на атомах феналенил-радикальной субструктуры, в гидридах фуллерена происходит перераспределение электронной плотности с атомов водорода и атомов углерода феналенил-радикальной субструктуры на его центральный атом. Также как и в случае с длинами связей, в фуллерене $C_{74}H_2$, в котором атомы водорода расположены внутри и снаружи углеродной оболочки (рис. 1, **с**), распределение электронной

плотности в двух различных полусферах соответственно аналогично таковым в двух других изомерах фуллерена $C_{74}H_2$.

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.

Работа выполнена в рамках программы ОХНМ и поддержана Грантом Президента РФ. Расчеты проведены в Суперкомпьютерном центре коллективного пользования КазНЦ РАН.

Литература

1. Коваленко В.И., Хаматгалимов А.Р. Закономерности молекулярного строения стабильных фуллеренов. Успехи химии 2006;75(11):1094–1102.
2. Kovalenko V.I., Khamatgalimov A.R. Open-shell fullerene C_{74} : phenaleny radical substructures. Chem Phys Lett 2003;377(3-4):263–268.
3. Kovalenko V.I., Semyashova M.V. In: Abstr. 4th Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters» (IWFAC'99). St.Petersburg. 1999. p. 234.
4. Khamatgalimov A.R., Mukhametshafikova L.R., Kovalenko V.I. In: Abstr. 9th Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters» (IWFAC'09). St.Petersburg. 2009.
5. Okada S., Saito S. Stable polymers of C_{74} and C_{78} fullerenes. Chem Phys Lett 2000;321:156–162.
6. Frisch M.J. et al. Gaussian 98 (Revision A.1), 1998, Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA.
7. Бучаченко А.Л., Бреславская Н.Н. Химическая связь внутри фуллерена: возможно ли это? Изв АН. Сер хим 2005; 51-54.
8. Бучаченко А.Л., Бреславская Н.Н. Химическая связь в эндодральных комплексах $H@C_{59}B$ и $H@C_{59}P$. Изв АН. Сер хим 2007; 1239-1243.