

Фуллерен C_{60} как η^6 -лиганд в π -комплексах переходных металлов

© Е.Г. Гальперн, А.Р. Сабиров, И.В. Станкевич

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова

Российской академии наук,

119991 Москва, Россия

E-mail: stan@ineos.ac.ru

(Поступила в Редакцию 19 марта 2007 г.)

Обсуждается проблема существования комплексов фуллерена C_{60} и его производных с атомами переходных металлов, взаимодействующих с углеродной клеткой по η^6 - π -типу. Методом функционала электронной плотности в приближении РВЕ проведены расчеты производных $C_{60}R_6$ фуллерена C_{60} , где $R = -, H, F, Cl, Br, CN$. В этих молекулах группы R присоединены к атомам углерода, находящимся в α -положениях относительно одного и того же гексагона фуллерена C_{60} . Проведено моделирование структуры и электронного строения комплексов этих молекул с частицами $Cr(C_6H_6)$, $Cr(CO)_3$, MoC_6H_6 и $Mo(CO)_3$. Исследованы „димерные“ системы $C_{60}R_6-M-R_6C_{60}$ ($M = Cr, Mo, R = -, H, F$), содержащие по два фуллереновых фрагмента, взаимодействующих через атом переходных металлов. Установлено, что введение шести групп R в α -положения относительно одного и того же гексагона C_{60} способствует образованию комплексов таких производных фуллерена C_{60} с частицами $Cr(C_6H_6)$, $Cr(CO)_3$, $Mo(C_6H_6)$ и $Mo(CO)_3$, в которых реализуются связи η^6 - π -типа между атомом металла и атомами гексагона, окаймленного группами R . Показано также, что аналогичные комплексы с „голым“ фуллереном C_{60} могут существовать, однако их стабильность значительно меньше. Исследованы комплексы $(C_6H_6)M-R_6C_{60}R_6-M(C_6H_6)$ частиц $M(C_6H_6)$ ($M = Cr, Mo$) с производными $R_6C_{60}R_6$ ($R = -, H, F, Cl, Br$). В молекулах $R_6C_{60}R_6$ шесть групп R находятся в α -положениях относительно одного и того же гексагона фуллерена C_{60} , а шесть других окаймляют противоположащий гексагон. Полученные результаты могут быть использованы при планировании синтеза новых комплексов производных фуллерена C_{60} с атомами переходных металлов.

PACS: 61.48.+c, 33.15.Fm

1. Введение

Методы современной квантовой химии находят широкое применение при решении разнообразных химических проблем и используются не только для интерпретации экспериментальных данных, но и для оценок возможности существования и прогнозирования физико-химических свойств новых химических соединений. Решение этих задач особенно актуально для химии фуллеренов, так как фуллерены могут образовывать соединения с различным типом координации (от η^1 до η^6). С помощью методов квантовой химии можно *a priori* оценить стабильность различных производных фуллеренов и выбрать те из них, которые могут представлять теоретический или практический интерес [1,2].

Первые сообщения о синтезе производных фуллеренов, которые содержали атомы переходных металлов, связанные непосредственно с атомами углеродной клетки, появились в 1991 г. [1]. Однако следует отметить, что атомы металлов как в первом из синтезированных комплексов $(Ph_3P)_2Pt(\eta^2-C_{60})$, так и в его аналогах, синтезированных позже, были связаны с углеродным каркасом фуллерена только связями η^2 -типа. Естественно, что возник вопрос о причинах, которые затрудняют образование комплексов фуллерена с переходными металлами со связями η^n -типа при $n > 2$. Теоретический анализ этой проблемы, проведенный в работе [3] на примере различных модельных чашеобразных углеводородных предшественников фуллеренов (таких как кораннулен $C_{20}H_{10}$ и молекула $C_{30}H_{10}$, углеродные остовы которых

совпадают с „половинкой“ C_{60} , и некоторых других), а также малых кластеров углерода, показал, что основной причиной, затрудняющей образование комплексов „голового“ фуллерена с атомами переходных металлов со связями η^n -типа при $n > 2$, является слишком большая протяженность сопряженной системы фуллерена и слабая поляризуемость фрагментов фуллерена, состоящих из трех или большего числа атомов под действием атакующей частицы. Теоретический анализ показал также [3], что если каким-то образом нарушить сопряженную систему фуллерена C_{60} , например модифицировать ее либо за счет присоединения радикалов к некоторым атомам углерода, либо в результате замещения некоторых атомов углерода гетероатомами, то это может привести к изменению локальной структуры молекулярных орбиталей и к существенной стабилизации комплексов производных фуллеренов с атомами переходных металлов, которые координируются с тремя или большим числом атомов углеродной клетки. Наибольший эффект достигается в том случае, когда сопряженную систему удастся разбить на две или большее число несвязанных между собой частей (детали см. в [1]). Так, например, присоединение пяти радикалов к атомам углерода, находящимся в α -положениях относительно одного и того же пентагона, приводит к образованию радикала циклопентадиенильного типа. В результате появляются условия для образования комплексов фуллерена с частицами типа MCp , связанными с атомами углеродного каркаса η^5 -связями. Такие системы, и в частности так называемый „гибрид“ молекулы ферроцена и фулле-

рена, были получены совсем недавно [4–6]. Теоретически была также доказана возможность существования „одетого“ фуллера C_{60} , содержащего двенадцать групп MCp ($M = Si, Fe, Ru$) [7,8]. В таких комплексах $12\eta^5-\pi-C_{60}(MCp)_{12}$ каждая из групп MCp координирована по $\eta^5-\pi$ -типу с атомами одного из двенадцати пятичленных циклов фуллера C_{60} . Показано, что энергии связи $M-C_{60}$ в этих соединениях сравнимы с энергиями связей MCp в соответствующих сэндвичевых комплексах $M(Cp)_2$.

Теоретически было показано также, что присоединение четырех или трех радикалов к атомам углерода, находящимся в α -положениях относительно одного из пятичленных или шестичленных циклов, может способствовать стабилизации их комплексов с переходными металлами со связями η^4 - или η^3 -типа [9,10]. В частности, в этих работах проведен теоретический анализ возможности образования $\eta^4-\pi$ -комплексов C_{60} с частицей $Fe(CO)_3$. Установлено, что присоединение четырех (или шести) атомов водорода к C_{60} с образованием бутадиеновых или фульвеновых производных C_{60} способствует стабилизации $\eta^4-\pi$ -комплексов таких производных C_{60} с группой $Fe(CO)_3$.

Проведены квантово-химические расчеты ряда производных C_{60} аллильного типа и их комплексов [10]. Показано, что комплексы $C_{60}R_3Co(CO)_3$ ($R = H, F, Cl, Br$), $C_{60}H_3NiC_5H_5$, $C_{60}H_3Fe(CO)C_5H_5$ (в которых лиганды $C_{60}R_3$ — производные C_{60} аллильного типа) должны быть достаточно стабильными частицами. В этих комплексах реализуется $\eta^3-\pi$ -тип связывания атомов металла с углеродной клеткой фуллера. В то же время в комплексах $C_{60}H_3Li$ и $C_{60}H_3FeC_5H_5$ атомы металлов связаны с атомами углерода C_{60} по η^5 -типу.

Приведенные выше результаты относились к комплексам фуллеренов (или их чащеобразным предшественникам) со связями η^n -типа при $n \neq 6$. Вопрос же о возможности существования и стабильность комплексов производных фуллеренов с переходными металлами со связями η^6 -типа исследовался мало и фактически остается открытым. Из результатов работы [3] следует, что комплексы чистых фуллеренов $\eta^6-C_nML_k$ с атомами переходных металлов M со связями η^6 -типа должны быть существенно менее стабильными, чем их классические аналоги (например, комплекс $\eta^6-C_{60}Cr(C_6H_6)$ по сравнению с дибензолхромом). Однако авторы работ [11,12] показали на основании расчетов полуэмпирическими методами, что $\eta^6-\pi$ -комплекс „голового“ фуллера C_{60} можно стабилизировать при удачном выборе частицы MC_nH_n , где M — атом переходного металла.

Основная цель нашей работы — оценить возможность существования следующих комплексов: $(C_{60}R_6)M(C_6H_6)$, $(C_6H_6)M(R_6C_{60}R_6)M(C_6H_6)$, $(C_{60}R_6)M(CO)_3$ фуллера C_{60} и его производных $C_{60}R_6$ и $R_6C_{60}R_6$ ($R = -, H, F, Cl, Br, CN$, $M = Cr, Mo$). Радикалы R в молекулах $C_{60}R_6$, $R_6C_{60}R_6$ присоединены к атомам углерода фуллера C_{60} , находящимся в α -положениях по отношению соответственно к

одному или к двум противоположным шестичленным циклам фуллера C_{60} , а частицы $Cr(C_6H_6)$, $Cr(CO)_3$, $Mo(C_6H_6)$ и $Mo(CO)_3$ связаны с углеродным каркасом по η^6 -типу. Комплексы $(C_6H_6)MR_6C_{60}R_6M(C_6H_6)$ имеют полипалубную структуру. В таких комплексах бензольные лиганды (один или два) могут быть формально замещены на фуллерен C_{60} (или его производную $C_{60}R_6$), координированный с атомом металла по $\eta^6-\pi$ -типу. На этом пути могут быть построены достаточно протяженные полимерных цепочки $\dots R_6C_{60}R_6-M-R_6C_{60}R_6-M-R_6C_{60}\dots$ как линейные, так и в более общем случае изогнутые, если присоединение происходит не к противоположным граням фуллера, или даже разветвленные. С целью оценки возможности существования олигомеров таких систем были рассчитаны бифуллереновые комплексы $C_{60}R_6-M-R_6C_{60}$, где по-прежнему ($M = Cr$ или Mo), а ($R = -, H, F$).

2. Методика расчетов

Моделирование структуры и электронного строения молекул $C_{60}R_6$, $R_6C_{60}R_6$ ($R = -, H, F, Cl, Br, CN$) и их комплексов с частицами $Cr(C_6H_6)$, $Cr(CO)_3$, MoC_6H_6 и $Mo(CO)_3$, а также „димерных“ комплексов $C_{60}R_6-M-R_6C_{60}$ ($M = Cr, Mo$, $R = -, H, F$) со связями η^6 -типа проводилось сначала методом молекулярной механики, затем геометрические параметры уточнялись методом MNDO/PM3. На последнем этапе методом теории функционала электронной плотности (DFT) в параметризации PBE [13,14] определялись оптимизированные по энергии структуры комплексов, вычислялись их электронные характеристики и распределение эффективных зарядов. Характер найденных стационарных точек определялся на основе анализа собственных чисел соответствующих гессианов. Для атомов первого и второго периодов использовался $2z$ -базис, а для более тяжелых атомов — $3z$ -базис. Расчеты проведены с точностью 10^{-6} Hartree/Bohr.

3. Результаты расчетов и их обсуждение

3.1. Лиганды $C_{60}R_6$ и $R_6C_{60}R_6$. Для всех исследованных лигандов ($R = -, H, F, Cl, Br, CN$) найдены локальные минимумы соответствующих полных энергий. Однако, поскольку нас интересуют в основном энергетические характеристики лигандов, мы не проводим детального анализа геометрии изолированных молекул $C_{60}R_6$ и $R_6C_{60}R_6$, так как в комплексах этих молекул с частицами $M(C_6H_6)$ и $M(CO)_3$ структуры лигандов $C_{60}R_6$ и $R_6C_{60}R_6$ мало отличаются от структуры изолированных молекул. Энергии этих молекул приведены в таблицах и используются для оценок стабильности исследуемых комплексов.

3.2. Комплексы хрома. Основные энергетические характеристики комплексов $\eta^6-\pi-C_{60}R_6Cr(C_6H_6)$

Таблица 1. Основные энергетические характеристики комплексов $\eta^6-\pi-C_{60}R_6Cr(C_6H_6)$, найденные методом DFT-PBE (ΔE — энергия связи $C_{60}R_6-Cr(C_6H_6)$; E_L — энергия фрагмента $C_{60}R_6$ ($R = -, H, F, Cl, Br, CN$); $E(Cr(C_6H_6)) = -34723.25$ eV)

Комплекс	$-E_0$, eV	$-E_L$, eV	ΔE , kcal/mol
1. $C_{60}CrC_6H_6$	96859.19	62133.26	62
2. $C_{60}H_6CrC_6H_6$	96953.87	62227.31	76
3. $C_{60}F_6CrC_6H_6$	113136.39	78408.97	96
4. $C_{60}Cl_6CrC_6H_6$	171968.70	137241.66	88
5. $C_{60}Br_6CrC_6H_6$	517086.56	482359.54	87
6. $C_{60}(CN)_6CrC_6H_6$	111994.12	77266.66	97

Таблица 2. Основные энергетические характеристики комплексов $\eta^6-\pi-(C_6H_6)CrR_6C_{60}R_6Cr(C_6H_6)$, найденные методом DFT-PBE (ΔE — энергия связи $(C_6H_6)CrR_6C_{60}R_6-Cr(C_6H_6)$; E_L — энергия фрагмента $(C_6H_6)CrR_6C_{60}R_6$ ($R = -, H, F, Cl, Br, CN$); $E(Cr(C_6H_6)) = -34723.25$ eV)

Комплекс	$-E_0$, eV	$-E_L$, eV	ΔE , kcal/mol
7. $C_6H_6CrC_{60}CrC_6H_6$	131585.00	96859.19	59
8. $C_6H_6CrH_6C_{60}H_6CrC_6H_6$	131774.10	97047.61	75
9. $C_6H_6CrF_6C_{60}F_6CrC_6H_6$	164139.30	129411.90	96
10. $C_6H_6CrCl_6C_{60}Cl_6CrC_6H_6$	281804.12	247077.11	87
11. $C_6H_6CrBr_6C_{60}Br_6CrC_6H_6$	972039.99	937313.00	86
12. $C_6H_6Cr(CN)_6C_{60}(CN)_6CrC_6H_6$	161854.59	127127.11	98

Таблица 3. Основные энергетические характеристики комплексов $\eta^6-\pi-C_{60}R_6CrR_6C_{60}$, найденные методом DFT-PBE (ΔE — среднее значение энергии диссоциации $C_{60}R_6CrR_6C_{60} \rightarrow 2C_{60}R_6 + Cr$; $E(Cr) = -28411.71$ eV)

Комплекс	$-E_0$, eV	$-E_L$, eV	ΔE , kcal/mol
13. $C_{60}CrC_{60}$	152682.92	62133.26	54
14. $C_{60}H_6CrC_{60}H_6$	152872.32	62227.31	69
15. $C_{60}F_6CrC_{60}F_6$	185236.28	78408.97	76

(1–6), $\eta^6-\pi-(C_6H_6)CrR_6C_{60}R_6Cr(C_6H_6)$ (7–12), $\eta^6-\pi-C_{60}R_6CrR_6C_{60}$ (13–15) ($R = -, H, F, Cl, Br, CN$), содержащих частицы $Cr(C_6H_6)$, приведены в табл. 1–3. Установлено, что всем системам, приведенным в этих таблицах, соответствуют локальные минимумы энергии. На рис. 1 в качестве иллюстрации приведена структура комплекса 2 $\eta^6-\pi-C_{60}H_6Cr(C_6H_6)$. Анализ геометрии этого комплекса показал, что структура его фрагмента $Cr(C_6H_6)$ мало отличается от структуры аналогичного фрагмента дибензолхрома $Cr(C_6H_6)_2$. Расстояние $Cr-C_{fuller}$ немного превышает расстояние $Cr-C_{(C_6H_6)}$ в дибензолхроме. Аналогичная картина наблюдается и для других систем. Поскольку нас интересуют в основном энергетические характеристики исследуемых

систем, мы ограничились кратким анализом геометрии только для комплекса 2.

Стабильность исследованных комплексов определялась по величине энергии ΔE отрыва хромбензола от соответствующего комплекса. Из табл. 1 видно, что наиболее стабильными оказываются комплексы $C_{60}F_6Cr(C_6H_6)$ и $C_{60}(CN)_6Cr(C_6H_6)$. В этом случае найденные значения энергии связи превышают среднее значение энергии отрыва молекулы бензола в комплексе $(C_6H_6)Cr(C_6H_6)$ (≈ 84 kcal/mol), найденное в рамках этого же метода. Энергии связи в комплексах 2–7 лежат в пределах 76–97 kcal/mol, тогда как энергия связи в комплексе 1, в котором нет группы R , значительно меньше этих величин и составляет 62 kcal/mol, что близко к экспериментальным данным (50–60 kcal/mol). Таким образом, присоединение описанным выше способом шести групп R к фуллерену C_{60} приводит к возможности образования более стабильных комплексов хрома со связями $\eta^6-\pi$ -типа.

В комплексах 8–12 (табл. 2) содержатся по две группы CrC_6H_6 , причем эти группы координированы относительно противоположащих гексагенов C_{60} , каждый из которых „огорожен“ шестью группами R . Энергии отрыва группы CrC_6H_6 от комплексов 8–12 мало отличаются от аналогичных величин, найденных для комплексов 2–6.

В комплексах 13–15 (табл. 3) содержатся по два фуллерена C_{60} , связанных друг с другом атомом хрома. Стабильность этих систем оценивалась по энергии диссоциации на три фрагмента: $2C_{60}R_6$ и атом Cr . Из табл. 3 видно, что стабильность комплекса 13, в котором нет групп R , значительно меньше, чем в случае комплексов 12 и 13, содержащих частицы $C_{60}R_6$ ($R = H, F$). Отметим, что в основном состоянии шестичленные циклы фуллеренов, принимающие участие в связывании с атомом металла, становятся непараллельными, а содержащие атомы фтора молекулы переходят в „скрученную“ конформацию, в которой один из фуллеренов развернут примерно на 30° относительно оси симметрии молекулы. Образование аналогичных комплексов с $R = Cl, Br, CN$ по стерическим причинам оказывается невозможным.

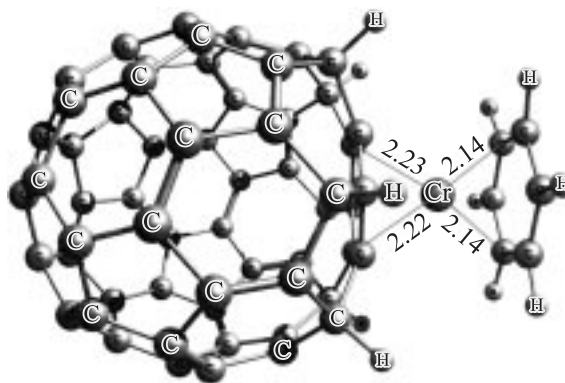


Рис. 1. Предполагаемая структура комплекса $C_{60}H_6Cr(C_6H_6)$. Межатомные расстояния указаны в Å.

3.3. Комплексы молибдена. Основные энергетические характеристики комплексов $C_{60}R_6Mo(C_6H_6)$ (**16–21**), ($R = -, H, F, Cl, Br, CN$) и $C_{60}R_6MoR_6C_{60}$ (**22–24**), где $R = -, H, F$, представлены в табл. 4 и 5. Энергия связи C_{60} –Mo оценивалась так же, как и для соединений хрома. Всем структурам, приведенным в табл. 4 и 5, соответствуют локальные минимумы энергии. На рис. 2 приведена в качестве иллюстрации структура комплекса $C_{60}R_6Mo(C_6H_6)$. Анализ этой структуры показал, что геометрия фрагмента $Mo(C_6H_6)$ мало отличается от геометрии этой частицы в дибензолмолибдене $Mo(C_6H_6)_2$. Расстояния $Mo-C^{fuller}$ немного превышают расстояние $Mo-C(C_6H_6)$ в комплексе $Mo(C_6H_6)_2$. Энергия отрыва одного из бензольных лигандов в этом комплексе составляет 69 kcal/mol. Энергии связи для соединений **17–21** лежат в интервале 70–89 kcal/mol и значительно превышают энергию связи „голого“ фуллерена с частицей MoC_6H_6 .

Комплексы **22–24** содержат по два фуллерена. Комплекс **22** не содержит групп R . Он должен быть значительно менее стабильным по сравнению с комплексами **23** и **24**. Среди соединений $C_{60}R_6Mo(C_6H_6)$ (табл. 4) наиболее стабильным оказался комплекс $C_{60}(CN)_6Mo(C_6H_6)$. Однако все исследованные соединения Mo оказались менее стабильными, чем их аналоги с атомом хрома.

Аналогичным образом были исследованы комплексы $C_{60}R_6Mo(CO)_3$. Не обсуждая деталей этих расчетов, отметим, что и в этом случае присоединение шести групп R к атомам углерода, находящихся в α -положениях по отношению к одному и тому же шестичленному циклу фуллерена C_{60} , приводит к стабилизации комплексов $C_{60}R_6Mo(CO)_3$. Найденные энергии связи $C_{60}R_6-Mo(CO)_3$ лежат в пределах 41–45 kcal/mol.

Таблица 4. Основные энергетические характеристики комплексов $\eta^6-\pi-C_{60}R_6Mo(C_6H_6)$, найденные методом DFT-PBE (ΔE — энергия связи $C_{60}R_6-Mo(C_6H_6)$; $E(Mo(C_6H_6)) = -114533.73$ eV)

Комплекс	$-E_0$, eV	$-E_L$, eV	ΔE , kcal/mol
16. $C_{60}MoC_6H_6$	176669.04	62133.26	47
17. $C_{60}H_6MoC_6H_6$	176764.09	62227.31	70
18. $C_{60}F_6MoC_6H_6$	192946.15	78408.97	79
19. $C_{60}Cl_6MoC_6H_6$	251778.81	137241.66	79
20. $C_{60}Br_6MoC_6H_6$	596896.74	482359.54	80
21. $C_{60}(CN)_6MoC_6H_6$	191804.26	77266.66	89

Таблица 5. Основные энергетические характеристики комплексов $\eta^6-\pi-C_{60}R_6MoR_6C_{60}$, найденные методом DFT-PBE (ΔE — средняя энергия связи $C_{60}R_6-Mo$; $E(Mo) = -108219.03$ eV)

Комплекс	$-E_0$, eV	$-E_L$, eV	ΔE , kcal/mol
22. $C_{60}MoC_{60}$	232492.95	62133.26	85
23. $C_{60}H_6MoC_{60}H_6$	232682.97	62227.31	107
24. $C_{60}F_6MoC_{60}F_6$	265046.39	78408.97	109

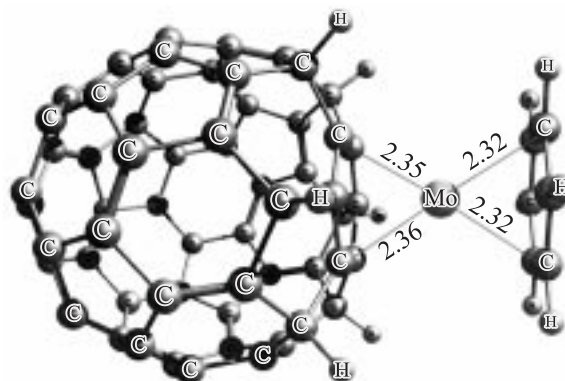


Рис. 2. Предполагаемая структура комплекса $C_{60}H_6Mo(C_6H_6)$. Межатомные расстояния указаны в Å.

Отметим также, что во всех исследованных комплексах заряды „по Малликену“ на атомах металлов оказывались положительными. Разности энергий нижней незанятой и высшей занятой молекулярными орбитальми (LUMO–HOMO) не превосходит 0.3–0.5 eV.

Таким образом, из приведенных результатов следует, что присоединение шести групп R к атомам углерода фуллерена, находящихся в α -положениях по отношению к одному и тому же шестичленному циклу C_{60} , приводит к стабилизации комплексов таких систем с частицами $Cr(C_6H_6)$, $Mo(C_6H_6)$, $Mo(CO)_3$, в которых атомы металлов координированы по η^6 -типу относительно выделяемого группами R шестичленного цикла.

Список литературы

- [1] И.В. Станкевич, В.И. Соколов. Изв. АН. Сер. хим. **53**, 1749 (2004).
- [2] Л.Н. Сидоров, О.В. Болтали. Успехи химии **44**, 401 (2002).
- [3] Н.П. Гамбарян, Е.Г. Гальперн, И.В. Станкевич, А.Л. Чистяков. Изв. АН. Сер. хим. **4**, 598 (1994).
- [4] M. Sawamura, H. Iikura, E. Nakamura. J. Am. Chem. Soc. **118**, 12 850 (1996).
- [5] M. Sawamura, Y. Kuninobu, M. Toganoch, M. Yamanaka, E. Nakamura. J. Am. Chem. Soc. **124**, 9354 (2002).
- [6] H. Iikura, S. Mori, M. Sawamura, E. Nakamura. J. Org. Chem. **62**, 7912 (1997).
- [7] А.Л. Чистяков, И.В. Станкевич. Изв. АН. Сер. хим. **2**, 220 (2002).
- [8] И.В. Станкевич, А.Л. Чистяков. Изв. АН. Сер. хим. **6**, 1204 (2003).
- [9] А.Л. Чистяков, И.В. Станкевич. Изв. АН. Сер. хим. **5**, 709 (2002).
- [10] I.V. Stankevich, A.L. Chistyakov. Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures **12**, 431 (2004).
- [11] E.D. Jemmis, M. Manocharan, P.K. Sharma. Organometallics **19**, 1879 (2000).
- [12] J.A. Lopez, C. Mealli. J. Organomet. Chem. **478**, 161 (1994).
- [13] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [14] D. Laikov. Chem. Phys. Lett. **281**, 151 (1997).