

Взаимодействие фуллеренов с металлическим литием в конденсированном состоянии

© Г.А. Домрачев, Ю.А. Шевелев, В.К. Черкасов, Е.Г. Домрачева, Г.В. Маркин

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
603600 Нижний Новгород, Россия

E-mail: domrachev@imoc.sinn.ru

Методами квантовой химии и молекулярной динамики оценена относительная устойчивость экзо- и эндоэдральных комплексов лития с фуллереном C_{60} . Показана более высокая стабильность эндоэдральных соединений. Теоретически оценена возможность предельного заполнения литием внутренней сферы C_{60} . Методами ДТА и ЭПР проведено исследование взаимодействия металлического лития с фуллереном C_{60} и смесью фуллеренов $C_{60} + C_{70}$. Установлено, что оно проходит в несколько стадий.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 00-15-97439 и 00-03-42004), программой Миннауки РФ "Фуллерены и атомные кластеры" (проект "Металл-2") и программой РАН "Наноматериалы и супрамолекулярные системы" (проект "Получение и структура наноматериалов").

Экзоэдральные соединения лития с C_{60} получаются при взаимодействии фуллерена как с атомарным литием (газообразное состояние) [1], так и с различными литиевыми реагентами (металлический литий [2], азид лития [3] и т.п.), в то время как эндоэдральные соединения образуются только лишь при столкновении атомарных или ионных пучков лития с фуллереном [1]. Имеются литературные данные [1,2] относительно образования солеподобных экзопроизводных $C_{60}@Li_n$ ($n = 1-6$ и до 25) и эндопроизводных $Li_n@C_{60}$ ($n = 1, 2, 3$) и $Li_n@C_{70}$ ($n = 1$).

Теоретически мы оценили возможность существования, устойчивость и направления синтезов полиметаллических экзо- и эндоэдральных соединений фуллерена с литием. Для нахождения основного состояния и геометрических параметров исследуемых систем ряда $Li_n@C_{60}$ с $n = 1, 6, 8, 10, 12, 14, 15, 18, 20, 21, 22, 27, 41$ (η^m-C_{60} , $m = 1, 2, 5$) были использованы метод молекулярной механики (ММ+) и метод самосогласованного поля Хартри-Фока с частичным пренебрежением дифференциальным перекрыванием (INDO). Устойчивость соединений с повышением температуры оценивалась методом молекулярной динамики (МД). Энтальпии образования, распределение электронной плотности, спиновая плотность, энергии HOMO- и LUMO-уровней систем в основном состоянии рассчитывались модифицированным методом INDO. Атомы лития во всех случаях, исключая $n = 1$, находились внутри фуллерена в несвязанном состоянии. Оптимизация геометрии позволила выявить и удалить экстранеустойчивые соединения. Максимальное значение числа атомов лития (n), которые могут находиться внутри фуллерена, равно 27. Ряд соединений ($n = 1, 10, 20$) был рассчитан методом INDO с одновременной оптимизацией геометрии основного состояния.

Согласно расчетам, в экзоэдральном соединении $C_{60}@Li$ расположение атома лития напротив центров пяти- или шестичленного кольца более благоприятно, чем над атомами углерода (рис. 1). Эффективный заряд на атоме металла близок к нулю, заселенности

его $2s$ - и $2p$ -атомных орбиталей (АО) приближаются к 0.25. Следовательно, распределение эффективных зарядов в молекуле определяется не только передачей $2s$ -электрона от лития к фуллерену как акцептору, но

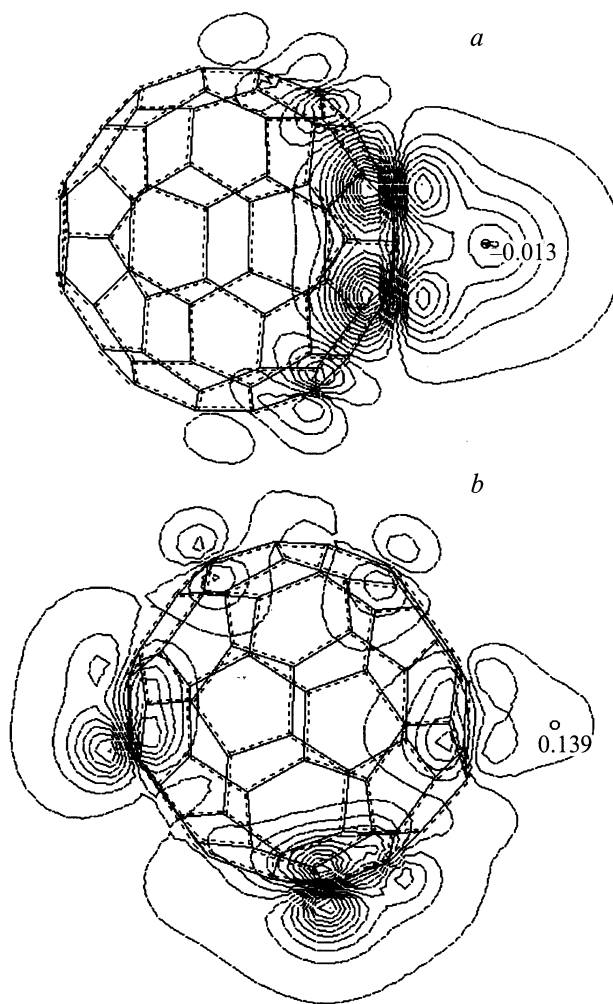


Рис. 1. *a*) Высшая занятая молекулярная орбиталь (HOMO) $C_{60}@Li$. *b*) 119-я молекулярная орбиталь катиона $C_{60}@Li^+$.

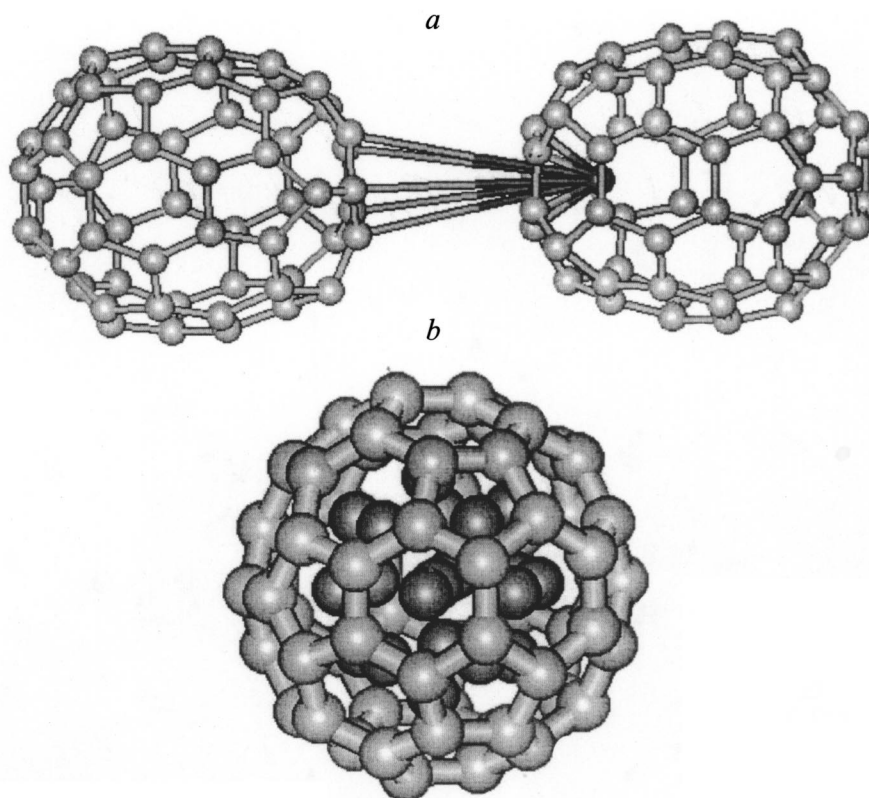


Рис. 2. *a*) Проскок атома лития из экзо- в эндоположение (вычисления методом MD). *b*) Оптимизированная молекулярная структура $\text{Li}_{20}@\text{C}_{60}$.

и обратной подачей электронной плотности с $2p_{\pi}$ -АО углерода C_{60} на вакантные $2p$ -АО металла. В результате связь литий–фуллерен должна иметь существенный вклад ковалентной составляющей, что характерно для литийорганических соединений в отличие от органических комплексов других щелочных металлов.

Расчет методом MD комплекса бис- η^5 -фуллеренлития при росте температуры указывает на возможность проскока атома лития внутрь полости фуллерена в момент совпадения фаз асимметричных колебаний металла и валентных колебаний атомов углерода пятичленного кольца (рис. 2).

В случае эндоздральных соединений $\text{Li}_n@\text{C}_{60}$ ($n = 1-22$) при $n = 20$ (рис. 2) наблюдается экстремум энтальпии образования, соответствующий максимальной устойчивости комплекса из всего ряда полиметаллических соединений (см. таблицу). Из таблицы видно, что эндоздральные производные с одним атомом лития более устойчивы по сравнению с соответствующими экзоэдральными комплексами. С ростом значения n (C–C)-расстояния в $\text{Li}_n@\text{C}_{60}$ увеличиваются, а (Li–Li)- и (Li–C)-расстояния становятся короче. Однако вычисления методом MD позволили установить пределы устойчивости молекулы $\text{Li}_n@\text{C}_{60}$ в зависимости от числа атомов лития. Так, соединения с $n = 18-20$ при температуре выше 950 К неустойчивы и должны распадаться. Несмотря на значительную

делокализацию НОМО по всей молекуле, ее энергия во всех случаях имеет низкое значение (3 eV), а величина электронной плотности больше на внешней стороне фуллерена. Потенциал ионизации $\text{C}_{60}@\text{Li}$, оцененный как разность энтальпий образования комплексов $\text{C}_{60}@\text{Li}$ и $\text{C}_{60}@\text{Li}^+$ (см. таблицу), относительно мал, поэтому такие производные в конденсированном состоянии могут обладать металлическими свойствами. То же справедливо и для $\text{Li}@\text{C}_{60-\eta^5}$.

Расчитанные энтальпии образования из атомов литиевых производных фуллерена и их дипольные моменты

Соединение	ΔH_f , kcal/mol	μ , D
$\text{C}_{60}@\text{Li}$	–10151.7	4.25
$\text{C}_{60}@\text{Li}^+$	–10070.0	8.12
$\text{Li}@\text{C}_{60-\eta^5}$	–10313.9	3.70
$(\text{Li}@\text{C}_{60-\eta^5})^+$	–10223.0	2.06
Центро- $\text{Li}@\text{C}_{60}$	–10297.9	3.76
$\text{Li}@\text{C}_{60-\eta^1}$	–10305.1	5.14
$\text{Li}@\text{C}_{60-\eta^2}$	–10303.3	2.45
$\text{Li}_{10}@\text{C}_{60}$	–29400.4	0.47
$\text{Li}_{15}@\text{C}_{60}$	–31134.4	2.89
$\text{Li}_{18}@\text{C}_{60}$	–32183.7	2.13
$\text{Li}_{20}@\text{C}_{60}$	–32465.9	0.82
$\text{Li}_{21}@\text{C}_{60}$	–32286.3	–
$\text{Li}_{22}@\text{C}_{60}$	–31663.5	–

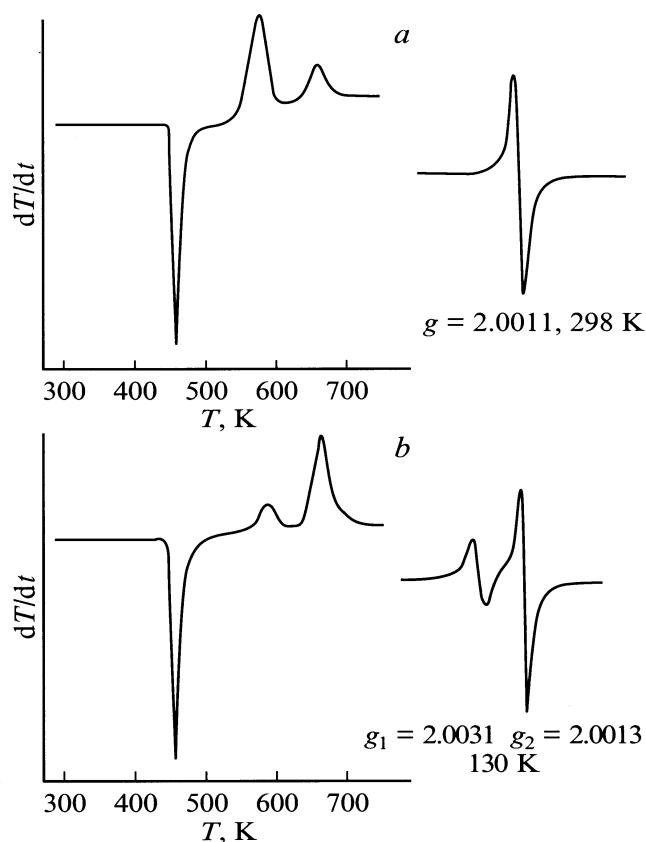


Рис. 3. Результаты дифференциального термического анализа систем $C_{60} + mLi$ ($m = 19$ и 40) (а) и $C_{60} + C_{70} + 28Li$ (b), а также ЭПР-спектры продуктов, образовавшихся в них за время проведения ДТА.

Сравнительные исследования методом ДТА взаимодействий в системах $(C_{60} + mLi)_{solid}$ [A], $(C_{60}/C_{70} + nLi)_{solid}$ [B], $(Li)_{solid}$ [C] (контрольный тест) и (фуллерены) $_{solid}$ [D] (контрольный тест), $m = 19$ и 40 , $n = 28$, были проведены следующим образом. Смесь Li-металла и C_{60} или (C_{60}/C_{70}) помещалась в контейнер, который вакуумировался до $P = 10^{-2}$ Торр. Скорость роста температуры составляла $8-10^{\circ}C/min$. На термограммах системы [D] нет пиков; у [C] присутствует только эндопик плавления Li; у [A] и [B] — эндопики плавления Li и различные по величине для [A] и [B] экзопики при 583 и 663 К (рис. 3), что, видимо, может свидетельствовать о ступенчатом характере взаимодействия в системах [A] и [B].

После ДТА при 298 К измерены сигналы ЭПР твердых продуктов реакции: для системы [A] наблюдается интенсивный симметричный синглет $g = 2.0011$, что может указывать на появление частиц типа $C_{60}^{\bullet-}$; для [B] имеет место суперпозиция двух сигналов, расщепленная при 130 К на два синглета с $g_1 = 2.0031$, $g_2 = 2.0013$ и отношением интенсивностей $N = 2.8$. Это может соответствовать частицам $C_{70}^{\bullet-}$ и $C_{60}^{\bullet-}$. С учетом известного [4] факта об идентичности первых потенциалов восстановления у C_{60} и C_{70} отношение вероятностей

образования в системе [B] частиц $C_{60}^{\bullet-}$ и $C_{70}^{\bullet-}$ должно быть пропорциональным взятому отношению мольных долей $K = 2.7$ у C_{60} и C_{70} в [B], что согласуется с величиной N .

Список литературы

- [1] N. Krawez, R. Tellmann, I.V. Hertel, E.B. Campbell, A. Gromov, W. Krätschmer. *Mol. Mat.* **10**, 19 (1998).
- [2] L. Cristofolini, R. De Rensi. *Phys. Rev.* **B59**, 8343 (1999).
- [3] M. Yasukawa, S. Yamanaka. *The 18th Fullerene General Symposium. Abstracts. Okazaki (January 13–14, 2000)*. P. 134.
- [4] R.M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M.M. Alvarez, R.L. Whetten. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1050 (1991).