

## О возможности существования экзо- и эндоэдральных $\eta^5$ - $\pi$ -комплексов фуллерена $C_{20}$ с переходными металлами

© А.Л. Чистяков, И.В. Станкевич

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

E-mail: stan@ineos.ac.ru

Методом функционала плотности в приближении PBE/3z.bas проведено моделирование структуры и электронного строения следующих комплексов фуллерена  $C_{20}$ :  $CpFe-C_{20}-FeCp$ ,  $CpFe-C_{20}H_{10}-FeCp$ ,  $H_5C_{20}-Fe-C_{20}H_5$ ,  $C_{20}H_5-Fe-H_5C_{20}$ ,  $C_{20}-Fe-C_{20}$ ,  $Fe@C_{20}$  и  $Cr@C_{20}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры" Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-03-33216) и Миннауки (грант № 9.4.06).

Фуллерен  $C_{20}$  (1) является наименьшим полиэдрическим кластером углерода среди фуллеренов, состоящих только из пяти- и шестичленных циклов. Из квантово-химических расчетов следует, что фуллерен  $C_{20}$  (1) наиболее напряжен. Кроме того, в ряде работ прогнозируется, что такой кластер углерода должен иметь открытую электронную оболочку и является химически активной частицей [1–3]. Поэтому казалось, что фуллерен  $C_{20}$  додекаэдрической формы вряд ли может существовать как индивидуальная частица. Однако совсем недавно этот фуллерен был получен химическими методами в газовой фазе [4]. Исходным продуктом являлся додекаэдр  $C_{20}H_{20}$  (2) — насыщенная углеводородная молекула, синтезированная задолго до открытия фуллеренов [5]. В результате бромирования молекулы 2 было получено соединение  $C_{20}HBr_{13}$  (3), которое затем превращалось в кластер 1. В силу высокой реакционной способности фуллерен 1 должен легко образовывать соединения различных типов, в том числе и экзо- и эндокомплексы  $\eta^n$ -типа с металлами.

Квантово-химическому дизайну структуры и электронного строения таких гипотетических систем и посвящено настоящая статья. В ней обсуждается возможность существования следующих производных фуллерена  $C_{20}$ :  $CpFe-C_{20}-FeCp$  (4),  $CpFe-H_5C_{20}H_5-FeCp$  (5),  $H_5C_{20}-Fe-C_{20}H_5$  (6),  $C_{20}H_5-Fe-H_5C_{20}$  (7),  $C_{20}-Fe-C_{20}$  (8),  $Fe@C_{20}$  (9) и  $Cr@C_{20}$  (10). Расчеты проводились методом функционала плотности (DFT) в приближении PBE/3z.bas [6] по программе "Priroda" [7].

1) Фуллерен  $C_{20}$ . Расчеты показали, что основным состоянием фуллерена  $C_{20}$  (1) является синглет 1a со структурой симметрии  $D_{3d}$ . Однако энергия нижнего триплетного состояния 1b отличается от синглетного всего на 1.8 kcal/mol и имеет также симметрию  $D_{3d}$ . Спиновая заселенность в нем локализована в основном на шести атомах (по 0.24 at. units на каждом), соседних с атомами, расположенными на оси симметрии третьего порядка. Состояние с мультиплетностью 5 имеет структуру симметрии  $C_{2h}$  и довольно высокую энергию (на 48 kcal/mol выше основного). Энергетические харак-

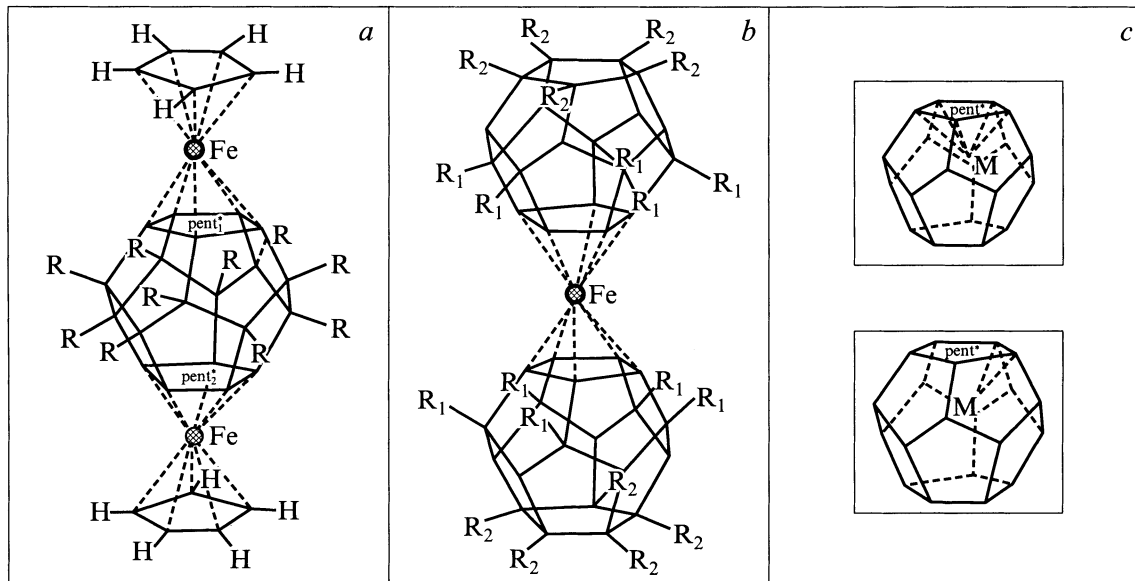
Энергетические характеристики фуллерена  $C_{20}$  и его комплексов, полученные методом DFT-PBE/3z.bas

Молекула, комплекс	Обозначение	$m$	Симметрия	$-E_t/a. e.$	ZPVE kcal/mol	$E_a$ (Fe-pent*), kcal/mol	$E_d$ (Fe-pent*) kcal/mol
$C_{20}$	1a	1	$D_{3d}$	760.8795	69.9	—	—
$C_{20}$	1b	3	$D_{3d}$	760.7605	68.8	—	—
$\eta^5-CpFe-C_{20}-FeCp$	4	1	$D_{5d}$	3574.7448	173.3	77.5	81.5
$\eta^5-CpFe-H_5C_{20}H_5-FeCp$	5	1	$D_{5d}$	3681.0935	247.0	101.3	102.7
$\eta^5-H_5C_{20}-Fe-C_{20}H_5$	6	1	$D_{5h}$	2791.6737	215.4	91.7	99.6
$\eta^5-C_{20}H_5-Fe-H_5C_{20}$	7	1	$D_{5h}$	2791.5836	213.8	63.5	87.6
$\eta^2-C_{20}-Fe-C_{20}$	8	3	$C_i$	2785.3782	138.5	37.0	52.8
$\eta^5-Fe@C_{20}$	9a	1	$C_{5v}$	2024.2673	68.2	32.5 <sup>a)</sup>	—
$\eta^2-Fe@C_{20}$	9b	3	$C_{2v}$	2024.2403	65.7	49.5 <sup>a)</sup>	—
$\eta^5-Cr@C_{20}$	10a	1	$C_{5v}$	1805.0804	67.9	14.7 <sup>a)</sup>	—
$\eta^2-Cr@C_{20}$	10b	3	$C_{2v}$	1805.0616	65.9	25.5 <sup>a)</sup>	—
$FeCp_2$	11	1	$D_{5h}$	1650.3022	103.1	97.9 <sup>b)</sup>	135.3

<sup>a)</sup> Использованы значения:  $E(^5Fe) = -1263.4397$  arb. units  $E(^7Cr) = -1044.2243$  arb. units.

<sup>b)</sup> Экспериментальное значение равно 76 kcal/mol.

$E_t$  — полные энергии, ZPVE — отклонение от полной энергии за счет учета нулевых колебаний ядер,  $E_a(M-pent^*)$  — средняя энергия связи  $M-pent^*$ ,  $E_d(M-pent^*)$  — энергия гомолитической диссипации на два фрагмента,  $m$  — мультиплетность.



Структуры комплексов. *a* — 4 ( $R = -$ ), 5 ( $R = H$ ), *b* — 6 ( $R_1 = -, R_2 = H$ ), 7 ( $R_1 = H, R_2 = -$ ), 8 ( $R_1 = R_2 = -$ ), *c* —  $C_{5v} - \eta^5 - M@C_{20}$  9,  $C_{2v} - \eta^2 - M@C_{20}$  10.

теристики рассчитанных состояний *1a* и *1b* кластера *1* приведены в таблице.

Расчеты анион-радикала  $C_{20}^-$  и катион-радикала  $C_{20}^+$  позволили оценить сродство к электрону (2.3 eV) и потенциал ионизации (10.0 eV).

2) Экзоэдральные комплексы  $\eta^5$ -типа. В результате оптимизации энергии комплексов 4–8 по геометрическим параметрам найдены локальные минимумы на соответствующих поверхностях потенциальной энергии. Им соответствуют структуры, представленные на рисунке. Полные энергии комплексов 4–8, а также энергии соответствующих  $\eta^5$ -связей приведены в таблице. Расстояния Fe–C ( $C_{pent^*}$ ) в них равны  $\sim 2.04 \text{ \AA}$  и близки к аналогичным значениям в  $FeCr_2$  (11) ( $2.05 \text{ \AA}$ , совпадающим с экспериментальным).

Энергии  $\eta^5$ -связей Fe– $pent^*$  в комплексах 4–7 сопоставимы с энергией связи Fe–Cr в стабильной молекуле 11. Способ стабилизации  $\eta^5$ -комплексов за счет введения дополнительных атомов H в  $\alpha$ -положения относительно координируемой грани  $pent^*$ , предложенный ранее для фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и  $C_{40}$  ([6], а также ссылки в работе [3]) и подтвержденный экспериментально [7], в исследуемом случае не столь эффективен, поскольку приводит к значительному удлинению некоторых связей в углеродном каркасе.

3) Эндоэдральные комплексы. При оптимизации энергии комплексов  $Fe@C_{20}$  (9) и  $Cr@C_{20}$  (10) по геометрическим параметрам для синглетных состояний найдены локальные минимумы, которым соответствуют структуры  $\eta^5$ -типа *9a* и *10a* (рисунок) симметрии  $C_{5v}$ , а для триплетных состояний *9b* и *10b* (их энергии выше на 12–15 kcal/mol) структуры  $\eta^2$ -типа симметрии  $C_{2v}$ . При этом расстояния M– $C_{pent^*}$  оказались значительно меньше, чем в комплексах  $FeCr_2$  ( $2.05 \text{ \AA}$ ) и  $CrCr_2$  ( $2.15 \text{ \AA}$ ),

а именно:  $1.80 \text{ \AA}$  (Fe– $C_{pent^*}$ ) и  $1.91 \text{ \AA}$  (Cr– $C_{pent^*}$ ) для синглетных состояний, а для триплетных состояний еще короче:  $1.837 \text{ \AA}$  (Fe– $C[\eta^5]$ ),  $1.897 \text{ \AA}$  (Cr– $C[\eta^2]$ ). Отметим, что в результате такой координации происходит значительное увеличение (на  $\sim 0.2 \text{ \AA}$ ) длин связей C–C в пятичленном цикле  $pent^*$ . Длины остальных связей C–C в полиэдрическом каркасе также увеличиваются. В таблице приведены значения энергии деструкции комплексов  $M@C_{20}$  на кластер  $C_{20}$  и атом M в основном состоянии. Эти энергии оказались отрицательными, но небольшими по модулю.

Авторы выражают благодарность Д.Н. Лайкову за предоставление программы "PRIRODA", высокую эффективность которой мы по достоинству оценили.

## Список литературы

- [1] Д.А. Бочвар, Е.Г. Гальперн. Докл. АН СССР **209**, 610 (1973).
- [2] G. Galli, F. Gygi, J.C. Golaz. Phys. Rev. **B57**, 1 860 (1998).
- [3] А.Л. Чистяков, И.В. Станкевич. Изв. АН. Сер. хим. **2**, 176 (2001).
- [4] H. Prinzbach, A. Weller, P. Landenberger, F. Wahl, J. Wörth, L.T. Scott, M. Gaitmont, D. Olevano, B.V. Issendorff. Nature **407**, 60 (2000).
- [5] L.A. Paquette, R.J. Ternansky, D.W. Balogh, G.J. Kentgen. J. Amer. Chem. Soc. **105**, 5 446 (1983).
- [6] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **11**, 3 865 (1996).
- [7] D.N. Laikov. Chem. Phys. Lett. **281**, 151 (1997).