

УДК 548.736.1:546.26-126(075.8)

Реакционная способность фуллера C₆₀

А. Ф. Шестаков

АЛЕКСАНДР ФЁДОРОВИЧ ШЕСТАКОВ — доктор химических наук, профессор Института проблем химической физики РАН. Область научных интересов: активация малых молекул в координационной сфере металло-комплексов, механизмы каталитических реакций.

142432 Черноголовка Московской обл., просп. акад. Н.Н. Семёнова, 1. E-mail a.s@icp.ac.ru

Введение

Фуллерен C₆₀ икосаэдрической симметрии — наиболее изученный углеродный кластер из группы неплюских сопряженных систем. Пирамидализация атомов углерода приводит к отклонению гибридизации от чистого sp²-типа и к увеличению реакционной способности углеродного каркаса. Согласно [1], C₆₀ в отношении реакционной способности ведет себя не как ароматическая молекула, а как алкен с громадным электронным дефицитом и способен вступать в реакции присоединения, циклоприсоединения и полимеризации, характерные для ненасыщенных систем. Поэтому исследование реакционной способности этого фуллера представляет несомненный интерес.

Методика расчета химических свойств фуллера

В настоящей работе для изучения реакционной способности молекулы C₆₀ применен метод функционала плотности РВЕ [2] с использованием расширенного базиса ({3,1,1/3,1,1/1,1} — для взаимодействующих атомов элементов второго и третьего периодов, {5,1,1,1,1/5,1,1,1,1/5,1,1,1} — для атомов переходных металлов и {3,1,1/1} — для водорода) для СВК псевдопотенциала [3]. Все вычисления проведены с использованием программы ПРИРОДА [4]. Относительные энергии, если не оговорено особо, рассчитывались для условия нулевой температуры с учетом энергии нулевых колебаний в гармоническом приближении. Этот подход дает хорошее описание геометрической структуры и свойств C₆₀. Так, полученные С—С расстояния 1,402 и 1,454 Å согласуются с экспериментальными значениями 1,401(10) и 1,458(6) Å [5], определенными по дифракции электронов в газовой фазе; вычисленные волновые числа наиболее интенсивных ИК колебаний 524,5, 576,4, 1182,4, 1450,5 см⁻¹ вполне соответствуют наблюдаемым 526,7 576,2 1182,7 1429,7 см⁻¹ [6].

Химические превращения фуллера C₆₀ (результаты расчетов)

Димеризация

В кристаллическом состоянии фуллера C₆₀ молекулы находятся на расстояниях друг от друга порядка ван-дер-ваальсова контакта. При увеличении давления молекулы сближаются и происходит полимеризация

фуллера [7]. Элементарной стадией является образование связей между соседними молекулами C₆₀ в решетке (димеризация). Энергия активации данного процесса при p = 1 ГПа составляет порядка 1,4 эВ [8], что близко к энергии возбуждения триплетных экситонов при этом давлении. Можно предположить, что димеризация происходит при переходе одной из молекул в возбужденное триплетное состояние. Действительно, молекула фуллера в возбужденном триплетном состоянии с химической точки зрения является бирадикалом и подобно другим радикалам может достаточно легко присоединяться к соседним молекулам по двойным связям. Это коррелирует с известным фактом, что при оптическом возбуждении молекул C₆₀ их димеризация и полимеризация осуществляются при комнатной температуре без повышения давления [9–11]. С другой стороны, с повышением давления уменьшается ширина запрещенной зоны и соответственно растет равновесная концентрация триплетных возбужденных состояний. Действительно, как показывает проведенный анализ обратимого увеличения проводимости монокристаллов C₆₀ в интервале давлений до 300 кбар и необратимого снижения при давлениях свыше 400 кбар [12], энергетический барьер полимеризации C₆₀ понижается с ростом давления примерно в той же мере, что и ширина запрещенной зоны.

Рассмотрение первичной реакции присоединения возбужденной триплетной молекулы C₆₀ к соседней невозбужденной показывает термодинамическую выгодность образования одной С—С связи между молекулами. Согласно расчетам, этот триплетный аддукт имеет заметно удлиненную С—С связь 1,63 Å (см. рис. 1a) и образуется с выигрышем энергии в 4,3 ккал/моль. Вполне очевидно, что из-за квазисвободного вращения вокруг одинарной С—С связи требуется только сближение молекул, а фактор взаимной ориентации не играет особой роли. Оказалось, что этот процесс идет без активационного барьера (рис. 2). В этой связи отметим, что экзотермические реакции присоединения радикалов к ненасыщенным молекулам, как правило, характеризуются небольшими энергиями активации. Как показывают экспериментальные данные и теоретический анализ [13, 14], присоединение атома водорода в этих случаях характеризуется меньшими активационными барьерами, чем присоединение алкиль-

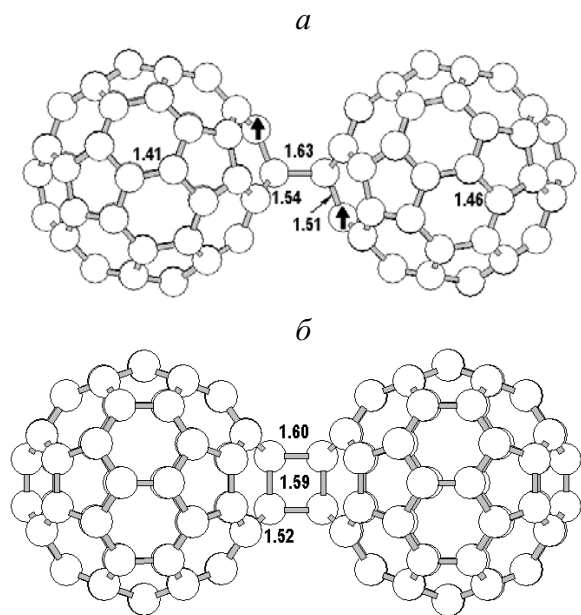


Рис.1. Структура димеров $(C_{60})_2$ в триплетном состоянии с одной (а) и двумя (б) мостиковыми С—С связями в проекции на плоскость симметрии.

Стрелками отмечены атомы с преимущественной локализацией электронной плотности. Значения длины связей здесь и в последующих рисунках указаны в Å

ных радикалов, поскольку отсутствует необходимость геометрической деформации одного из реагентов. На основании этих результатов можно объяснить отсутствие энергетического барьера при образовании триплетного димера малым изменением геометрии каркаса C_{60} , которое может плавно осуществляться в процессе сближения молекул. По-видимому, и в других случаях, когда взаимодействие какого-либо реагента с фуллереном C_{60} сопровождается малыми изменениями геометрии подсистем, можно ожидать небольших энергий активации реакции присоединения.

Синглетное состояние димера с одной С—С связью на 2,2 ккал/моль ниже триплетного и оказывается нестабильным в отношении распада по С—С связи. Интересно, что в отличие от триплетной молекулы C_{60} с делокализованной спиновой плотностью в триплетном аддукте половина спиновой плотности сосредоточена на двух атомах С, отмеченных на рис. 1а стрелками. Это создает условия для образования наиболее стабильного димера с двумя мостиковыми С—С связями в синглетном состоянии при спиновой конверсии. Соответствующий выигрыш энергии равен 22,1 ккал/моль. Этот механизм объясняет близость экспериментальной энергии активации димеризации C_{60} к энергии синглет-триплетного перехода в C_{60} .

С другой стороны, образование второй мостиковой С—С связи в триплетном аддукте (см. рис. 1б) осуществляется с очень небольшими энергетическими затратами, 3,8 ккал/моль, и, кроме того, приводит к локализации спиновой плотности на одной из молекул C_{60} . Это, по-видимому, создает условия для быстрой полимеризации фуллерита C_{60} в кристаллическом состоянии, наблюдаемой при его ударном сжатии [12]. Геометрические параметры димера $C_{60}=C_{60}$ в синглет-

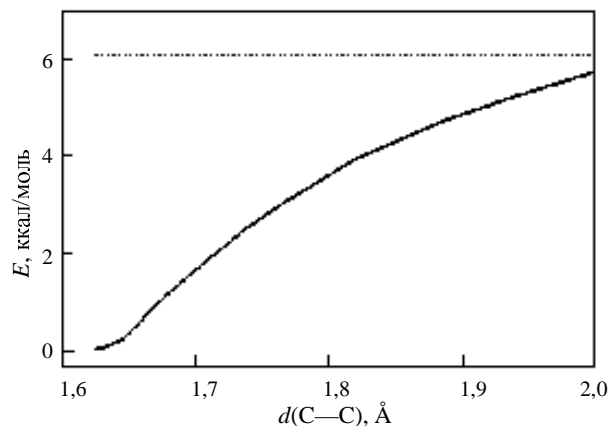


Рис. 2. Изменение энергии при растяжении мостиковой С—С связи в триплетном димере $(C_{60})_2$

ном и триплетном состояниях практически совпадают (см. рис. 1б).

Циклоприсоединение

Интересную возможность для изучения реакционной способности фуллерена представляет исследование образцов допированного фуллерита. Использование метода высаливания [15] позволяет достигать почти полного заполнения октаэдрических полостей. При допировании молекулярным кислородом этим методом содержание O_2 в получаемом продукте составляет не менее 1,2%(ат.) [16], что соответствует примерно половине степени заполнения всех октаэдрических полостей. Важно, что при допировании наблюдается эффект сохранения диамагнитных свойств аддукта фуллерена с кислородом: магнитная восприимчивость меняется от $-210 \pm 20 \cdot 10^{-6}$ до $-80 \pm 20 \cdot 10^{-6}$ см³/г. Это изменение магнитной восприимчивости с учетом восприимчивости газообразного кислорода ($+3440 \cdot 10^{-6}$ см³/г [17]) свидетельствует о практическом отсутствии в этих образцах парамагнитного кислорода. Вместе с тем кислород в обычной парамагнитной форме может быть выделен из образцов. Наиболее вероятное объяснение этого эффекта [16] состоит в обратимом образовании аддукта кислород-фуллерен с достаточно прочным химическим связыванием, вследствие которого изменяется мультиплетность системы $C_{60} + O_2$.

Расчет показывает, что диоксетановая структура, формирующаяся при присоединении O_2 по связи С=С между двумя шестичленными циклами — 1,2-присоединение (рис. 3, структура 3а), является устойчивой, энергия ее образования из синглетной молекулы кислорода и C_{60} составляет 37,1 ккал/моль. С учетом экспериментальной энергии синглет-триплетного расщепления в O_2 , (22,64 ккал/моль [18]) и вычисленных статистических сумм C_{60} , $C_{60}O_2$ и O_2 стандартная свободная энергия образования $C_{60}O_2$, рассчитанная исходя из молекулы O_2 , в основном триплетном состоянии составляет $-3,2$ ккал/моль. Поскольку при вхождении молекулы кислорода в октаэдрическую полость фуллерита ее энтропия, очевидно, уменьшается, то такой расчет дает оценку «сверху» для свободной энергии образования $C_{60}O_2$. Из нее следует, что доля парамагнитного кислорода в решетке фуллерена мала (не более 0,06%) и это соответствует экспери-

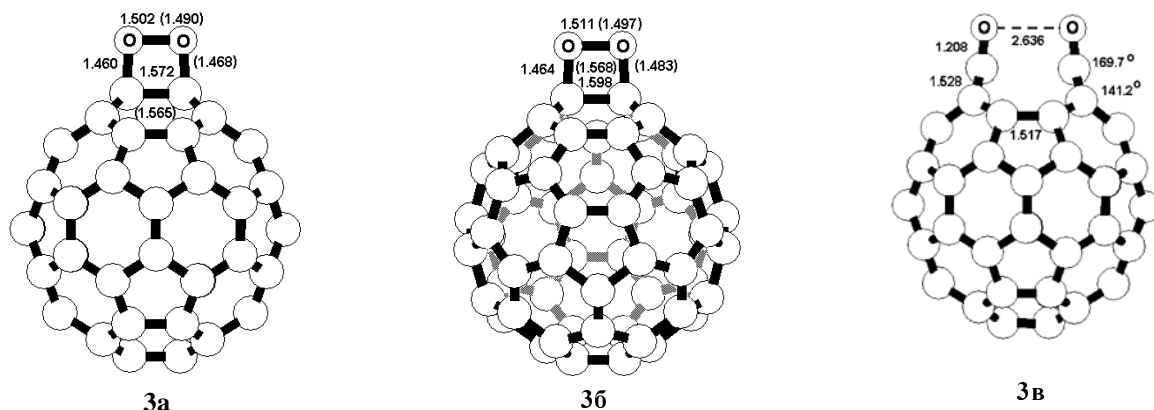


Рис. 3. Структуры 1,2-присоединения (3а) и 1,9-присоединения (3б) молекулярного кислорода к C_{60} и продукта превращения $C_{58}(CO)_2$ (3в) в синглетном и триплетном состояниях.

Приведенные углы являются углами между C_3 и C_4 плоскостями или $C-O$ связью и плоскостью C_3

ментальным магнитным данным. Что касается энергетического барьера реакции образования $C_{60}O_2$, то он определяется областью пересечения триплетной поверхности потенциальной энергии для исходной системы $C_{60} + O_2$ (спин $S = 1$) и синглетной поверхности потенциальной энергии для аддукта $C_{60}O_2$. Так как триплетное состояние в аддукте $C_{60}O_2$, коррелирующее по спину с реагентами в основном состоянии, расположено выше синглетного на 27 ккал/моль, то качественно не следует ожидать больших активационных барьеров в приближении линейного пересечения синглетного и триплетного термов. Для родственной реакции отщепления молекулы кислорода от озонида фуллерена экспериментально измерен активационный барьер, он составляет порядка 20 ккал/моль [19]. Отметим, что в триплетной молекуле $C_{60}O_2$ на атомах кислорода практически отсутствует спиновая плотность. Поэтому ее электронное состояние коррелирует с возбужденным электронным состоянием реагентов $C_{60} (S = 1) + O_2 (S = 0)$, что создает ситуацию псевдопересечения с основным термом $C_{60} (S = 0) + O_2 (S = 1)$ и приводит к снижению барьера образования $C_{60}O_2$. Соответствующая энергия связи триплетной молекулы фуллерена и синглетной молекулы кислорода составляет 38,6 ккал/моль.

В рассчитанной структуре $C_{60}O_2$ (3а) связь $O-O$ заметно «разрыхлена», ее длина 1,502 Å больше по сравнению с длиной в триплетной молекуле кислорода, 1,223 Å (экспериментальная величина 1,208 Å [18]); длины связей $C-O$ и $C-C$ в диоксетановом цикле равны 1,460 и 1,572 Å, соответственно, а длины «прилегающих» $C-C$ связей составляют 1,522 Å. При образовании молекулы O_2 происходит также заметное уменьшение частоты колебаний $O-O$ с 1542 cm^{-1} (экспериментальная величина 1580 cm^{-1} [18]) до 870 cm^{-1} . Однако незначительная интенсивность этого колебания, 3,0 км/моль, затрудняет его экспериментальное наблюдение.

Одновременный разрыв связей $O-O$ и $C-C$ в аддукте $C_{60}O_2$ приводит к трансформации его в структуру $C_{58}(CO)_2$ (3в), содержащую две карбонильные группы, расположенные почти параллельно. При этом выигрыш энергии составляет 33,6 ккал/моль. Корот-

кий $O-O$ -контакт (2,636 Å) между валентно несвязанными атомами и неплоский характер сопряженных пятичленных углеродных циклов указывает на отталкивание между атомами кислорода, которое вызывает выход карбонильных групп из плоскостей, образованных тремя атомами C фрагмента $C-C(O)-C$, с углом отклонения 10,3°. Переходное состояние для изомеризации структур 3а в 3в локализовать не удалось, но учитывая большой выигрыш энергии и увеличенное расстояние $O-O$ в 3а, можно полагать, что энергия активации реакции образования аддукта фуллерена с кислородом не должна быть высокой. Этот качественный вывод соответствует экспериментальным данным об образовании продуктов окисления C_{60} при умеренном прогреве образцов фуллерита, допированных кислородом [16].

Изомер $C_{60}O_2$, полученный в результате присоединения молекулы O_2 по $C-C$ связи между пятичленным и шестичленным циклами — 1,9-присоединение (3б), обладает интересной особенностью: связь $C-C$ не разрывается, как в изомерах $C_{60}O$ (см. рис. 4), а удлиняется, как в изомере 3а, но на меньшую величину, а именно на 0,14 Å против 0,17 Å. Энергия изомера 3б выше всего на 15,8 ккал/моль, чем основной структуры 3а и имеет весьма близкую геометрию ди-

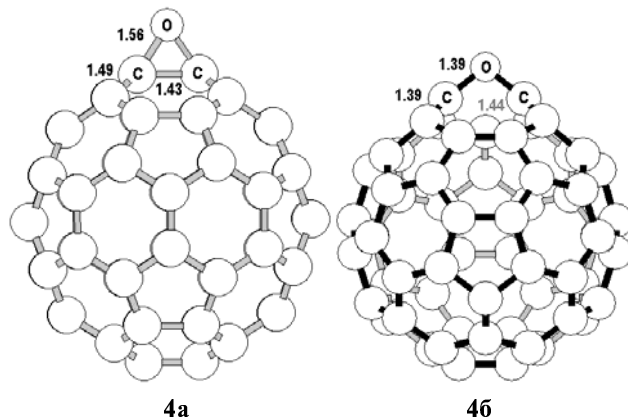


Рис. 4. Изомерные структуры продуктов 1,2- (4а) и 1,9-присоединения (4б) атома O к C_{60}

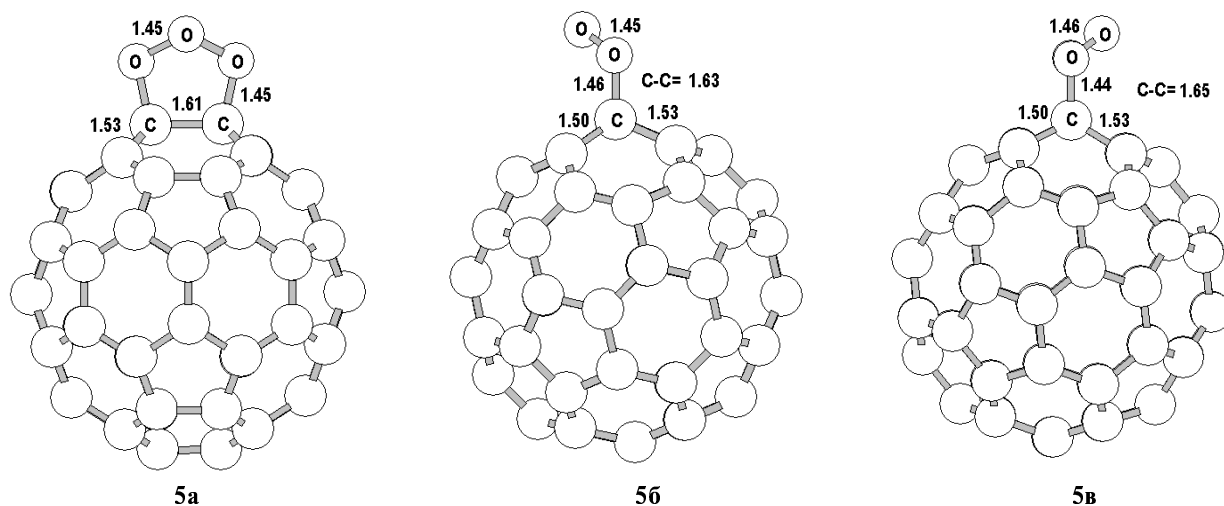


Рис. 5. Изомерные структуры продуктов 1,2- (5а) и 1,9-присоединения (5б, 5в) озона к C_{60}

оксетанового цикла — длины связей $O-O$, $O-C$ и $C-C$ составляют 1,511, 1,464 и 1,598 Å, соответственно. Длины «прилегающих» связей $C-C$ составляют 1,489 и 1,517 Å в шестиугольном и пятиугольном циклах, соответственно. Остальные длины $C-C$ связей в C_{60} меняются не более чем на 0,01 Å. Энергия синглетного-триплетного расщепления структуры **3б** составляет меньшую величину, 10,0 ккал/моль.

В связи с тем, что наблюдается сходство в поведении формально двойных и формально одинарных связей в фуллерене C_{60} при присоединении молекулы кислорода, было исследовано строение изомерных продуктов присоединения озона к C_{60} и найдено, что они построены аналогичным образом (рис. 5). При этом из-за неплоского характера цикла C_2O_3 1,9-присоединение по $C-C$ связи приводит к двум конформерам **5б** и **5в** с близкой энергией связи озона, равной 21,5 и 19,1, соответственно. Наиболее устойчивый 1,2-изомер **5а** образуется с выигрышем энергии в 34,4 ккал/моль. При присоединении озона длины $O-O$ связей увеличиваются на 0,17 Å, а угол $O-O-O$, 101° , становится меньше, чем в молекуле озона, 118° . Из-за этого углового искажения при близких энергиях присоединения O_2 и O_3 по $C-C$ связи ее длина ока-

зывается примерно на 0,05 Å больше в озонных аддуктах. Примечательно, что в рассмотренных молекулах $C_{60}O_n$ кислородный фрагмент акцептирует примерно одинаковую величину электронной плотности: $-0,41$ (**а**), $-0,45$ (**б**) ($n = 1$) и $-0,50$ ($n = 2$ и 3).

По данным расчета взаимодействия радикала NO_2 и C_{60} приводит к образованию химической связи [$d(C-O) = 1,45$ Å, $(O-O) = 1,47$ Å] с выигрышем энергии 8,5 ккал/моль. Отрыв атома Н от гидропероксидной группы формально приводит к комплексу триплетной молекулы кислорода с фуллереном с одной $C-O$ связью. Однако, как показывает расчет, его структура отвечает слабосвязанному ван-дер-ваальсовому комплексу. Аналогичным образом молекула NO , обладающая неспаренным электроном, также образует с фуллереном только слабосвязанный ван-дер-ваальсов аддукт. Однако при одновременном присоединении двух молекул NO в 1- и 4-положения образуется химически связанная структура с небольшими энергетическими затратами, 3,7 ккал/моль (рис. 6, структура **6а**). В случае 1,2-присоединения, которое должно приводить к наиболее энергетически выгодной структуре, система оказывается неустойчивой в отношении образования $N-N$ связи (**6б**). При

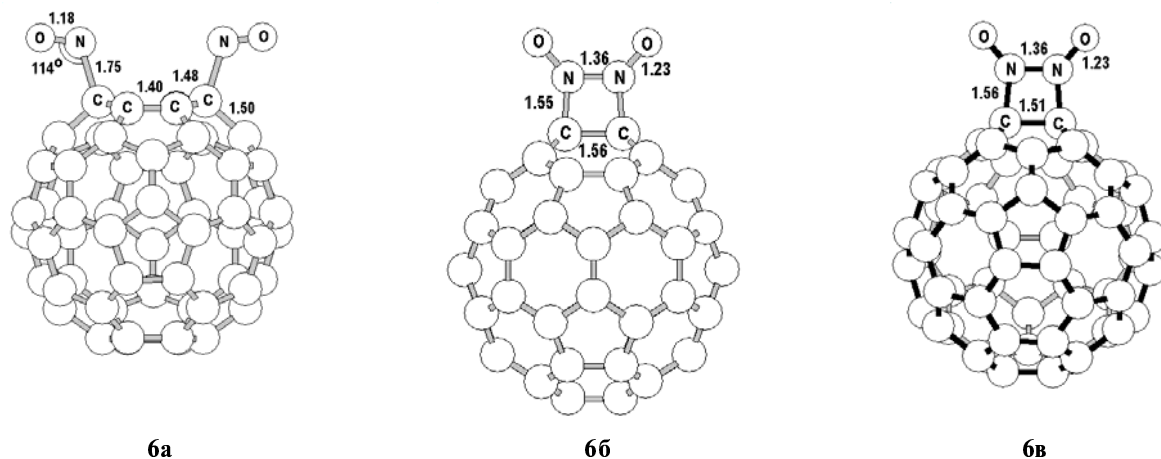


Рис. 6. Изомерные структуры продуктов 1,4- (**6а**), 1,2- (**6б**) и 1,9-присоединения (**6в**) двух молекул NO к C_{60}

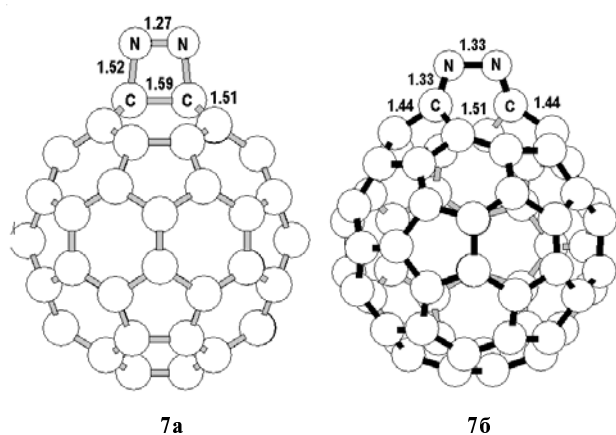


Рис. 7. Изомерные структуры продуктов 1,2- присоединения молекулы N_2 к C_{60} без разрыва (7а) и с разрывом (7б) $C-C$ связи

этом энергия связывания двух молекул NO составляет 18,4 ккал/моль. Для изомерной структуры 1,9-присоединения с четырехчленным циклом (6в) энергия связывания снижается до 3,2 ккал/моль. Из этих результатов можно сделать предварительный вывод, что подходящие азосоединения способны легко присоединяться к фуллеренам. Сравнение изомерных продуктов присоединения различных субстратов к C_{60} по $C-C$ связи показывает наличие закономерности — выигрыш энергии при 1,2-присоединении оказывается примерно на 15 ккал/моль больше, чем при 1,9-присоединении.

В рассмотренных молекулах $C_{60}N_2O_2$ колебания $N-O$ связей высокоинтенсивные и поэтому легко поддаются наблюдению. Для структур 6а, 6б и 6в волновые числа симметричных $N-O$ колебаний равны 1660 (1571) 1555 (128) и 1543 cm^{-1} (549), антисимметричных $N-O$ колебаний составляют 1641 (882) 1530 (213) и 1528 cm^{-1} (128), соответственно (в скобках приведены интенсивности указанных колебаний в km/mol). $N-N$ колебания в структурах 6б 1568 cm^{-1} (368) и 6в 1547 cm^{-1} (295) также высокоинтенсивные.

В аддукте 6а практически не происходит переноса заряда между NO -группами и C_{60} . В то же время при

образовании $N-N$ связи заряд фрагмента N_2O_2 становится отрицательным и составляет $-0,22$ э. ед. На этом основании и с учетом длины $N-N$ связи (1,36 Å), приближающейся к длине двойной связи, структуры 6б и 6в можно рассматривать как ди- N -оксиды продуктов присоединения молекулы азота к фуллерену. Рассчитанная средняя энергия связи атомов кислорода в 6б составляет значительную величину, 84,4 ккал/моль. Однако при использовании подходящих восстановителей образование азопроизводного 7а (см. рис. 7) становится энергетически выгодным процессом. Распад 7а на азот и фуллерен сопровождается выигрышем энергии в 62,2 ккал/моль. Не вполне понятно, почему его изомер 7б с разорванной $C-C$ связью (аналог 3в), против ожидания, оказывается еще более нестабильным и имеет энергию больше на 24,5 ккал/моль.

Присоединение валентно насыщенных молекул

Фуллерены не только вступают в реакции присоединения и циклоприсоединения с активными реагентами, но также способны присоединять при повышенных температурах валентно насыщенные молекулы, в том числе алканы, включая метан [20]. Нами был проведен теоретический анализ таких реакций присоединения, в качестве реагентов были выбраны CH_4 , NH_3 и H_2O . С точки зрения теплового эффекта реакции процессы 1,2-присоединения CH_4 , NH_3 и H_2O близки к термонейтральным. Соответствующие энергетические затраты, по данным расчета, равны 0,7, 5,7 и 4,8 ккал/моль. Структура переходных состояний для этих реакций приведена на рис. 8. Судя по удлинению разрываемой связи, их скорее следует квалифицировать как ранние (реагентоподобные). Энергии активации составляют умеренную величину: 34,0 (NH_3) и 39,6 (H_2O) ккал/моль, за исключением случая присоединения CH_4 (77,1 ккал/моль). Этот высокий барьер качественно соответствует температурному интервалу свыше 600 °С, в котором происходит каталитическая трансформация метана в присутствии фуллеренов [20]. Примечательно, что в переходном состоянии присоединяемая молекула передает заметную долю электронной плотности на молекулу фуллерена. При этом величина заряда на H_2O (+0,21), NH_3 (+0,35) и CH_4 (+0,41) коррелирует как с суммарным

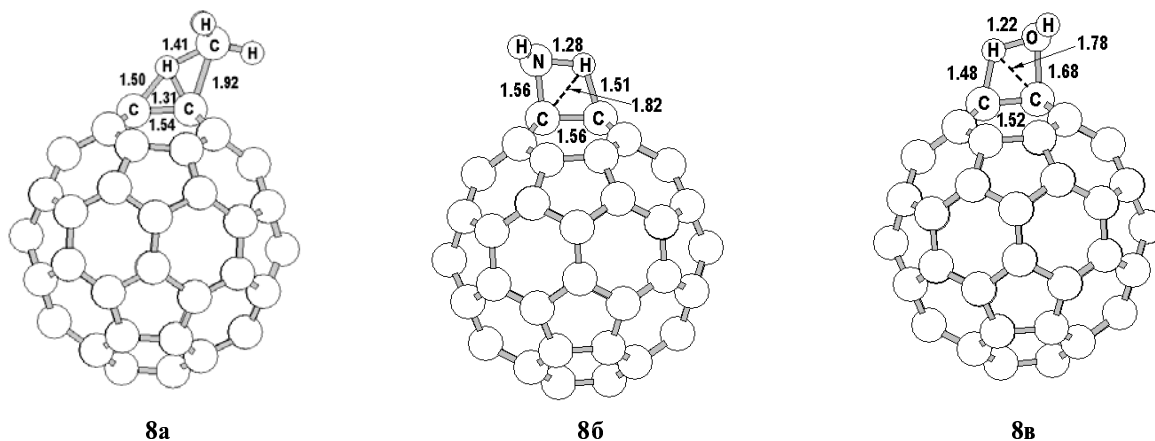
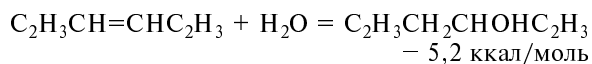


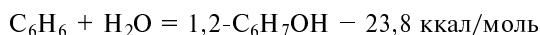
Рис. 8. Структуры четырехчленных переходных состояний присоединения CH_4 (8а), NH_3 (8б) и H_2O (8в) к C_{60} . Атомы H симметрично расположенных $C-H$ (8а) и $N-H$ (8б) связей проецируются друг на друга.

удлинением разрываемой и образующейся связи с участием атома Н, так и с расстоянием Н—С до ближайшего атома С. Это, с одной стороны, указывает на усиление донорных свойств атома Н в этом ряду и, с другой стороны, — на более сильное взаимодействие с углеродным каркасом вследствие увеличения переносимого заряда.

Для сравнения были рассмотрены реакции присоединения H₂O к гексатриену-1,3,5 с *транс*-расположением всех двойных связей:



и к бензолу:



В обоих случаях были получены более высокие активационные барьеры, чем в случае фуллерена, на 4,1 и 17,4 ккал/моль, соответственно. Таким образом, в близких в термодинамическом отношении реакциях присоединения воды к полиену и фуллерену C₆₀ последний оказывается более реакционноспособным.

Теоретическое рассмотрение реакции присоединения воды к этилену [21] показывает, что включение дополнительной молекулы воды позволяет перейти от невыгодного четырехчленного переходного состояния к шестичленному переходному состоянию, что приводит к снижению энергетического барьера примерно на 20 ккал/моль. Эта возможность была исследована по отношению к фуллерену C₆₀. Участие дополнительной молекулы H₂O или NH₃ позволяет реализовать согласованное присоединение через шестичленное переходное состояние (рис. 9). В этом случае энергия активации реакции присоединения H₂O значительно снижается, до 19,7 ккал/моль, и процесс может происходить в мягких условиях. В случае присоединения NH₃ с участием молекулы H₂O (структура 9б) или молекулы NH₃ (9в) наблюдается еще более значительное снижение энергетического барьера — до 13,8 и 13,7 ккал/моль, соответственно. Если отсчитывать значение энергии активации не от уровня энергии свободных молекул, а от суммарной энергии молекулы C₆₀ и соответствующего димера, то с учетом энергии

водородной связи (–5 ккал/моль) энергии активации согласованного присоединения молекул воды и аммиака оказываются в пределах 19–24 ккал/моль. Этот результат указывает на возможность присоединения валентно насыщенных молекул к фуллерену при условии отсутствия фотохимической активации последнего.

Величина заряда, акцептируемого молекулой фуллерена, для структур 9а, 9б и 9в составляет –0,29, –0,35 и –0,46, соответственно. Перенос достаточно большой электронной плотности объясняет увеличение координационного числа в этих структурах до 3 у атома О и до 4 у атома N, как в ионах оксония и аммония, соответственно, которое сопровождается появлением двоексвязанного атома водорода, как в сольватных комплексах протона. По-видимому, это обстоятельство и обуславливает заметное снижение активационного барьера для концертного согласованного присоединения молекул H₂O и NH₃ к фуллерену. Отметим, что в случае согласованного присоединения молекулы воды к молекуле этилена, не обладающей акцепторными свойствами, эффект увеличения координационного числа атома О отсутствует [21].

Исследование более сложного случая — присоединения молекулы изопропилового спирта к фуллерену — приводит к аналогичным результатам. Две молекулы спирта образуют димер (СНМе₂ОН)₂ с водородной связью с выигрышем энергии в 5,1 ккал/моль. Длина водородной связи Н...О составляет 1,89 Å при почти линейном расположении атомов О—Н...О с углом О—Н...О, равным 174°. Структура шестичленного переходного состояния реакции согласованного присоединения СНМе₂ОН к фуллерену приведена на рис. 10 (структура 10а). В ней также присутствует атом О с двумя О—Н связями и координационным числом 3. Анализ распределения электронной плотности показывает, что группа H₂ОСНМе₂ несет заряд +0,29, причем заряд переносимого атома водорода имеет значение +0,37, превышающей значение заряда (+0,30) на подвижном атоме водорода в изопропиловом спирте. Суммарный перенос электронной плотности на молекулу фуллерена равен –0,33.

Энергия активации составляет 22,5 ккал/моль относительно C₆₀ + (СНМе₂ОН)₂, что указывает на за-

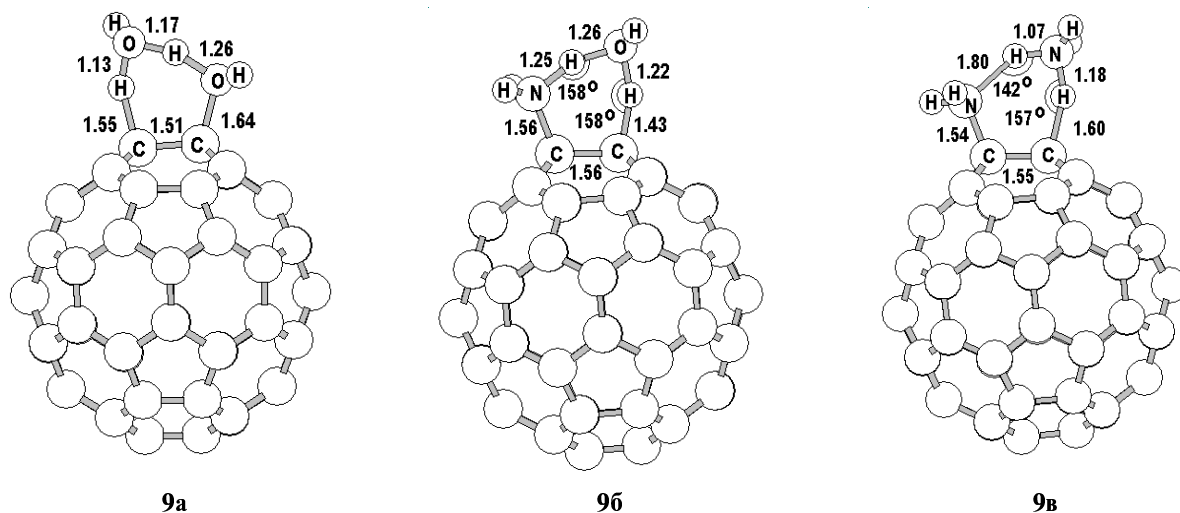


Рис. 9. Структуры шестичленных переходных состояний присоединения H₂O (9а) и NH₃ (9б, 9в) к C₆₀

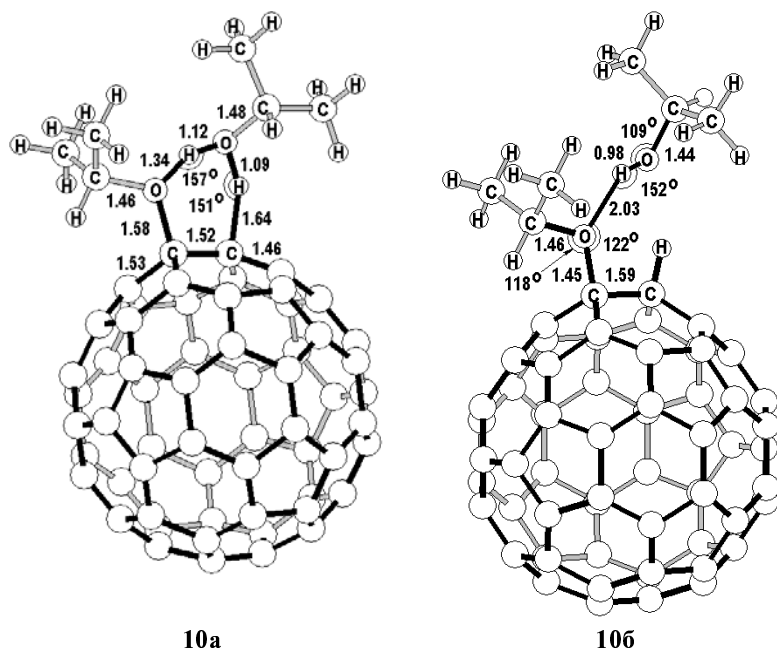
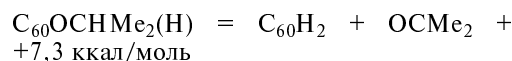


Рис. 10. Структуры переходного состояния (10а) и продукта присоединения (10б) изопропилового спирта к C_{60}

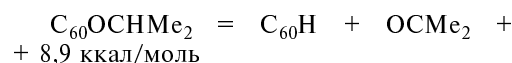
метную реакционную способность фуллерена, поскольку реакция является слабо эндотермической и требует энергетических затрат 7,4 ккал/моль. Сравнение структур продукта **10б** со структурой исходного димера изопропилового спирта показывает наличие определенных стерических препятствий: углы C-O-C (118°) и H-O-C (122°) для присоединенного остатка изопропилового спирта в **10б** больше значений (108° и 110°), соответствующих им углам в исходном димере спирта. В конечном счете это приводит к удлинению водородной связи между молекулами спирта до 2,03 Å и снижению ее энергии до 3,7 ккал/моль. Таким образом, 1,2-присоединение изопропилового спирта к C_{60}

может протекать в мягких условиях. Разложение $C_60OCHMe_2$ на ацетон и водород — эндотермическая реакция. Однако разложение продукта 1,2-присоединения изопропилового спирта с образованием ацетона и 1,2-дигидрофуллерена является уже экзотермической реакцией



Следовательно есть все основания полагать, что разложение изопропилового спирта в присутствии фуллерена осуществляется при более низкой температуре.

Для понимания механизма этого процесса была выбрана модельная реакция разложения радикального аддукта



Структура пятичленного переходного состояния приведена на рис. 11 (структура **11а**). Активационный барьер равен 15,8 ккал/моль. Невысокая энергия активации является следствием сосредоточения значительной спиновой плотности (46%) на соседнем атоме углерода вдоль связи между двумя шестиугольниками в радикале $C_{60}OCHMe_2$, а также благодаря небольшой энергии связи алкоксигруппы, 21,1 ккал/моль. В продукте — радикале $C_{60}H$ — спиновая плотность на соответствующем атоме C имеет близкое значение, 43%. В переходном состоянии спиновая плотность сосредоточена в основном на атоме углерода карбонильной группы, 48%.

Продукт присоединения изопропилового спирта к одной молекуле фуллерена является системой с заполненными электронными оболочками. Поэтому при переносе атома водорода на углеродный каркас C_{60} в процессе его разложения эффект большой спиновой плотности будет отсутствовать, что приведет к увеличению энергии активации.

В качестве иллюстрации из всех возможных случаев рассмотрена реакция распада 1,9-изомера гидроалкоксифуллерена, который располагается выше по энергии на 14,9 ккал/моль основного 1,2-изомера. Переходное состояние (структура **11б**) по сравнению с предыдущим случаем является более поздним (в большей степени похожим на продукты), что и следовало ожидать, поскольку данная реакция протекает с энергетическими затратами в 11,7 ккал/моль из-за образования неосновного 1,3-изомера $C_{60}H_2$ (он располагается выше по энергии на 33,9 ккал/моль основной структуры 1,2-дигидрофуллерена). Энергия активации составляет умеренную величину, 28,1 ккал/моль. Основное отличие **11б** от **11а** состоит в несимметричном искажении углеродного каркаса в вокруг C—C связи, входящей в пятичленный цикл с участием переносимого атома водорода. Хотя эти результаты

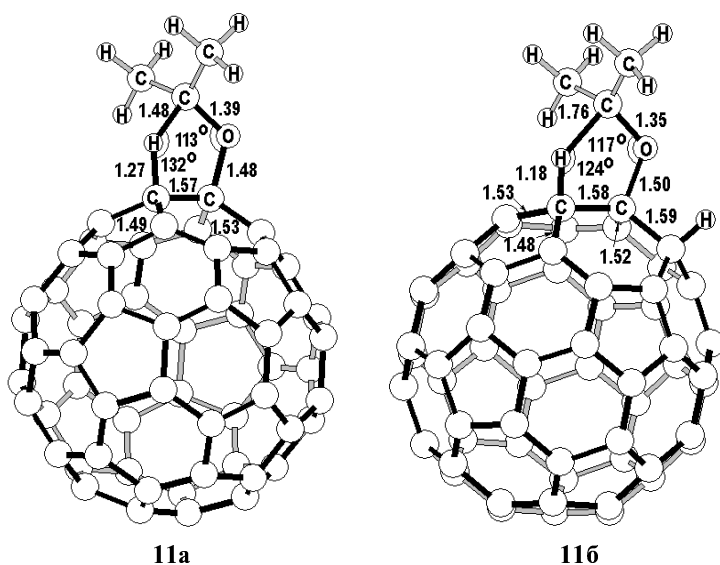


Рис. 11. Структуры переходных состояний распада $C_{60}(OCHMe_2)$ (11а) и $C_{60}(OCHMe_2)(H)$ (11б) с образованием ацетона

не являются исчерпывающим анализом взаимодействия изопропилового спирта с фуллереном, они качественно соответствуют появлению ацетона при умеренном прогреве образцов C_{60} , интеркалированных изопропиловым спиртом при температурах свыше $200\text{ }^\circ\text{C}$ [22].

Образование π -комплексов

Фуллерен способен также выступать как лиганд π -типа в комплексах переходных металлов [23]. Можно полагать, что вхождение C_{60} в координационную сферу металлокомплекса при наличии вакансии будет осуществляться с небольшим активационным барьером. В этой связи представляет интерес комплекс $Mo(dprpe)_2(N_2)_2$ ($dprpe = PPh_2C_2H_4PPh_2$), в котором, как известно, diaзотный лиганд весьма лабильный, и он легко замещается на другие лиганды [24]. Можно ожидать, что diaзотный лиганд может быть замещен на молекулу фуллерена. Отметим, что известны квазиоктаэдрические комплексы Mo и W, содержащие два фуллереновых лиганда [25]. Расчет методом функционала плотности хорошо воспроизводит структуру исходного комплекса $Mo(dprpe)_2(N_2)_2$ [26] и дает хорошее соответствие вычисленных и измеренных (даны в скобках) волновых чисел симметричного 2042 (2036) cm^{-1} и антисимметричного 1992 (1976) cm^{-1} колебаний N—N связи.

Для упрощения расчетов систем, содержащих фуллерен, в качестве модельных комплексов были рассмотрены структуры с замещением всех фенильных групп лиганда $dprpe$ на атомы H. В этом случае геометрические параметры координационного узла и волновые числа колебаний N—N (2072 и $2038\text{ }cm^{-1}$) исходного diaзотного комплекса меняются незначительно.

Рассчитанные энергии связи N_2 ($31,7$ ккал/моль) и C_{60} ($28,1$ ккал/моль) в модельных комплексах $Mo(PH_2C_2H_4PH_2)_2(N_2)_2$ и $Mo(PH_2C_2H_4PH_2)_2(N_2)(C_{60})$ (рис. 12, структура 12а) оказываются весьма близкими. Это показывает, что реакция замещения азота на фуллерен в diaзотном комплексе является практически термонеutralной. Однако с учетом большой величи-

ны вклада поступательного движения молекулы азота в энтропию изменение свободной энергии в реакциях вхождения C_{60} в координационную сферу с выделением газообразного N_2 оказывается меньше нуля, что является движущей силой реакции.

При вхождении молекулы фуллерена в координационную сферу полного комплекса происходит заметное изменение связывания лиганда $dprpe$ из-за ограниченного места для размещения объемистых фенильных групп. В результате происходит удлинение Mo—P связей в среднем на $0,15\text{ \AA}$, что меняет донорно-акцепторные свойства координационного центра и приводит к сокращению расстояния Mo—N и небольшому увеличению длины N—N связи. Расстояние Mo—C при этом увеличивается на $0,08\text{ \AA}$, однако удлиняется и координирующая C—C связь. Все это указывает на более сильное воздействие молибденового центра на diaзотный и фуллереновый лиганды. Несмотря на близкие геометрические характеристики координации азота в модельном и полном комплексах, энергии связи лиганда N_2 заметно различаются, $26,7$ и $7,0$ ккал/моль, соответственно. Снижение энергии связи можно связать с короткими NH контактами, достигающими $2,5\text{ \AA}$, с атомами водорода фенильных колец, дестабилизирующими систему. С другой стороны, после удаления N_2 происходит заметная структурная перестройка комплекса: связи Mo—C, Mo—P сокращаются до $2,30$, $2,51$ и $2,54\text{ \AA}$, соответственно, что должно сопровождаться выигрышем энергии.

Однако к полученным энергиям связывания лигандов в комплексе $Mo(dprpe)_2(N_2)(C_{60})$ следует относиться с осторожностью. Дело в том, что в этой системе имеется большое количество внутримолекулярных ван-дер-ваальсовых контактов, в том числе между бензольными кольцами лигандов $dprpe$ и молекулой C_{60} , которые достигают $3,1\text{ \AA}$. Поэтому ван-дер-ваальсовы взаимодействия в области всех этих контактов и их изменения при перестройке системы будут являться важной составляющей энергии молекулы. Как известно, в стандартных методах функционала

плотности дисперсионные взаимодействия явно не учитываются, а лишь имитируются. Поэтому остается открытым вопрос о корректной величине энергии связи diaзотного и фуллеренового лигандов в комплексах $Mo(dprpe)_2(N_2)(C_{60})$ и $Mo(dprpe)_2(C_{60})_2$. Отметим, что для преодоления этого недостатка метода функционала плотности в настоящее время развиваются комбинированные подходы [27,28], более корректно описывающие невалентные взаимодействия.

Таким образом, настоящее исследование показывает, что фуллерен C_{60} может вступать в реакции в мягких условиях по различным механизмам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Amal S., Sahoo S.K. Bull. Mat. Sci., 1997, v. 20, p. 141.
2. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Phys. Rev. Lett., 1996, v. 77, p. 3865.

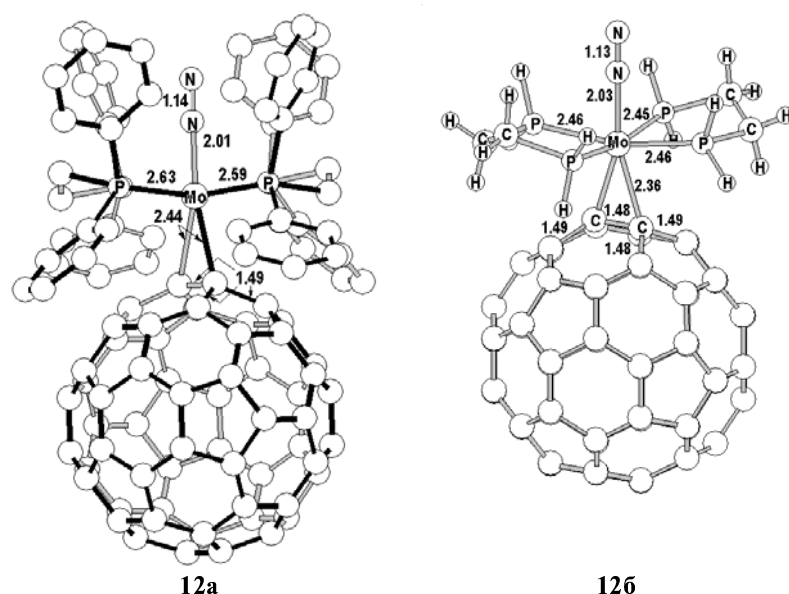


Рис. 12. Структуры комплексов $Mo(PH_2C_2H_4PH_2)_2(N_2)(C_{60})$ (12а) и $Mo(dprpe)_2(N_2)(C_{60})$ (12б)

3. Stevens W.J., Basch H., Krauss M. J. Chem. Phys., 1984, v. 81, p. 6026.
4. Laikov D.N. Chem. Phys. Lett., 1997, v. 281, p. 151.
5. Bethune D.S., Meijer G., Tang W.C., Rosen H.J., Golden W.G., Seki H., Brown C.A., deVries M.S. Ibid., 1991, v. 179, p. 181.
6. Li X.D., Cheng W.D., Wu D.S., Zhang H., Gong Y.J., Lan Y.Z. Ibid., 2003, v. 380, p. 480.
7. Давыдов В.А., Кашеварова Л.С., Рахманина А.В., Дзябченко А.В., Сенявин В.М., Агафонов В.Н. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2001, т. 45, № 4, с. 25—34.
8. Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V., Senyavin V.M., Pronona O.P., Oleynikov N.N., Agafonov V., Ceolin R., Allouchi H., Szwarc H. Chem. Phys. Lett., 2001, v. 333, p. 224.
9. Rao A.M., Ping Z., Kai-An W., Hager G.T., Holden J.M., Ying W., Lee W.T., Xiang-Xin Bi, Eklund P.C., Cornett M.A., Duncan M.A., Amster I.J. Science, 1993, v. 259, p. 955.
10. Sekar C., Thamizhavel A., Subramanian C. Physica C, 1997, v. 275, p. 193.
11. Manika I., Maniks J., Kalnacs J. Fullerene Science and Technology, 1997, v. 5, p. 149.
12. Осипьян Ю.А., Авдонин Б.В., Каган К.Л., Николаев Р.К., Постнов В.И., Сидоров Н.С., Шахрай Д.В., Шестаков А.Ф., Кведер В.В., Фортвов В.Е. Письма в ЖЭТФ, 2005, т. 81, с. 587.
13. Шестаков А.Ф., Денисов Е.Т., Емельянова Н.С. Изв. АН. Сер. хим., 2005, с. 886—894.
14. Денисов Е.Т., Шестаков А.Ф., Емельянова Н.С. Кинетика и катализ, 2006, т. 47, с. 669—684.
15. Shul'ga Yu.M., Martynenko V.M., Baskakov S.A., Skokan E.V., Arkhangelskii I.V., Schur D.V., Pomytkin A.P. Proc. VIII Int. Conf. «Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides», Sudak-Cremia-Ukraine, September 14—20, 2003, p. 582—583.
16. Шульга Ю.М., Мартыненко В.М., Шестаков А.Ф., Баскаков С.А., Василец В.Н., Морозов Ю.Г. Изв. АН. Сер. хим., 2006, с. 662—671.
17. Химическая энциклопедия. Т. 2. М.: Советская энциклопедия, 1990, с. 387.
18. Хьюбер К.-П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. М.: Мир, 1984.
19. Heymann D., Vachilo S.M., Weisman R.B., Cataldo F., Fokkens R.H., Nibbering N.M.M., Vis R.D., Chibante L.P. J. Am. Chem. Soc., 2000, v. 122, p. 11473.
20. Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П. Успехи химии, 1977, т. 66, с. 353—375.
21. Покидова Т.С., Денисов Н.Т., Шестаков А.Ф. Нефтехимия, 2007, в печати.
22. Шульга Ю.М., Мартыненко В.М., Шестаков А.Ф., Баскаков С.А., Кнерельман Е.И., Муравьев Д.Н., Опенько В.В., Хоркин Е.Е. Изв. АН. Сер. хим., 2007, в печати.
23. Неретин И.С., Словоохотов Ю.Л. Успехи химии, 2004, т. 73, с. 492—525.
24. Sato M., Taysumi T., Kodama T., Hidai M., Uchida T., Uchida Y. J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 4447—4452.
25. Jin X., Xie X., Tang K. Chem. Commun., 2002, p. 750.
26. Zeller M., Hunter A.D. Z. Kristallogr. NCS, 2004, Bd. 219, S. 249—254.
27. Lundqvist B.I., Chakarova-Kack S., Cooper V.R., Dion M., Hyldgaard P., Kleis J., Li Shen, Langreth D.C., Puzder A., Rydberg H., Schroder E., Simac S., Thonhauser T. 12th Int. Conf. on the Applications of Density Functional Theory in Physics and Chemistry, 26th-30th August 2007, Amsterdam, The Netherlands. abstracts book, p. 17.
28. Jansen G. Ibid, p. 18.