

УДК 547.173 + 539.194

ЭЛЕКТРОННОЕ И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} И C_{20} С АЗОТОМ

© 2007 г. А.Г. Стариков¹, О.А. Гапуренко¹, Р.М. Миняев²,
академик В.И. Минкин^{1, 2}

При помощи метода теории функционала плотности (B3LYP/6-31G(d)) рассчитано электронное и пространственное строение эндоэдральных фуллеренов $N@C_{60}$ и $N@C_{20}$. Показано, что в $N@C_{60}$ азот располагается в центре углеродного каркаса, а в $N@C_{20}$ стабилизируется сигма-комплекс.

Открытие в 1985 г. молекулы фуллерена явилось отправной точкой для экспериментального и теоретического исследования углеродных нанокластеров. Интересной особенностью данного типа соединений является возможность внедрения в их полость различных атомов и небольших молекул. Существует два типа эндоэдральных комплексов фуллеренов: в первом атом-гость располагается в центре углеродного каркаса, при этом стабилизирующим фактором являются электростатические взаимодействия, во втором случае наблюдается образование ковалентных связей с углеродным каркасом. Наиболее важным свойством комплексов первого типа является сохранение внедренными атомами их индивидуальных физических и химических свойств. Экспериментально изучен ряд эндоэдральных комплексов металлов и элементов 1-го и 2-го периодов с высшими фуллеренами, содержащими 60 и более атомов углерода [1]. Наиболее интересными в данном ряду представляются комплексы с азотом [2]. Их отличительной чертой является сохранение квартетного спинового состояния атома азота. Такие комплексы являются парамагнитными и, согласно экспериментальным исследованиям [3], могут быть использованы в качестве спиновых кубитов для ячеек памяти молекулярных компьютеров.

Цель нашей работы – теоретическое изучение строения и устойчивости экспериментально известного комплекса $N@C_{60}^+$ и младшего чле-

на ряда $N@C_{20}^+$, о возможности образования и строении которого до настоящего времени не сообщалось, а также сравнение их характеристик со свойствами нейтральных аналогов.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты выполняли методом теории функционала плотности (DFT) в неограниченном приближении с трехпараметрическим потенциалом B3LYP в валентно-расщепленном базисе 6-31G(d) с использованием пакета программ Gaussian 03 [4]. Для нахождения стационарных точек на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) проводили полную оптимизацию геометрии молекулярных структур. Структуры, относящиеся к энергетическим минимумам на ППЭ, находили методом наискорейшего спуска (движением по градиентной линии) из седловой точки до соседней стационарной точки (седловой или минимума) [5]. Графические изображения молекулярных структур, представленные на рисунках, получены при помощи программы ChemCraft, в качестве входных параметров для которой использованы соответствующие декартовы координаты атомов, полученные в квантово-химических расчетах.

$N@C_{60}$. К настоящему времени опубликован ряд работ, посвященных теоретическому изучению комплекса $N@C_{60}$ полуэмпирическими и *ab initio* методами, включая недавнее исследование [6], в котором расчеты выполнены на высоком теоретическом уровне. В то же время в этой и других теоретических работах не был изучен характер стационарных точек, следовательно, нет уверенности в том, что рассчитанные структуры

¹ Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону.

² Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону.

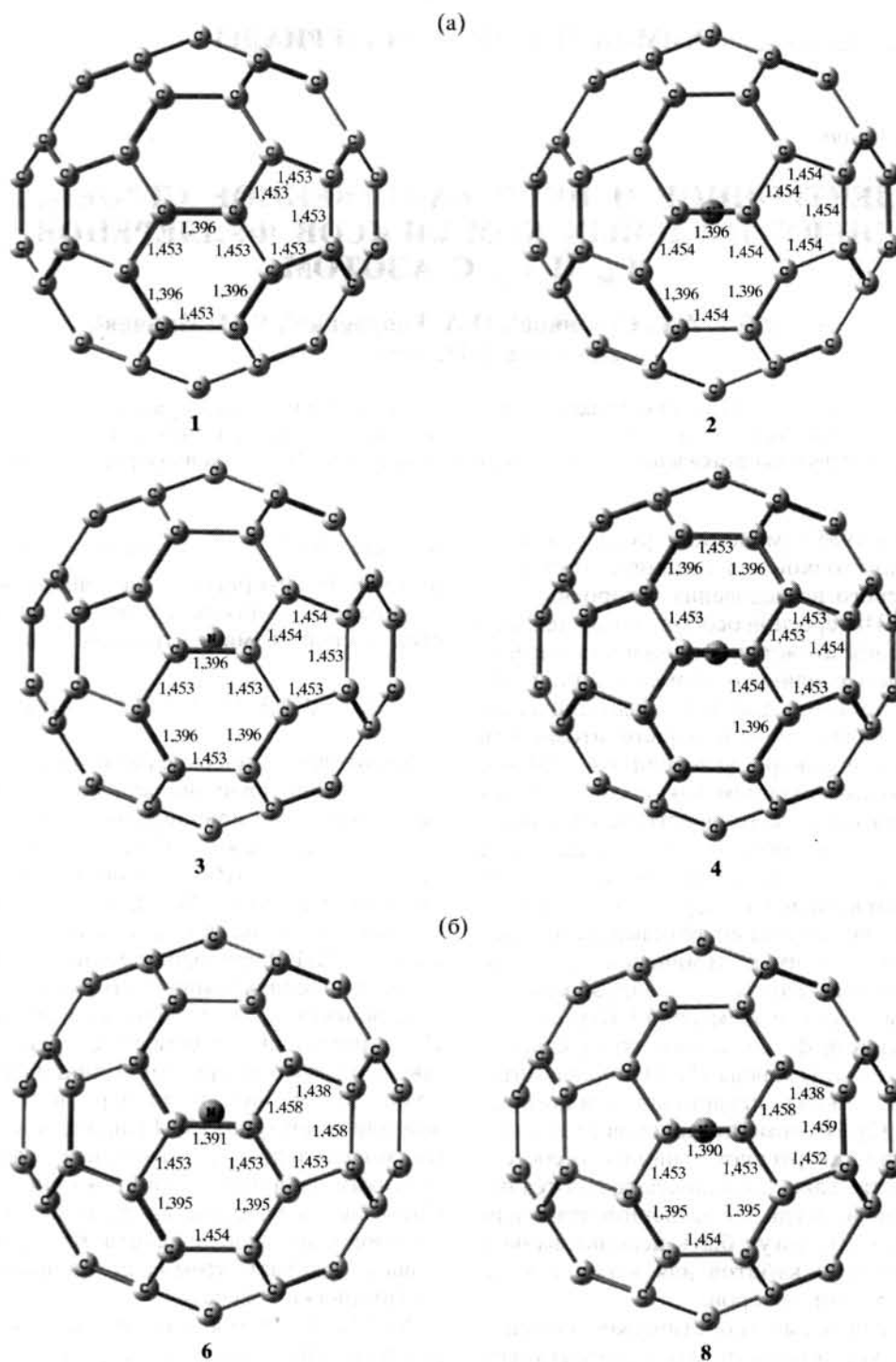


Рис. 1. Геометрические характеристики структур 1–4 (а), 6, 8 (б), 5, 9 (в), 10–16 (г) и 17, 18 (д), рассчитанные методом DFT B3LYP/6-31G(d). Длины связей даны в ангстремах

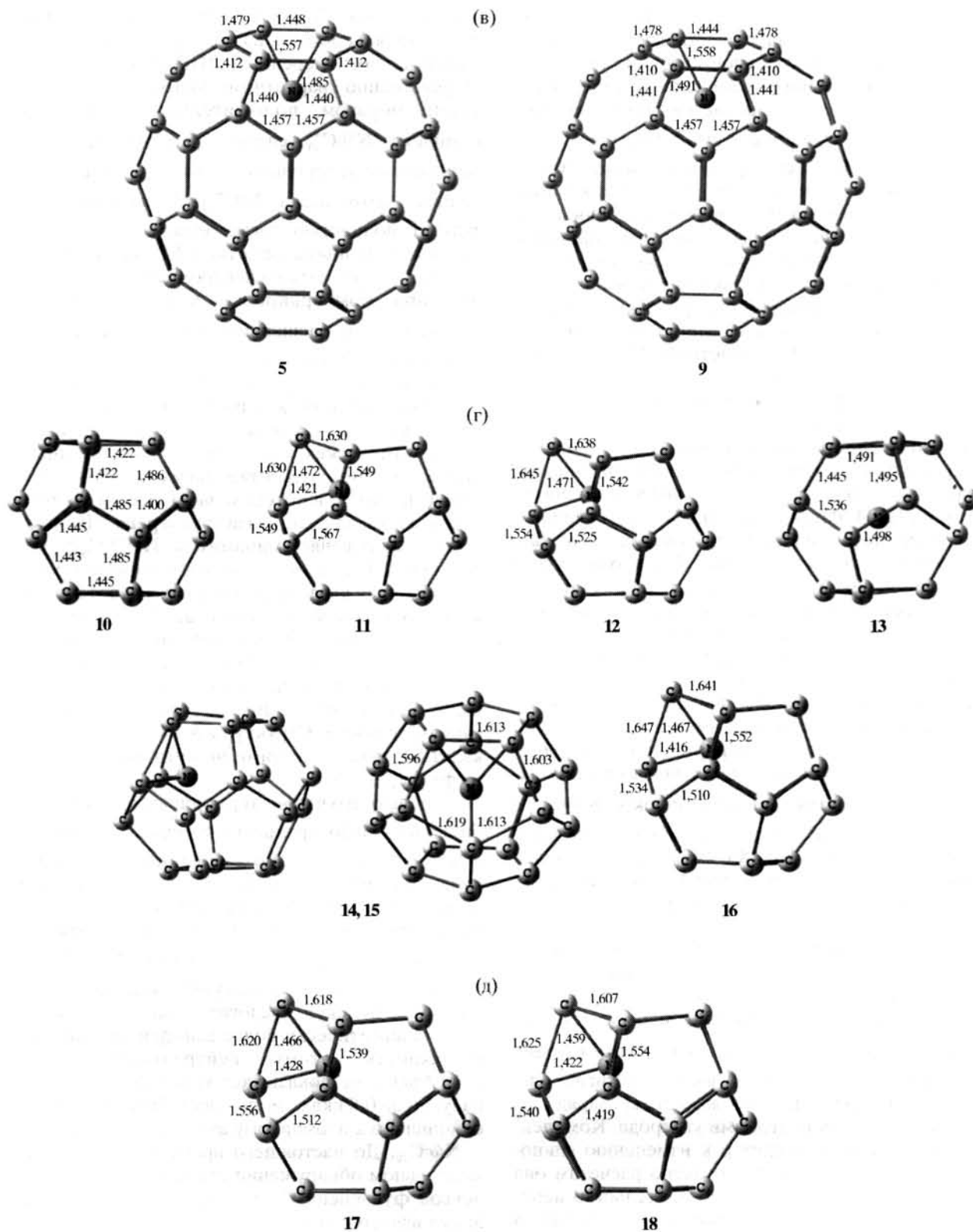


Рис. 1. в, г, д

соответствуют минимумам на ППЭ. Помимо этого, на наш взгляд, представляется интересным сравнить электронное строение нейтрального эндоэдрального комплекса фуллерена и экспериментально наблюдаемого положительно заряженного комплекса $N@C_{60}^+$ [7].

Ранее сообщалось [8], что согласно расчетным данным комплекс $N@C_{60}$ так же, как и фуллерен C_{60} , имеет симметрию I_h . Проведенные нами теоретические исследования центрально-симметричных структур показали (рис. 1а), что на ППЭ существует несколько стационарных точек, имеющих близкие геометрические и энергетические характеристики. Минимумам соответствуют структура 3 с симметрией C_{5v} , в которой наблюдается смещение атома азота относительно центра фуллерена примерно на $0,2\text{\AA}$, и центрально-симметричная (C_I) структура 4 с незначительной деформацией углеродного каркаса. Структура 2 с симметрией I_h имеет три мнимых частоты и, следовательно, не является минимумом на ППЭ. Разница энергий между найденными стационарными точками невелика и составляет порядка $0,5\text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Однако при учете энергии нулевых колебаний (см. табл. 1) наиболее симметричная атомная конфигурация 2 оказывается энергетически предпочтительной. Это позволяет сделать вывод о том, что при внедрении атома азота в углеродный каркас фуллерена наблюдается разупорядочивание, связанное, с одной стороны, со смещением азота относительно центра молекулы и деформацией углеродного каркаса – с другой. Аналогичная картина наблюдается и в заряженном комплексе $N@C_{60}^+$, с той лишь разницей, что деформация углеродного каркаса в структуре 8 с симметрией C_I более значительна, чем в структуре 4. Изменение длин связей в молекуле фуллерена достигает $0,01\text{ \AA}$ (см. рис. 1б).

Следует отметить, что заряд на атоме азота отсутствует как в нейтральном, так и в заряженном комплексе. Как следует из результатов расчетов и проведенного NBO-анализа, в комплексе $N@C_{60}^+$ происходит перераспределение зарядов, при этом катион азота “стягивает” на себя один электрон, а положительный заряд распределяется между атомами углерода. Комплексообразование приводит и к изменению спиновой плотности на азоте, согласно расчетам она составляет 2,97 е. На это обстоятельство необходимо обратить особое внимание, так как в большинстве теоретических работ по изучению строения эндоэдральных фуллеренов с азотом

расчеты проводили для нейтральных комплексов, исходя, вероятно, из того факта, что экспериментально измеренный ЭПР-спектр соответствует именно квартетному состоянию азота [3]. Таким образом, положительно заряженный комплекс $N@C_{60}^+$ следует рассматривать как заряженный углеродный каркас и электронейтральный атом азота $N[C_{60}^+]$. Полученный результат полностью согласуется с экспериментальными данными работы [9], в которой при помощи метода масс-спектрометрии показано, что при бомбардировке ионами комплекса $N@C_{60}^+$ он расщепляется с выделением не катиона, а атома азота.

Для оценки энергии стабилизации эндоэдральных комплексов первого типа по отношению ко второму, в котором наблюдается образование химических связей азота с углеродным каркасом, был рассчитан сигма-комплекс 5 с симметрией C_{2v} , в котором наблюдается координация азота по (6,6) связи фуллерена. Данному комплексу отвечает минимум на ППЭ $C_{60}N$, который на $56\text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ выше минимумов 3 и 4. Аналогичная картина наблюдается для заряженного комплекса 9, его полная энергия более чем на $17\text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ превышает энергию комплексов 6 и 7. Таким образом, центрально-симметричные эндоэдральные комплексы фуллеренов C_{60} с азотом энергетически предпочтительнее сигма-связанных. Структуры 5 и 9 (рис. 1в) могут являться интермедиатами на пути выхода азота из фуллерена [10].

С целью изучения термодинамической стабильности эндоэдральных комплексов $N@C_{60}^+$ и $N@C_{60}$ по отношению к изолированным молекулам фуллерена и, соответственно, катиону и атому азота был выполнен расчет устойчивости изучаемых комплексов. Он показал (табл. 1), что полная энергия комплекса $N@C_{60}^+$ на $173\text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ меньше суммы энергий изолированных молекул, следовательно, данный комплекс энергетически более выгоден. В противоположность этому нейтральный комплекс $N@C_{60}$ не показывает устойчивости к распаду, он на $0,8\text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ дестабилизирован по отношению к атомарному азоту и фуллерену.

$N@C_{20}$. До настоящего времени об экспериментальном обнаружении эндоэдральных комплексов фуллерена C_{20} не сообщалось, в то же время известен комплекс додекаэдра с атомом гелия $He@C_{20}H_{20}$ [11]. Теоретические исследования [12, 13] комплексов додекаэдра с элемен-

Таблица 1. Полные энергии ($E_{\text{полн.}}$, ат. ед.), относительные энергии (ΔE , ккал · моль⁻¹), энергии стабилизации ($\Delta E_{\text{ст.}}$, ккал · моль⁻¹), полные энергии с учетом нулевой колебательной энергии ($E_{\text{полн. ZPE}}$, ат. ед.), относительные энергии с учетом нулевой колебательной энергии (ΔE , ккал · моль⁻¹), число отрицательных собственных значений матрицы Гессе, величины наименьших гармонических частот (ω_1 в см⁻¹), рассчитанные для структур 1–18

Структура	Мультипл./заряд	$E_{\text{полн.}}$	ΔE	$\Delta E_{\text{ст.}}$	$E_{\text{полн. ZPE}}$	ΔE ZPE	λ	ω_1
1, I_h	1/0	-2286,173083					0	265
2, I_h	4/0	-2340,756142	0,0		-2340,381675	0	3	-61
3, C_{5v}	4/0	-2340,756502	-0,2	-0,8	-2340,381001	0,42	0	93
4, C_I	4/0	-2340,756619	-0,3		-2340,381646	0,02	0	31
5, C_{2v}	4/0	-2340,667353	55,9		-2340,294736	54,13	0	235
6, C_{5v}	3/1	-2340,493900	-0,20	173	-2340,122383	0,00	0	
7, D_{2h}	3/1	-2340,493517	0,0		-2340,120782	1,00	1	-458
8, C_I	3/1	-2340,494171	-0,4		-2340,121236	0,72	0	26
9, C_{2v}	3/1	-2340,465623	17,5		-2340,089857	20,41	0	242
$^1N^+$	1/1	-53,9467142						
2N	2/0	-54,4789969						
$^3N^+$	3/1	-54,0458618						
4N	4/0	-54,5844893						
10, C_I	1/0	-761,4442602					0	
11, C_1	4/0	-815,8472223		-113,9	-815,735032		0	326
12, C_1	4/0	-815,8438325	2,13		-815,735191	-0,10	1	-1312
13, C_1	4/0	-815,6809107	104,36		-815,575104	100,36	3	-752
14, C_1	4/0	-815,8284095	11,81		-815,719001	10,06	0	176
15, C_1	4/0	-815,8283581	11,84		-815,718941	10,10	0	184
16, C_1	2/0	-815,8532346		-43,9	-815,740719		0	281
17, C_1	3/1	-815,5993816		68,6	-815,486343		0	198
18, C_1	1/1	-815,5934076		127,0	-815,477605		0	264

тами 1-го и 2-го периодов свидетельствуют о присутствии минимумов таких структур на ППЭ. Близость размеров полости додекаэдра и фуллерена C_{20} позволяет предположить возможность существования аналогичных комплексов C_{20} с элементами 1-го и 2-го периодов. Для проверки этой гипотезы нами был выполнен расчет ряда эндоэдральных комплексов фуллерена C_{20} с азотом.

В соответствии с имеющимися литературными данными [14] в качестве отправной точки для изучения строения комплекса $N@C_{20}$ была выбрана структура с симметрией C_7 . Как показали наши расчеты, структура 13 не является минимумом на ППЭ. Число отрицательных собственных значений матрицы Гессе равно трем, этот результат находится в согласии с предшествующими расчетами [6]. Движение по внутренним координатам из стационарной точки с симметрией C_7 приводит к трем структурам 11, 14 и 15, являющимся минимумами на поверхности потенциальной энергии (табл. 1, рис. 1г). Структуры 14 и 15 являются интермедиями на пути выхода азота из фуллеренового каркаса. Такой вывод можно сделать, исходя из того факта, что

длины связей между атомами углерода пятичленного цикла, связанного с атомом азота, значительно увеличены и составляют 1,60–1,62 Å (см. рис. 1г).

Глобальным минимумом эндоэдрального комплекса $N@C_{20}$ является структура 11 симметрии C_1 . Расположенная близко к ней по энергии структура 12 с симметрией C_7 является переходным состоянием на пути выхода азота из плоскости симметрии. Ввиду того, что в комплексе 11 наблюдается образование связей азота с углеродным каркасом и, следовательно, может происходить изменение мультиплетности, нами были выполнены расчеты $N@C_{20}$ в дублетном состоянии. Оказалось (см. табл. 1), что структура 16 с мультиплетностью 2 имеет меньшую полную энергию, это позволяет предположить возможность изменения мультиплетности атома азота при комплексообразовании с фуллереном.

Вероятнее всего, попытки получения эндоэдрального комплекса $N@C_{20}$ будут осуществляться путем бомбардировки ионами азота углеродного каркаса, как и в случае комплекса $N@C_{60}^+$. Для оценки возможности получения такого со-

единения нами был выполнен расчет эндоэдральных структур катионного комплекса $N@C_{20}^+$. Структуры **17** с мультиплетностью 3 и **18** с мультиплетностью 1, показанные на рис. 1г, соответствуют минимумам на ППЭ. Расчет энергий стабилизации нейтральных комплексов **11**, **16** свидетельствует о их дестабилизации относительно изолированных компонент, в то же время катионные комплексы **17** и **18** стабилизированы на 69 и 127 ккал · моль⁻¹ соответственно, что позволяет сделать вывод о возможности их получения.

В результате проведенных нами исследований установлено, что фуллерены C_{60} образуют эндоэдральные комплексы с атомом и катионом азота, расположенными в центре углеродного каркаса. При этом как в нейтральном, так и в положительно заряженном комплексе атом азота находится в высокоспиновом состоянии, у него имеется три неспаренных электрона. Эндоэдральные комплексы C_{20} с азотом принадлежат ко второму типу. В них образуются сигма-связи между азотом и углеродным каркасом, в результате чего у атома азота имеется лишь один неспаренный электрон, что в свою очередь приводит к стабилизации структур с низшей мультиплетностью.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 04-03-32538), Министерства образования и науки (проект РНП.2.2.1.2.2448) и гранта Президента РФ (НШ 4849.2006.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guhaa S., Nakamoto K. Electronic structures and spectral properties of endohedral fullerenes // *Coordination Chemistry Reviews*. 2005. V. 249. P. 1111–1132.
2. Mauser H., Hommes N.J.R. van E., Clark T., Hirsch A., Pietzak B., Weidinger A., Dunsch L. Stabilization of Atomic Nitrogen Inside C_{60} // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997. V. 36. № 24. P. 2835.
3. Harneit W., Meyer C., Weidinger A., Suter D., Twamley J. Architectures for a Spin Quantum Computer Based on Endohedral Fullerenes // *Phys. Stat. Sol. (b)* 2002. V. 233. № 3. P. 453–461.
4. Gaussian 03, Revision D. 01. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr., T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M. W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., and Pople J.A. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
5. Миняев П.М. Градиентные линии на многомерных поверхностях потенциальной энергии и механизмы химических реакций // *Успехи химии*. 1994. Т. 63. № 11. С. 939–961.
6. Бреславская Н.Н., Левин А.А., Бучаченко А.Л. Квантово-химические расчеты эндофуллеренов $N@C_n$ ($n < 60$) // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2006. № 1. С. 16–21.
7. Murphy T.A., Pawlik Th., Weidinger A., Hohne M., Alcalá R., Spaeth J.-M. Observation of Atomlike Nitrogen in Nitrogen-Implanted Solid C_{60} // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 1075–1078.
8. Greer J.C. The atomic nature of endohedrally encapsulated nitrogen $N@C_{60}$ studied by density functional and Hartree-Fock methods // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 326. P. 567.
9. Cao B., Peres T., Cross R.J., Saunders M., Lifshitz C. Do Nitrogen-Atom-Containing Endohedral Fullerenes Undergo the Shrink-Wrap Mechanism? // *J. Phys. Chem. A*. 2001. V. 105. P. 2142–2146.
10. Waiblinger M., Lips K., Harneit W., Weidinger A., Dietel E., Hirsch A. Thermal stability of the endohedral fullerenes $N@C_{60}$, $N@C_{70}$, and $P@C_{60}$ // *Phys. Rev.* 2001. B. 63. P. 045421-1–045421-5.
11. Cross R.J., Saunderson M., Prinzbach H. Putting Helium inside Dodecahedrane // *Org. Lett.* 1999. № 1. P. 1479.
12. Chen Z., Jiao H., Moran D., Hirsch A., Thiel W., Schleyer P. von R. Structures and Stabilities of Endo- and Exohedral Dodecahedrane Complexes ($X@C_{20}H_{20}$ and $XC_{20}H_{20}$, X) H^+ , H , N , P , C^- , Si^- , O^+ , S^+ // *J. Phys. Chem. A*. 2003. V. 107. P. 2075–2079.
13. Миняев П.М., Минкин В.И., Грибанова Т.Н., Стариков А.Г., Гаруренко О.А. Суперкоординированный углерод в эндоэдральных углеводородных каркасных комплексах $C@C_{20}H_{20}^{4-}$ и $C@C_{20}H_{20} \cdot Li_4$ // *Доклады АН*. 2006. Т. 407. № 5. С. 626–629.
14. Fowler P.W., Manolopoulos D.E. An Atlas of Fullerenes. Oxford Univ. Press, Oxford, 1995.

**ELECTRONIC AND SPATIAL STRUCTURES
OF ENDOHEDRAL COMPLEXES FULLERENES C_{60}
AND C_{20} WITH NITROGEN**

**A.G. Starikov, O.A. Gapurenko, R.M. Minyaev,
academician of RAS V.I. Minkin**

The electronic and spatial structures of endohedral fullerenes $N@C_{60}$ and $N@C_{20}$ were studied by the density functional theory (B3LYP/6-31G(d)) method. It is shown that in $N@C_{60}$ nitrogen is located at the center of the carbon cage, and in $N@C_{20}$ sigma-complex is stabilized.

REFERENCES

1. Guha S., Nakamoto K. 2005. Electronic structures and spectral properties of endohedral fullerenes. *Coord. Chem. Rev.* 249(9–10): 1111–1132. doi: 10.1016/j.ccr.2004.11.017 (In English).
2. Mauser H., Hommes N.J.R. van E., Clark T., Hirsch A., Pietzak B., Weidinger A., Dunsch L. 1997. Stabilization of Atomic Nitrogen Inside C_{60} . *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36(24): 2835–2838. doi: 10.1002/anie.199728351 (In English).
3. Harneit W., Meyer C., Weidinger A., Suter D., Twamley J. 2002. Architectures for a Spin Quantum Computer Based on Endohedral Fullerenes. *Phys. Status Solidi B.* 233(3): 453–461. doi: 10.1002/1521-3951(200210)233:3<453::AID-PSSB453>3.0.CO;2-N (In English).
4. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. 2004. GAUSSIAN 03, Revision E.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT.
5. Minyaev R.M. 1994. Gradient lines on multidimensional potential energy surfaces and chemical reaction mechanisms. *Uspekhi Khimii. (Russian Chemical Reviews)*. 63(11): 883–903. doi: 10.1070/RC1994v063n11ABEH000124 (In English).
6. Breslavskaya N.N., Levin A.A., Buchachenko A.L. 2006. Quantum chemical calculations of $N@C_n$ endofullerenes ($n \leq 60$). *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya. (Russian Chemical Bulletin)*. 55(1): 16–21. doi: 10.1007/s11172-006-0209-z (In English).
7. Murphy T.A., Pawlik Th., Weidinger A., Höhne M., Alcala R., Spaeth J.-M. 1996. *Phys. Rev. Lett.* 77(6): 1075–1078. doi: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.1075> (In English).
8. Greer J.C. 2000. The atomic nature of endohedrally encapsulated nitrogen $N@C_{60}$ studied by density functional and Hartree-Fock methods. *Chem. Phys. Lett.* 326(5–6): 567–572. doi: 10.1016/S0009-2614(00)00839-3 (In English).
9. Cao B., Peres T., Cross R. J., Saunders M., Lifshitz C. 2001. Do Nitrogen-Atom-Containing Endohedral Fullerenes Undergo the Shrink-Wrap Mechanism? *J. Phys. Chem. A.* 105(11): 2142–2146. doi: 10.1021/jp001359c (In English).
10. Waiblinger M., Lips K., Harneit W., Weidinger A., Dietel E., Hirsch A. 2001. Thermal stability of the endohedral fullerenes $N@C_{60}$, $N@C_{70}$, and $P@C_{60}$. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 63(4): 454211–454215. doi: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.63.045421> (In English).
11. Cross R.J., Saunderson M., Prinzbach H. 1999. Putting Helium inside Dodecahedrane. *Org. Lett.* 1(9): 1479–1481. doi: 10.1021/ol991037v (In English).
12. Chen Z., Jiao H., Moran D., Hirsch A., Thiel W., Schleyer P. von R. 2003. Structures and Stabilities of Endo- and Exohedral Dodecahedrane Complexes ($X@C_{20}H_{20}$ and $XC_{20}H_{20}$, X) H^+ , H, N, P, C^- , Si^- , O^+ , S^+ . *J. Phys. Chem. A.* 107(12): 2075–2079. doi: 10.1021/jp0273631 (In English).
13. Minyaev R.M., Minkin V.I., Gribanova T.N., Starikov A.G., Gapurenko O.A. 2006. Hypercoordinated carbon in endohedral hydrocarbon cage complexes $C@C_{20}H_{20}^{4+}$ and $C@C_{20}H_{20} \cdot Li_4$. *Doklady Akademii Nauk. (Doklady Chemistry)*. 407(2): 47–50. doi: 10.1134/S0012500806040021 (In English).
14. Fowler P.W., Manolopoulos D.E. 1995. *An Atlas of Fullerenes*. Oxford, Oxford Univ. Press: 416 p. (In English).