



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2997>

Поступила в редакцию 07.07.2020

Принята к публикации 15.08.2020

Опубликована онлайн 30.09.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 541.138

Квантово-химическое моделирование эндофуллеренов металлов подгруппы скандия

© 2020 Д. А. Мачнев[✉], И. В. Нечаев, А. В. Введенский, О. А. Козадеров

Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Эндофуллерены, содержащие один или несколько атомов металла внутри углеродного каркаса (металлофуллерены), представляют большой практический интерес в связи с возможностью создания на их основе эффективных контрастирующих агентов для магнитно-резонансной томографии (МРТ), антиоксидантных и противораковых средств. Данные соединения могут быть также использованы в спинтронике для создания наноразмерных электронных устройств. В настоящей работе в рамках теории функционала плотности произведен расчет структурных, электронных и термодинамических характеристик эндофуллеренов металлов подгруппы скандия с числом инкапсулированных атомов от одного до семи в газовой фазе. Описаны стабильные структуры с симметриями C_3 , C_2 , C_3 и C_3 , соответствующие позициям, занимаемым атомами металла внутри каркаса фуллерена. Установлен теоретический предел числа атомов металла, при котором структура эндофуллерена сохраняет устойчивость – шесть атомов для скандия, четыре для иттрия и три для лантана. Расчет показывает, что наиболее устойчивыми являются структуры с двумя и тремя инкапсулированными атомами. Описана зависимость между числом инкапсулированных атомов металла и характером распределения электронной плотности. Общий заряд на инкапсулированном металлическом кластере положителен для соединений $Me@C_{60}$ – $Me_3@C_{60}$, слабо положителен для $Me_4@C_{60}$ (отдельные атомы имеют отрицательный заряд) и отрицателен для соединений Me_5C_{60} – $Me_6@C_{60}$. Описан эффект спиновой утечки для структур с основным дублетным спиновым состоянием. Для соединений с тремя и более инкапсулированными атомами данный эффект незначителен, что указывает на нецелесообразность создания контрастирующих агентов для МРТ на их основе.

Ключевые слова: эндофуллерены, металлофуллерены, квантовохимические расчеты, теория функционала плотности, молекулярная симметрия, спиновая утечка.

Для цитирования: Мачнев Д. А., Нечаев И. В., Введенский А. В., Козадеров О. А. Квантово-химическое моделирование эндофуллеренов металлов подгруппы скандия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(3): 360–372. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2997>

1. Введение

Обнаруженные в 1985 г. в ходе экспериментов по изучению околозвездного космического пространства [1], фуллерены в значительной степени повлияли на развитие материаловедения, нанотехнологии и приборостроения, а также биологии и медицины. Интерес к этим соединениям сблизил весьма далекие от астрохимии раз-

делы естествознания: фармацевтическую и медицинскую химию, физику твердого тела, органическую химию, геологию. К началу 90-х годов, спустя всего 5 лет после открытия данных наноматериалов, был накоплен богатый материал по структурным, химическим и физико-химическим свойствам фуллеренов, разработаны методы их синтеза, фракционирования и очистки [2].

Уникальные химические свойства фуллеренов открывают широкие возможности для по-

✉ Мачнев Дмитрий Александрович,
e-mail: machnev.dmitry@gmail.com



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

лучения новых соединений и материалов на их основе путем химической модификации углеродного каркаса. Существуют методы получения гетерофуллеренов – продуктов замещения одного или нескольких атомов углерода на гетероатомы, а также экзофуллеренов, формирующихся путем химической функционализации углеродного каркаса. Отдельную группу в большом семействе производных фуллеренов составляют эндофуллерены, содержащие внутри углеродной клетки отдельные атомы или атомные кластеры. Молекулы парамагнитных эндофуллеренов (как правило, структуры, содержащие инкапсулированные атомы металлов) характеризуются преимущественной локализацией неспаренных электронов на атомах углерода в составе каркаса фуллерена. Это явление, впервые теоретически предсказанное А. Л. Бучаченко [3] и впоследствии обнаруженное экспериментально для $\text{La}@C_{82}$ [4], носит название спиновой протечки (утечки). Данный феномен позволяет рассматривать подобные соединения в качестве перспективных кандидатов для создания контрастирующих агентов для ЯМР-томографии, а также для создания наноразмерных электронных устройств.

К настоящему моменту накоплен обширный экспериментальный материал по химии и физике эндоэдральных производных фуллерена C_{82} , в то время как производные с каркасом C_{60} недостаточно изучены, поскольку до недавнего времени не существовало достаточно надежных методов синтеза подобных структур в макроколичествах [5]. По этой причине теоретическое изучение данных соединений методами квантовой химии приобретает особенно большую ценность. Расчеты *ab initio* способны не только дополнить и интерпретировать результаты экспериментальных исследований, но и дать принципиально новую информацию о структурных, спектральных и спиновых характеристиках эндоэдральных каркасных структур.

2. Экспериментальная часть

Моделирование эндофуллеренов металлов подгруппы скандия производилось в рамках теории функционала плотности (*Density Functional Theory, DFT*) с использованием программ *Gaussian 09* [6], *Orca 3.0.3* [7] и *Priroda 10* [8].

Для выбора расчетной схемы, способной адекватно описать структурные и энергетические характеристики рассматриваемых в работе структур, был выполнен предварительный расчет величин стандартной энтальпии атомизации частиц карбидов металлов подгруппы скандия MeC_n ($\text{Me} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$; $n = 2-6$) в рамках следующих расчетных схем (см. табл. 1). Результаты соответствующих расчетов представлены в таблице (табл. 2).

Из представленных в табл. 2 данных видно, что схема 3 позволяет получить наиболее близкие к экспериментальным данным величины стандартной энтальпии атомизации частиц MeC_n , абсолютная погрешность при определении данной величины не превышает 94 кДж/моль.

Также, в рамках каждой из перечисленных схем был произведен расчет следующих структурных, спектральных и термодинамических характеристик фуллерена C_{60} :

- r_{5-6} – длина связи C–C, представляющей общее ребро между пяти- и шестичленным циклами в углеродном каркасе фуллерена;
- r_{6-6} – длина связи C–C, представляющей общее ребро между двумя шестичленным циклами;
- $\nu_1 - \nu_4$ – частоты колебаний, фиксируемых в ИК спектре фуллерена;
- $\Delta_f H^0$ – стандартная энтальпия образования фуллерена в состоянии идеального газа по графиту.

Данные, полученные в ходе тестирования расчетных схем, представлены в таблице (табл. 3).

Для расчета величины $\Delta_f H^0$ была использована следующая схема:

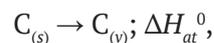


Табл. 1. Расчетные схемы, использованные при тестировании

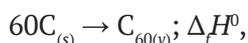
№	Функционал	Базис для атомов углерода	Базис/псевдопотенциал для атомов металла	Программа, в которой производился расчет
1	B3LYP	D95(d, p)	SDD	Gaussian 09
2	mPW3PBE	D95(d, p)	SDD	Gaussian 09
3	mPW3PBE	DZP	DZP	Gaussian 09
4	PBE1PBE	D95(d, p)	SDD	Gaussian 09
5	PBE0	Def2-SVP	SDD	Orca 3.0.3
6	PBE	L1	L1	Priroda 10

Табл. 2. Стандартные энтальпии атомизации частиц MeC_n ($Me = Sc, Y, La; n = 2-6$) в газовой фазе

Схема	ΔH_{at}^0 , кДж/моль						Эксперимент
	1	2	3	4	5	6	
ScC ₂	1121	1170	1183	1160	1178	1284	1182 [9]
ScC ₃	1645	1728	1748	1718	1773	1880	1777 [9]
ScC ₄	2338	2432	2456	2425	2542	2621	2453 [9]
ScC ₅	2896	3030	3057	3025	3173	3256	3131 [9]
ScC ₆	3486	3642	3672	3638	3822	3907	3766 [9]
YC ₂	1165	1210	1239	1206	1197	1310	1229 [10]
YC ₃	1658	1740	1773	1736	1849	1881	1800 [9]
YC ₄	2382	2475	2529	2472	2574	2658	2523 [9]
YC ₅	2913	3044	3112	3044	3213	3270	3073 [9]
YC ₆	3500	3644	3726	3644	3845	3919	3772 [9]
LaC ₂	1217	1263	1286	1259	1287	1334	1259 [9]
LaC ₃	1765	1851	1907	1850	1931	1946	1819 [11]
LaC ₄	2453	2539	2597	2539	2655	2695	2515 [9]
LaC ₅	3016	3151	3203	3153	3301	3315	3121 [11]
LaC ₆	3601	3756	3802	3756	3940	3958	3757 [9]

Табл. 3. Расчетные и экспериментальные характеристики фуллерена C₆₀

Схема	1	2	3	4	5	6	Эксперимент
r_{5-6} , пм	145.6	145.0	145.1	144.9	144.8	145.2	145.2 [12]
r_{6-6} , пм	140.0	139.6	139.7	139.4	139.4	139.7	139.7 [12]
ν_1 , см ⁻¹	521	522	523	527	536	522	527 [13]
ν_2 , см ⁻¹	586	593	595	598	600	577	576 [13]
ν_3 , см ⁻¹	1212	1230	1233	1241	1253	1183	1182 [13]
ν_4 , см ⁻¹	1466	1497	1497	1512	1515	1436	1429 [13]
$\Delta_f H^0$, кДж/моль	4082	2296	2405	2056	167	636	2530 [15]



где ΔH_{at}^0 — стандартная энтальпия атомизации графита (716.682 кДж/моль [14]), ΔH_{calc}^0 — энтальпия образования фуллерена C₆₀ в состоянии идеального газа из газообразного (одноатомный идеальный газ) углерода, полученная в ходе вычислительного эксперимента. Путем комбинации соответствующих термодинамических уравнений было получено выражение для расчета $\Delta_f H^0$:

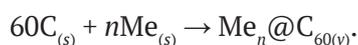
$$\Delta_f H^0 = 60\Delta H_{at}^0 + \Delta H_{calc}^0.$$

Представленные данные указывают на хорошую воспроизводимость геометрических

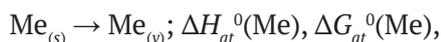
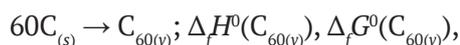
и спектральных характеристик в рамках расчетной схемы № 6 (величины длин связей C–C совпадают с имеющимися в литературе данными, отклонения частот колебаний не превышают 7 см⁻¹). Ни одна из схем, однако, не позволяет получить соответствующих эксперименту данных по величине энтальпии образования фуллерена (в случае схемы № 3 отклонение $\Delta_f H^0$ составляет 125 кДж/моль, т. е. порядка 5 %). Поскольку для оценки устойчивости соединений термодинамические характеристики имеют первостепенное значение, было решено использовать схему № 3 в дальнейших расчетах как наиболее адекватно описывающую моделируемые структуры, хотя величины частот колебаний воспроизводятся в данной схе-

ме хуже (отклонение ν_4 от экспериментального значения составляет 68 см^{-1}).

Для определения возможных изомеров эндодральных производных фуллерена C_{60} было сгенерировано множество структур, различающихся положением атомов металла внутри углеродной клетки фуллерена, которые затем оптимизировались. Отсутствие мнимых частот в ИК спектрах данных соединений свидетельствовало о соответствии полученных структур минимуму на поверхности ППЭ. Для оценки термодинамической устойчивости определялись величины энтальпии $\Delta_f H^0$ и энергии Гиббса образования $\Delta_f G^0$ эндофуллерена $Me_n@C_{60}$ из графита и кристалла соответствующего металла по схеме



Данная характеристика рассчитана на основе имеющихся литературных данных и результатов вычислительного эксперимента следующим образом:

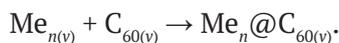


где $\Delta_f H^0(C_{60(v)})$ и $\Delta_f G^0(C_{60(v)})$ – стандартная энтальпия и энергия Гиббса образования газообразного фуллерена C_{60} из графита (2530.0 и 2474.5 кДж/моль [15]), $\Delta H_{at}^0(Me)$ и $\Delta G_{at}^0(Me)$ – атомизации соответствующих металлов (377.8 и 336.03 кДж/моль для скандия, 421.3 и 381.1 кДж/моль для иттрия, 431.0 и 393.56 для лантана [14]), ΔH_{calc}^0 и ΔG_{calc}^0 – соответствующие расчетные характеристики, основанные на результатах квантово-химического моделирования. Путем комбинации данных термохимических уравнений получены уравнения для расчета $\Delta_f H^0$ и $\Delta_f G^0$:

$$\Delta_f H^0 = \Delta_f H^0(C_{60(v)}) + n\Delta H_{at}^0(Me) + \Delta H_{calc}^0,$$

$$\Delta_f G^0 = \Delta_f G^0(C_{60(v)}) + n\Delta G_{at}^0(Me) + \Delta G_{calc}^0.$$

В качестве другого критерия устойчивости эндофуллеренов использованы энтальпия ΔH_b^0 и энергия Гиббса инкапсуляции ΔG_b^0 , количественно характеризующие энергетические затраты на процесс внедрения исходно сформированного кластера Me_n внутрь углеродного каркаса фуллерена, протекающий по схеме



3. Результаты и обсуждение

3.1. Эндофуллерены с одним инкапсулированным атомом

Результаты оптимизации структур $Me@C_{60}$ указывают на отсутствие у данных соединений изомеров; единственно возможная структура с симметрией C_s характеризуется расположением атома металла вблизи одного из шестичленных циклов в структуре фуллерена (рис. 1). Расстояние от инкапсулированного атома металла до ближайших атомов углерода в структуре фуллерена увеличивается в ряду $Sc < Y < La$ (табл. 4), что коррелирует с соотношением ковалентных радиусов данных металлов (144, 163 и 169 пм соответственно, [14]). Следует отметить, что суммы ковалентных радиусов данных металлов и углерода составляют 221, 239 и 245 пм для скандия, иттрия и лантана [14], что на 9–12 пм больше, чем максимальное из расстояний $r_i(Me-C_i)$, что позволяет сделать вывод о меньших, чем в соответствующих кристаллических решетках, ковалентных радиусах данных металлов внутри углеродного каркаса. Для данных структур характерно основное дублетное спиновое состояние.

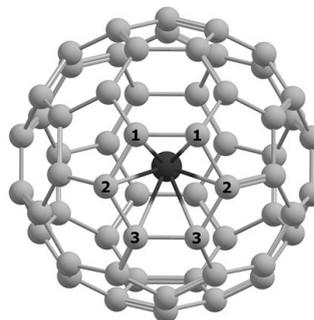


Рис. 1. Структура эндофуллеренов $Me@C_{60} (C_s)$

В ряду $Sc > Y > La$ (табл. 4) наблюдается снижение величин $\Delta_f H^0$ и $\Delta_f G^0$, что указывает на уменьшение энергетических затрат на образование соответствующих эндофуллеренов в данном ряду; на этот факт указывают и отрицательные значения энтальпий и энергий инкапсуляции.

Процесс образования эндофуллерена сопровождается перераспределением электронной плотности между внедряющимся атомом металла и углеродным каркасом фуллерена. Как показывает расчет, в структурах $Me@C_{60}$ атом металла может приобретать внутри клетки фуллерена только положительный заряд (табл. 4), причем корреляция между величиной этого заряда и порядковым номером элемента отсутствует: в эндофуллерене $Y@C_{60}$ атом металла имеет наибольший заряд (1.064 ат. ед.), $Sc@C_{60}$ – наимень-

Табл. 4. Расчетные характеристики эндофуллеренов металлов подгруппы скандия с одним инкапсулированным атомом

	Sc@C ₆₀	Y@C ₆₀	La@C ₆₀
Симметрия	C _s	C _s	C _s
r(Me–C ₁), пм	217	236	251
r(Me–C ₂), пм	224	240	254
r(Me–C ₃), пм	233	248	259
Δ _f H ⁰ , кДж/моль	2592	2540	2387
Δ _f G ⁰ , кДж/моль	2528	2478	2325
ΔH _b ⁰ , кДж/моль	–315	–411	–575
ΔG _b ⁰ , кДж/моль	–282	–378	–543
Q(Me), ат. ед.	0.577	1.064	0.865
S(C ₆₀)	0.881	0.975	0.990

ший (0.577 ат. ед.), для La@C₆₀ характерно среднее значение (0.865 ат. ед.).

Для рассматриваемых в данном разделе структур также характерен перенос спиновой плотности с инкапсулированного атома металла на каркас фуллерена, в данном случае наблюдается прямая зависимость между суммарной спиновой плотностью на углеродном каркасе и порядковым номером элемента — величина S(C₆₀) составляет 0.881, 0.975 и 0.990 для Sc@C₆₀, Y@C₆₀ и La@C₆₀ соответственно.

3.2. Эндофуллерены с двумя инкапсулированными атомами

В отличие от эндофуллеренов с одним инкапсулированным атомом, у соединений Me₂@C₆₀ появляются изомеры, в частности, у Sc₂@C₆₀. Расчет фиксирует наличие у данных соединений двух типов структур (рис. 2):

- структуры с симметрией C_i, в которой кластер Me₂ располагается вдоль линии, соединяющей центры противоположных шестичленных циклов в структуре фуллерена (рис. 2.1), характерной для Y₂@C₆₀ и первого изомера Sc₂@C₆₀;

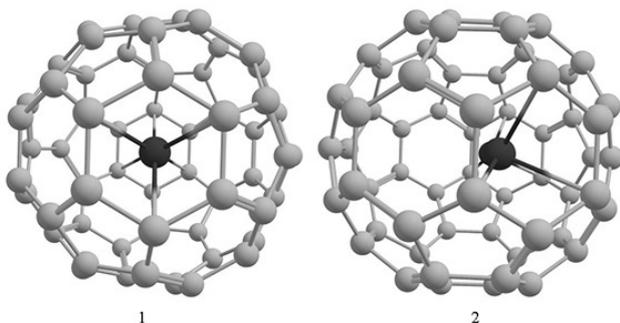


Рис. 2. Структура эндофуллеренов Me₂@C₆₀. Симметрия C_i (1) и C_s (2)

- структуры с симметрией C_s, в которой металлический кластер повернут относительно положения, описанного для структуры с симметрией C_i, в сторону ребра, общего для двух шестичленных циклов (рис. 2.2); данный тип структур характерен для второго изомера Sc₂@C₆₀ и La₂@C₆₀.

Для рассмотренных в данном разделе структур характерно основное синглетное спиновое состояние.

Как показывает расчет, в процессе инкапсуляции длина связи Me–Me увеличивается на 20–65 пм в зависимости от природы металла (табл. 5), причем деформация углеродного каркаса проявляется незначительно (изменение длин связей C–C не превышает 10 пм вблизи внедренных атомов).

Значения величин Δ_fH⁰ и Δ_fG⁰ указывают на немонотонный характер зависимости энтальпии образования эндофуллеренов Me₂@C₆₀ от природы металла: образование Y₂@C₆₀ характеризуется наибольшими энергетическими затратами, чем любого из изомеров Sc₂@C₆₀, в то время как образование La₂@C₆₀ более выгодно. Процесс внедрения двухатомного металлического кластера внутрь клетки фуллерена, напротив, в случае Sc₂@C₆₀ и La₂@C₆₀ менее предпочтителен, чем для Y₂@C₆₀ (табл. 5, ΔH_b⁰, ΔG_b⁰).

Как и для структур, описанных в предыдущем разделе, для Me₂@C₆₀ характерен перенос электронной плотности на углеродный каркас с инкапсулированными атомами металла, последние при этом приобретают положительный заряд, в случае Y₂@C₆₀ достигающий 0.552 ат. ед. на атом. Поскольку для структур, содержащих двухатомные металлические кластеры внутри клетки фуллерена, характерно основное синглетное спиновое

Табл. 5. Расчетные характеристики эндофуллеренов металлов подгруппы скандия с двумя инкапсулированными атомами

	Sc ₂ @C ₆₀ (1)	Sc ₂ @C ₆₀ (2)	Y ₂ @C ₆₀	La ₂ @C ₆₀
Симметрия	C _i	C _s	C _i	C _s
r ₀ (Me–Me), пм	259	259	290	263
r(Me–Me), пм	324	310	310	290
r–r ₀ , пм	65	51	20	27
Δ _f H ⁰ , кДж/моль	2582	2594	2605	2393
Δ _f G ⁰ , кДж/моль	2517	2529	2547	2338
ΔH _b ⁰ , кДж/моль	–640	–629	–689	–640
ΔG _b ⁰ , кДж/моль	–593	–580	–635	–591
Q(Me), ат. ед.	0.254	0.234	0.552	0.512

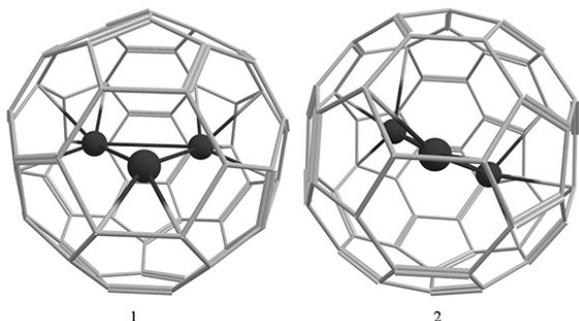
вое состояние, перенос спиновой электронной плотности на углеродный каркас не происходит. Таким образом, для всех рассмотренных в данном разделе структур величины суммарной спиновой плотности на атомах углерода в составе фуллерена равны нулю и не приводятся в табл. 5.

3.3. Эндофуллерены с тремя инкапсулированными атомами

Результаты оптимизации геометрии соединений Me₃@C₆₀ указывают на наличие изомеров у Sc₃@C₆₀ и La₃@C₆₀, расчет фиксирует наличие двух типов структур:

- структуры с симметрией C_s, в которой трехатомный металлический кластер располагается вдоль линии, соединяющей центры двух диаметрально расположенных шестичленных циклов (рис. 3.1), характерной для первого изомера Sc₃@C₆₀ и второго изомера La₃@C₆₀;

- структуры с симметрией C₂, в которой кластер Me₃ расположен вдоль линии, соединяющей центры двух диаметрально расположенных бициклических фрагментов C₁₀ (рис. 3.2); данная структура обнаружена у второго изомера Sc₃@C₆₀, Y₃@C₆₀ и первого изомера La₃@C₆₀.

**Рис. 3.** Структура эндофуллеренов Me₃@C₆₀. Симметрия C_s (1) и C₂ (2)

Для данных структур характерно основное дублетное спиновое состояние.

Как показывает расчет, трехатомные кластеры металлов подгруппы скандия как вне клетки фуллерена, так и внутри нее имеют форму равнобедренного треугольника, поэтому для однозначного описания их структур достаточно одного геометрического параметра — длины одной из связей Me–Me. Из представленных данных (табл. 6) видно, что для Sc₃@C₆₀ и Y₃@C₆₀ характерно увеличение (до 17 пм), а для La₃@C₆₀ — незначительное (2 пм) уменьшение длин связей Me–Me в процессе инкапсуляции, т. е. форма и размеры кластера практически не изменяются при его внедрении в клетку фуллерена. При этом длины связей C–C вблизи инкапсулированных атомов увеличиваются в большей степени, чем для структур Me₂@C₆₀ (до 20 пм), наблюдается значительная деформация углеродного каркаса, его форма начинает значительно отличаться от исходной сферической.

При переходе от иттрия к лантану понижаются значения величин Δ_fH⁰ и Δ_fG⁰, что говорит об уменьшении энергетических затрат на образование эндофуллеренов соответствующих металлов из индивидуальных веществ, в то время как возрастание ΔH_b⁰ в данном ряду указывает на меньшую склонность La₃ к внедрению в структуру фуллерена при протекании процесса в газовой фазе (табл. 6).

Различные значения натуральных зарядов на атомах металла (в частности, для первого изомера Sc₃@C₆₀) подтверждают закономерно вытекающий из анализа геометрической структуры эндофуллеренов тезис о неравнозначности данных атомов. Так, наличие у второго изомера Sc₃@C₆₀ двух атомов с практически идентичными заря-

Табл. 6. Расчетные характеристики эндофуллеренов металлов подгруппы скандия с тремя инкапсулированными атомами

	Sc ₃ @C ₆₀ (1)	Sc ₃ @C ₆₀ (2)	Y ₃ @C ₆₀	La ₃ @C ₆₀ (1)	La ₃ @C ₆₀ (2)
Симметрия	C _s	C ₂	C ₂	C ₂	C _s
r ₀ (Me–Me), пм	281	281	281	284	284
r(Me–Me), пм	297	298	296	282	282
r–r ₀ , пм	16	17	15	2	2
ΔH ⁰ , кДж/моль	2635	2637	2913	2834	2847
Δ _f G ⁰ , кДж/моль	2565	2581	2852	2790	2801
ΔH _b ⁰ , кДж/моль	–782	–780	–573	–343	–329
ΔG _b ⁰ , кДж/моль	–727	–710	–507	–270	–258
Q(Me), ат. ед.	0.044	0.024	0.349	0.319	0.327
	0.067	0.025	0.349	0.320	0.328
	0.068	0.025	0.349	0.320	0.330
S(C ₆₀)	0.942	0.721	0.204	0.223	0.356

дами согласовывается с фактом наличия у данной структуры точечной группы C₂. Обратное утверждение, однако, неверно: для Y₃@C₆₀ характерны близкие значения натуральных зарядов на трех атомах в составе инкапсулированного кластера, хотя анализ геометрической структуры данных соединений не выявляет наличия у них осей симметрии третьего порядка. Величины Q(Me) снижаются при переходе от иттрия к лантану и, в целом, имеют меньшие значения, чем у соединений Me@C₆₀ и Me₂@C₆₀, хотя и остаются положительными, что также указывает на меньшую склонность трехатомных металлических кластеров подгруппы скандия к внедрению в клетку фуллерена C₆₀. Об этом свидетельствуют и меньшие значения величин суммарной спиновой плотности на углеродном каркасе у Y₃@C₆₀ и La₃@C₆₀, делающие весьма сомнительной перспективу использования соединений данного типа в качестве контрастирующих агентов для томографии.

3.4. Эндофуллерены с четырьмя инкапсулированными атомами

Расчет фиксирует наличие у эндофуллеренов Me₄@C₆₀ двух типов структур:

- структуры с симметрией C_s, характеризующейся наличием внутри клетки фуллерена квадратного кластера Me₄, расположенного перпендикулярно линии, соединяющей центры двух диаметрально противоположных пятичленных циклов (рис. 4.1); данный тип структуры характерен для первого изомера Sc₄@C₆₀ и первого изомера Y₄@C₆₀;

- структуры с симметрией C_s, в которой кластер Me₄ имеет тетраэдрическую форму, его вершины расположены напротив четырех шестичленных циклов в структуре углеродного каркаса (рис. 4.2); данный тип структуры имеет второй изомер Sc₄@C₆₀, второй изомер Y₄@C₆₀ и La₄@C₆₀.

Изолированные четырехатомные кластеры металлов подгруппы скандия имеют форму двугранных углов, образованных двумя равными равнобедренными треугольниками, их геометрия, в общем случае, может быть описана тремя параметрами — длиной связи *r*, соответствующей боковой стороне одного из треугольников, длиной связи *b*, образующей основание одного из треугольников и углом *α*, образованным плоскостями треугольников (рис. 5). Соответствующие значения этих параметров для изолированных и инкапсулированных кластеров приведены в табл. 7. Видно, что для эндо-

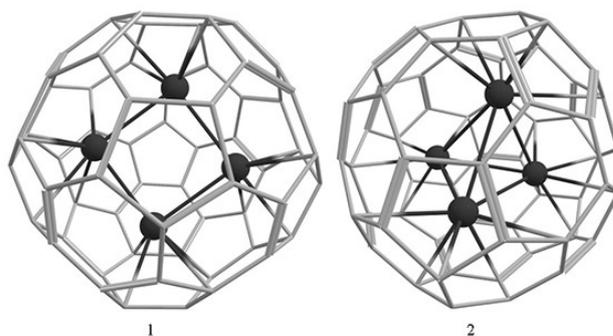
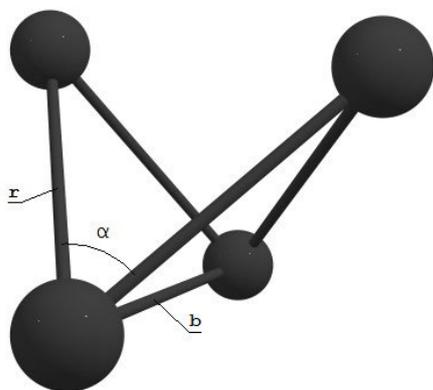


Рис. 4. Структура эндофуллеренов Me₄@C₆₀. Симметрия C_s (первый изомер, 1) и C₂ (второй изомер, 2)

Табл. 7. Расчетные характеристики эндофуллеренов металлов подгруппы скандия с четырьмя инкапсулированными атомами

	Sc ₄ @C ₆₀ (1)	Sc ₄ @C ₆₀ (2)	Y ₄ @C ₆₀ (1)	Y ₄ @C ₆₀ (2)	La ₄ @C ₆₀
Симметрия	C _s	C _s	C _s	C _s	C _s
r ₀ , пм	288	288	288	288	275
r, пм	261	291	259	297	286
r-r ₀ , пм	27	3	29	9	11
b ₀ , пм	291	291	291	291	346
b, пм	366	294	370	293	285
b-b ₀ , пм	75	3	78	2	61
α ₀ , °	74.095	74.095	74.095	74.095	107.277
α, °	179.011	74.548	172.497	70.348	70.585
α-α ₀ , °	104.916	0.453	98.402	3.747	36.692
V ₀ , Å ³	2.882	2.882	2.882	2.882	2.530
V, Å ³	–	2.970	–	3.029	2.766
ΔH ⁰ , кДж/моль	2992	2778	3688	3398	3471
ΔG ⁰ , кДж/моль	2933	2718	3637	3353	3440
ΔH _b ⁰ , кДж/моль	-574	-788	56	-234	297
ΔG _b ⁰ , кДж/моль	-496	-710	138	-146	379
Q(Me), ат. ед.	-0.020	-0.042	0.148	0.200	0.236
	-0.017	-0.077	0.182	0.244	0.237
	-0.085	-0.088	0.219	0.244	0.244
	-0.089	-0.088	0.220	0.244	0.250

фуллеренов с квадратными кластерами характерно значительное уменьшение длин связей r (на 27–29 пм); в случае соединений с тетраэдрическими кластерами заметно изменяется только двугранный угол, для La₄@C₆₀ и второго изомера Y₄@C₆₀ принимая значения, практически совпадающие с величиной двугранного угла тетраэдра (~70.529°), длины связей незначительно увеличиваются (на 3–11 пм). При этом, однако,

**Рис. 5.** Структурные характеристики частиц Me₄

во всех случаях наблюдается увеличение объема V (табл. 7) частицы Me₄ в инкапсулированном состоянии по сравнению с объемом изолированной частицы V_0 на 3–5 %.

Величины энтальпии и энергии образования соединений Me₄@C₆₀ значительно выше, чем производных с трехатомными инкапсулированными кластерами, энтальпии и энергии инкапсуляции становятся менее отрицательными. Впервые появляющиеся у эндофуллеренов с данным числом инкапсулированных атомов положительные значения ΔH_b^0 (у изомера Y₄@C₆₀ с квадратным кластером и La₄@C₆₀) указывают уже на термодинамическую невозможность образования данных соединений. Таким образом, для лантана максимальное число атомов, способных к внедрению внутрь углеродного каркаса, оказывается равным трем.

Для обоих изомеров Sc₄@C₆₀ характерен перенос электронной плотности с углеродного каркаса на инкапсулированный кластер, приводящий к появлению небольшого отрицательного заряда (0.020–0.089 ат. ед. по абсолютной величине) на атомах последнего; для Y₄@C₆₀ с тетра-

эдрическим кластером перенос идет в обратном направлении, при этом атомы металла приобретают заряд 0.200–0.244 ат. ед.

3.5. Эндофуллерены с пятью инкапсулированными атомами

Как отмечалось ранее, для лантана нехарактерно образование эндофуллеренов с четырьмя и более инкапсулированными атомами, поэтому в данном разделе приводятся результаты моделирования только соединений $\text{Sc}_5@C_{60}$ и $\text{Y}_5@C_{60}$. Расчет показывает наличие у данных соединений двух типов структур:

- структуры с симметрией C_s , в которой кластер Me_5 имеет форму тригональной бипирамиды и ориентирован внутри клетки фуллерена таким образом, что его ось симметрии 3-го порядка совпадает с линией, соединяющей центры двух диаметрально противоположных бициклических фрагментов C_{10} (рис. 6.1); данная структура обнаружена как у $\text{Sc}_5@C_{60}$, так и у $\text{Y}_5@C_{60}$;
- структуры с симметрией C_3 , в которой ось симметрии 3-го порядка кластера Me_5 (также имеющего форму тригональной бипирамиды) совпадает с осью симметрии 3-го порядка фуллерена, проходящей через центры двух диаметрально противоположных шестичленных циклов (рис. 6.2); данный тип структуры также формируется как в случае $\text{Sc}_5@C_{60}$, так и $\text{Y}_5@C_{60}$.

Для данных структур характерно основное дублетное спиновое состояние.

Как вне клетки фуллерена, так и внутри нее кластеры Me_5 металлов подгруппы скандия имеют форму искаженной тригональной бипирамиды, поэтому для описания их геометрии достаточно двух параметров: длин связей r и d , соответствующих боковым ребрам и ребрам при основании пирамид, образующих бипирамиду (рис. 7). Соответствующие значения представлены в табл. 8. Видно, что длина свя-

зей r уменьшается на 26–68 пм, d – может как уменьшаться (на 15–48 пм в случае $\text{Sc}_5@C_{60}$), так и незначительно увеличиваться (на 1–10 пм в случае $\text{Y}_5@C_{60}$). Следует отметить, что объем инкапсулированного кластера уменьшается по сравнению с объемом изолированного (V и V_0 соответственно, см. табл. 8) независимо от направления изменения отдельных геометрических параметров, причем, если объемы изолированных частиц значительно разнятся (5.876 \AA^3 и 7.924 \AA^3 для Sc_5 и Y_5 соответственно), то для инкапсулированных весьма близки (5.521–5.693 \AA^3).

Отрицательные значения величин энтальпии и энергии инкапсуляции для эндофуллеренов скандия указывают на потенциальную возможность их формирования путем внедрения частицы Sc_5 в клетку фуллерена в газовой фазе; в случае $\text{Y}_5@C_{60}$ ΔH_b^0 сопоставима с энергией разрыва связей в фуллерене (417 и 507 кДж/моль для r_{6-6} и r_{5-6} соответственно [16]). Таким образом, для эндофуллеренов иттрия образование соединений $\text{Y}_n@C_{60}$ с $n > 4$ нехарактерно.

Атомы скандия внутри углеродного каркаса приобретают небольшой отрицательный заряд (табл. 8), причем, если для первого из изомеров $\text{Sc}_5@C_{60}$ наиболее отрицательные заряды (-0.218 ат. ед.) имеют атомы, расположенные вдоль оси симметрии 3-го порядка инкапсулированного кластера, то для второго изомера наиболее отрицательные заряды локализованы на атомах экваториального сечения частицы Me_5 . Несмотря на направление переноса электронной плотности от углеродного каркаса в сторону металлического кластера, величина суммарной спиновой плотности на углеродном каркасе для данных соединений находится в пределах 0.127–0.363.

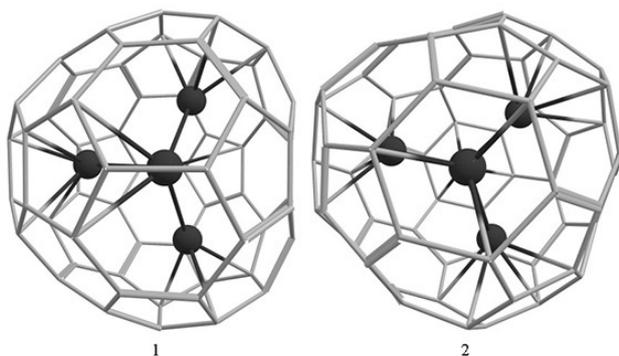


Рис. 6. Структура эндофуллеренов $\text{Me}_5@C_{60}$. Симметрия C_s (1) и C_3 (2)

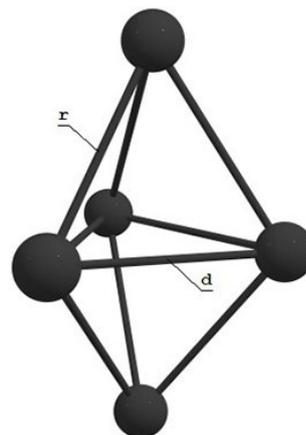


Рис. 7. Структурные характеристики частиц Me_5

Табл. 8. Расчетные характеристики эндофуллеренов металлов подгруппы скандия с пятью инкапсулированными атомами

	Sc ₅ @C ₆₀ (1)	Sc ₅ @C ₆₀ (2)	Y ₅ @C ₆₀ (1)	Y ₅ @C ₆₀ (2)
Симметрия	C _s	C ₃	C _s	C ₃
r ₀ , пм	290–296	290–296	321–327	321–327
r, пм	262–270	265–271	254–273	253–274
r–r ₀ , пм	26–28	25	54–67	53–68
d ₀ , пм	287–298	287–298	317–330	317–330
d, пм	302–346	314–326	307–336	310–331
d–d ₀ , пм	15–48	27–28	6–10	1–7
V ₀ , Å ³	5.876	5.876	7.924	7.924
V, Å ³	5.531	5.693	5.521	5.572
ΔH ⁰ , кДж/моль	3164	3175	4292	4298
ΔG ⁰ , кДж/моль	3109	3119	4251	4256
ΔH _b ⁰ , кДж/моль	–560	–549	504	510
ΔG _b ⁰ , кДж/моль	–471	–461	599	604
Q(Me), ат. ед.	–0.033	–0.079	–0.012	0.025
	–0.033	–0.090	0.059	0.051
	–0.100	–0.107	0.084	0.074
	–0.218	–0.141	0.212	0.224
	–0.218	–0.147	0.212	0.235
S(C ₆₀)	0.127	0.363	0.412	0.391

3.6. Эндофуллерены с шестью и семью инкапсулированными атомами

Как было показано ранее, для эндоэдральных производных иттрия и лантана максимальное число инкапсулированных атомов составляет 4 и 5 соответственно, образование эндоэдральных производных типа Me₆@C₆₀ и Me₇@C₆₀ характерно только для скандия. Расчет фиксирует наличие у Sc₆@C₆₀ трех типов структур:

- структуры с симметрией C_s (изомер 1), в которой кластер Me₆ имеет форму тетрагональной

бипирамиды, вершины которой располагаются напротив центров бициклических фрагментов C₁₀ в структуре фуллерена (рис. 8.1);

- структуры с симметрией C_s (изомер 2), в которой металлический кластер имеет форму тригональной бипирамиды с одним атомом металла в центре, ось симметрии 3-го порядка которой ориентирована вдоль линии, соединяющей центры двух диаметрально противоположных фрагментов C₁₂, образованных двумя шести- и одним пятичленным циклом (рис. 8.2);

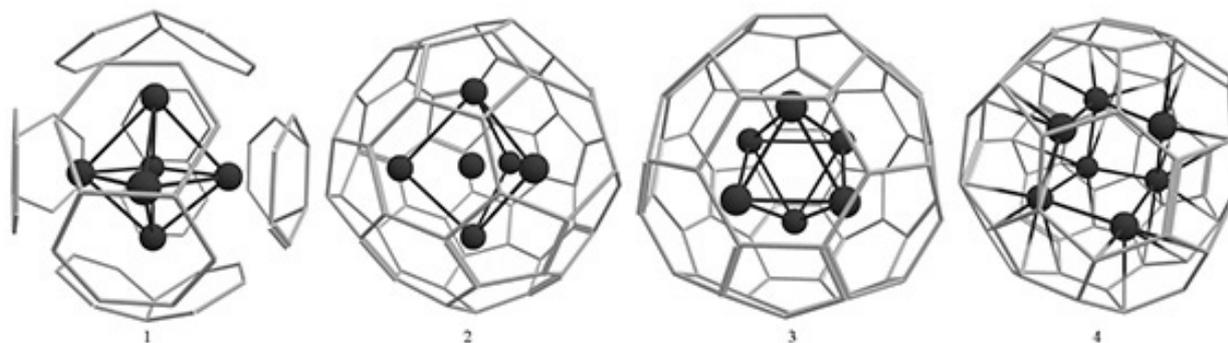


Рис. 8. Структура эндофуллеренов Me₆@C₆₀ и Me₇@C₆₀. Симметрия C_s (1), C_s (2) и C_{3v} (3) для изомеров Me₆@C₆₀. Под (4) обозначена структура Me₇@C₆₀ с неуставленной симметрией

• структуры с симметрией C_{3v} (изомер 3), в которой металлический кластер имеет форму октаэдра, одна из осей симметрии 3-го порядка которого совпадает с осью симметрии 3-го порядка фуллерена, проходящей через центры диаметрально противоположных шестичленных циклов (рис. 8.3).

Кластер Sc_6 в газовой фазе имеет форму пентагональной бипирамиды, лишенной одного из атомов, лежащих в экваториальной плоскости. Ввиду больших различий в геометрии изолированного и инкапсулированных кластеров сопоставление их геометрических параметров не имеет смысла, поэтому в данном разделе ограничимся только сравнением объемов соответствующих частиц. Из данных, представленных в табл. 9, видно, что для всех соединений $Sc_6@C_{60}$ характерна деформация металлического кластера в процессе инкапсуляции, сопровождающаяся уменьшением его объема. Для 1-го и 3-го изомеров $Sc_6@C_{60}$ объем частицы Sc_6 внутри клетки фуллерена меньше исходного на 5–6 %, для 2-го изомера этот эффект выражен в значительно большей степени, объем инкапсулированного кластера меньше объема изолированного на 31 %. Следует отметить, однако, что в структуре, характерной для данного изомера, центральный атом скандия оказывается сближен с атомами, формирующими тригональную бипирамиду, на расстояние 195–202 пм, что 86–93 пм меньше удвоенного ковалентного радиуса скандия (288

пм), а расстояние между самими этими атомами достигает 371 пм, т. е. превышает удвоенный ковалентный радиус скандия на 83 пм. Ввиду значительных напряжений в структуре образование такого соединения оказывается термодинамически невыгодным, о чем свидетельствует сильно положительное значение энтальпии и энергии инкапсуляции (693 кДж/моль, см. табл. 9). Для 1-го и 3-го изомеров $Sc_6@C_{60}$ эта величина принимает отрицательные значения, что указывает на потенциальную возможность формирования соответствующих структур в результате внедрения частиц Sc_6 в клетку фуллерена в газовой фазе. Атомы металла внутри углеродного каркаса приобретают небольшие отрицательные заряды в пределах -0.261 — -0.053 ат. ед.

Добавление одного атома скандия к частице Sc_6 в газовой фазе приводит к формированию кластера Sc_7 , имеющего форму правильной пентагональной бипирамиды. В инкапсулированном состоянии, однако, симметрия данного кластера нарушается, и он приобретает форму деформированного куба, лишенного одной из вершин (рис. 8.4). Искажения углеродного каркаса при этом оказываются настолько значительными, что структуре $Sc_7@C_{60}$ вообще невозможно приписать ту или иную группу симметрии; анализ элементов симметрии указывает на группу C_2 , в которой ось симметрии второго порядка лежит в одной плоскости с диагональю «куба» и проходит через его ребро, как на наи-

Табл. 9. Расчетные характеристики эндофуллеренов металлов подгруппы скандия с шестью и семью инкапсулированными атомами

	$Sc_6@C_{60}$ (1)	$Sc_6@C_{60}$ (2)	$Sc_6@C_{60}$ (3)	$Sc_7@C_{60}$
Симметрия	C_s	C_s	C_{3v}	-
$V_0, \text{Å}^3$	9.311	9.311	9.311	15.254
$V, \text{Å}^3$	8.818	6.410	8.725	9.184
$\Delta_f H^0, \text{кДж/моль}$	3723	4591	3752	4578
$\Delta_f G^0, \text{кДж/моль}$	3673	4541	3702	4530
$\Delta H_b^0, \text{кДж/моль}$	-176	693	-146	599
$\Delta G_b^0, \text{кДж/моль}$	-76	792	-47	705
$Q(\text{Me}), \text{ат. ед.}$	-0.261	-0.738	-0.203	-0.328
	-0.156	-0.579	-0.190	-0.206
	-0.130	-0.563	-0.124	-0.152
	-0.114	-0.491	-0.100	-0.056
	-0.114	-0.474	-0.054	-0.019
	-0.084	3.328	-0.053	0.002
				0.014
$S(C_{60})$	-	-	-	0.197

более адекватно описывающую структуру эндофуллерена, однако погрешность в данном случае составляет 16.7 %.

Кластер Sc_7 оказывается сильно сжат внутри углеродного каркаса, его объем в инкапсулированном состоянии на 40 % меньше, чем в изолированном (см. табл. 9); связи между атомами металла имеют длину 230–267 пм, что на 21–58 пм меньше удвоенного ковалентного радиуса скандия. Для данной структуры величины энтальпий и энергий инкапсуляции принимают положительное значение (599 кДж/моль), что указывает на невозможность формирования эндофуллерена $Sc_7@C_{60}$ путем внедрения металлического кластера внутрь углеродного каркаса в газовой фазе. Таким образом, для скандия нехарактерно образование эндоэдральных производных $Me_n@C_{60}$ с $n > 6$.

4. Заключение

Анализ структурных и термодинамических характеристик эндофуллеренов металлов подгруппы скандия позволяет выявить ряд закономерностей, проявляющихся при увеличении числа инкапсулированных атомов. Так, теоретический предел, при котором образование эндоэдральной структуры $Me_n@C_{60}$ путем внедрения частицы Me_n в клетку фуллерена остается возможным с точки зрения термодинамики, составляет $n = 6$ для скандия, 4 для иттрия и 3 для лантана. При этом наиболее стабильными являются производные, в которых внутри углеродного каркаса заключен двухатомный (в случае скандия – трехатомный) кластер металла, в моделях эндофуллеренов с более крупными инкапсулированными кластерами наблюдаются значительные деформации как каркаса фуллерена, так и частицы Me_n .

Для эндофуллеренов металлов подгруппы скандия характерно перераспределение электронной плотности между двумя частями формирующейся структуры, однако направление переноса и степень выраженности данного эффекта зависит от числа инкапсулированных атомов. По мере возрастания числа атомов металла в структуре эндофуллерена происходит уменьшение суммарного заряда на инкапсулированном кластере: в эндофуллеренах $Me@C_{60}$ – $Me_3@C_{60}$ атомы металла имеют положительный заряд, в $Me_4@C_{60}$ отдельные атомы приобретают небольшие по абсолютной величине отрицательные заряды, для структур $Me_5@C_{60}$ – $Me_6@C_{60}$ характерно наличие на атомах металла только отрицательного заряда.

С увеличением числа инкапсулированных атомов в структуре эндофуллерена наблюдается также значительное снижение величины суммарной спиновой плотности на углеродном каркасе для структур в основном дублетном спиновом состоянии, что ограничивает возможность использования эндофуллеренов, содержащих больше одного инкапсулированного атома, в качестве контрастирующих агентов для ЯМР-томографии.

Благодарности

При выполнении данной работы были использованы вычислительные ресурсы Суперкомпьютерного центра Воронежского государственного университета.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*. 1985;318(6042): 162–163. DOI: <https://doi.org/10.1038/318162a0>
2. Kratschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R. Solid C₆₀: a new form of carbon. *Nature*. 1990;347(6291): 354–358. DOI: <https://doi.org/10.1038/347354a0>
3. Buchachenko A. L. Compressed atoms. *J. Phys. Chem. B*. 2001;105(25): 5839–5846. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp003852u>
4. Koltover V. K., Bubnov V. P., Estrin Y. I., Lodygina V. P., Davydov R. M., Subramoni M., Manoharan P. T. Spin-transfer complexes of endohedral metallofullerenes: ENDOR and NMR evidences. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003;5(13): 2774–2777. DOI: <https://doi.org/10.1039/b302917d>
5. Raebiger J. W., Bolskar R. D. Improved production and separation processes for gadolinium metallofullerenes. *J. Phys. Chem. C*. 2008;112(17): 6605–6612. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp076437b>
6. *Gaussian 09, Revision D.01*. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven,

- K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016. Режим доступа: <http://gaussian.com/g09citation>
7. Neese F. The ORCA program system. *WIREs Computational Molecular Science*. 2012;2(1): 73–78. DOI: <https://doi.org/10.1002/wcms.81>
8. Laikov D. N., Ustynyuk Y. A. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing. *Russian Chemical Bulletin*. 2005;54(3): 820–826. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0329-x>
9. Chandrasekharaiyah M. S., Gingerich K. A. Chapter 86 Thermodynamic properties of gaseous species. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 1989;12: 409–431. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0168-1273\(89\)12010-8](https://doi.org/10.1016/s0168-1273(89)12010-8)
10. Kohl F. J., Stearns C. A. Vaporization thermodynamics of yttrium dicarbide–carbon system and dissociation energy of yttrium dicarbide and tetracarbide. *J. Chem. Phys.*, 1970;52(12): 6310–6315. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1672942>
11. Gingerich K. A., Nappi B. N., Pelino M., Haque R. Stability of complex dilanthanum carbide molecules. *Inorganica Chimica Acta*. 1981;54: L141–L142. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)95414-8](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(00)95414-8)
12. Hedberg K., Hedberg L., Bethune D. S., Brown C. A., Dorn H. C., Johnson R. D., de Vries M. S. Bond lengths in free molecules of buckminsterfullerene, C₆₀, from gas-phase electron diffraction. *Science*. 1991;254(5030): 410–412. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.254.5030.410>
13. Bethune D. S., Meijer G., Tang W. C., Rosen H. J., Golden W. G., Seki H., Brown C. F., de Vries M. S. Vibrational Raman and infrared spectra of chromatographically separated C₆₀ and C₇₀ fullerene clusters *Chem. Phys. Lett.*, 1991; 179(1–2): 181–186. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(91\)90312-w](https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)90312-w)
14. Эмсли Дж. *Элементы*. М.: Мир; 1993. 256 с.
15. Раков Э. Г. *Нанотрубки и фуллерены. Учебн. пособие*. М.: Логос; 2006. 376 с.
16. Елецкий А. В., Смирнов В. М. Фуллерены. *Успехи физических наук*. 1993;2: 33–60. Режим доступа: <https://ufn.ru/ru/articles/1993/2/b/>

Информация об авторах

Мачнев Дмитрий Александрович, аспирант кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: machnev.dmitry@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5773-3403>.

Нечаев Игорь Владимирович, к. х. н., ассистент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: nechaev_iv@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1232-8869>.

Введенский Александр Викторович, д. х. н., профессор, профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alvved@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2210-5543>.

Козадеров Олег Александрович, д. х. н., доцент, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: kozaderov@vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.