

# Моделирование структуры и электронного строения полипалубных сэндвичевых макромолекул с $\eta^5$ - $\pi$ -связями на основе бис-циклопентадиенильных производных $C_{60}H_{10}$ фуллерена $C_{60}$

© Е.Г. Гальперн, И.В. Станкевич, А.Л. Чистяков

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,  
117813 Москва, Россия

E-mail: stan@ineos.ac.ru

(Поступила в Редакцию 24 октября 2000 г.)

Неэмпирическим методом Хартри–Фока–Рутана в базисе 3-21G проведено моделирование структуры и электронного строения комплекса  $(CpFe)_2C_{60}H_{10}$  симметрии  $D_{5d}$ , где Cp — циклопентадиенил-радикал  $C_5H_5$ . В этом комплексе атомы водорода присоединены к атомам углерода фуллерена  $C_{60}$ , расположенным в  $\alpha$ -положениях относительно двух противоположащих пятичленных циклов. Каждый полусэндвичевый фрагмент FeCp взаимодействует по  $\eta^5$ -типу с атомами одного из этих пятичленных циклов. Установлено, что энергия  $\eta^5$ - $\pi$ -связей Fe- $C_{60}H_{10}$  в комплексе  $(CpFe)_2C_{60}H_{10}$  сравнима с энергией  $\eta^5$ - $\pi$ -связи Fe-Cp в молекуле ферроцена FeCp<sub>2</sub>. Найденная оптимальная геометрия комплекса  $(CpFe)_2C_{60}H_{10}$  использована для моделирования структуры квазилинейной макромолекулы  $[-FeC_{60}H_{10}]_n$ ,  $n \gg 1$  (1). Методом кристаллических орбиталей в валентном приближении PMX (PMX — расширенный метод Хюккеля) проведен расчет зонной структуры спектра макромолекулы 1. Ширина запрещенной зоны в ее спектре составляет  $\sim 2.27$  eV. Проведено сравнение зонной структуры спектра макромолекулы 1 со спектрами модельных гипотетических макромолекул  $[-FeCp]_n$  и  $[-FeC_{20}]_n$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 98-03-33016 и 99-02-17578), Научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры" и Миннауки (проект № 9.4.06).

Металлоорганические полимеры давно привлекают внимание физиков и химиков как вещества, которые могут быть использованы для производства новых электропроводящих или магнитных материалов.

В принципе возможно существование металлоорганических полимеров нескольких типов. В координационных полимерах, например таких, как металлопорфирины, атомы металлов непосредственно связаны друг с другом за счет взаимодействия  $d$ -орбиталей. Металлоорганические полимеры других типов содержат мостиковые лиганды, соединяющие атомы металла. В качестве таких мостиков могут служить ароматические циклические молекулы или радикалы (например, такие как циклопентадиенил-радикал  $C_5H_5$ , молекула бензола  $C_6H_6$ , халькогениды или галогениды [1]). Полипалубные сэндвичевые соединения  $M_n(Cp)_{n+1}$  или  $M_n(C_6H_6)_{n+1}$ , где Cp =  $C_5H_5$ , а M — атомы переходных металлов, можно рассматривать как олигомерные предшественники металлоорганических макромолекул этого типа. В этих макромолекулах атомы металлов расположены между циклическими лигандами (либо молекулами бензола  $C_6H_6$ , либо радикалами  $C_5H_5$ ) и взаимодействуют с каждым из них по  $\eta^6$ -типу или  $\eta^5$ -типу соответственно, т.е. связаны одновременно со всеми атомами углерода этих лигандов.

Впервые трехпалубный комплекс  $(Ni_2Cp_3^+)$  был синтезирован Вернером и Зальцером [2,3]. Методом РСА было показано [4], что он состоит из трех параллельных циклопентадиенильных циклов, разделенных атомами Ni [3]. Однако дальнейшие попытки увеличить число фрагментов в таких комплексах и получить из

них макромолекулы со связями между повторяющимися звеньями  $\eta^5$ - $\pi$ -типа оказались неудачными, что является, по-видимому, следствием уменьшения прочности связей M-Cp во фрагментах типа M-CpM при увеличении числа мономерных звеньев в таких комплексах. В то же время было показано, что, если в качестве мостиковых лигандов использовать электронодефицитные борсодержащие гетероциклы, например пятичленный гетероцикл  $C_3B_2H_5$ , удастся синтезировать олигомеры  $M_n(C_3B_2H_5)_{n+1}$  сэндвичевой структуры и даже металлоорганические полимеры  $[-NiC_3B_2H_5]_n$ . Электропроводность подобных полимеров при комнатной температуре оказалась такой же, как и у германия ( $\kappa = 10^{-2} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$  [1]).

В последние годы был разработан эффективный способ синтеза полипалубных сэндвичевых систем в газовой фазе, основанный на использовании метода испарения вещества с помощью лазеров. В частности, Кайю с соавторами [5], а также ряду других авторов (см., например, [6,7]) удалось синтезировать полипалубные олигомерные и полимерные сэндвичевые комплексы  $M_n(C_6H_6)_{n+1}$  переходных металлов (M = Co, Ti и др.) со связями  $\eta^6$ - $\pi$ -типа, в которых молекулы бензола альтернируют с атомами металла.

Обнаружение сверхпроводящих свойств фуллеридов щелочных металлов стимулировало поиск суперструктур, которые могли бы быть синтезированы из комплексов фуллеренов (или их производных) с металлами. Так, например, указанным выше лазерным методом удалось получить в газовой фазе комплексы  $M_n(C_{60})_m$ , где

$M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$ . Было показано химическими методами, что некоторые из таких комплексов имеют полипалубные сэндвичевые структуры, в которых атомы металлов координируются по  $\eta^6$ -типу с атомами углеродной клетки и альтернирует с фуллеренами  $\text{C}_{60}$  [8–11].

Естественно, возникает вопрос о возможности существования комплексов фуллеренов подобного типа, но с  $\eta^5$ -типом связывания. Если такие комплексы имеют квазилинейные структуры, то их можно рассматривать как аналоги систем  $M_n\text{Cp}_{n+1}$ ; при этом следует ожидать, что энергия  $\eta^5$ - $\pi$ -связи  $M\text{-C}_{60}$  в таких комплексах не должна существенно зависеть от числа мономеров (из-за удаленности пятичленных циклов фуллерена  $\text{C}_{60}$ , с атомами которых связаны атомы металлов).

В наших работах [12,13] было показано, что существование стабильных  $\eta^5$ - $\pi$ -комплексов полиэдрического чисто углеродного кластера  $\text{C}_{60}$  маловероятно вследствие достаточно сильной делокализации сопряженной системы  $\text{C}_{60}$  и слабой поляризуемости атомов пятичленной грани (см. также ссылки в [12]). В то же время при переходе от чисто углеродного кластера к его циклопентадиенильным производным  $\text{C}_{60}\text{R}_5$ , т.е. к системам, в которых функциональные группы  $\text{R}$  присоединены к атомам углерода, находящимся в  $\alpha$ -положениях относительно одной и той же пятичленной грани, происходит нарушение единой сопряженной системы. Это приводит к увеличению вероятности образования достаточно стабильных комплексов  $\eta^5$ -типа. Так например, было доказано, что энергия  $\eta^5$ -связи  $\text{Fe-C}_{60}\text{H}_5$  в комплексе  $\eta^5$ - $\pi$ - $\text{CpFeC}_{60}\text{H}_5$  сравнима с энергией связи  $\text{Fe-Cp}$  в молекуле ферроцена [12]. Кроме того, теоретические предсказания подтвердились синтезом полусэндвичевых комплексов  $M\text{C}_{60}\text{Ph}_5$ , где  $M = \text{Li}, \text{In}, \text{Tl}$  [14].

Бис-циклопентадиенильные производные фуллерена  $\text{C}_{60}$ , а именно системы  $\text{C}_{60}\text{R}_{10}$ , в которых циклопентадиенильные циклы, выделяемые группами  $\text{R}$ , расположены на противоположащих гранях такого полиэдрического бирадикала, можно рассматривать как объемные мостики, связывающие атомы металлов в квазилинейных полимерах  $[-M\text{R}_5\text{C}_{60}\text{R}_5-]_n$  (**1**).

Представляет интерес исследовать электропроводящие свойства таких полимеров и родственных им структур — гипотетических квазилинейных макромолекул  $[-M\text{-Cp-}]_n$  (**2**) и  $[-M\text{-C}_{20-}]_n$  (**3**).

В настоящей работе эта задача решается на примере  $M = \text{Fe}$ . Кластер  $\text{C}_{20}$  выбран в качестве фуллерена, протяженность сопряженной системы которого минимальна. Поэтому степень делокализации молекулярных орбиталей, пригодных для связывания с атомом  $M$ , должна быть значительно меньше, чем в случае  $\text{C}_{60}$ . Синтез фуллерена  $\text{C}_{20}$  в газовой фазе описан в работе [15].

## 1. Методика расчетов

Мономерные системы рассчитаны неэмпирическим методом Хартри–Фока в базисе 3-21G по комплексу программ GAMESS [16]. Полученные при этом геоме-

трические параметры использованы для моделирования структуры повторяющихся звеньев макромолекулы **1–3**. Расчеты зонной структуры спектра этих систем проведены в валентном приближении PMX [17] (PMX — расширенный метод Хюккеля) по методу кристаллических орбиталей. Использована программа LATPIC [18]. Параметры PMX заимствованы из работы [19], в которой исследовались трехпалубные сэндвичи. Расчеты проведены на рабочей станции DEC 3000 AXP 400X.

## 2. Обсуждение полученных результатов

Геометрия повторяющихся звеньев макромолекул **1–3** определялась следующим образом:

а) На рис. 1 представлена структура комплекса  $(\text{FeCp})_2\text{C}_{60}\text{H}_{10}$  (**1a**). Фрагмент этого комплекса  $\text{Fe-H}_5\text{C}_{60}\text{H}_5$  можно рассматривать как повторяющееся звено макромолекулы **1**. Предполагалось, что комп-

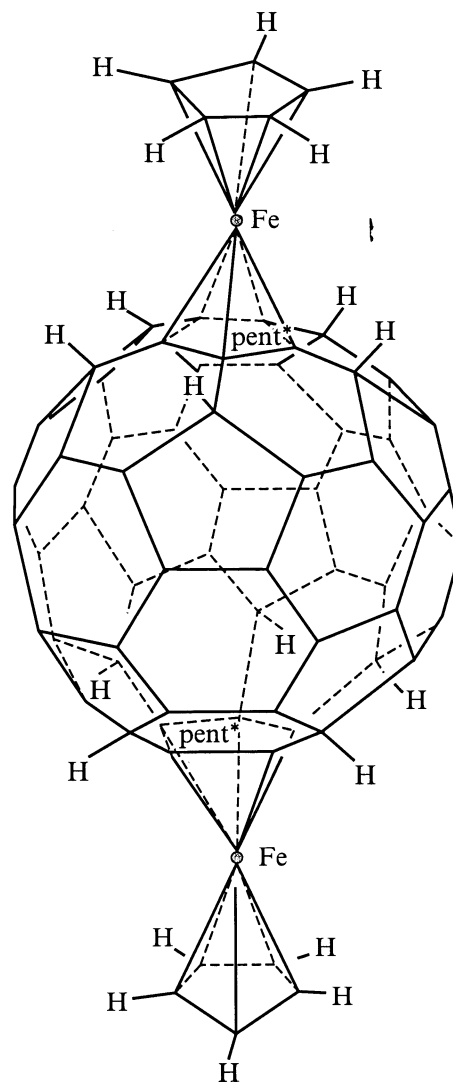


Рис. 1. Комплекс  $2\eta^5$ - $\pi$ - $(\text{FeCp})_2\text{C}_{60}\text{H}_{10}$  (**1a**).

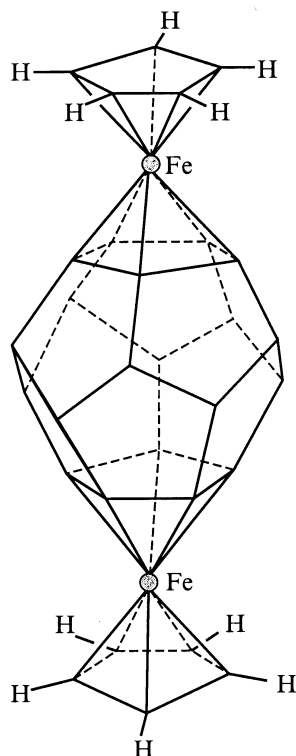


Рис. 2. Комплекс  $2\eta^5-\pi-(\text{FeCp})_2\text{C}_{20}$  (3a).

лекс **1a** имеет симметрию  $D_{5d}$ . В результате оптимизации энергии этого комплекса по геометрическим параметрам методом  $HF/3-21G$  найден локальный минимум энергии, которому соответствует структура, приведенная на рис. 1. Комплекс **1a** представляет собой достаточно

стабильную молекулу: энергия связи  $\text{CrFe}-\text{H}_5\text{C}_{60}\text{H}_5$  оказалась сравнимой с энергией связи  $\text{Fe}-\text{Cr}$  в молекуле ферроцена ( $\sim 78 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , см. также [12]). Отметим, что расстояние от атома  $\text{Fe}$  до ближайших атомов углерода фуллеренового и цикlopентадиенильных фрагментов примерно одинаковое (отличается только на  $0.02 \text{ \AA}$ ). Поэтому расстояние между атомами  $\text{Fe}$ , равное  $10.1 \text{ \AA}$ , было принято за длину вектора трансляции макромолекулы **1**. Найденные координаты атомов фрагмента  $\text{FeC}_{60}\text{H}_{10}$  комплекса **1a** использовались в качестве координат атомов повторяющегося фрагмента макромолекулы **1**.

б) При построении структуры повторяющегося звена  $-\text{FeCr}-$  макромолекулы **2** использовались результаты неэмпирического расчета молекулы ферроцена  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  симметрии  $D_{5d}$  в том же базисе  $3-21G$ . Длина вектора трансляции в макромолекуле **2** принята равной расстоянию между пятичленными циклами в молекуле ферроцена ( $\sim 3.33 \text{ \AA}$ ). Найденные координаты атомов фрагмента  $\text{FeCp}$  молекулы ферроцена использовались в качестве координат атомов повторяющегося фрагмента макромолекулы **2**.

в) На рис. 2 представлена структура комплекса  $2\eta^5-\pi-\text{CrFeC}_{20}\text{FeCp}$  (**3a**). Фрагмент этого комплекса  $\text{FeC}_{20}$  можно рассматривать как повторяющееся звено макромолекулы **3**. Предполагалось, что комплекс **3a** имеет симметрию  $D_{5d}$ . В результате оптимизации энергии этого комплекса по геометрическим параметрам по методу  $HF/3-21G$  найден локальный минимум энергии, которому соответствует структура, показанная на рис. 2. Комплекс **3a** является достаточно стабильной молекулой. Энергия связи  $\text{CrFe}-\text{C}_{20}$  равна  $\sim 76 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Длина

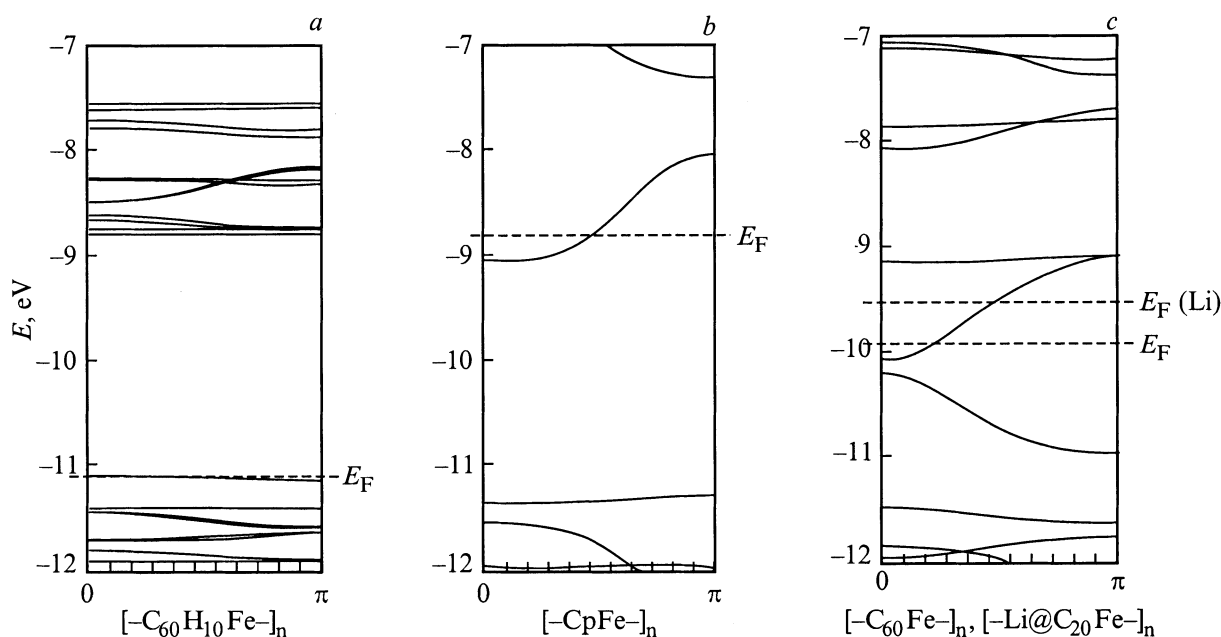


Рис. 3. Схема одноэлектронных уровней энергии макромолекул **1-3**: *a* —  $[-\text{C}_{60}\text{H}_{10}\text{Fe}-]_n$  (**1**), *b* —  $[-\text{CpFe}-]_n$  (**2**), *c* —  $[-\text{FeCp}_{20}-]_n$  (**3**) и  $[-\text{Li}@\text{C}_{20}\text{Fe}-]_n$  (**3'**).

вектора трансляции для макромолекулы **3** принята равной расстоянию между атомами железа — 7.27 Å. Координаты атомов фрагмента FeC<sub>20</sub> комплекса **3a** использовались в качестве координат атомов повторяющегося фрагмента макромолекулы **3**.

На рис. 3, *a* приведены дисперсионные кривые одноэлектронного спектра макромолекулы **1**. Из рисунка видно, что этот спектр носит полупроводниковый характер и имеет ширину запрещенной зоны, равную ~ 2.27 eV. Такой характер спектра, по-видимому, связан с нарушением единой сопряженной системы в макромолекуле, обусловленной присоединением атомов Н к фуллеренам C<sub>60</sub>.

Спектр макромолекулы **2** представлен на рис. 3, *b*. Элементарный фрагмент **2** содержит нечетное число электронов. Поэтому этот спектр носит металлический характер, причем верхняя часть валентной зоны достаточно узкая. Ее ширина составляет всего ~ 0.3 eV.

Спектр макромолекулы **3** представлен на рис. 3, *c*. Этот спектр носит металлический характер. Верхняя часть валентной зоны также имеет небольшую ширину (~ 0.2 eV). Такой характер спектра свидетельствует о том, что молекулу **3** можно рассматривать как квазилинейную сопряженную систему с почти равномерным распределением электронов проводимости.

На рис. 3, *c* представлен также спектр  $[-\text{Li}@C_{20}\text{Fe-}]_n$ ,  $n \gg 1$ , макромолекулы (**3'**). Предполагалось, что в центре каждого фуллерена находится по одному атому Li. Оказалось, что в окрестности уровня Ферми дисперсионные кривые допированной **3'** и недопированной **3** систем практически не отличаются. Уровень Ферми сдвигается вверх на ~ 0.45 eV, и увеличивается ширина валентной зоны.

В заключение отметим, что из трех рассмотренных нами гипотетических макромолекул наибольший интерес представляет макромолекула **1**: энергия  $\eta^5$ - $\pi$ -связей M-C<sub>60</sub>H<sub>10</sub> сравнима с энергией  $\eta^5$ - $\pi$ -связи Fe-Cp в молекуле ферроцена, и, кроме того, она должна слабо зависеть от числа повторяющихся звеньев из-за удаленности атомов металлов друг от друга. Макромолекулы, построенные из частиц типа MC<sub>60</sub>R<sub>10</sub>, могут иметь не только квазилинейную структуру. В зависимости от взаимного расположения циклопентадиенильных фрагментов бирадикала C<sub>60</sub>R<sub>10</sub> могут образовываться двумерные или трехмерные системы.

## Список литературы

- [1] В. Зиберт. Успехи химии **60**, 7, 1553 (1991).
- [2] H. Werner, A. Salzer. Synth. React. Met. Org. Chem. **2**, 239 (1972).
- [3] A. Salzer, H. Werner. Angew. Chem. **84**, 949 (1972).
- [4] E. Dubler, M. Textor, H.R. Oswald, A. Salzer. Angew. Chem. **86**, 125 (1974).
- [5] K. Hoshino, T. Kurikawa, H. Takeda, A. Nakajima, K. Kaya. J. Phys. Chem. **99**, 3053 (1995).
- [6] T. Kurikawa, M. Hirano, H. Takeda, K. Yagi, K. Hoshino, A. Nakajima, K. Kaya. J. Phys. Chem. **99**, 16 248 (1995).
- [7] T. Yasuike, A. Nakajima, S. Yabashita, K. Kaya. J. Phys. Chem. **101**, 5360 (1997).
- [8] T. Yasuike, S. Yabashita. J. Phys. Chem. **A103**, 4533 (1999).
- [9] S. Nagao, Y. Negishi, A. Kato, Y. Nakamura, A. Nakajima. J. Phys. Chem. **A103**, 8909 (1999).
- [10] A. Nakajima, K. Kaya. J. Phys. Chem. **A104**, 176 (2000).
- [11] M. Hirano, K. Juda, A. Nakajima, K. Kaya. J. Phys. Chem. **A101**, 4893 (1997).
- [12] А.Л. Чистяков, И.В. Станкевич. Изв. РАН. Сер. хим. **9**, 1649 (1999).
- [13] А.Л. Чистяков, И.В. Станкевич, Н.П. Гамбарян. Изв. РАН. Сер. хим. **5**, 855 (1995).
- [14] M. Sawamura, H. Iikura, E. Nakamura. J. Am. Chem. Soc. **118**, 12 850 (1996).
- [15] H. Prinzbach, A. Weiler, P. Landenberger, F. Wahl, J. Wörth, L.T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano, B. Issendorff. Nature **407**, 60 (2000).
- [16] W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. J. Comp. Chem. **14**, 1347 (1993).
- [17] R. Hoffmann. J. Chem. Phys. **39**, 1397 (1963).
- [18] Д.А. Бочвар, Е.Г. Гальперн, И.В. Станкевич. ЖСХ **B29**, 1, 26 (1988).
- [19] J.W. Lauher, M. Elian, R.H. Summerville, R. Hoffmann. J. Am. Chem. Soc. **98**, 3219 (1976).