

Формирование полимерных комплексов переходных металлов с фуллереном

© А.П. Попов, И.В. Бажин

Донской государственный технический университет,
344010 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: ib_rnd@mail.ru

Представлены результаты неэмпирического UHF расчета равновесной геометрии и энергии связи комплексов переходных металлов $\text{Me}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Me}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ и энергетически стабильных металлофуллеренов $\text{Me}(\text{C}_{60})_2$, где $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}$. Методика расчета была отработана по молекуле ферроцена; рассчитанная геометрия и энергия связи находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом.

В последнее время большое число работ посвящено исследованию комплексов различных металлов с фуллеренами. Интерес к этим соединениям вызван их уникальными физико-химическими свойствами, позволяющими в перспективе использовать их для создания различных наноразмерных устройств. Большинство работ посвящено описанию процессов синтеза комплексов металлов с фуллеренами и исследованию их свойств [1–3]. Однако теоретически исследованы только комплексы щелочных металлов. Авторам известны лишь отдельные работы, посвященные расчету структуры и электронных свойств комплексов фуллерена с Fe [4]. В то же время по аналогии со свойствами карбидов переходных металлов можно

предположить, что могут существовать комплексы и с другими переходными металлами.

Цель работы — квантово-химический расчет равновесной геометрии, полной энергии и энергии связи комплексов Ti, V, Cr, Fe и Ni с фуллеренами. Выбор соединений этих металлов в качестве объекта исследования обусловлен тем, что именно они чаще всего упоминаются в опубликованных статьях.

На первоначальном этапе настоящей работы были исследованы комплексы переходных металлов сандвичного типа с пентадиенилом $\text{Me}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (части *a* и *b* на рисунке) и бензолом $\text{Me}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ (часть *c* на рисунке). Представляется правдоподобным предположение, что характер химической связи в этих сравнительно простых комплексах совпадает с характером химической связи в комплексах $\text{Me}(\text{C}_{60})_2$. Это подтверждается тем, что в соответствии с экспериментальными данными атомы металла в комплексах $\text{Me}(\text{C}_{60})_2$ располагаются либо между парой пентагонов, либо между парой гексагонов.

Для расчета равновесной конфигурации и электронной структуры комплексов использовался пакет GAMESS [5]. Методика расчета, включая обоснованный выбор неэмпирического UHF-базиса и процедур, обеспечивающих устойчивую сходимость процесса самосогласования, была отработана на хорошо изученном объекте — молекуле ферроцена. В табл. 1–3 приведены основные параметры комплексов переходных металлов с пентадиенилом $\text{Me}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (металлоценов) и бензолом $\text{Me}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, включая расстояние между лигандами, полную энергию и энергию связи. Расчеты показали, что удовлетворительное согласие с имеющимися экспериментальными данными достигается при выборе смешанного базиса:

Таблица 1. Результаты расчета металлоценов $\text{Me}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ в положении, показанном на рисунке (часть *a*)

Me	r_{5-5}, nm	$E_{\text{tot}}, \text{arb.units}$	$\Delta E_{\text{bind}}, \text{kcal/mol}$
Ti	0.299	–1235.426	20.311
V	0.274	–1329.587	247.564
Cr	0.334	–1429.475	–25.675
Fe	0.326	–1647.586	160.343
Ni	0.329	–1891.043	–27.591

Таблица 2. Результаты расчета металлоценов $\text{Me}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ в положении, показанном на рисунке (часть *b*)

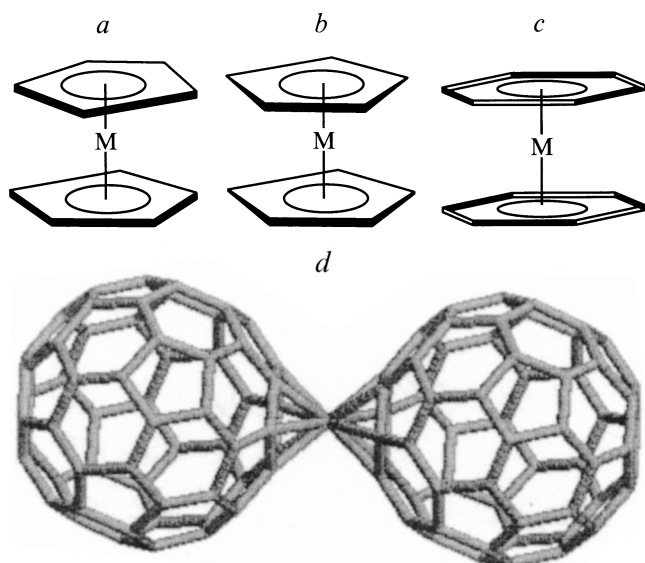
Me	r_{5-5}, nm	$E_{\text{tot}}, \text{arb.units}$	$\Delta E_{\text{bind}}, \text{kcal/mol}$
Ti	0.306	–1235.424	11.311
V	0.298	–1329.507	210.154
Cr	0.341	–1429.531	–8.901
Fe	0.299	–1647.177	135.875
Ni	0.345	–1890.543	102.624

Таблица 3. Результаты расчета комплексов $\text{Me}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ в положении, показанном на рисунке (часть *c*)

Me	r_{6-6}, nm	$E_{\text{tot}}, \text{arb.units}$	$\Delta E_{\text{bind}}, \text{kcal/mol}$
Ti	0.277	–1304.508	307.896
V	0.298	–1398.687	–50.719
Cr	0.287	–1503.193	–16.793
Fe	0.283	–1716.775	105.864
Ni	0.368	–1959.384	2.775

Таблица 4. Результаты расчета наиболее устойчивых комплексов $\text{Me}(\text{C}_{60})_2$

Me	Тип комплекса	r, nm	$E_{\text{tot}}, \text{arb.units}$	$\Delta E_{\text{bind}}, \text{kcal/mol}$
Ti	часть <i>c</i> рисунка	0.291	–5332.512	87.314
V	часть <i>b</i> рисунка	0.302	–5427.054	56.572
Cr	часть <i>c</i> рисунка	0.293	–5566.637	7.023
Fe	часть <i>a</i> рисунка	0.328	–5745.023	89.921
Ni	часть <i>b</i> рисунка	0.317	–5744.998	74.615



Возможные виды сандвичевых структур: *a* — типа ферроцена, *b* — типа рутеноцена, *c* — типа $\text{Me}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, *d* — металлофуллереновый комплекс.

для переходных металлов — MINI (минимальный базис Хузинаги), для углерода — STO-6G, а для водорода — STO-3G. Данные, приведенные в табл. 1–3, соответствуют взаимному расположению лигандов, показанных на частях *a–c* рисунка. Энергии связи, приведенные в табл. 1 и 2, отличаются на величину 5–30 kkal/mol, что соответствует экспериментальным данным о величине вращательного потенциального барьера между двумя возможными ориентациями пентадиенильных колец. Как видно из результатов расчета, не все комплексы являются энергетически устойчивыми.

Данные о взаимной ориентации и расстояниях между лигандами в пентадиенильных и бензольных комплексах были взяты за основу при расчете энергетики металлофуллереновых комплексов. В табл. 4 даны геометрические и энергетические характеристики наиболее устойчивых металлофуллереновых комплексов. Типичное расположение металла и лигандов в комплексе показано на части *d* рисунка.

Список литературы

- [1] W. Zhao, Y. Li, L. Chen, Z. Lu, Y. Huang, Z. Zhao. *Solid State Commun.* **92**, 313 (1994).
- [2] J. Fye, M. Jarrold. *Int. J. Mass Spectrometry* **185**, 507 (1999).
- [3] L. Qian, L. Norin, J. Guo, C. Sathe, A. Agui, U. Jansson, J. Nordgren. *Phys. Rev.* **B59**, 12667 (1999).
- [4] Е.Г. Гальперн, И.В. Станкевич, А.Л. Чистяков. *ФТТ* **43**, 951 (2001).
- [5] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz. *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).