

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СТАБИЛЬНОСТЬ ВЫСШИХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Хаматгалимов А.Р., Коваленко В.И.

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН,
ул. Арбузова 8, Казань, 420088 Россия

* Факс: +7 (8432) 732253, E-mail: koval@iopc.kcn.ru

Введение

Стабильность фуллеренов является одним из наиболее важных вопросов их исследования, предполагая перспективы практического применения этих новых веществ и материалов на их основе. Поэтому актуальной задачей становится поиск закономерностей, проявляющихся в структуре стабильных фуллеренов (полученных, выделенных и охарактеризованных), что позволит достичь успехов в расширении их круга.

Существуют две основные причины нестабильности фуллеренов, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов (ПИП)—нестабильность, определяемая наличием в молекуле неспаренных электронов, или открытой оболочкой, и нестабильность, связанная с напряженностью молекулы, обусловленная ее топологией при закрытой электронной оболочке. В первом случае радикал-содержащие структуры удастся стабилизировать, получая эндоэдральные металлофуллерены [1]. Здесь мы рассмотрим вопросы стабильности собственно (или «пустых») фуллеренов. В ряду фуллеренов, подчиняющихся ПИП, начиная с C_{60} по C_{84} включительно, общее число которых 51, на сегодняшний день выделено и идентифицировано «пустых» фуллеренов только 17, хотя в этом ряду значительно больше фуллеренов, имеющих закрытую электронную оболочку.

Важную роль играют при этом квантово-химические расчеты: анализ показал, что все самые стабильные фуллерены имеют минимальную энергию среди своих изомеров. Тем не менее, неясны причины, по которым одни изомеры фуллерена получены, а другие — нет, и можно ли их получить вообще. Для того, чтобы ответить на эти вопросы, мы провели анализ полных энергий и теплот образования фуллеренов, используя собственные и опубликованные данные [2-4], сопоставив их в пересчете на один углеродный атом. Все полученные на графике (рис.1) точки для всех стабильных фуллеренов были связаны с точкой для фуллерена C_{60} . В результате образовался выделенный сектор или «луч стабильности». Верхняя его граница определяется минимальными энергиями и теплотами образования,

тогда как нижняя кривая определяет границу максимальных значений энергий и теплот образования для всех известных стабильных изомеров фуллеренов C_N .

Результаты и обсуждение

Прежде всего, обращает на себя внимание (см. рис.1) устойчивая тенденция к понижению энергии с увеличением числа атомов и, следовательно, размера фуллереновой оболочки.

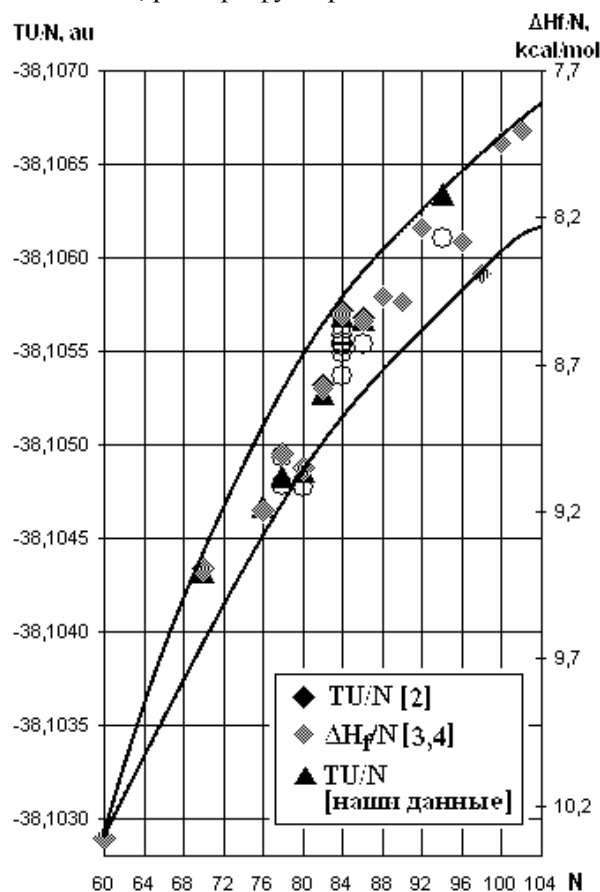


Рис. 1. Приведенные полные энергии (TU/N) и стандартные энтальпии образования ($\Delta H_f^\circ/N$) стабильных фуллеренов C_N , полученных, выделенных и охарактеризованных.

Очевидно, что она отражает общее понижение напряжения сфероподобной молекулы, переходя от C_{60} к высшим фуллеренам. Если самый выгодный по энергии изомер фуллерена расположен на верхней линии луча, то можно получить стабильные изомеры с

энергиями определяемыми расстоянием от верхней до нижней точек луча для данного фуллерена. Действительно, для фуллерена C_{84} эта величина достигает 25 ккал/моль, при этом получено и охарактеризовано десять изомеров с разницей до 20 ккал/моль. Можно прогнозировать, что в пределах 25 ккал/моль можно получить еще 5-8 изомеров этого фуллерена. В то же время, например, для фуллерена C_{80} получено всего два изомера с разницей по энергии между ними всего 5 ккал/моль, но расчетные энергии их лежат на нижней границе луча. Однако, несмотря на прогностическую ценность такого анализа, очевидно, что он опирается на интегральные характеристики и не позволяет судить о причинах стабильности одних изомеров, и нестабильности других. Попытки вывести некоторые критерии стабильности (J.Aihara et al.) были не совсем удачны. Это обусловлено, по-видимому, отсутствием анализа локальной стабильности, т.е. устойчивости субструктур, комбинация которых составляет молекулу фуллерена. Синтез фуллеренов, по нашему мнению, идет по пути отбора стабильных субструктур, однако во всех известных исследованиях теоретические расчеты принимают во внимание усредненную по всем субструктурам молекулу — очевидно в этом и заключается недостаток существующего подхода к изучению стабильности фуллеренов.

Для решения этой задачи нами был проведен анализ распределения π -связей в ряду фуллеренов от C_{60} до C_{84} , что позволило идентифицировать входящие в фуллереновую оболочку субструктуры с характерными

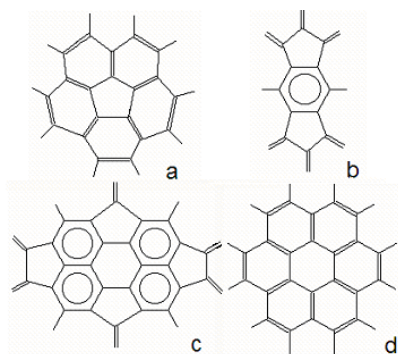


Рис.2. Наиболее характерные субструктуры стабильных фуллеренов: кораннуленовая (a), индаценовая (b), периленовая (c), короненовая (d).

электронными особенностями, подобными их ароматическим аналогам: нафталину, индацену, пирену, перилену, кораннулену, коронену и т.п (рис.2). Эти субструктуры сохраняют особенности своего электронного строения независимо от того, какому фуллерену они принадлежат.

Для всех рассмотренных стабильных фуллеренов обнаружено, что они включают кораннуленовую и индаценовую субструктуры, характерные для наиболее стабильных фуллеренов C_{60} и C_{70} ; возможно также присутствие периленовой и короненовой субструктур. Наличие трех и более короненовых субструктур существенно дестабилизируют молекулы фуллеренов, которые находятся в начале ряда высших фуллеренов; с увеличением количества атомов углерода в молекуле фуллерена влияние таких субструктур компенсировано увеличением размеров самой сферы.

Выводы

Анализ электронной структуры стабильных (выделенных) фуллеренов позволил нам выявить основные общие закономерности, проявляющиеся в их строении. Все стабильные фуллерены являются структурами с закрытой электронной оболочкой и характеризуются относительно равномерным распределением пентагонов по сфере. Показано, что возможность получения и выделения изомеров высших фуллеренов определяется положением самого выгодного энергетически изомера внутри предложенного «луча стабильности», определенного из сопоставления расчетных и экспериментальных данных для стабильных фуллеренов, имеющих закрытую электронную оболочку.

Литература

1. Хаматгалимов А.Р., Коваленко В.И., Эндоэдральные высшие металлофуллерены: структура и свойства. Росс. Хим. Журнал, 2004, 48, № 5 : 28-36.
2. Chen Z., Cioslowski J., Rao N., Moncrieff D., Bühl M., Hirsch A., Thiel W. Endohedral chemical shifts in higher fullerenes with 72-86 carbon atoms. Theor. Chem. Acc. 2001, 106 : 364-368.
3. Cioslowski J., Rao N., Moncrieff D. Standard Enthalpies of Formation of Fullerenes and Their Dependence on Structural Motifs. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122 : 8265-8270.
4. Chen Z., Thiel W. Performance of semiempirical methods in fullerene chemistry: relative energies and nucleus-independent chemical shifts. Chem.Phys.Lett. 2003, 367:15-25.