

УДК 46.26+546.214+539.196.3

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СПИНОВОЙ ПЛОТНОСТИ В РАДИКАЛАХ HC_{60}^{\bullet} С ЭКЗО- И ЭНДОЭДРАЛЬНЫМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ АТОМА ВОДОРОДА

© Р. Р. Гарипова, Д. Ш. Сабиров*

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

Тел./факс: +7 (347) 284 27 50.

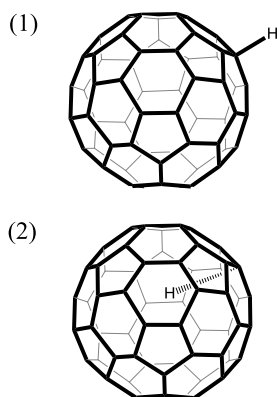
Email: diozno@mail.ru

Методом теории функционала плотности PBE/3 ζ изучено строение радикалов HC_{60}^{\bullet} с эндоэдральным и экзоэдральным расположением атома водорода. Установлено, что неспаренный электрон в большей степени делокализован в эндо-аддукте: на атомы фуллеренового каркаса в положениях 2, 4 и 16 относительно сайта присоединения атома водорода в экзо-аддукте приходится 99.4% спиновой плотности, тогда как в эндо-аддукте эта величина существенно меньше – 68.2%. Эндо-аддукт является менее устойчивым соединением, о чем свидетельствуют рассчитанные структурные и термодинамические параметры.

Ключевые слова: гидрофуллеренильные радикалы, экзо-аддукт, эндо-аддукт, спиновая плотность, методы теории функционала плотности.

Гидриды фуллеренов привлекают внимание исследователей потенциальным применением в качестве аккумуляторов водорода [1], с точки зрения участия в круговороте углерода в космосе [2–3], в качестве прекурсоров для получения других производных фуллеренов [4] и др. Экзоэдральные частицы HC_{60}^{\bullet} являются интермедиатами различных реакций с участием C_{60} . Эндоэдральные аналоги этих частиц на данный момент представляют собой исключительно гипотетический случай, теоретическое исследование которого, тем не менее, имеет фундаментальный интерес. Например, в работах Бучаченко с соавт. [5–6] с использованием методов теории функционала плотности была сопоставлена реакционная способность внутренней и внешней поверхностей C_{60} и производных гетерофуллеренов по отношению к атому водорода. Позже нами были теоретически изучены возможности эндоэдральной функционализации фуллеренового каркаса при сжатии эндоэдральных комплексов $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ и $\text{CH}_4@\text{C}_{60}$ [7–8].

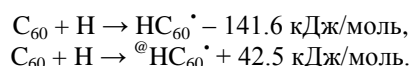
В настоящей работе методом PBE/3 ζ было исследовано распределение спиновой плотности в экзоэдральном спин-аддукте фуллерена и водорода HC_{60}^{\bullet} и его эндоэдральном аналоге $^{\text{e}}\text{HC}_{60}^{\bullet}$:



Квантовохимические расчеты (оптимизация структура, расчет гессианов, анализ спиновой и электронной плотности) выполнялся по схеме Малликена в программе Природа-11 [9]. Метод ранее использовался для изучения реакций присоединения радикалов к различным фуллеренам [10–12].

В радикальных аддуктах HC_{60}^{\bullet} и $^{\text{e}}\text{HC}_{60}^{\bullet}$ распределение спиновой плотности (χ) зависит от расположения (экзо-/эндо-) атома водорода. Как и в типичных фуллеренильных радикалах [13], в HC_{60}^{\bullet} значения χ в экзоэдральном аддукте максимальны для положений 2, 4 и 16 относительно адденда H: $\chi_2 = 0.398$; $\chi_4 = 0.206$; $\chi_{16} = 0.092$. На долю этих атомов приходится 99.4% всей спиновой плотности (с учетом числа эквивалентных атомов $X_{2+4+16} = \chi_2 + 2\chi_4 + 2\chi_{16} = 0.994$). Эти же положения характеризуются наибольшими значениями χ в эндо-аналоге $^{\text{e}}\text{HC}_{60}^{\bullet}$: $\chi_2 = 0.312$; $\chi_4 = 0.119$; $\chi_{16} = 0.066$ – и, таким образом, на атомах 2, 4 и 16 сосредоточено 68.2% спиновой плотности ($X_{2+4+16} = 0.682$). Сравнение двух значений X_{2+4+16} указывает на большую степень делокализации спина в гидрофуллеренильном радикале с эндоэдральным расположением атома водорода.

Отметим другие особенности сравниваемых радикалов. Длина связи C–H больше в эндо-аддукте ($L_{(\text{C-H})\text{endo}} = 1.136 \text{ \AA}$; $L_{(\text{C-H})\text{exo}} = 1.109 \text{ \AA}$), т.е. химическая связь C–H внутри фуллеренового каркаса слабее. О термодинамической предпочтительности экзо-аддукта также свидетельствуют рассчитанные тепловые эффекты реакций (для $T = 298 \text{ K}$):



Таким образом, в термодинамически менее выгодном эндоэдральном аддукте $^{\text{e}}\text{HC}_{60}^{\bullet}$ имеет место большая делокализация неспаренного электрона. С этой точки зрения, реакции экзоэдрального присоединения к $^{\text{e}}\text{HC}_{60}^{\bullet}$ должны характеризоваться

ваться меньшей селективностью по сравнению с HC_{60}^{\cdot} . В дальнейшем мы планируем исследовать типичные реакции радикальных частиц HC_{60}^{\cdot} , чтобы проверить это предположение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тарасов Б. П., Гольдшлегер Н. Ф., Моравский А. П. Водородсодержащие углеродные наноструктуры: синтез и свойства // *Успехи химии*. 2001. Т. 70. С. 149–166.
2. Fullerenes: The Hydrogenated Fullerenes. Editors: Cataldo F., Iglesias-Groth S. Springer, 2010. 272 p.
3. Sabirov D. Sh., Garipova R. R., Cataldo F. Polarizability of isomeric and related interstellar compounds in the aspect of their abundance // *Molecular Astrophysics*. 2018. V. 12. P. 10–19.
4. Гольдшлегер Н. Ф., Моравский А. П. Гидриды фуллеренов: получение, свойства, структура // *Успехи химии*. 1997. Т. 66. С. 353–375.
5. Бучаченко А. Л., Бреславская Н. Н. Химическая связь внутри фуллерена: возможно ли это? // *Изв. АН. Сер. хим.* 2005. №1. С. 51–54.
6. Бучаченко А. Л., Бреславская Н. Н. Химическая связь внутри эндодральных комплексов $\text{H}@C_{59}\text{B}$ and $\text{H}@C_{59}\text{P}$ // *Изв. АН. Сер. хим.* 2007. №7. С. 1239–1243.
7. Sabirov D. Sh. From endohedral complexes to endohedral fullerene covalent derivatives: a density functional theory prognosis of chemical transformation of water endofullerene $\text{H}_2\text{O}@C_{60}$ upon its compression // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117. P. 1178–1182.
8. Sabirov D. Sh., Tukhbatullina A. A., Bulgakov R. G. Compression of methane endofullerene $\text{CH}_4@C_{60}$ as a potential route to endohedral covalent fullerene derivatives: a DFT study // *Fullerene Nanotube Carbon Nanostruct.* 2015. V. 23. P. 835–842.
9. Лайков Д. Н., Устынюк Ю. А. Система квантово-химических программ «ПРИРОДА-04». Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений // *Изв. АН. Сер. хим.* 2005. №3. С. 804–810.
10. Сабиров Д. Ш., Камалетдинова Е. А., Булгаков Р. Г. Квантовохимическое моделирование фуллеренильных радикалов C_nH ($n = 20, 36, 50, 60, 70$) // *Вестник Башкирского университета*. 2009. Т. 14. С. 1328–1330.
11. Сабиров Д. Ш., Булгаков Р. Г., Хурсан С. Л. Квантовохимическое моделирование фуллеренильных радикалов C_nF ($n = 20, 24, 30, 36, 40, 60, 70, 76$) // *Вестник Башкирского университета*. 2010. Т. 15. С. 15–17.
12. Сабиров Д. Ш., Булгаков Р. Г., Хурсан С. Л. Квантовохимическое моделирование метилфуллеренильных радикалов C_nMe ($n = 20, 24, 30, 36, 40, 60, 70, 76$) // *Вестник Башкирского университета*. 2010. Т. 15. С. 298–300.
13. D. Sh. Sabirov, R. R. Garipova, R. G. Bulgakov. A density functional theory study on the decay of fullereryl radicals RC_{60}^{\cdot} , ROC_{60}^{\cdot} , and ROOC_{60}^{\cdot} ($\text{R} = \textit{tert}$ -butyl and cumyl) and polarizability of the formed fullerene dimers // *J. Phys. Chem. A*. 2013. V. 117. P. 13176–13183.

Поступила в редакцию 31.08.2018 г.

**DISTRIBUTION OF SPIN DENSITY IN RADICALS HC_{60}^{\bullet}
WITH EXOHEDRAL AND ENDOHEDRAL LOCATION
OF THE HYDROGEN ATOM**

© R. R. Garipova, D. Sh. Sabirov*

*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of RAS
141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 284 27 50.

**Email: diozno@mail.ru*

The structures of radicals HC_{60} with endohedral and exohedral location of the hydrogen atom were studied applying the density functional theory method PBE/3 ζ . It was found that the unpaired electron is more delocalized in the endo-adduct. The spin density is mainly concentrated on the atoms of the fullerene skeleton in positions 2, 4 and 16 relative to the hydrogen addition site. In the case of the exo-adduct, the summative contribution of the mentioned atoms is 99.4%, whereas the analogous values of the endo-counterpart equals only 68.2%. The endo-adduct is less stable compound as it was demonstrated by computed structural and thermodynamic parameters.

Keywords: hydrofullerenyl radical, exo-adduct, endo-adduct, spin density, density functional theory methods.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Tarasov B. P., Gol'dshleger N. F., Moravskii A. P. *Uspekhi khimii*. 2001. Vol. 70. Pp. 149–166.
2. *Fulleranes: The Hydrogenated Fullerenes*. Editors: Cataldo F., Iglesias-Groth S. Springer, 2010.
3. Sabirov D. Sh., Garipova R. R., Cataldo F. *Molecular Astrophysics*. 2018. Vol. 12. Pp. 10–19.
4. Gol'dshleger N. F., Moravskii A. P. *Uspekhi khimii*. 1997. Vol. 66. Pp. 353–375.
5. Buchachenko A. L., Breslavskaya N. N. *Izv. AN. Ser. khim.* 2005. No. 1. Pp. 51–54.
6. Buchachenko A. L., Breslavskaya N. N. *Izv. AN. Ser. khim.* 2007. No. 7. Pp. 1239–1243.
7. Sabirov D. Sh. *J. Phys. Chem. Pp.* 2013. Vol. 117. Pp. 1178–1182.
8. Sabirov D. Sh., Tukhatullina A. A., Bulgakov R. G. *Fullerene Nanotube Carbon Nanostruct.* 2015. Vol. 23. Pp. 835–842.
9. Laikov D. N., Ustynyuk Yu. A. *Izv. AN. Ser. khim.* 2005. No. 3. Pp. 804–810.
10. Sabirov D. Sh., Kamaletdinova E. A., Bulgakov R. G. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*. 2009. Vol. 14. Pp. 1328–1330.
11. Sabirov D. Sh., Bulgakov R. G., Khursan S. L. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*. 2010. Vol. 15. Pp. 15–17.
12. Sabirov D. Sh., Bulgakov R. G., Khursan S. L. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*. 2010. Vol. 15. Pp. 298–300.
13. D. Sh. Sabirov, R. R. Garipova, R. G. Bulgakov. A density functional theory study on the decay of fullereryl radicals RC_{60}^{\bullet} , ROC_{60}^{\bullet} , and $ROOC_{60}^{\bullet}$ (R = tert-butyl and cumyl) and polarizability of the formed fullerene dimers. *J. Phys. Chem. A*. 2013. Vol. 117. Pp. 13176–13183.

Received 31.08.2018.