

ОБЪЕМ КАРКАСА ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ
ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ С ГАЛОГЕНИД-ИОНАМИ© А. А. Тухбатуллина*, А. Д. Закирова,
Д. Ш. СабировИнститут нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

*Email: kalieva.alina@rambler.ru

Методом теории функционала плотности обнаружено, что инкапсулирование ионов F⁻ и Cl⁻ внутрь фуллерена C₆₀ приводит к сжатию фуллеренового каркаса, тогда как в случае ионов Br⁻ и I⁻ наблюдается расширение. Изменения объема согласуются с расчетными оценками поляризуемости и переноса заряда.

Ключевые слова: эндофуллерены, объем молекулы-клетки, неаддитивность, методы теории функционала плотности.

Эндоэдральные комплексы – топологические соединения, в которых атомы, ионы, кластеры, малые молекулы находятся во внутренней полости более крупной молекулы и не могут быть извлечены без ее разрушения [1]. С фундаментальной точки зрения, эти соединения интересны в плане изучения взаимодействий между гостем и клеткой: изменения их молекулярных свойств при инкапсулировании [2–4], сравнительного анализа экзоэдральной реакционной способности пустых и заполненных молекул-клеток [5–6], химических реакций между гостем и клеткой [7] и др. В аспекте приложений обсуждается использование таких комплексов в качестве «нанобаллонов» для хранения газов [8], элементов квантовых компьютеров [9], наноразмерных клеток Фарадея [10].

Фуллерены являются распространенными молекулами-клетками, и их эндоэдральные комплексы являются удобными экспериментальными и теоретическими моделями для изучения эффекта инкапсулирования. В качестве одной из структурных характеристик для дизайна нанообъектов на основе фуллеренов предлагается использовать объем фуллеренового каркаса, т.е. объем полиэдра, вершинами которого являются ядра атомов фуллереновой клетки [11–12]. Ранее на большом количестве примеров было показано, что при инкапсулировании фуллереновый каркас расширяется. Только в работе [17] методом RHF/4-31G+DZP было обнаружено, что объем каркаса уменьшается при образовании эндоэдрального комплекса F⁻@C₆₀.

В этом кратком сообщении мы исследуем, насколько общим свойством является уменьшение объема каркаса при инкапсулировании.

Для этого методом теории функционала плотности PBE/3ζ в программе Природа-11 [18] были изучены эндоэдральные комплексы галогенид-ионов Hal⁻@C₆₀ (I_h), где Hal = F, Cl, Br и I (в этих структурах ион находится в центре фуллеренового каркаса). Объемы фуллереновых каркасов рассчитывались в программе Volume [19] по алгоритму [20].

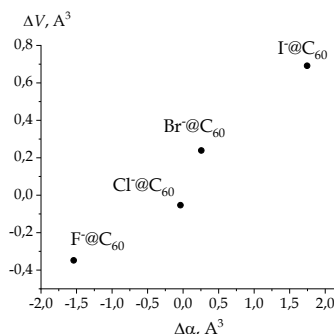


Рис. Корреляция между величинами ΔV и Δα для эндоэдральных комплексов фуллера C₆₀ с галогенид-ионами.

Полученные данные представлены в табл. Найдено, что объем клетки уменьшается в случае инкапсулирования ионов F⁻ и Cl⁻ и увеличивается для Hal = Br и I. Значения ΔV изменяются симбатно с рассчитанным отклонением средней поляризуемости Hal⁻@C₆₀ от аддитивной схемы (Δα) (рис.).

Таблица

Рассчитанные характеристики эндофуллеренов Hal⁻@C₆₀*

Hal	V, Å ³	ΔV, Å ³	α, Å ³	Δα, Å ³	q(Hal)	q(C ₆₀)
F	162.68	-0.35	84.71	-1.54	-0.777	-0.223
Cl	162.98	-0.05	84.99	-0.04	-0.974	-0.026
Br	163.27	0.24	85.26	0.26	-1.026	+0.026
I	163.72	0.69	85.53	1.75	-1.298	+0.298

*ΔV = V_{к-са} - V_{клетки}; V_{клетки} = 163.3 Å³; α – средняя поляризуемость, рассчитанная в приближении конечного поля; Δα = α_{к-са} - (α_{клетки} + α_{иона}), α(F⁻) = 0.47 Å³, α(Cl⁻) = 2.25 Å³, α(Br⁻) = 2.81 Å³, α(I⁻) = 4.57 Å³.

Примечательно, что случаю $\Delta V < 0$ соответствует $\Delta\alpha < 0$ (и наоборот), т.е. знаки ΔV и $\Delta\alpha$ изменяются согласованно. Отметим, что для эндоэд- ральных комплексов гидридов фуллеренов независимо от знака $\Delta\alpha$ характерны положительные значения ΔV .

Ранее было предложено использовать значения $\Delta\alpha$ для оценки диэлектрического экранирования [7], обязательным критерием которого является $\Delta\alpha < 0$. Исходя из полученных данных, можно считать, что клетка C_{60} экранирует только ионы F^- и Cl^- .

Значения ΔV согласуются с зарядами (q), рассчитанными по схеме Маллика. Для комплексов $F^-@C_{60}$ и $Cl^-@C_{60}$ наблюдается концентрация отрицательного заряда на каркасе, тогда как в случае $Bg^-@C_{60}$ и $I^-@C_{60}$ заряд на каркасе положительный. Для эндофуллеренов $Ng@C_N$ (Ng – атом благородного газа) наблюдается обратная закономерность ($q_{\text{клетки}} < 0$ и $\Delta\alpha > 0$ или $q_{\text{клетки}} > 0$ и $\Delta\alpha < 0$). Таким образом, соответствие между q , $\Delta\alpha$ и ΔV определяется в т.ч. зарядом иона-гостя и его химической природой.

Работа выполнена в рамках НИОКТР ИНК УФИЦ РАН «Разработка новых теоретических подходов и программного обеспечения для моделирования сложных химических процессов и поиска соединений с заданными физико-химическими свойствами» (регистрационный номер АААА-А19-119022290011-6) при поддержке Совета по грантам Президента РФ (проект МД-874.2021.1.3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Popov A. A., Yang S., Dunsch L. Endohedral fullerenes // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 5989–6113.
2. Сабиров Д. Ш., Булгаков Р. Г. Экзальтация поляризуемости эндофуллеренов $X@C_n$ ($n = 20, 24, 28, 36, 50, 60$; X – атом благородного газа) // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 92. С. 730–734.
3. Kuznetsov V. Stereochemistry of simple molecules inside nanotubes and fullerenes: unusual behavior of usual systems // Molecules. 2020. V. 25. P. 2437.
4. Galano A., Perez-Gonzalez A., del Olmo L., Francisco-Marquez M., Leon-Carmona J. R. On the chemical behavior of C_{60} hosting H_2O and other isoelectronic neutral molecules // J. Mol. Model. 2014. V. 20. P. 2412.
5. Osuna S., Swart M., Sola M. Reactivity and regioselectivity of noble gas endohedral fullerenes $Ng@C_{60}$ and $Ng_2@C_{60}$ ($Ng = He-Xe$) // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. P. 13111–13123.
6. Rivera-Nazario D. M., Pinzón J. R., Stevenson S., Echegoyen L. A. Buckyball maracas: exploring the inside and outside properties of endohedral fullerenes // J. Phys. Org. Chem. 2013. V. 26. P. 194–205.
7. Sabirov D. Sh., Tukhbatullina A. A., Bulgakov R. G. Compression of methane endofullerene $CH_4@C_{60}$ as a potential route to endohedral covalent fullerene derivatives: a DFT study // Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures. 2015. V. 23. P. 835–842.
8. Suyetin M. V., Vakhrushev A. V. Guided carbon nanocapsules for hydrogen storage // J. Phys. Chem. C 2011. V. 115. P. 5485–5491.
9. Harneit W. Fullerene-based electron-spin quantum computer // Phys. Rev. A. 2002. V. 65. P. 032322.
10. Delaney P., Greer J. C. C_{60} as a Faraday cage // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 43–433.
11. Adams G. B., O'Keeffe M., Ruoff R. S. Van der Waals surface areas and volumes of fullerenes // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 9465–9469.
12. Sabirov D. Sh., Garipova R. R. The increase in the fullerene cage volume upon its chemical functionalization // Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures. 2019. V. 27. P. 702–709.
13. Zakirova A. D., Sabirov D. Sh. Volume of the fullerene cages of endofullerenes and hydrogenated endofullerenes with encapsulated atoms of noble gases and nonadditivity of their polarizability // Russ. J. Phys. Chem. 2020. V. 94. P. 963–971.
14. Sabirov D. Sh., Terentyev A. O., Shepelevich I. S., Bulgakov R. G. Inverted thermochemistry of “norbornadiene–quadricyclane” molecular system inside fullerene nanocages // Comput. Theor. Chem. 2014. V. 1045. P. 86–92.
15. Sabirov D. Sh., Ori O. Skeletal Rearrangements of the C_{240} Fullerene: Efficient Topological Descriptors for Monitoring Stone–Wales Transformations // Mathematics. 2020. V. 8. P. 968.
16. Тухбатуллина А. А., Сабиров Д. Ш. DFT-исследование трех изомерных фуллереновых структур C_{120} и их эндоэд- ральных комплексов с фторидом натрия // Вестник Башкирского университета. 2018. Т. 23. С. 390–393.
17. Cioslowski J., Fleischmann E. D. Endohedral complexes: atoms and ions inside the C_{60} cage // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 3730–3734.
18. 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 // Russ. Chem. Bull. 2005. V. 54. P. 820–826.
19. Закирова А. Д., Сабиров Д. Ш., Хузин А. Ф., Губайдуллин И. М. Программа «Volume» для расчета объема углеродных фуллеренов: свидетельство о регистрации электронного ресурса №19501 от 17.09.2013 г. РАО. Объединенный фонд электронных ресурсов «Наука и образование».
20. Sabirov D. Sh., Zakirova A. D., Tukhbatullina A. A., Gubaydullin I. M., Bulgakov R. G. Influence of the charge on the volumes of nanoscale cages (carbon and boron-nitride fullerenes, Ge_9^{2-} Zintl ions, and cubic Fe_4S_4 clusters) // RSC Adv. 2013. V. 3. P. 1818–1824.

Поступила в редакцию 23.08.2021 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.10

**THE VOLUME OF THE CAGE OF ENDOHEDRAL COMPLEXES
OF THE C₆₀ FULLERENE AND HALOGENIDE-IONS**© **A. A. Tukhbatullina***, **A. D. Zakirova**, **D. Sh. Sabirov***Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of RAS
141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.***Email: kalieva.alina@rambler.ru*

The volumes of the cages of the complexes $\text{Hal}^-@C_{60}$ were studied with the density functional theory method. As found, the encapsulation of the F^- and Cl^- into the C_{60} cage leads to its shrinkage. In contrast, the Br^- and I^- ions, when got inside, induce expanding. The observed changes in volume agree with the computed data on mean polarizability and charge transfer between the cage and guest ions. Indeed, for studied complexes, the non-additivity of polarizability is positive if $\Delta V < 0$ (and vice versa). Mulliken charge of the cage is positive if it is shrunken. Previously, crucial role of the fullerene cage on the polarizability and volume of endohedral complexes was shown. In the present study, we have first demonstrated that the charge of the guest ion and its chemical nature is also important as it defines the sign of the volume and polarizability changes.

Keywords: endofullerenes, molecule-cage volume, non-additivity, 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. Popov A. A., Yang S., Dunsch L. *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113. Pp. 5989–6113.
2. Sabirov D. Sh., Bulgakov R. G. *Pis'ma v ZhETF.* 2010. Vol. 92. Pp. 730–734.
3. Kuznetsov V. *Molecules.* 2020. Vol. 25. Pp. 2437.
4. Galano A. J. *Mol. Model.* 2014. Vol. 20. Pp. 2412.
5. Osuna S., Swart M., Sola M. *Chem. Eur. J.* 2009. Vol. 15. Pp. 13111–13123.
6. Rivera-Nazario D. M., Pinzón J. R., Stevenson S., Echegoyen L. A. *J. Phys. Org. Chem.* 2013. Vol. 26. Pp. 194–205.
7. Sabirov D. Sh., Tukhbatullina A. A., Bulgakov R. G. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures.* 2015. Vol. 23. Pp. 835–842.
8. Suetin M. V., Vakhrushev A. V. *J. Phys. Chem. C* 2011. Vol. 115. Pp. 5485–5491.
9. Harneit W. *Phys. Rev. A.* 2002. Vol. 65. Pp. 032322.
10. Delaney P., Greer J. C. *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 84. Pp. 43–433.
11. Adams G. B., O'Keeffe M., Ruoff R. S. *J. Phys. Chem.* 1994. Vol. 98. Pp. 9465–9469.
12. Sabirov D. Sh., Garipova R. R. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures.* 2019. Vol. 27. Pp. 702–709.
13. Zakirova A. D., Sabirov D. Sh. *Russ. J. Phys. Chem.* 2020. Vol. 94. Pp. 963–971.
14. Sabirov D. Sh., Terentyev A. O., Shepelevich I. S., Bulgakov R. G. *Comput. Theor. Chem.* 2014. Vol. 1045. Pp. 86–92.
15. Sabirov D. Sh., Ori O. *Mathematics.* 2020. Vol. 8. Pp. 968.
16. Tukhbatullina A. A., Sabirov D. Sh. *Vestnik Bashkirskogo universiteta.* 2018. Vol. 23. Pp. 390–393.
17. Cioslowski J., Fleischmann E. D. *J. Chem. Phys.* 1991. Vol. 94. Pp. 3730–3734.
18. Laikov D. N., Ustynyuk Y. A. *Russ. Chem. Bull.* 2005. Vol. 54. Pp. 820–826.
19. Zakirova A. D., Sabirov D. Sh., Khuzin A. F., Gubaidullin I. M. *Programma «Volume» dlya rascheta ob'ema uglerodnykh fullerenov: svidetel'stvo o registratsii elektronogo resursa No. 19501 ot 17.09.2013 g. RAO. Ob'edinennyi fond elektronnykh resursov «Nauka i obrazovanie».*
20. Sabirov D. Sh., Zakirova A. D., Tukhbatullina A. A., Gubaidullin I. M., Bulgakov R. G. *RSC Adv.* 2013. Vol. 3. Pp. 1818–1824.

Received 23.08.2021.