

## Строение и ИК спектры эндофуллеренов $Me@C_{60}$ ( $Me = Cu, Ag, Au, Sc, Y, La$ ) по данным квантово-химических расчётов

© Мачнев Дмитрий Александрович, Нечаев<sup>+</sup> Игорь Владимирович  
и Введенский\* Александр Викторович

Кафедра физической химии. Воронежский государственный университет. Университетская пл. 1.  
г. Воронеж, 394006. Россия. Тел.: (473) 220-85-46. E-mail: [nechaev\\_iv@chem.vsu.ru](mailto:nechaev_iv@chem.vsu.ru)

\*Ведущий направление; <sup>+</sup>Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** эндофуллерены, ИК спектры, квантово-химическое моделирование.

### Аннотация

Представлены результаты DFT-моделирования эндофуллеренов  $Me@C_{60}$  металлов Ib- и IIIb- групп. Установлено, что металлы подгруппы меди располагаются в центре углеродного каркаса, не образуя химических связей с атомами углерода, тогда как металлы подгруппы скандия связаны с атомами шестичленного кольца, образуя структуру с симметрией  $C_s$ . При внедрении в  $C_{60}$  атомов Cu, Ag и Au, ИК спектр эндофуллерена состоит из четырёх линий, также характерных для чистого  $C_{60}$ . Спектр эндофуллеренов металлов подгруппы скандия включает линии, запрещённые по симметрии для чистого фуллерена, что делает возможным их экспериментальное определение методом ИК спектроскопии в смеси с  $C_{60}$ .

### Введение

Отличительной особенностью молекул фуллеренов является способность заключать внутри углеродного каркаса атомы, молекулы и ионы. Образующиеся при этом эндоэдральные производные вида  $X_m@C_n$  обладают рядом уникальных свойств, не присущих большинству известных молекулярных систем. Среди таких структур особый интерес вызывают фуллерены, содержащие внутри углеродной клетки один или несколько атомов металла. На данный момент известно порядка 20 различных металлов, склонных к образованию эндоэдральных соединений с фуллеренами [1]. Это, в первую очередь, элементы лантаноидного ряда, некоторые щелочноземельные металлы и переходные металлы третьей группы [2].

Эндофуллерены лантаноидов находят применение в ЯМР томографии. Для получения томографических изображений высокого качества необходимо использование контрастирующих веществ, в роли которых могут выступать, например,  $Gd@C_n$  [3].

Применение эндофуллеренов лантаноидов в медицине и спинтронике определяется такими их свойствами как способность атома металла переносить часть своей спиновой плотности на углеродный каркас, а также длительные времена спиновой релаксации [4].

В настоящее время наиболее изучены эндофуллерены с углеродным каркасом  $C_{82}$ , при этом данных об эндофуллеренах  $Me@C_{60}$  значительно меньше, поскольку их получение до последнего времени было затруднительным [5]. В [6, 7] изучены свойства и ИК спектры эндофуллеренов лантаноидов  $Me@C_{60}$  в рамках теории функционала плотности. Показано, что атом металла может занимать различные положения внутри  $C_{60}$ , формируя структуры с симметрией  $C_s$ ,  $C_{2v}$  или  $C_{3v}$ , от которой зависят частоты колебаний металла относительно углеродного каркаса.

Целью данной работы являлось установление структуры и свойств эндофуллеренов  $Me@C_{60}$  металлов подгруппы меди и скандия методом квантово-химического моделирования. Установлена равновесная геометрия, распределение заряда и спиновой плотности, ИК спектры и другие характеристики эндофуллеренов.

### Модель и методы расчёта

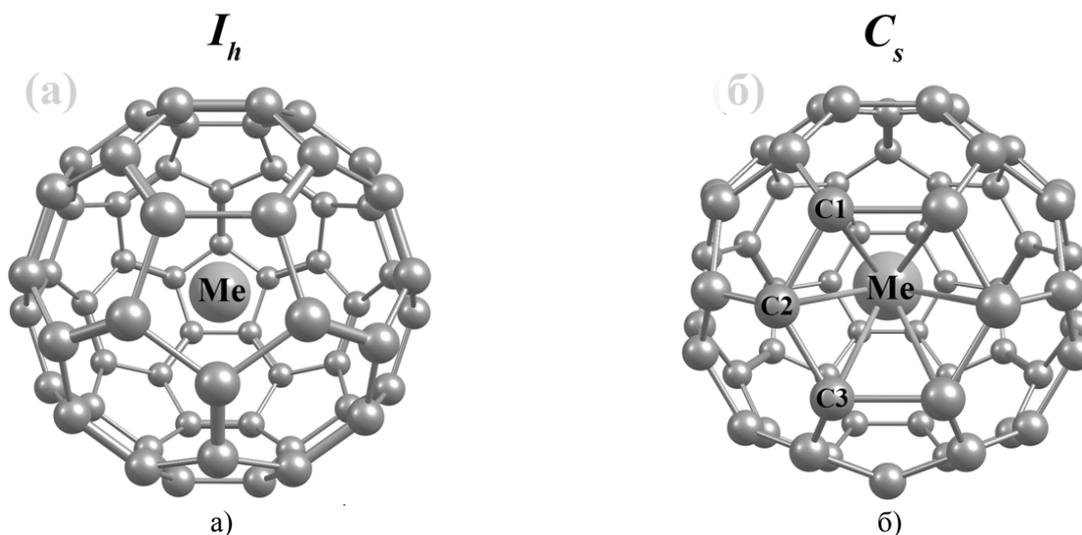
Расчёты выполнены в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP [8] (обменный функционал Бекке-3 в комбинации с нелокальным корреля-

СТРОЕНИЕ И ИК СПЕКТРЫ ЭНДОФУЛЛЕРЕНОВ  $Me@C_{60}$  ( $Me = Cu, Ag, Au, Sc, Y, La$ ) ПО ДАННЫМ... 130-134  
 ционным функционалом Ли, Янга и Парра) с помощью программного пакета Gaussian-09 [9]. Атомы углерода описывались стандартным дубль-зета базисом D95(*d,p*) [10], включающим поляризационные функции. Атомы металлов описывались псевдопотенциалом SDD [11]. Эффективные заряды на атомах рассчитывались на основе натурального анализа заселённости [12].

Полная оптимизация геометрии структур проводилась со следующими критериями сходимости:  $4.5 \cdot 10^{-4}$  хартри·бор<sup>-1</sup> – для градиента (сил на атомах) и  $1.8 \cdot 10^{-3}$  бор – для смещения атомов. Отсутствие мнимых значений в спектре колебательных частот свидетельствовало о соответствии полученных структур минимуму на поверхности потенциальной энергии. Визуализация результатов осуществлялась в программных пакетах GaussView 3 [13] и Chemcraft [14].

### Результаты и их обсуждение

**Структура и свойства эндофуллеренов.** Оптимизация структур  $Me@C_{60}$  показала, что металлы подгруппы меди занимают позицию в центре фуллерена (точечная группа  $I_h$ ), не образуя химической связи с внутренней поверхностью (рис. 1а). Атомы подгруппы скандия образуют связи с атомами углерода шестичленного кольца (точечная группа  $C_s$ , рис 1(б)). Для некоторых атомов лантаноидов, таких как Pr и Lu, характерны аналогичные структуры с симметрией  $C_s$ , при этом положение атома в центре фуллерена, как в случае Cu, Ag и Au, для них не характерны [7]. Все полученные в данной работе структуры имеют основное дублетное спиновое состояние.



**Рис. 1.** Положение атома металла внутри фуллерена, а): для металлов IV-группы; б): для металлов IIIВ-группы

Для металлов подгруппы скандия расстояние от инкапсулированного атома до ближайших атомов углерода изменяется в ряду  $Sc < Y < La$  (табл. 1), что согласуется с соотношением ковалентных радиусов этих металлов (144, 163 и 169 пм соответственно [15]). Суммы ковалентных радиусов атома углерода и атомов подгруппы скандия составляют 221, 239 и 246 пм для Sc, Y и La соответственно, что на 4-12 пм выше, чем наименьшее расстояние металл-углерод  $R(Me-C1)$ . Из этого можно заключить, что ковалентный радиус данных металлов внутри фуллерена меньше, чем в их кристаллической решётке.

Об относительной устойчивости эндофуллеренов можно судить по энергии связи металл-углеродный каркас  $E_b$ , которая рассчитывалась как разница полных энергий продуктов и исходных веществ процесса



Величина  $E_b$  характеризует стабильность эндофуллерена при  $T = 0$  К. Расчёт колебательных частот позволил получить температурные поправки и вычислить изменение энергии Гиббса  $\Delta G_b^0$  процесса (1) при стандартных условиях, которое принято за критерий устойчивости  $Me@C_{60}$  при  $T = 298.15$  К (табл. 1). Полученные данные показывают термодинамическую неустойчивость эндофуллеренов в случае инкапсулированных металлов подгруппы

**Полная исследовательская публикация** \_\_\_\_\_ Мачнев Д.А., Нечаев И.В. и Введенский А.В. меди, о чём говорят положительные значения  $E_b$  и  $\Delta G^{\circ}_b$ . Металлы подгруппы скандия, напротив, довольно прочно связаны с углеродным каркасом. Величины  $E_b$  и  $\Delta G^{\circ}_b$  по абсолютной величине изменяются в ряду  $La > Y > Sc$ , при этом разница в данных параметрах между  $La@C_{60}$  и  $Y@C_{60}$  гораздо выше, чем между  $Y@C_{60}$  и  $Sc@C_{60}$ .

**Табл. 1.** Рассчитанные характеристики эндофуллеренов

	Cu@C <sub>60</sub>	Ag@C <sub>60</sub>	Au@C <sub>60</sub>	Sc@C <sub>60</sub>	Y@C <sub>60</sub>	La@C <sub>60</sub>
Точ. группа	$I_h$	$I_h$	$I_h$	$C_s$	$C_s$	$C_s$
$R(Me-C1)$ , пм	–	–	–	217	225	234
$R(Me-C2)$ , пм	–	–	–	233	241	250
$R(Me-C3)$ , пм	–	–	–	252	257	263
$E_b$ , кДж/моль	36	56	49	–188	–199	–371
$\Delta G^{\circ}_b$ , кДж/моль	66	86	82	–159	–173	–349
$Q(Me)$ , ат. ед.	–0.392	–0.317	–0.402	1.521	1.543	1.102
$S(C_{60})$	–0.021	–0.044	–0.001	0.880	0.973	0.967

Процесс инкапсуляции сопровождается переносом заряда между атомом металла и углеродным каркасом. Как видно из табл. 1, направление переноса заряда зависит от природы инкапсулированного атома. Металлы подгруппы меди перетягивают часть электронной плотности с углеродного каркаса, приобретая отрицательный заряд  $Q(Me)$ , лежащий в пределах –0.317 - –0.402 ат. ед. Металлы подгруппы скандия, напротив, отдают часть своей электронной плотности фуллерену, образуя катионы с зарядом 1.102-1.543 ат. ед.

Свойство эндофуллеренов металлов переносить спиновую плотность с инкапсулированного атома на углеродный каркас даёт возможность использовать данные вещества в ЯМР томографии и спинтронике. В табл. 1. приведена рассчитанная сумма спиновой плотности на атомах углерода  $S(C_{60})$  в  $Me@C_{60}$ . Видно, что для эндофуллеренов металлов подгруппы скандия на углеродном каркасе распределена значительная часть спиновой плотности, достигающая в сумме 0.973. При инкапсулировании атомов подгруппы меди величина  $S(C_{60})$  не превышает по абсолютной величине 0.044. На рис. 2 представлены изоповерхности спиновой плотности для  $Ag@C_{60}$  и  $Y@C_{60}$ . Видно, что в  $Ag@C_{60}$  спиновая плотность практически полностью распределена вокруг атома серебра, тогда как в  $Y@C_{60}$  спиновая плотность сосредоточена на углеродном каркасе.

*Колебательные спектры эндофуллеренов.* Между ИК спектрами фуллерена  $C_{60}$  и эндофуллеренов  $Me@C_{60}$ , рассмотренных в настоящей работе, имеются существенные различия. Фуллерен  $C_{60}$  обладает симметрией  $I_h$ , его ИК спектр представлен четырьмя линиями, отвечающими колебаниям с частотами 527, 576, 1182 и 1429  $cm^{-1}$  [16]. Рассчитанные в данной работе значения составляют 521, 586, 1212 и 1466  $cm^{-1}$ , что соответствует эксперименту с ошибкой, не превышающей 3%. Помещение атома металла внутрь фуллерена приводит к понижению симметрии и появлению в ИК спектре линий различной интенсивности в диапазоне 30-1600  $cm^{-1}$ . При этом проявляются колебания, запрещённые по симметрии для фуллерена  $C_{60}$ . Расчёты спектров эндофуллеренов показывают, что линии фуллерена  $C_{60}$  подвергаются сдвигу и расщеплению вследствие переноса электронной плотности при инкапсуляции атома, поляризации молекулы и изменения длин связей C-C. В меньшей степени этот эффект проявляется в случае эндофуллеренов металлов подгруппы меди, поскольку их симметрия совпадает с симметрией исходной структуры  $C_{60}$ . В спектрах таких соединений также присутствует только 4 линии, которые несколько смещены относительно линий  $C_{60}$  (табл. 2). Наибольшему сдвигу подвергается частота  $\nu_1$ , тогда как остальные частоты при инкапсуляции атома практически не меняются. Величина смещения частоты  $\nu_1$  изменяется в ряду  $Au < Cu < Ag$ .

Колебания атома металла относительно углеродного каркаса оказывают влияние на скорость спиновой релаксации электронов в данном атоме. Частоты этих колебаний располагаются в дальнем ИК диапазоне. Движение инкапсулированного атома приводит к деформации углеродного каркаса и изменению длин связей C-C, что определённым образом сказывается на поляризуемости молекулы эндофуллерена.

Экспериментальное определение частот колебаний атома металла внутри углеродного каркаса затруднено, с одной стороны, необходимостью использования фотонов с низкой

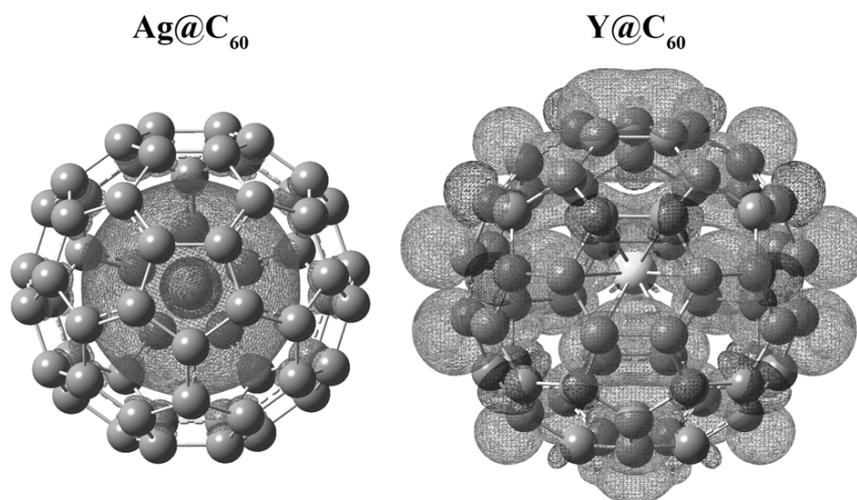


Рис. 2. Изоповерхности спиновой плотности  $Ag@C_{60}$  и  $Y@C_{60}$

Табл. 2. Колебательные частоты эндофуллеренов металлов IV-группы,  $cm^{-1}$

	$C_{60}$	$Cu@C_{60}$	$Ag@C_{60}$	$Au@C_{60}$
$\nu_1$	521	498	478	511
$\nu_2$	586	585	585	585
$\nu_3$	1212	1211	1209	1210
$\nu_4$	1466	1464	1462	1461

В спектрах эндофуллеренов металлов подгруппы скандия появляется множество линий, не характерных для  $C_{60}$  (рис. 3), что делает возможным определение подобных соединений методами ИК спектроскопии. Расчёты фиксируют наличие трёх частот, соответствующих колебаниям атома металла относительно углеродного каркаса (табл. 3).

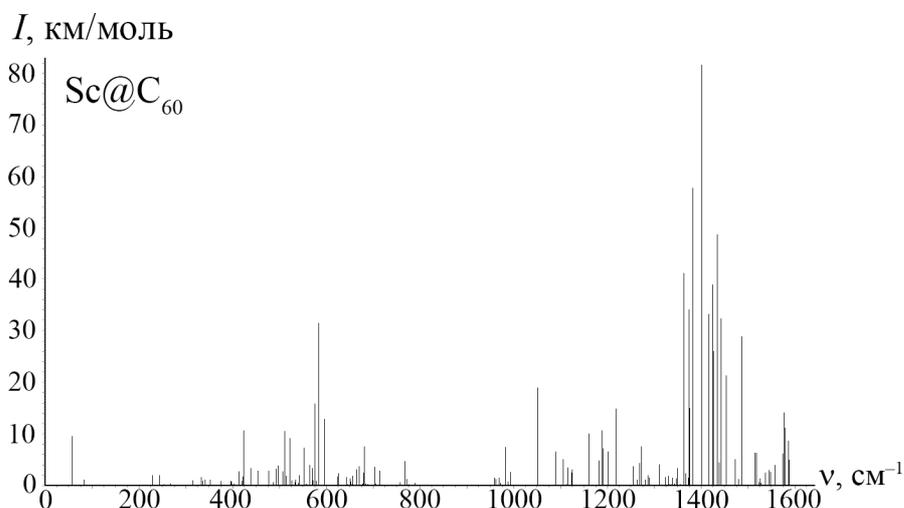


Рис. 3. ИК спектр  $Sc@C_{60}$

Частоты  $\nu_1$  и  $\nu_2$  отвечают маятниковым колебаниям атома металла, при которых он попеременно сближается с центрами расположенных рядом пятиугольных и шестиугольных граней соответственно.

Частота  $\nu_3$  отвечает колебанию, при котором атом металла смещается от ближайшего шестичленного кольца к центру фуллерена. Величины частот изменяются в ряду  $Sc > Y > La$ , что коррелирует с увеличением расстояния металл-углеродный каркас и атомных масс атомов в данном ряду.

Табл. 3. Частоты колебаний металл-углеродный каркас эндофуллеренов металлов IIIВ-группы,  $cm^{-1}$

	$Sc@C_{60}$	$Y@C_{60}$	$La@C_{60}$
$\nu_1$	59	51	34
$\nu_2$	83	55	40
$\nu_3$	230	197	173

## Выводы

1. DFT-моделирование показало существенные различия в структуре и свойствах эндофуллеренов металлов IB- и IIIB-групп. Металлы подгруппы меди располагаются в центре фуллерена  $C_{60}$ , не взаимодействуя с углеродным каркасом. Образующиеся структуры являются термодинамически неустойчивыми. Металлы подгруппы скандия образуют прочные химические связи с атомами шестичленного кольца, образуя структуру с симметрией  $C_s$ , аналогично атомам Pr и Lu.
2. Инкапсулированные атомы Cu, Ag и Au оттягивают часть электронной плотности с углеродного каркаса эндофуллеренов, приобретая отрицательный заряд  $-0.317 - -0.402$  ат. ед. Металлы IIIB-группы, напротив, существуют внутри  $C_{60}$  в виде катионов с зарядом  $1.102-1.543$  ат. ед. Аналогично лантаноидам, атомы Sc, Y и La переносят значительную часть спиновой плотности на углеродный каркас, что делает эндофуллерены этих металлов перспективными кандидатами для использования в ЯМР томографии и спинтронике. Атомы подгруппы меди подобной способностью не обладают.
3. ИК спектры эндофуллеренов металлов подгруппы меди, как и спектры  $C_{60}$ , состоят из четырёх линий, подвергающихся слабому смещению при инкапсулировании. Спектры эндофуллеренов IIIB-группы, напротив, существенно отличаются от спектров  $C_{60}$ , поскольку симметрия данных структур ниже, чем у чистого фуллерена. Данные факты делают сомнительной возможность экспериментального определения методом ИК спектроскопии эндофуллеренов IB-группы в смеси с чистым  $C_{60}$  в отличие от эндофуллеренов IIIB-группы, которые могут быть легко обнаружены.

## Благодарности

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы; проект 675.

## Литература

- [1] Сидоров Л.Н. Фуллерены: учебное пособие. М.: Экзамен. **2005**. 688с.
- [2] H. Shinohara. Endohedral metallofullerenes. *Reports on Progress in Physics*. **2000**. Vol.63. P.843-892.
- [3] M. Mikawa [et al.] Paramagnetic water-soluble metallofullerenes having the highest relaxivity for MRI contrast agents. *Bioconjugate Chemistry*. **2001**. Vol.12. P.510-514.
- [4] W. Harneit [et al.] Architectures for a spin quantum computer based on endohedral fullerenes. *Physica status solidi (b)*. **2002**. Vol.233. P.453-461.
- [5] J.W. Raebiger, R.D. Bolskar. Improved Production and Separation Processes for Gadolinium Metallofullerenes. *J. Phys. Chem. C*. **2008**. Vol.112. P.6605.
- [6] Крисилов А.В., Нечаев И.В., Котова А.Л., Попов Е.В., Зон Б.А. Колебательные спектры эндофуллеренов лантаноидов с различной симметрией молекулярной структуры. *Оптика и спектроскопия*. **2013**. Т.115. №6. С.9-15.
- [7] A.V. Krisilov, I.V. Nechaev, A.L. Kotova, Kh.S. Shikhaliev, V.E. Chernov, B.A. Zon. The role of the encapsulated atom in the vibrational spectra of  $La@C_{60}$ - $Lu@C_{60}$  lanthanide endofullerenes. *Computational and theoretical chemistry*. **2015**. Vol.1054. P.100-108.
- [8] A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**. Vol.98. P.5648.
- [9] M.J. Frisch [et. al] Gaussian 09 (Rev. D.01). Wallingford CT: Gaussian, Inc., **2009**.
- [10] Jr. T.H. Dunning, P.J. Hay. in *Modern Theoretical Chemistry*, Ed. H.F. Schaefer III, Vol. 3. New York: Plenum. **1977**. P.1.
- [11] H. Stoll [et al.] Cu and Ag as one-valence-electron atoms - CI results and quadrupole corrections of  $Cu_2$ ,  $Ag_2$ ,  $CuH$ , and  $AgH$ . *J. Chem. Phys.* **1984**. Vol.81. P.2732.
- [12] J.P. Foster, F. Weinhold. Natural hybrid orbitals. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**. Vol.102. P.7211.
- [13] GaussView, Version 3.09, Dennington II R. [et al.] Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS, **2003**.
- [14] www.chemcraftprog.com
- [15] Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир. **1993**. 256с.
- [16] S.B. Donald [et al.] Vibrational Raman and infrared spectra of chromatographically separated  $C_{60}$  and  $C_{70}$  fullerene clusters. *Chem. Phys. Lett.* **1991**. Vol.179. P.181.