

Севастьянова Т. Н.

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова

магистрант

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ КЛАСТЕРОВ

Существуют два типа структур, с углеродной связью С-С закрытого или открытые типа. Соответственно, существуют чисто эпоксидные, чисто эфирные или смешанные изомеры. В настоящей работе были исследованы различные возможные структуры изомеров фуллерена C_{28} представленные на рисунке 1. Полная оптимизация геометрии проводилась с использованием квантово-химических методов AM1 и Хартри-Фока с базисом STO-3G, 3-21G. Все расчеты были выполнены с использованием современного пакета квантово-химических исследований Gaussian 16 [1].

Первоначально предполагалось, что C_{28} самый маленький фуллерен, экспериментально обнаруженный в масс-спектре [2], а электронная конфигурация основного состояния это значительно увеличенный энергетический промежуток между верхней занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО) и нижней свободной молекулярной орбиталью (НСМО), представленных на рисунке 2. Тетрагидрофуллерен с закрытой оболочкой, $C_{28}H_4$, представляет производное C_{28} , хотя попытки его обнаружить до сих пор остаются безуспешными [3].

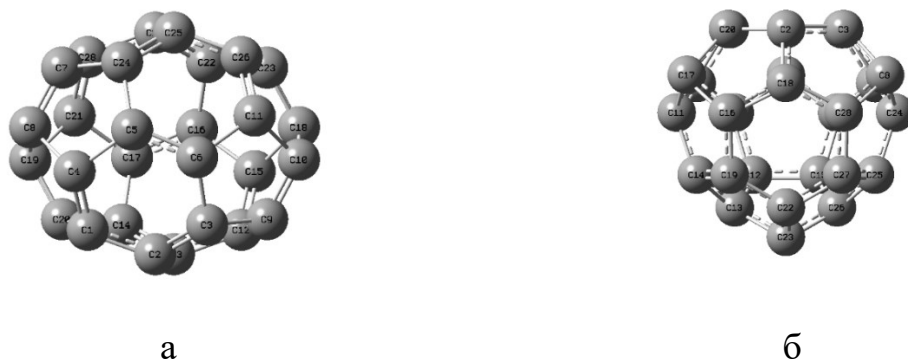


Рисунок 1. Структура изомеров: а – $C_{28}(D_2)$, б – $C_{28}(T_D)$

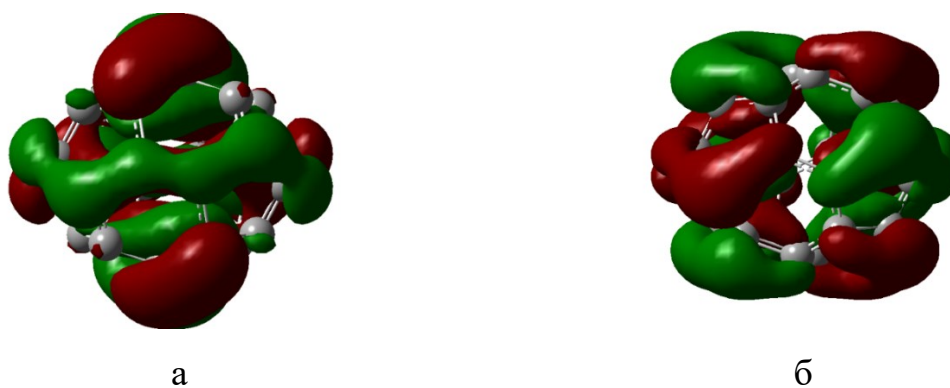


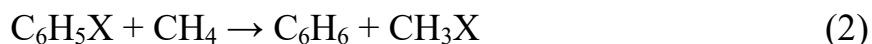
Рисунок 2. Структура орбиталей изомера C_{28} : а – ВЗМО, б – НСМО

Относительная стабильность системы $C_{28}H_n$, ($n = 1 - 4$) с учетом значений энергии диссоциации может быть рассмотрена в следующей радикальной реакции

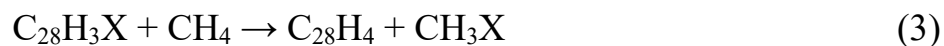


C_{28} с четырьмя сильно локализованными неспаренными электронами должна обладать высокой реакционной способностью к свободным радикалам; например, реакция (1) должна быть более экзотермической, чем реакция с H_2 .

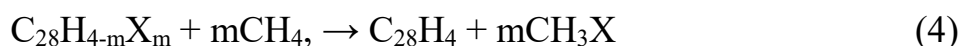
Стабилизирующий эффект замещения Н на Х в $C_{28}H_4$ изучен аналогичным образом в работе [4] при изучении эффектов заместителя в бензоле: они изучали стабилизирующее действие заместителя Х на бензол, изучая энергию для изодесмической реакции



энергия реакции (2) является балансом влияния заместителя X на стабильность бензольного кольца с его воздействием на стабильность метана и, следовательно, является мерой относительной стабилизации бензола заместителем X. Поэтому энергии, связанные с реакцией (2), можно рассматривать как энергии стабилизации. Аналогичным образом мы рассмотрели изодесмическую реакцию



и снова, чтобы исследовать относительную стабильность производных C_{28}H_4 , где замещение H на X приводит к $\text{C}_{28}\text{H}_{4-m}\text{X}_m$ с $m = 0, 1, 2, 3$ и 4 и $\text{X} = \text{F}, \text{OH}$ и Cl , мы использовали следующую изодесмическую реакцию



имея в виду, что чем более эндотермична такая реакция, тем устойчивее $\text{C}_{28}\text{H}_{4-m}\text{X}$. Рассматриваемые структуры были построены, начиная с C_{28} (см. рис. 1) с атомами водорода или другими группами атомов, эти структуры были оптимизированы полуэмпирическим методом AM1. Исходя из этих равновесных структур, все молекулярные свойства, такие как энергии, населенности Малликена, заряды и спиновая плотность, были рассчитаны на уровне *ab initio*. Все вычисления выполнялись с базисом 3-21G неограниченным методом Хартри-Фока.

Для систем $\text{C}_{28}\text{H}_3\text{X}$ (рис. 4 - 6), были протестированы различные конформации с низкой энергией. Также для димера $\text{H}_3\text{C}_{28}\text{C}_{28}\text{H}_3$ возможны две конформации, «шахматная» (см. рис.7а) и «заслоненная» (см. рис.7б) [5].

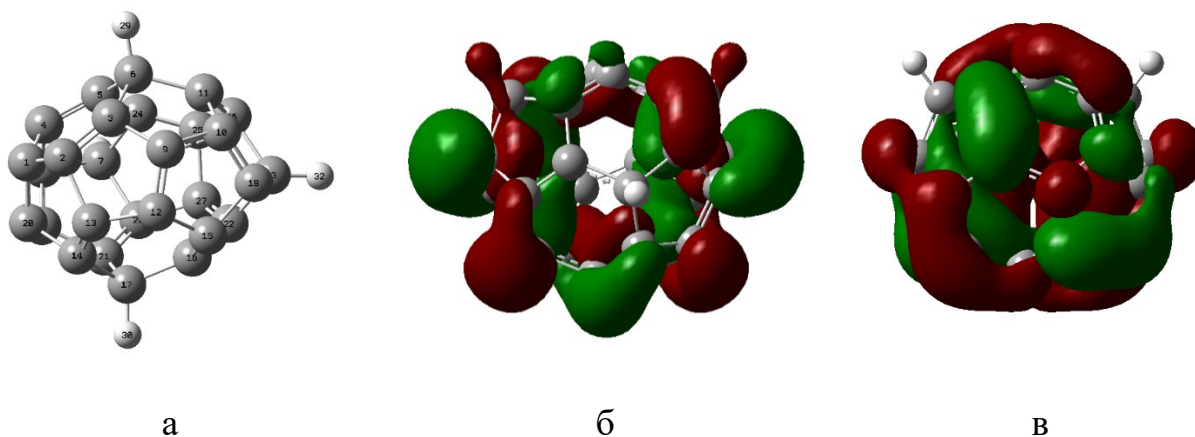


Рисунок 3. Структура изомера и орбиталей $C_{28}H_4$: а – строение, б – ВЗМО, в – НСМО

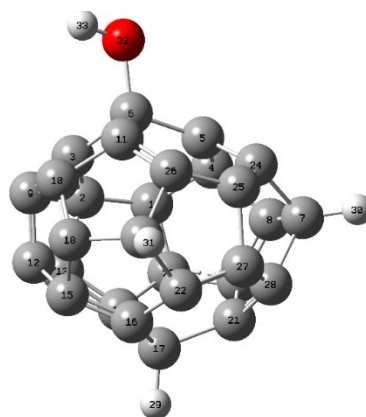


Рисунок 4. Структура изомера $C_{28}H_3OH$

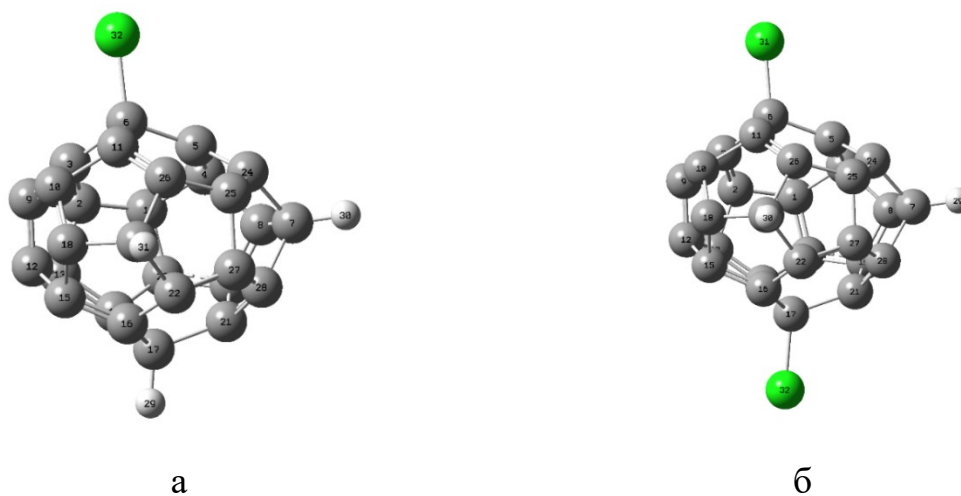


Рисунок 5. Структура изомеров а - $C_{28}H_3Cl$, б - $C_{28}H_2Cl_2$

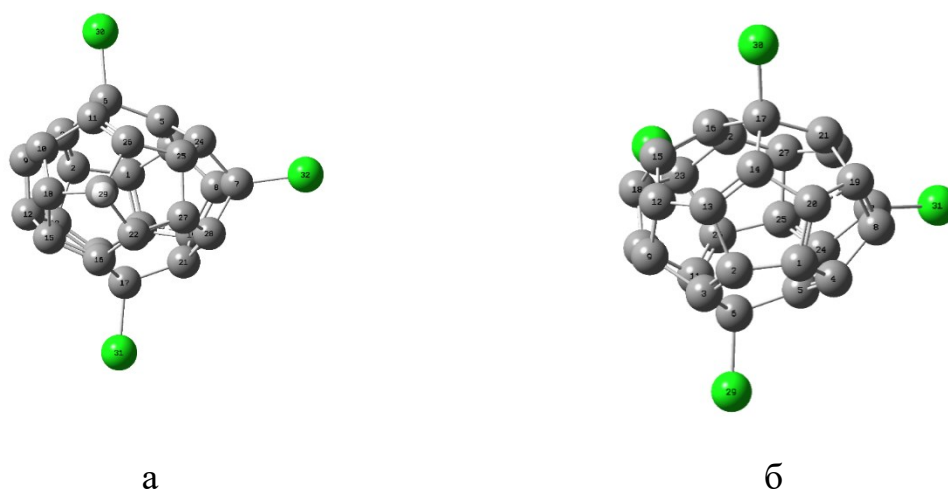


Рисунок 6. Структура изомера а - $C_{28}HCl_3$, б - $C_{28}Cl_4$

Было обнаружено, что первое из них дает наименьшую энергию; следовательно, эта конформация, включающая связи, связывающие две молекулы C_{28} , сохраняется во всех рассматриваемых структурах.

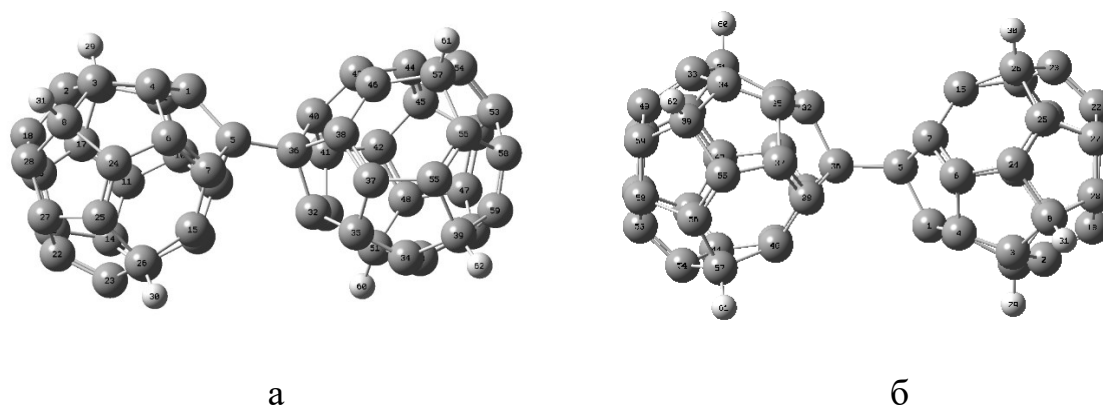


Рисунок 7. Структура изомера $H_3C_{28}C_{28}H_3$: а - «шахматная», б - «заслоненная»

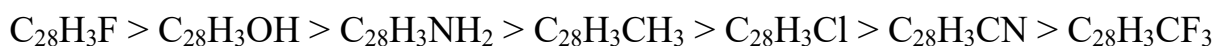
Как указано выше, добавление атомов водорода к C_{28} (T_d) можно рассматривать как радикальную реакцию. Расчеты энергии с использованием базиса 3-21G как для реагента, так и для продуктов вместе со энергией стабилизации ΔE_n реакции (1) приведены в таблице 1. Стабилизационная последовательность, заданная значениями ΔE , представляет собой $C_{28} < HC_{28} < H_2C_{28} < H_3C_{28} < H_4C_{28}$, самые низкие значения ΔE , указывающие более высокую стабильность для H_nC_{28}

Эти результаты показывают, что стабилизация возрастает с увеличением числа атомов водорода, постепенно добавляемых к фуллерену к каждой из четырех радикальных связей. Более того, анализ энергий показывает, что значения ΔE , линейно коррелируют с числом добавленных водородов, n (получен коэффициент корреляции $r^2 = 0,99$). Все эти тенденции показывают, что насыщение четырех ненасыщенных связей стабилизирует молекулу C_{28} . Этот вывод хорошо согласуется с экспериментальными данными и подтверждает, что тетрагидрофуллерен $C_{28}H_4$ стабилизирован по сравнению с C_{28} и его низшими гидрогенизированными производными. Таким образом, стабилизирующее действие заместителя X на молекулу $C_{28}H_4$ исследовалось с использованием теоретических энергий для реакции (3) для $X = F, OH, NH, Cl, CH_3, CN, CF_3$, причем H принимается за основу.

Таблица 1 Устойчивость H_4C_{28} , рассчитанная по энергиям реакции реакции (1). Все значения энергии приведены в а.е. за исключением энергии ΔE , которая дается в ккал моль⁻¹

$C_{28}H_n$	мультиплетность	n	E_n	ΔE_n
C_{28}	5	0	-1046.348837	0
$C_{28}H_1$	4	1	-1047.145612	-207.3
$C_{28}H_2$	3	2	-1047.782424	-314.2
$C_{28}H_3$	2	3	-1048.523384	-486.4
$C_{28}H_4$	1	4	-1049.185586	-609.2

Базисом 3-21G рассчитаны энергии как для реагента, так и для продуктов вместе со стабилизирующей энергией, анализ этих значений энергии показывает следующую последовательность



чем более положительный ΔE_X , тем более эндотермичной является реакция и более стабильным $C_{28}H_3X$). Если рассмотреть, например, случаи F, Cl и CN, заметим, что F более электроотрицательный, чем все рассматриваемые группы, за которыми следуют Cl и CN. Эффект стабилизации этих трех групп показывает, что $C_{28}H_3F$ является наиболее стабильным соединением, тогда как $C_{28}H_3Cl$ и $C_{28}H_3CN$ относятся к наименее стабильным соединениям. Групповая электроотрицательность явно не может объяснить стабилизирующее действие заместителя X на молекулу $C_{28}H_4$.

1. Foresman J.B., Frisch A.E., Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian, Inc., 3d Edition, Wallingford, CT USA, 2015, p. 87.
2. Alan Miralrio, Luis Enrique Sansoresm, On the search of stable, aromatic and ionic endohedral compounds of C₂₈: A theoretical study, Computational and Theoretical Chemistry, 1083, 2016), p. 53–63.
3. Jan M.L. Martin C₂₈: the smallest stable fullerene? Chemical Physics Letters, 255, 1996, p.1-6.
4. S.-J. Zhong, C.-W. Liu, Stability of $X_4 Y_{24} q$ (X C, Si; Y B, Al, C, Si, N, P; q=-4 to 4) and $C_{28} X_4$ (X H, F, Cl, Br, I), J. Mol. Struct. THEOCHEM, 392, 1997, p.125-136.
5. R.K. Mishra, Y.-T. Lin, S.-L. Lee, Growth mechanism of C₂₈ (Td) fullerene: energetics and transition-state structures analysis, Chem. Phys. Lett. 313, 1999, p. 437–444.