

ЭНЕРГЕТИКА ГТЕРОМЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

⁵(⁶)-л-МС₆₀-ПА_n (n=1...5, М-Li И d-ЭЛЕМЕНТ) В РАМКАХ СТРУКТУРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ ПРИБЛИЖЕНИЙ

Ионов С. П., Кузнецов Н. Т., Севастьянов В. Г., Кецко В. А.
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
РАН, г. Москва, Россия

В литературе отсутствуют структурные данные по л-металлокомплексам с С₆₀. Обращает на себя внимание лишь работа по синтезу Li_nC_{60} . Теория [1,2] указывает на стабильность комплексов с С₆₀. В данной работе мы подтверждаем этот вывод.

1. LiC_{60} . Энергия перестройки $\text{C}_{60}\text{В } \text{т}^5\text{-л-}\text{LiO}_{60}$.

При образовании газообразного комплекса LiC_{60} (рис. 1) молекула фуллерена испытывает деформацию и переходит в C_{60}^* с уменьшением суммарной энергии связей $\text{Ш}_0(\text{CC}, \text{C}_{60}^*)$:

$$\Delta D_0(\text{C}_{60}) = \Sigma D_0(\text{CC}, \text{C}_{60}) - \Sigma D_0(\text{CC}, \text{C}_{60}^*) \quad (1)$$

Эта энергия $\Delta D_0(\text{C}_{60})$ имеет принципиальное значение при оценке термодинамической стабильности комплекса. Ее можно вычислить с использованием двух подходов: СТ-модели и квантовохимических приближений [1-4].

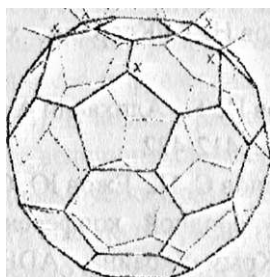


Рис. 1. Гетерометаллокомплекс LiC_{60}

СТ-модель позволяет оценить $D_0(\text{LiC}, \text{CT})$ с $\text{Re}(\text{LiC}, \text{MNDO})=2,247\text{А}$. Опадает $5 D_0(\text{LiC}, \text{CT})=290$ кДж/моль.

Из квантовохимических вычислений [1,2] в рамках MNDO/PM3 по уравнению для энтальпий образования:

$$A_1 H_0^\circ(\text{LiC}_{60}, g) = A_1 H_0^\circ(\text{C}_{60}, g) + \text{Л}(\text{Ио}^0)(\text{ЬО}) \quad (2)$$

$5D_0(\text{LiC}, \text{MNDO})=3549,3$ кДж/моль. С учетом значения $D\{\text{Ho}^\circ(\text{C}_{60}, \text{MNDO})=3638,9$ кДж/моль получается $5D_0(\text{LiC})=247,6$ кДж/моль. Разность между $5D_0(\text{LiC}, \text{CT})$ и $5D_0(\text{LiC}, \text{MNDO})=42,4$ кДж/моль представляет собой затраченную энергию перестройки $\text{C}_{60}=\text{C}_{60}^*$, что приблизительно соответствует энергии одной LiC-связи. Вычисления в рамках СТ-модели поддерживают точку зрения о реальности синтеза л-комплексов лития с фуллеренами. Местоположение иона лития на поверхности аниона C_{60}^- вырожденно, и время жизни иона Li^+ в одном состоянии может быть измерено на основе ЯМР-спектроскопии ^7Li

2. В данной работе рассмотрены комплексы $[\text{r}]^5(\text{r}^6)\text{-л-МСбо}$, где М-переходный d-элемент. Показано, что энергия взаимодействия $D_0(\text{MC})$ в этих комплексах соответствует термодинамически стабильному состоянию. Параметры СТ-модели использованы из работы [5].

Литература:

1. Bakowis D., This W.//J. Am. Chem. Soc., 1991, v. 113, p. 3704
2. Chistyakov A. L., Stankevich I. V.//Inorg. Chim. Acta, 1998, v. 280, p. 219-225
3. Ионов С. П., Кузнецов Н. ТУ/Координ. химия, 1998, т. 24, № 12, с. 896-901
4. Ионов С. П., Кузнецов П. Т., Алиханян А. С.// Координ. химия, 2000, т. 26, № 6, с. 412-422
5. Севастьянов В. Г., Ионов С. П., Ежов Ю. С., Кузнецов Н. Т.// Тезисы 7-ой Международной конференции ICHMS-2001, с. 638-641, Алушта-Крым-Украина, ADEF-Украина, Киев-2001