

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ СТРУКТУРЫ И ЭНЕРГИИ ПРОДУКТОВ ПРИСОЕДИНЕНИЯ N_2 К $C_{60}H_n^{-m}$, $n=0, 2$ И $m=0, 2$

Н.Ю. Трифонов, А.Ф. Шестаков

Институт проблем химической физики

Для понимания природы каталитического восстановления N_2 в присутствии супрамолекулярного комплекса фуллерена C_{60} с γ -циклодекстрином при его электрохимическом восстановлении до дианиона, методом функционала плотности РВЕ был изучен первичный процесс активации молекулы азота и рассчитаны энергии и структуры изомеров $C_{60}H$, $C_{60}H_2$, $C_{60}N_2$, $C_{60}HN_2$ и $C_{60}H_2N_2$, имеющих заряд 0, -1 и -2.

Для молекулярного азота рассмотрено два типа присоединения по формально двойной $C=C$ (6,6) и по формально одинарной $C-C$ (5,6) связям фуллерена с образованием четырёх и трёхчленных циклов (см. рис.1) и введено ограничение на возможное расположение атомов водорода – только в пределах четырёх циклов, прилегающих к C_2N_2 фрагменту.

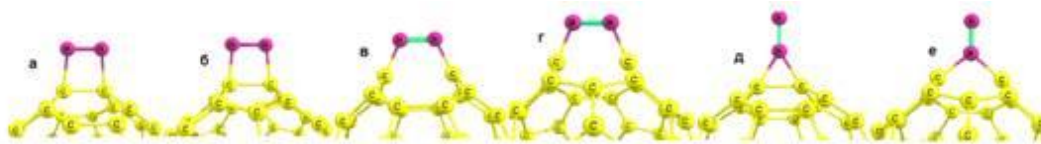


Рис. 1 [2+2] и [2+1] циклоприсоединение N_2 по 6,6 связи (а, в, д) и по 5,6 связи (в, г, е)

Оказалось, что взаимодействие молекулярного азота с фуллереном C_{60} мало меняется с изменением заряда, и его присоединение для структур от а до е требует больших энергетических затрат от 56,3, 57,3, 78,8, 76,0, 85,0, 83,6 ккал/моль до 62,1, 80,5, 79,1, 87,6, 86,3, 92,3 ккал/моль, соответственно. Протонирование отрицательных ионов фуллерена немного снижает энергетические затраты при присоединении N_2 до 38,7 ккал/моль в самом оптимальном случае.

Таким образом, ни отрицательные ионы C_{60}^{-m} , ни анионы протонированных форм $C_{60}H^m$, $C_{60}H_2^m$, которые могут образовываться в протонной среде в процессе электролиза, не обладают сродством к молекуле азота. Поэтому такие интермедиаты не могут рассматриваться в качестве первичных промежуточных соединений в процессе электрохимического восстановления N_2 в присутствии комплекса C_{60} с γ -циклодекстрином и вопрос о их природе остаётся открытым.