

**МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ  
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ (ЧЕРНОГОЛОВКА)**

УДК 541.11

**РОЛЬ ФУЛЛЕРЕН-АЗОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ  
ПРИ ФИКСАЦИИ АЗОТА, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ C<sub>60</sub>**

© 2020 г. А. Ф. Шестаков<sup>a,b,\*</sup><sup>a</sup> *Российская академия наук, Институт проблем химической физики,  
142432 Московская область, Черноголовка, Россия*<sup>b</sup> *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, 119991 Москва, Россия*

\* e-mail: a.s@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 18.07.2019 г.

После доработки 18.07.2019 г.

Принята к публикации 17.09.2019 г.

С использованием функционала плотности PBE рассмотрена ключевая стадия активации молекулы азота при каталитическом восстановлении N<sub>2</sub> до аммиака в водной среде в присутствии комплекса C<sub>60</sub> с γ-циклодекстрином в области потенциалов восстановления C<sub>60</sub> до дианиона и исследована возможная роль ионных ассоциатов (C<sub>60</sub>)<sup>2-</sup>(M<sup>+</sup>)<sub>n</sub> (n = 1, 2), которые неизбежно образуются при восстановлении C<sub>60</sub> из-за присутствия фонового электролита, содержащего ионы щелочных металлов M<sup>+</sup>. Установлено, что в комплексах (C<sub>60</sub>MN<sub>2</sub>)<sup>-</sup> энергия связи N<sub>2</sub> составляет 7.0, 5.3 и 4.7 ккал/моль для M = Li, Na и K соответственно, а расстояния M–N на 0.2 Å короче по сравнению с катионными комплексами (MN<sub>2</sub>)<sup>+</sup> за счет переноса электронной плотности от лиганда C<sub>60</sub><sup>2-</sup> на молекулу азота. В результате молекула N<sub>2</sub> протонируется при взаимодействии нейтральных ассоциатов (C<sub>60</sub>Li<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) с ионом гидроксония. При малой энергии активации аддукт (LiC<sub>60</sub>LiN<sub>2</sub>H<sup>+</sup> · H<sub>2</sub>O) превращается в первичный продукт протонирования со связью N–C с выигрышем энергии 10 ккал/моль. Его дальнейшее восстановление до двух молекул NH<sub>3</sub> не встречает термодинамических препятствий.

*Ключевые слова:* комплекс фуллерена C<sub>60</sub>, щелочные металлы, N<sub>2</sub>, координация, протонирование, активация, восстановление, DFT

DOI: 10.31857/S0044453720050210

Недавно открытое каталитическое восстановление азота до аммиака в водной среде в присутствии комплекса C<sub>60</sub> с γ-циклодекстрином (γ-ЦД) 1:2 [1, 2] протекает в области потенциалов восстановления C<sub>60</sub> до дианиона. Это интригующее наблюдение рассматривалось как первый пример безметалльной фиксации азота [1]. Однако подробное теоретическое исследование различных способов взаимодействия анионов фуллерена, а также его протонированных форм с молекулой N<sub>2</sub> [3, 4] показывает, что образование химически связанных форм молекулярного азота в этих процессах термодинамически запрещено. Таким образом, вопрос о способе активации молекулы азота в этой системе до сих пор остается открытым.

В супрамолекулярном комплексе C<sub>60</sub>(γ-ЦД)<sub>2</sub> [5] экваториальный пояс атомов С доступен для молекул из раствора. Следует заметить, что из-за присутствия фонового электролита, содержащего ионы щелочного металла M<sup>+</sup>, неизбежно образу-

ются ионные ассоциаты (C<sub>60</sub>)<sup>2-</sup>(M<sup>+</sup>)<sub>n</sub> (n = 1, 2) в процессе восстановления C<sub>60</sub>. Таким образом, возникает вопрос о их возможной роли в активации и фиксации молекулярного азота.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе исследовано строение фуллереновых комплексов щелочных металлов (C<sub>60</sub>)<sup>2-</sup>(M<sup>+</sup>)<sub>n</sub> M = Li, Na, K, n = 1, 2 и их взаимодействие с молекулярным азотом, а также последующие реакции фуллерен-азотных комплексов. Для квантово-химического моделирования был использован метод функционала плотности PBE [6] и трехэкспонентный базис с поляризационными функциями С, N, (5s, 5p, 2d)/[3s, 3p, 2d], Li (4s, 1p)/[4s, 1p], H (5s, 1p)/[3s, 1p] для валентных электронов и остовный SBK-JC псевдопотенциал [7]. Все расчеты выполнены с помощью программного комплекса ПРИРОДА [8] с использо-

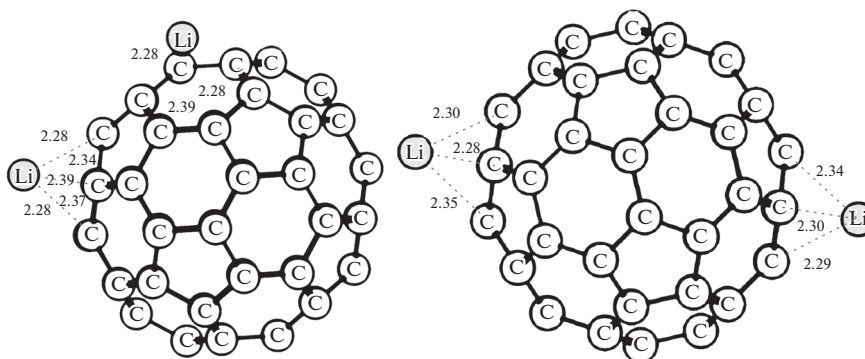


Рис. 1. Рассчитанная структура комплексов  $C_{60}Li_2$  (а) и  $LiC_{60}Li$  (б).

ванием вычислительных возможностей МСЦ РАН. Для расчета зарядов на атомах использован метод Хиршфельда [9], который соответствует минимальной потере информации при образовании молекулы из соответствующих атомов [10].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В моноядерных и биядерных комплексах реализуется  $\eta^6$ -координация атомов щелочных металлов (рис. 1 и табл. 1). В биядерных комплексах  $C_{60}M_2$  с наименьшей энергией (рис. 1б) атомы металла связаны с противоположащими  $C_6$  циклами фуллеренового каркаса. Изомерные структуры (рис. 1а) находятся выше по энергии на 1.3, 1.9 и 3.4 ккал/моль для Li, Na и K соответственно. Координация атомов металла, несущих положительный заряд (табл. 1) на сопряженных шестичленных циклах нестабильна из-за кулоновского отталкивания.

Линейная координация молекулы  $N_2$  на атомах металла в моноядерных комплексах  $(C_{60}MN_2)^-$  происходит с выигрышем энергии, 7.0, 5.3 и 4.7 ккал/моль для  $M = Li, Na$  и  $K$  соответственно. При этом реализуются расстояния  $M-N$ , на 0.2 Å более короткие по сравнению с катионными комплексами  $(MN_2)^+$  за счет переноса электронной плотности от 0.01 до 0.04e с  $C_{60}^{2-}$  на молекулу азота. Кроме того, координация  $N_2$  сопровождается дополнительным переносом электронной плотности на катион щелочного металла 0.09 e (Li), 0.08e (Na), 0.06e (K). Рассчитанная энергия координации молекулы  $N_2$  оказывается сопоставимой с ее величиной, найденной для простейших комплексов  $(LiN_2)^+$ , 8.6 ккал/моль,  $(NaN_2)^+$ , 6.1 ккал/моль и  $(KN_2)^+$ , 3.4 ккал/моль. Так как нейтральные атомы щелочных металлов практически не имеют сродства к молекуле азота, то такая близость вызывает определенное удивление из-за заметного уменьшения положительно-

го заряда на катионах щелочных металлов в комплексах с дианионом фуллерепа.

При переходе к нейтральным биядерным комплексам  $C_{60}M_2$  электронодонорные свойства системы уменьшаются. Это приводит к снижению энергии связывания молекулы азота для моноядерных линейных комплексов  $MC_{60}M(N_2)$  до 5.9 (Li) 4.3 (Na) и 3.7 (K) ккал/моль и 5.6 (Li) 4.0 (Na) и 2.0 (K) ккал/моль при близком (рис. 2а) и удаленном (рис. 2б) расположении атомов  $M$  соответственно.

Единственный известный комплекс Li и  $N_2$  состава  $Li_2N_2$  имеет плоскую структуру с боковой координацией обоих атомов Li [11]. Согласно работе [12] ему следует приписать заряд +1. Проведенный расчет показывает, что ромбический комплекс  $Li_2N_2^+$  ( $N-N = 1.192$ ,  $Li-N = 2.140$  Å) и линейный комплекс  $LiNNLi^+$  ( $N-N = 1.169$ ,  $Li-N = 2.001$  Å) имеют практически одинаковую энергию образования из Li,  $N_2$  и  $Li^+$ , 31.0 и 32.2 ккал/моль, соответственно. Однако образование биядерного  $\pi$ -комплекса  $C_{60}Li_2(\mu-\eta^2-\eta^2-N_2)$  (рис. 2в) с аналогичной группировкой происходит с проигрышем энергии 8.2 ккал/моль из-за перехода к менее выгодной  $\eta^2$ -координации атомов лития. В этом комплексе реализуется наибольшее разрыхление  $N-N$ -связи.

При координации  $N_2$  в биядерных  $\sigma$ -комплексах  $C_{60}M_2(\mu-N_2)$   $M = Li, Na$  достаточно только перехода одного атома Li к бидентантной координации (рис. 2г) или обоих атомов Na к тридентантной координации (рис. 2д) Это приводит к небольшому энергетическому выигрышу при координации азота 2.2 и 2.1 ккал/моль, соответственно. В случае K-комплекса сохраняется  $\eta^6$ -координация атомов металла (рис. 2е) и энергии связывания азота увеличивается до 4.1 ккал/моль.

В анионных комплексах  $[C_{60}Li_2(\mu-N_2)]^-$  и  $[LiC_{60}LiN_2]^-$  происходит только небольшое увеличение энергии связывания молекулы азота до

Таблица 1. Характеристики фуллереновых комплексов щелочных металлов

Комплекс	$q_M$	$r_{M-M}, \text{Å}$	$r_{M-N}, \text{Å}$	$r_{N-N}, \text{Å}$	$q_N$	$E_{N_2}, \text{моль}^\#$
$(C_{60}Li)^-$	0.36					
$(C_{60}LiN_2)^-$	0.25		2.070	1.115	-0.0097* -0.0002	7.0
$C_{60}Li_2$	0.41	5.934				
$C_{60}Li_2(\mu-\eta^2-\eta^2-N_2)$	0.36 0.38	3.833	2.201* 2.247* 2.195 2.241	1.107	-0.071 -0.072	-8.2
$C_{60}Li_2(\mu-N_2)$	0.39 0.37	4.705	2.086 2.204	1.126	-0.006 -0.024	2.2
$C_{60}Li Li N_2$	0.30* 0.41	5.989	2.117	1.108	0.020* 0.051	6.0
$LiC_{60}Li$	0.41	10.146				
$LiC_{60}Li N_2$	0.29* 0.41	10.199	2.12912	1.107	0.027* 0.057	5.6
$(C_{60}Na)^-$	0.47					
$(C_{60}NaN_2)^-$	0.39		2.514	1.114	-0.019* -0.011	5.3
$C_{60}Na_2$	0.52	6.564				
$C_{60}NaNaN_2$	0.45* 0.53	6.584	2.572	1.108	0.006* 0.030	4.3
$C_{60}Na_2(\mu-N_2)$	0.50 0.50	5.780	2.863 2.787	1.120	-0.018 -0.018	2.1
$NaC_{60}Na$	0.52	11.091				
$NaC_{60}NaN_2$	0.45* 0.52	11.132	2.595	1.107	0.013* 0.036	4.0
$(C_{60}K)^-$	0.58					
$(C_{60}KN_2)^-$	0.52		2.999	1.112	-0.028* -0.016	4.7
$C_{60}K_2$	0.63	7.356				
$C_{60}KKN_2$	0.57* 0.63	7.386	3.080	1.108	-0.009* 0.015	3.7
$C_{60}K_2(\mu-N_2)$	0.58 0.58	6.777	3.228 3.191	1.118	-0.025 -0.024	4.1
$KC_{60}K$	0.62	12.200				
$KC_{60}K N_2$	0.53* 0.62	12.236	3.106	1.108	0.002* 0.031	2.0

Обозначения:  $q$  – заряды атомов,  $r$  – расстояние,  $E_{N_2}$  – энергия связи  $N_2$  (рассчитана при 0 К). Звездочка обозначает связанные атомы M и N.

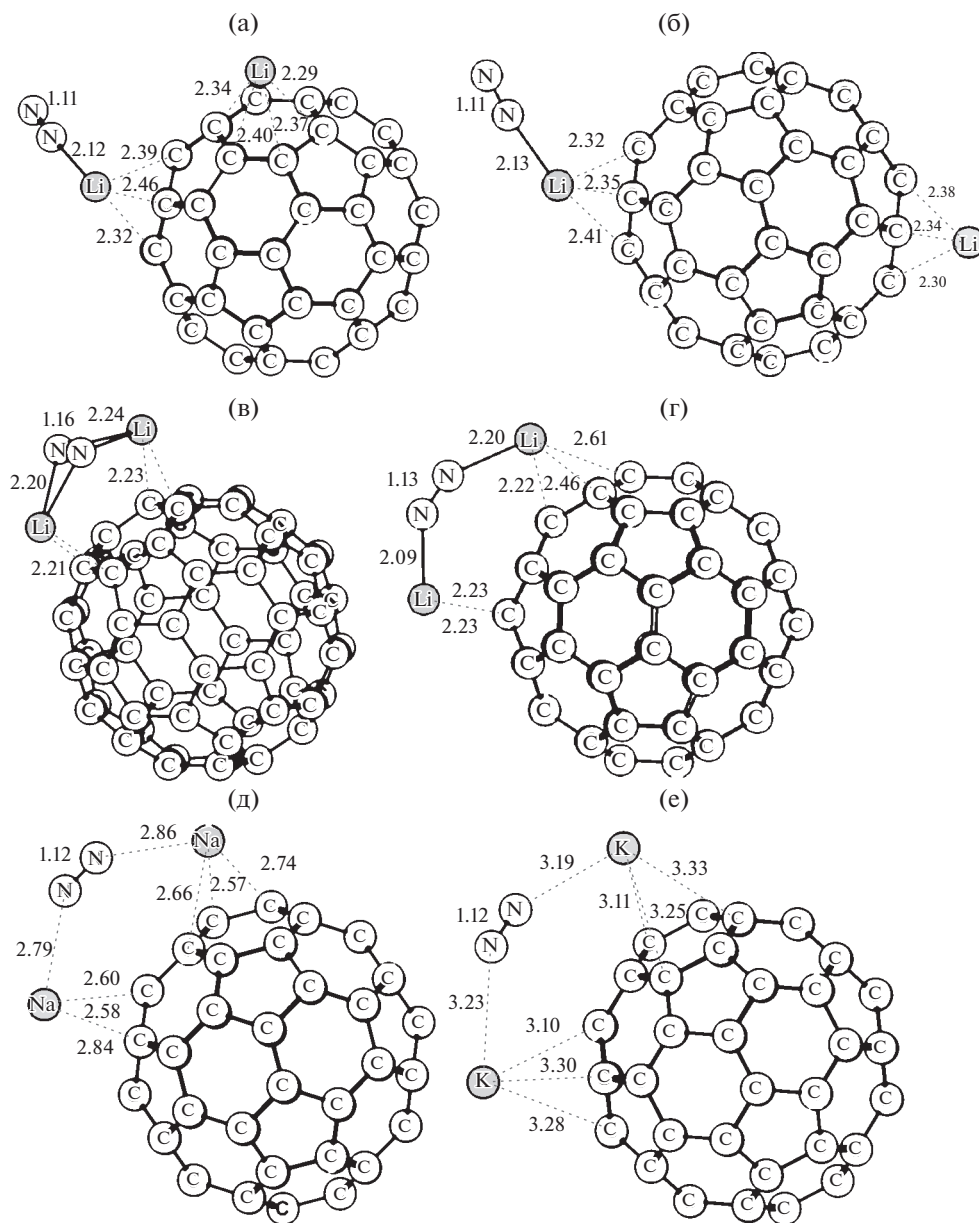


Рис. 2. Рассчитанная структура комплексов C<sub>60</sub>LiLiN<sub>2</sub> (а), LiC<sub>60</sub>LiN<sub>2</sub> (б), C<sub>60</sub>Li<sub>2</sub>(μ-η<sup>2</sup>-η<sup>2</sup>-N<sub>2</sub>) (в), C<sub>60</sub>Li<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>) (г), C<sub>60</sub>Na<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>) (д) и C<sub>60</sub>K<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>) (е).

6.0 и 7.3 ккал/моль соответственно, так как дополнительный электрон уходит на C<sub>60</sub> и заряд на атоме Li, +0.36, в [C<sub>60</sub>Li<sub>2</sub>]<sup>-</sup> меняется мало.

Изучение реакционной способности фуллерен-азотных комплексов было проведено на примере моноядерного линейного комплекса LiC<sub>60</sub>LiN<sub>2</sub> (рис. 2а), обладающего наибольшей энергией связывания молекулы N<sub>2</sub>. Можно полагать, что для реализации восстановительной способности дианиона фуллерена по отношению к молекуле азота необходимо электрофильное содействие сольватированного протона. Для моде-

лирования реакции протонирования использован ион гидроксония. Так как молекула азота слабо активирована в рассмотренных комплексах и не обладает достаточной основностью можно было ожидать образование аддукта (LiC<sub>60</sub>LiN<sub>2</sub>)(H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup> с водородной связью N⋯H как в аддукте N<sub>2</sub>(H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup>. Однако взаимодействие фуллерен-азотного комплекса с (H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup> происходит с протонированием координированной молекулы N<sub>2</sub> и образованием водородной связи N<sub>2</sub>H⋯H<sub>2</sub>O (см. рис. 3). Таким образом, в данном случае атом Li в фуллерен-азотном комплексе выступает в ро-

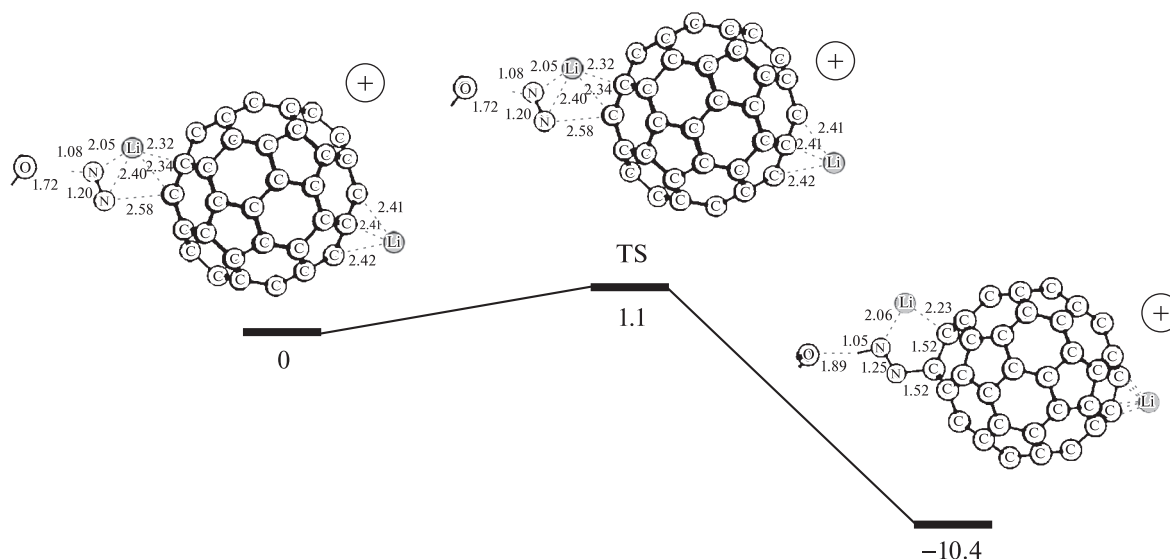


Рис. 3. Энергетическая диаграмма образования первичного продукта со связью N–C при протонировании комплекса  $\text{LiC}_{60}\text{LiN}_2$ .

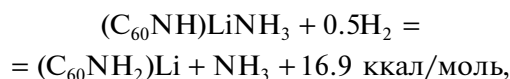
ли нейтрального атома, а не катиона и промотирует образование N–H связи как и при взаимодействии  $\text{LiN}_2$  с  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Распределение электронной плотности в аддукте  $(\text{LiC}_{60}\text{LiN}_2\text{H}\cdots\text{H}_2\text{O})^+$  согласуется с такой точкой зрения: заряды на фрагментах  $\text{N}_2\text{H}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  равны  $-0.072$  и  $+0.16$ . В целом группировка  $\text{LiN}_2\text{H}\cdots\text{H}_2\text{O}$  имеет заряд  $0.41$ , такой же как и на атоме Li в структуре  $\text{LiC}_{60}\text{Li}$ . Таким образом нейтрализация заряда протона происходит за счет превращения дианиона фуллера в моноанион.

Первичный продукт протонирования молекулы  $\text{N}_2$  с небольшой энергией активации  $1.1$  ккал/моль трансформируется в первичный продукт со связью N–C,  $\text{Li}(\text{C}_{60}\text{N}_2\text{H})\text{Li}^+\cdots\text{H}_2\text{O}$  (см. рис. 3) с выигрышем  $10.4$  ккал/моль. В этом случае заряд на группировке  $\text{LiN}_2\text{H}\cdots\text{H}_2\text{O}$  уменьшается до  $+0.073$ . Таким образом, учитывая заряд на втором атоме лития  $+0.47$ , находим, что заряд на фуллереновом лиганде меняется от  $-0.82$  в комплексе  $\text{LiC}_{60}\text{Li}$  до  $+0.46$  в процессе превращения в продукт со связью N–C в результате протонирования фуллерен-азотного комплекса лития. Это сопровождается двухэлектронным восстановлением молекулы  $\text{N}_2$  и удлинением N–N связи до  $1.25$  Å.

Для изучения дальнейшего восстановления молекулы  $\text{N}_2$  выбран модельный комплекс  $(\text{C}_{60}\text{NNH})\text{Li}$  (см. рис. 4). Его геометрические характеристики практически совпадают с данными для комплекса  $\text{Li}(\text{C}_{60}\text{N}_2\text{H})\text{Li}^+\cdots\text{H}_2\text{O}$ , включающего дополнительный координированный ион  $\text{Li}^+$  и внешнесферную молекулу воды. Средство к

электрону для комплексов  $\text{C}_{60}\text{Li}$  и  $(\text{C}_{60}\text{NNH})\text{Li}$ ,  $2.71$  и  $2.75$  эВ сопоставимы. Поэтому при потенциалах восстановления  $\text{C}_{60}$  до дианиона будет происходить перенос электрона на  $(\text{C}_{60}\text{NNH})\text{Li}$  и при последующем протонировании образуется комплекс  $(\text{C}_{60}\text{NHNH})\text{Li}$  с выигрышем энергии  $4.0$  ккал/моль, рассчитанным относительно  $\text{H}_2$  как источника электрона и протона. Изомерная структура  $(\text{C}_{60}\text{NNH}_2)\text{Li}$  имеет большую энергию на  $6.0$  ккал/моль. Энергетические эффекты последующих стадий на рис. 4 рассматривались аналогичным образом. В целом реакция восстановления азота до двух молекул  $\text{NH}_3$  характеризуется ниспадающим энергетическим профилем с небольшим эндотермическим эффектом  $3.9$  ккал/моль при образовании второй молекулы аммиака. Суммарный энергетический выигрыш в каталитической реакции  $25.6$  ккал/моль хорошо согласуется с энтальпией образования молекулы аммиака в газовой фазе  $-11.04$  ккал/моль.

При присоединении 4 атомов H к координированной молекуле  $\text{N}_2$  происходит разрыв N–N связи и образуется комплекс  $(\text{C}_{60}\text{NH})\text{LiNH}_3$  содержащий молекулу аммиака в качестве лиганда. Его отщепление требует энергетических затрат  $10.3$  ккал/моль. Однако дальнейшее присоединение атома H к атому азота промотирует отщепление  $\text{NH}_3$ , которое протекает с суммарным энергетическим выигрышем



в том числе и за счет  $\eta^6$ -координации иона  $\text{Li}^+$ .

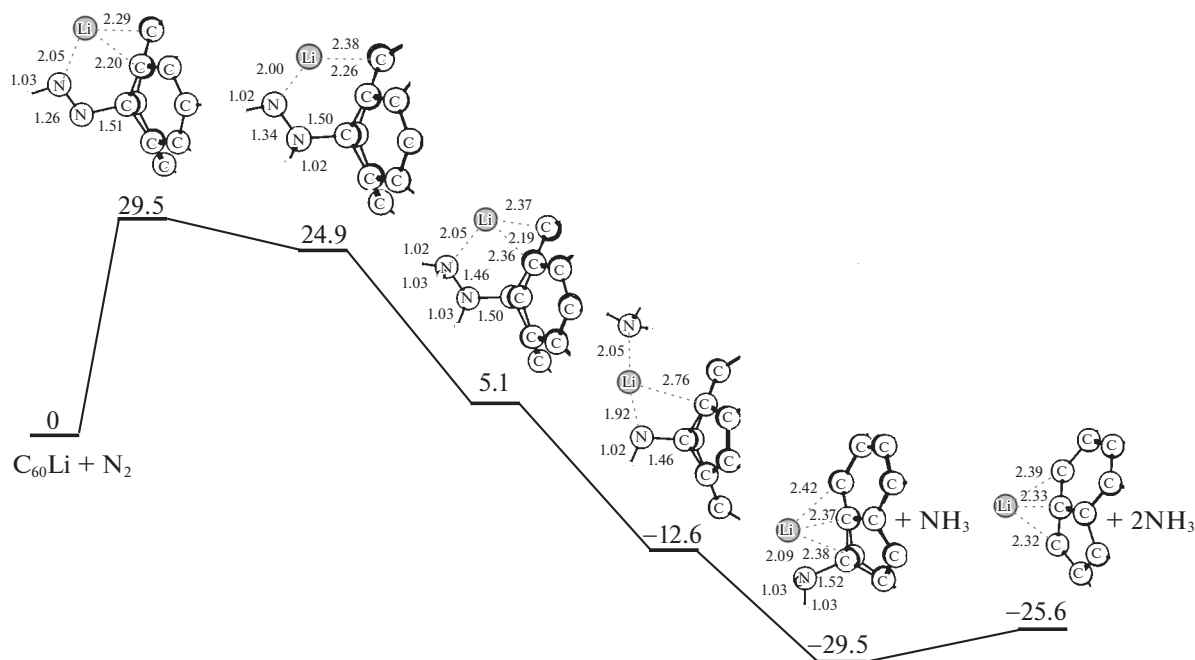


Рис. 4. Энергетическая диаграмма восстановления первичного продукта со связью N–C до двух молекул  $\text{NH}_3$ . Часть фуллеренового каркаса вдали от реакционного центра опущена, чтобы не загромождать рисунок. В каждой стадии неявно подразумевается участие одного электрона и одного протона.

Таким образом, данное исследование показывает, что следует пересмотреть точку зрения о безметалльном механизме фиксации азота в присутствии супрамолекулярного комплекса  $\text{C}_{60}(\gamma\text{-ЦД})_2$ . Роль катионов щелочных металлов можно экспериментально выявить путем замены катиона щелочного металла фонового электролита на подходящий органический катион при осуществлении электрохимической каталитической реакции.

Для уточнения энергетического профиля предложенной каталитической реакции фиксации азота требуется учет влияния молекул растворителя (воды) и возможно циклодекстриновой оболочки, что является предметом дальнейших исследований.

Работа выполнена по госзаданию. № госрегистрации АААА-А19-119071190045-0.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nishibayashi Y., Saito M., Uemura S. et al. // Nature. 2004. V. 428. P. 279.
2. Pospisil L., Bulickova J., Hromadova M. et al. // Chem. Comm. 2007. P. 2270.
3. Шестаков А.Ф. // Рос. хим. журн. 2007. Т. 51. № 5. С. 121 (Shestakov A.F. // Russ. J. General Chem. 2008. V. 78. № 4. P. 811). <https://doi.org/10.1134/S1070363208040403>
4. Трифонов Н.Ю., Шестаков А.Ф. // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 43. № 8. С. 147.
5. Zhang Y., Ye D., Gao X., Liu W., Li F. // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2007. V. 15. P. 317.
6. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
7. Stevens W.J., Basch H., Krauss M. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 6026.
8. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 416. P. 116.
9. Hirshfeld F.L. // Theor. Chim. Acta. 1977. V. 44. P. 129.
10. Parr R.G., Ayers P.W., Nalewajski R.F. // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. P. 3957. <https://doi.org/10.1021/jp0404596>
11. Ho J.W., Drake R.J., Stephan D.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 3792.
12. Bazhenova T.A., Kulikov A.V., Shestakov A.F. et al. // Ibid. 1995. V. 117. P. 12176.