

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛ $\text{Yb}@\text{C}_{60}$, $\text{Yb}@\text{B}_2\text{C}_{58}$ И $\text{Gd}@\text{B}_3\text{C}_{57}$

© 2020 г. А. В. Захарова^{a,b}, С. Г. Семенов^a, М. Е. Бедрина^{b,*}, А. В. Титов^a

^a Петербургский институт ядерной физики имени Б. П. Константина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Орлова роща 1, Гатчина, 188300 Россия

^b Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

* e-mail: m.bedrina@mail.ru

Поступило в Редакцию 10 июля 2019 г.

После доработки 10 июля 2019 г.

Принято к печати 14 июля 2019 г.

Методом DFT PBE0/SDD вычислены структурные параметры молекул $\text{Yb}@\eta^2\text{-C}_{60}$, $\text{Yb}@\eta^6\text{-C}_{60}$, $\text{Yb}@\eta^6\text{-B}_2\text{C}_{58}$, $\text{Gd}@\eta^6\text{-B}_3\text{C}_{57}$, соответствующих анионов $(1,4\text{-B}_2\text{C}_{58})^{2-}$, $(1,3,5\text{-B}_3\text{C}_{57})^{3-}$ и свободных радикалов $\text{B}_k\text{C}_{60-k}$. Иттербий координирован деградированной связью C=C в молекуле $\text{Yb}@\eta^2\text{-C}_{60}$ и 1,4-диборатациклогекса-1,3,5-триеновым фрагментом – в $\text{Yb}@\eta^6\text{-B}_2\text{C}_{58}$. Симметричное замещение трех атомов циклогекса-1,3,5-триенового фрагмента приводит к формированию циклопропанового, трех конденсированных с ним 1,4-диборатациклоокта-1,3,5,7-тетраеновых и трех боратациклоутановых фрагментов. Дипольный момент $\mu(\text{Yb}@\text{C}_{60})$ направлен от центра полости к Yb; дипольный момент $\mu(\text{Gd}@\eta^6\text{-B}_3\text{C}_{57})$ больше и имеет противоположное направление (от B_3 к Gd). Заселенности 4f-оболочки атомов Yb и Gd сохраняются. Энергия связывания эндоатома в $\text{Ln}@\text{B}_k\text{C}_{60-k}$ существенно больше, чем в $\text{Yb}@\text{C}_{60}$.

Ключевые слова: эндоэдральный металлофуллерен, иттербий, гадолиний, гетерофуллерен, структура, дипольный момент, функционал PBE0

DOI: 10.31857/S0044460X20020201

К настоящему времени разработаны методы получения эндоэдральных металлофуллеренов с лантанидом Ln в фуллереновой полости и полых гетерофуллеренов, в которых часть атомов углерода замещена атомами других элементов. Синтезированы и исследуются производные бакминстерфуллерена $\text{Ln}@\text{C}_{60}$ с эндоатомами Yb и Gd [1–9] и электронодефицитные борафуллерены $\text{B}_k\text{C}_{60-k}$ [10–17].

С целью количественной оценки эффектов замещения атомов углерода в эндоэдральном металлофуллерене атомами бора нами методом DFT PBE0 [18] с применением GAUSSIAN-09 [19] вычислены равновесные структурные параметры, величины энергии и дипольные моменты молекул $\text{Yb}@\text{C}_{60}$, $\text{Yb}@\text{B}_2\text{C}_{58}$ и $\text{Gd}@\text{B}_3\text{C}_{57}$, соответствующих полых дибората- и триборатафуллеренов $(\text{B}_k\text{C}_{60-k})^{k-}$, а также свободных радикалов $\text{B}_k\text{C}_{60-k}$ ($k = 2, 3$).

Использованные в расчетах SDD-базисы [19, 20] содержат центрированные на ядре лантанида сферические s -, p -, d -, f - и g -орбитали. Электроны и орбитали малого остова $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$, исключенные из уравнений DFT, учтены посредством псевдопотенциала SDD [19, 20]. Энергия связывания лантанида (E_b) включает разность энергий нулевых колебаний металлофуллерена и полого фуллерена, имеющих аналогичные структуры.¹

Электронное состояние молекулы охарактеризовано неприводимым представлением точечной группы симметрии равновесной конфигурации атомных ядер, математическим ожиданием квадрата полного электронного спина $\langle \hat{S}^2 \rangle$, квантовым числом M_S и вкладами в M_S от лантанида Ln

¹ Взаимодействие эндоатома лантаноида с бакминстерфуллереном экзотермично: $E_b > 0$.

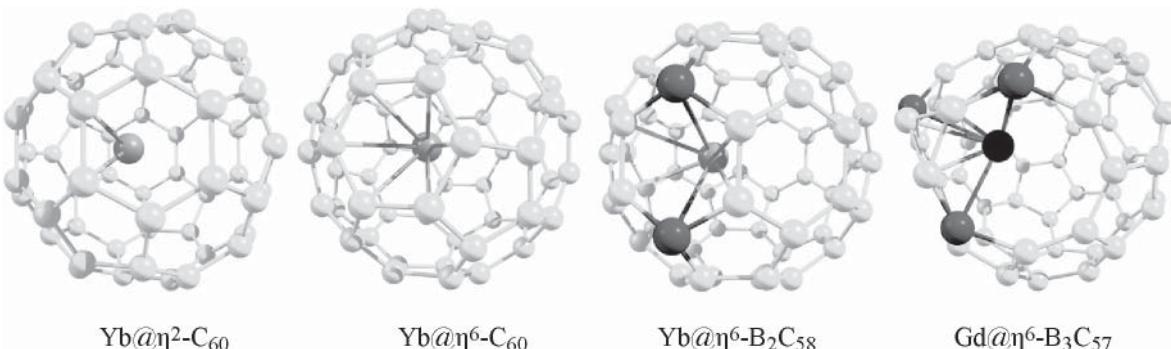


Рис. 1. Равновесные структуры эндоэдральных металлофуллеренов (кратности химических связей не показаны).

и фуллера Ω (т. е. спиновыми заселенностью n_{Ln}^s и n_{Ω}^s), а также индексом D [22], обобщающим понятие о числе неспаренных электронов в область вещественных (нечелых) чисел. В однодетерминантной теории самосогласованного поля (HF, DFT PBE0, DFT B3LYP и др.) $D = 2(\langle \hat{S}^2 \rangle - M_S^2)$ [23].

По результатам квантово-химических расчетов [9], лантан, гадолиний и лютей внутри бакминстерфуллера координируются 6-атомным циклом, а прочие лантаниды, в частности иттербий, координируются 2-атомной связью, общей для двух 6-атомных циклов. Однако нами получены два изомера, $\text{Yb}@\eta^2\text{-C}_60$ и $\text{Yb}@\eta^6\text{-C}_60$, не отличающиеся по энергии и заселенности $4f$ -оболочки и реализующиеся в зависимости от спинового состояния молекулы $\text{Yb}@\text{C}_60$. Иными словами, внедрение атома иттербия снижает симметрию и обнуляет энергию возбуждения триплетного состояния $^3A_{2g}/D_{5d}$ ($E_T = 1.695$ эВ) полого бакминстерфуллера.³

В синглетном состоянии молекулы $\text{Yb}@\text{C}_60$ иттербий образует η^2 -связь с двумя соседними атомами углерода и составляет вместе с ними треугольный фрагмент YbC_2 (рис. 1), структурные параметры которого приведены в табл. 1.

Структура полой молекулы C_60 характеризуется расчетными равновесными длинами связей $\text{C}=\text{C}$

² Спиновые заселенности определяются посредством натурального анализа электронных заселенностей базисных спин-орбиталей (NPA [21]).

³ Экспериментальное значение: 1.7 эВ [26]. Другие расчетные значения $E_T(\text{C}_60)$: 1.654 эВ (B3LYP/6-31G*) [24] и 1.873 эВ (B3LYP/6-31G) [25]. Для $\text{Ca}@\text{C}_60$ (структурного аналога $\text{Yb}@\text{C}_60$) ранее было получено малое, но отличное от нуля значение E_T : 0.21 эВ (PBE0/cc-pVDZ) [27].

1.398 Å и $\text{C}-\text{C}$ 1.457 Å. Близкие к ним величины r_g были получены методом электронной дифракции в газовой фазе: $\text{C}=\text{C}$ 1.401 Å и $\text{C}-\text{C}$ 1.458 Å [28]. В молекуле $\text{Yb}@\eta^2\text{-C}_60$ расчетная длина деградированной связи $\text{C}=\text{C}$ (1.473 Å), координирующей эндоатом Yb, больше расчетных длин связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{C}$ в полом бакминстерфуллере на 0.075 и 0.016 Å соответственно. Равновесная структура имеет симметрию C_{2v} .

В триплетном состоянии молекулы $\text{Yb}@\text{C}_60$ (UPBE0, $\langle \hat{S}^2 \rangle > 2.011$ а. е., $n_{\text{Ln}}^s 0.007$ и $n_{\Omega}^s 1.993$, два неспаренных электрона в C_60) иттербий образует η^6 -связь с шестью атомами циклогекса-1,3,5-триенового фрагмента и составляет вместе с ними гексагональную пирамиду YbC_6 . Альтернирование длин связей (1.465 и 1.440 Å) в основании пирамиды YbC_6 невелико (0.025 Å), а среднее значение длины углерод-углеродной связи на такую же величину больше средней длины связи в молекуле C_60 . Равновесная структура имеет симметрию C_{3v} .

Равновесная структура триплетного состояния $^3A_2/C_{2v}$ молекулы $\text{Yb}@\text{C}_60$ с η^2 -связью между атомом Yb и парой атомов углерода соответствует седловой точке потенциала межатомного взаимодействия, которая на 0.02 эВ выше минимума.

Вектор дипольного момента молекулы $\text{Yb}@\text{C}_60$ направлен от центра углеродной оболочки C_60 к ядру Yb. Такая ориентация свидетельствует не только об электронном переносе от иттербия к атомам углерода, но и о существенной делокализации отрицательного заряда во включающем иттербий фуллерене.

При 1,4-замещении двух атомов в циклогекса-1,3,5-триеновом фрагменте атомами бора возникает η^6 -координация иттербия, т. е. формирование низкосимметричной структуры $(^1A'//C_s)-\text{Yb}@\eta^6$ -

Таблица 1. Индексы D , энергии E_b , дипольные моменты $|\mu|$, смещения ядра Δ_{Ln} относительно центра полости и межъядерные расстояния $Ln-X$ молекул $Yb@\eta^2-C_{60}$, $Yb@\eta^6-C_{60}$, $Yb@\eta^6-B_2C_{58}$ и $Gd@\eta^6-B_3C_{57}$

Молекула	D	E_b , эВ	$ \mu $, Д	Δ_{Ln} , Å	$Ln-C$, Å	$Ln-B$, Å
$Yb@\eta^2-C_{60}$	0.00	1.3 ^a	1.26	1.234	2.463	
$Yb@\eta^6-C_{60}$	2.02	1.3 ^a	1.45	1.216	2.547	—
$Yb@\eta^6-B_2C_{58}$	0.00	3.7 ^a (17.7) ^b	2.18	1.354	2.493 ^b ; 2.641 ^c	2.633
$Gd@\eta^6-B_3C_{57}$	7.06	3.5 ^a (46.1) ^b	3.11	1.991	2.520	2.506

^a Энергия связывания атома Ln оболочкой B_kC_{60-k} . ^b Энергия связывания катиона Ln^{k+} оболочкой $(B_kC_{60-k})^{k-}$. ^c $Yb-C^{2,3}$, $Yb-C^{5,6}$.

Таблица 2. Равновесные межъядерные расстояния (Å) в гетероцикле $1,4-B_2C_4$

Связь	N^a	1,4- B_2C_{58}		$Yb@\eta^6-B_2C_{58}$	$(1,4-B_2C_{58})^{2-}$
		$D = 0$	$D = 2.11^b$	$D = 0$	$D = 0$
Эндосвязи гетероцикла					
$B^1=C^2; C^3=B^4$	6	1.550 (1.552 ^b)	1.561	1.520	1.507
C^2-C^3	3	1.400	1.487	1.486	1.474
$B^4-C^5; B^1-C^6$	5	1.573 (1.574 ^b)	1.531	1.580	1.579
$C^5=C^6$	6	1.397	1.411	1.418	1.404
Экзосвязи гетероцикла					
$B^1-C; B^4-C$	—	1.553 (1.552 ^b)	1.555	1.556	1.549
$C^2-C; C^3-C$	—	1.476	1.432	1.468	1.443
$C^5-C; C^6-C$	—	1.452	1.458	1.476	1.463

^a N – число атомов в соседнем (конденсированном) цикле. ^b Равновесное триплетное состояние с относительной энергией $E_T = 0.76$ эВ. ^c Результат расчета методом B3LYP/6-31G* [17].

B_2C_{58} . В ней иттербий координирован четырьмя атомами углерода и двумя атомами бора (рис. 2). В молекуле $Yb@\eta^6-B_2C_{58}$ энергия возбуждения вертикального триплетного состояния (1.27 эВ) больше, чем в полой молекуле $1,4-B_2C_{58}$ (0.82 эВ).

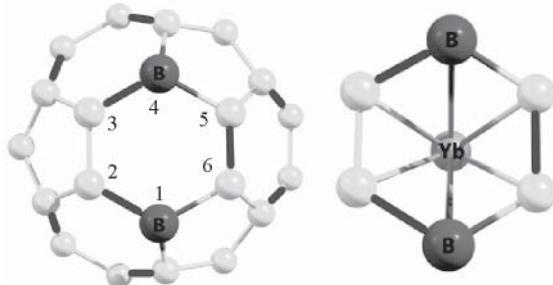
6-Атомный гетероцикл в молекуле $Yb@\eta^6-B_2C_{58}$ имеет большее сходство с соответствующим циклом в свободном дианионе $(1,4-B_2C_{58})^{2-}$, чем в электрически не заряженной молекуле $1,4-B_2C_{58}$ (табл. 2). Последняя обладает небольшим дипольным моментом: $|\mu| = 0.34$ Д. Энергия связывания иттербия при замещении бором увеличивается на 2.45 эВ.⁴ Расчетный экзотермический эффект вне-

⁴ Сопоставив энергии молекулы $1,4-B_2C_{58}$ и дианиона $(1,4-B_2C_{58})^{2-}$, мы получили расчетную величину сродства оптимального [13, 15–17] изомера диборабакминстерфуллерена к электронной паре 3.93 эВ.

дрения катиона Yb^{2+} внутрь аниона $(1,4-B_2C_{58})^{2-}$ многократно превосходит энергию связывания эндоатома Yb с 1,4-диборабакминстерфуллереном.

При симметричном замещении трех атомов углерода в циклогекса-1,3,5-триеновом фрагменте углеродной оболочки происходит перегруппировка эндоэдрального металлофуллерена с образованием яйцевидной структуры, включающей циклопропановую группу, три конденсированных с ней 1,4-диборатациклоокта-1,3,5,7-тетраеновых и три боратациклогубтановых фрагмента (рис. 3). В 3-, 4- и 5-атомных циклах все связи между атомами ординарные, в 6- и 8-атомных циклах чередование двойных и ординарных связей проявляется в их длинах (табл. 3).

Углерод-углеродные связи в циклопропановых группах, принадлежащих металлофуллерену $Gd@$

Рис. 2. Фрагменты молекулы $\text{Yb}@\eta^6\text{-B}_2\text{C}_{58}$.

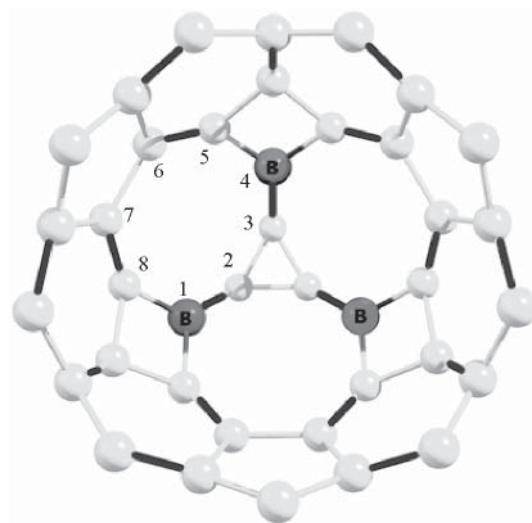
$\eta^6\text{-B}_3\text{C}_{57}$ и полой оболочке ($^4A_2//C_{3v}$)-1,3,5-B₃C₅₇ (UPBE0, $\langle\hat{S}^2\rangle$ 3.778 а. е.) или ($^1A_1//C_{3v}$)-(1,3,5-B₃C₅₇)³⁻, по межъядерным расстояниям (1.466, 1.448 и 1.455 Å соответственно) аналогичны связи $=\text{C}-\text{C}=$ (1.462 Å; ED 1.453 Å [29]) в молекуле триметилиденциклогептана. В отсутствие сопряжения двойных связей в незамещенном циклопропане ординарная связь C–C длиннее: 1.524 Å (ED 1.510 Å [29]). Структура гетероциклической системы в молекуле Gd@ $\eta^6\text{-B}_3\text{C}_{57}$ имеет большее сходство со структурой соответствующего цикла в свободном анионе (1,3,5-B₃C₅₇)³⁻, чем в полом электрически незаряженном свободном трирадикале ($^4A_2//C_{3v}$)-1,3,5-B₃C₅₇ (табл. 3).

Гадолиний координирован тремя атомами бора при циклопропановой группе и тремя атомами углерода, составляющими эту группу, образуется равновесная структура Gd@ $\eta^6\text{-B}_3\text{C}_{57}$ с симметрией C_{3v} . Направление вектора дипольного момента

Таблица 3. Равновесные межъядерные расстояния (Å) в 8-атомных гетероциклах трирадикала 1,3,5-B₃C₅₇, аниона (1,3,5-B₃C₅₇)³⁻ и молекулы Gd@ $\eta^6\text{-B}_3\text{C}_{57}$

Связь	N^a	1,3,5-B ₃ C ₅₇	(1,3,5-B ₃ C ₅₇) ³⁻	Gd@ $\eta^6\text{-B}_3\text{C}_{57}$
B ¹ =C ² ; C ³ =B ⁴	8	1.473	1.456	1.456
C ² –C ³	3	1.448	1.455	1.466
B ⁴ –C ⁵ ; B ¹ –C ⁸	4 ^б	1.602	1.607	1.625
C ⁵ =C ⁶ ; C ⁷ =C ⁸	6	1.416	1.416	1.411
C ⁶ –C ⁷	5	1.501	1.530	1.523

^a N – число атомов в цикле, конденсированном по указанной связи с 8-атомным циклом. ^б Расстояния C–C в 4-атомном цикле: 1.462 Å (свободный трирадикал), 1.474 Å (полый анион) и 1.469 Å (при наличии гадолиния).

Рис. 3. Фрагмент молекулы Gd@ $\eta^6\text{-B}_3\text{C}_{57}$.

вдоль оси симметрии от циклопропановой группы к ядру гадолиния указывает на локализацию отрицательного заряда в гетероциклической системе фуллерена. Вектор дипольного момента $\langle\mu\rangle$ полого трирадикала 1,3,5-B₃C₅₇ имеет аналогичную ориентацию (от атомов бора к центру гетерофуллерена), но эндоатом гадолиния увеличивает $|\langle\mu\rangle|$ на 1.10 Д.

На внутриатомной 4f-оболочке гадолиния находятся семь неспаренных электронов. Математическое ожидание квадрата полного электронного спина $\langle\hat{S}^2\rangle$ 15.78 а. е. (больше 15.75 а. е.) и величины n^s_{Ln} 7.15 и n^s_{Ω} –0.15 свидетельствуют о спиновой поляризации компонентов эндоэдрального комплекса.

Таким образом, результаты квантово-химических расчетов свидетельствуют о высокой прочности η^6 -связи лантанода с атомами бора и углерода в боразамещенных эндоэдральных

металлофуллеренах и о локализации перенесенных на гетерофуллерен электронов в области этой связи. Эндоатом иттербия подавляет синглет-триплетное расщепление основного электронного состояния незамещенной полициклической системы бакминстерфуллерена и обеспечивает квазивырождение изомеров $\text{Yb}@\eta^2\text{-C}_{60}$ (синглетное состояние) и $\text{Yb}@\eta^6\text{-C}_{60}$ (триплетное состояние). Вместе с тем, он увеличивает синглет-триплетное расщепление основного состояния 1,4-дигорбакминстерфуллерена. Гетероциклическая система молекулы $\text{Gd}@\eta^6\text{-B}_3\text{C}_{57}$ включает 3-атомный углеродный цикл. Выполненное нами исследование дополняет и уточняет имеющиеся сведения о гетерофуллеренах и молекуле $\text{Yb}@\text{C}_{60}$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shinohara H.* // Rep. Prog. Phys. 2000. Vol. 63. N 6. P. 843. doi 10.1088/0034-4885/63/6/201
2. *Popov A.A., Yang S., Dunsch L.* // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. N 8. P. 5989. doi 10.1021/cr300297r
3. *Kubozeno Y., Maeda H., Takabayashi Y., Hiraoka K., Nakai T., Kashino S., Emura S., Ukita S., Sogabe T.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol. 118. N 29. P. 6998. doi 10.1021/ja9612460
4. *Boltalina O.V., Ioffe I.N., Sorokin I.D., Sidorov L.N.* // J. Phys. Chem. 1997. Vol. 101. N 50. P. 9561. doi 10.1021/jp972643f
5. *Sabirianov R.F., Mei W.N., Lu J., Gao Y., Zeng X.C., Bolksar R.D., Jeppson P., Wu N., Caruso A.N., Dowben P.A.* // J. Phys. Condensed Matter. 2007. Vol. 19. N 8. P. 082201. doi 10.1088/0953-8984/19/8/082201
6. *Lu J., Zhang X., Zhao X.* // Appl. Phys. (A). 2000. Vol. 70. N 4. P. 461. doi 10.1007/s003390000431
7. *Lu J., Mei W.N., Jing M.W., Sabirianov R.F., Gao Y., Zeng X.C., Li G.P., Gao Z.X., You L.P., Xu J., Yu D.P., Ye H.Q.* // Chem. Phys. Lett. 2006. Vol. 452. N 1. P. 82. doi 10.1016/j.cplett.2006.04.098
8. *Lian Y., Shi Z., Zhou X., Gu Z.* // Chem. Mater. 2004. Vol. 16. N 9. P. 1704. doi 10.1021/cm0344156
9. *Gao X., Sun B., Zhao Y., Chen B.-Z., Gao X.* // Dalton Trans. 2015. Vol. 44. N 20. P. 9561. doi 10.1039/c4dt03766a
10. *Guo T., Jin C., Smalley R.E.* // J. Phys. Chem. 1991. Vol. 95. N 13. P. 4948. doi 10.1021/j100166a010
11. *Muhr H.J., Nesper R., Schnyder B., Koetz R.* // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 249. N 5. P. 399. doi 10.1016/0009-2614(95)01451-9
12. *Cao B., Zhou X., Shi Z., Gu Z., Xiao H., Wang J.* // Fullerene Sci. Technol. 1998. Vol. 6. N 4. P. 639. doi 10.1080/10641229809350225
13. *Chen Z., Zhao X., Tang A.* // J. Phys. Chem. (A). 1999. Vol. 103. N 50. P. 10961. doi 10.1021/jp9908707
14. *Zou Y.J., Zhang X.W., Li Y.L., Wang B., Yan H., Cui J.Z., Liu L.M., Da D.A.* // J. Mat. Sci. 2002. Vol. 37. N 5. P. 1043. doi 10.1023/a:1014368418784
15. *Gard I., Sharma H., Dharamvir K., Jindal V.K.* // J. Comput. Theor. Nanosci. 2011. Vol. 8. N 4. P. 642. doi 10.1166/jctn.2011.1734
16. *Ostrowski S., Jamroz M.H., Rode J.E., Dobrowol'ski J.C.* // J. Phys. Chem. (A). 2012. Vol. 116. N 1. P. 631. doi 10.1021/jp208687c
17. *Qi J., Zhu H., Zheng M., Hu X.* // RSC Adv. 2016. Vol. 6. N 99. P. 96752. doi 10.1039/c6ra20768e
18. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. N 18. P. 3865. doi 10.1103/PhysRevLett.77.3865; *Adamo C., Barone V.* // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110. N 13. P. 6158. doi 10.1063/1.478522
19. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* Gaussian 09, Rev. D.01. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2013.

20. *Cao X, Dolg M.* // *J. Chem. Phys.* 2001. Vol. 115. N 16. P. 7348. doi 10.1063/1.1406535

21. *Reed A.E., Weinstock R.B., Weinhold F.* // *J. Chem. Phys.* 1985. Vol. 83. N 2. P. 735. doi 10.1063/1.449486

22. *Takatsuka K., Fueno T., Yamaguchi K.* // *Theor. Chim. Acta.* 1978. Vol. 48. N 3. P. 175. doi 10.1007/BF00549017

23. *Staroverov V.N., Davidson E.R.* // *Chem. Phys. Lett.* 2000. Vol. 330. N 1–2. P. 161. doi 10.1016/S0009-2614(00)01088-5

24. *Fueno H., Takenaka Y., Tanaka K.* // *Opt. & Spectrosc.* 2011. Vol. 111. N 2. P. 248. doi 10.1134/S0030400X11080133

25. Семенов С.Г., Бедрина М.Е. // Оптика и спектр. 2014. Т. 116. N 2. С. 190. doi 10.7868/S0030403414020196; Semenov S.G., Bedrina M.E. // Opt. & Spectrosc. 2014. Vol. 116. N 2. P. 173. doi 10.1134/S0030400X14020180

26. *Haufler R.E., Wang L.S., Chibante L.P.F., Jin, C., Conceicao J., Chai Y., Smalley R.E.* // *Chem. Phys. Lett.* 1991. Vol. 179. N 5-6. P. 449. doi 10.1016/0009-2614(91)87084-O

27. Семенов С.Г., Макарова М.В. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 4. С. 648; Semenov S.G., Makarova M.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 4. P. 889. doi 10.1134/S1070363215040210

28. *Hedberg K., Hedberg L., Bethune D.S., Brown C.A., Dorn H.C., Johnson R.D., Vries de M.* // *Science.* 1991. Vol. 254. N 5030. P. 410. doi 10.1126/science.254

29. Вилков Л.В., Масрюков В.С., Садова Н.И. Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978. С. 108.

Quantum-Chemical Study of $\text{Yb}@\text{C}_{60}$, $\text{Yb}@\text{B}_2\text{C}_{58}$, and $\text{Gd}@\text{B}_3\text{C}_{57}$ Molecules

A. V. Zakharova^{a,b}, S. G. Semenov^a, M. E. Bedrina^{b,*}, and A. V. Titov^a

^a Konstantinov Petersburg Institute of Nuclear Physics, National Research Center “Kurchatov Institute”, Gatchina, 188300 Russia

^b St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: m.bedrina@mail.ru

Received July 10, 2019; revised July 10, 2019; accepted July 14, 2019

Using the DFT PBE0/SDD method, the structural parameters of $\text{Yb}@\eta^2\text{-C}_{60}$, $\text{Yb}@\eta^6\text{-C}_{60}$, $\text{Yb}@\eta^6\text{-B}_2\text{C}_{58}$, $\text{Gd}@\eta^6\text{-B}_3\text{C}_{57}$ molecules, the corresponding anions $(1,4\text{-B}_2\text{C}_{58})^{2-}$, $(1,3,5\text{-B}_3\text{C}_{57})^{3-}$ and free radicals $\text{B}_k\text{C}_{60-k}$ were calculated. Ytterbium is coordinated by the degraded $\text{C}=\text{C}$ bond in the $\text{Yb}@\eta^2\text{-C}_{60}$ molecule and the 1,4-diboratacyclohexa-1,3,5-triene fragment in $\text{Yb}@\eta^6\text{-B}_2\text{C}_{58}$. Symmetric substitution of three atoms of the cyclohex-1,3,5-triene fragment leads to the formation of cyclopropane, three 1,4-diboratacycloocta-1,3,5,7-tetraenes and three boratacyclobutane fragments fused with it. The dipole moment $\mu(\text{Yb}@\text{C}_{60})$ is directed from the center of the cavity to Yb; the dipole moment $\mu(\text{Gd}@\eta^6\text{-B}_3\text{C}_{57})$ is larger and has the opposite direction (from B_3 to Gd). The populations of the 4f-orbitals of the Yb and Gd atoms are conserved. The binding energy of the endoatom in $\text{Ln}@\text{B}_k\text{C}_{60-k}$ is significantly higher than that in $\text{Yb}@\text{C}_{60}$.

Keywords: endohedral metallofullerene, ytterbium, gadolinium, heterofullerene, structure, dipole moment, PBE0 functional