

## ЭКЗО- И ЭНДО-КОМПЛЕКСЫ Fe(0) С АЛЛОТРОПНЫМИ МОДИФИКАЦИЯМИ УГЛЕРОДА НА ПРИМЕРЕ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub>: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2021 г. К. В. Зайцев<sup>a,\*</sup>, А. Ю. Опруненко<sup>a</sup>, И. П. Глориезов<sup>a</sup>, М. С. Нечаев<sup>a,b</sup>,  
Ю. Ф. Опруненко<sup>a</sup>, А. Е. Кузнецов<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Ленинские горы 1/3, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup> Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева Российской академии наук, Москва, 119991 Россия

<sup>c</sup> Технический университет Сантьяго, Санта Мариа, 7660251 Чили

\*e-mail: zaitsev@org.chem.msu.ru

Поступило в Редакцию 5 марта 2021 г.

После доработки 31 марта 2021 г.

Принято к печати 4 апреля 2021 г.

Структуры экзо- и эндо-комплексов C<sub>60</sub> с нульвалентным железом Fe<sup>0</sup>, в которых металл локализуется снаружи или внутри молекулы фуллерена C<sub>60</sub> соответственно, оптимизированы с использованием метода функционала плотности. Установлено, что для триплетов η<sup>6</sup>- и η<sup>2</sup>-комплексов, в которых атом железа локализован по двойной связи между пятичленным и шестичленным кольцами или между шестичленными кольцами, энергия ниже, чем для соответствующих синглетов и квинтетов. Определены геометрические и термодинамические параметры исследуемых комплексов.

**Ключевые слова:** фуллерены, фуллерен C<sub>60</sub>, комплексы Fe<sup>0</sup>-C<sub>60</sub>, комплексы с полиароматическими лигандами, триплет Fe<sup>0</sup>, метод функционала плотности

**DOI:** 10.31857/S0044460X21050115

Комплексы переходных металлов с полиароматическими лигандами различной гаптности привлекают значительное внимание благодаря широкому применению этих соединений в медицине [1] и катализе [2], что вызвано их структурными и динамическими особенностями. В качестве лигандов в подобных комплексах могут выступать как органические соединения (замещенные арены, нафталин, антрацен и др.), так и их замещенные аналоги, например, содержащие элементы 14-ой группы вместо атомов углерода [3]. В частности, мы показали принципиальную возможность осуществления динамической гаптотропной η<sup>6</sup>-η<sup>6</sup>-перегруппировки не только в углеродных аналогах [4], но и в ароматических соединениях с участием атома германия [5].

На этом фоне перспективным для практического использования, кроме медицины и катализа, могут быть и другие сферы науки и промышленности. В их число входит материаловедение и электроника, сенсоры для идентификации газов, сорбция и хранение водорода и пр. Поэтому важными представляются исследования комплексов переходных металлов с аллотропными модификациями углерода, в частности с фуллеренами [6], в том числе с аналогами C<sub>60</sub>, допированными тяжелыми элементами 14-ой группы (C<sub>59</sub>E, E = Si [7], Ge [8], Sn [9]). Специальный интерес представляет и сравнительно малоизученная область – элемент- и металлоорганическая химия производных фуллеренов, полученных путем, например, гидросилилирования двойной связи [10], а также их

$\sigma$ - и  $\pi$ -комплексы с переходными металлами [11, 12]. Внутренняя полость сфероидального  $C_{60}$  составляет 7 Å, и в нее могут быть внедрены атомы большинства переходных и непереходных металлов. Следует отметить, что включение переходных металлов внутрь фуллеренов  $C_{59}E$  или даже более мелких кластеров элементов 14-ой группы, например,  $E_{20}$  ( $E = Si, Ge, Sn$ ) [13], приводит к стабилизации этих производных.

Железо,  $Fe^0$ , было выбрано нами в качестве переходного металла для исследования потому, что оно играет огромную роль в «зеленой» химии, широко распространено и дешево [14]. Комплексы железа в достаточно больших количествах (гемы) входят в состав большинства организмов, в том числе и в организм человека, т. е. хорошо совместимы с биологическими тканями [15], что важно в медицинской химии и биологии. Соединения  $Fe^0$  часто имеют каталитическую активность сравнимую с комплексами благородных металлов [16]. Их основное преимущество состоит в том, что они являются более удобными в технологическом смысле и не наносящими вред окружающей среде реагентами.

Многим металлоорганическим производным фуллеренов, например, координированными с поверхностью  $C_{60}$  различным металлоорганическим группам, а также атомам и ионам металлов, кластерами, карбидам и нитридам металлов  $M_nL_m$  ( $L = C, N$ ), в которых металлоорганическая группа находится внутри или снаружи клетки фуллерена  $C_{60}$  [17], присуще динамическое поведение. Такое поведение связано с перемещением металлоорганических групп по поверхности фуллерена, т. е. с металлоторопных гаптотропных перегруппировок, когда металл со своим лигандным окружением внутримолекулярно перемещается из одного положения лиганда в другое. Это явление может быть изучено с использованием динамического ЯМР на различных магнитных ядрах, при этом можно определить активационные барьеры металлоторопными гаптотропными перегруппировками. Таким соединениям и динамике в них посвящен ряд обзоров, вследствие их, как было указано выше, важности в медицине, биологии, материаловедении и промышленности [18]. При этом присущая этим комплексам высокая каталитическая активность часто связана с тем, что в ходе металлоторопных

гаптотропных перегруппировок у металла в молекуле катализатора освобождаются координационные места, и он может дополнительно локализовать в своей координационной сфере субстрат и реагент для их дальнейших каталитических превращений [19].

Теоретически, атом переходного металла, в частности нульвалентное железо  $Fe^0$ , может многими способами ковалентно связываться с фуллереном  $C_{60}$  с образованием  $\sigma$ - и/или  $\pi$ -комплексов различной гаптности, координируясь при этом с одним или несколькими атомами углерода шестичленного или пятичленного колец, а также с изолированной двойной связью между шестичленными или между шестичленным и пятичленным кольцами с образованием, соответственно, комплексов с различной гаптностью от  $\eta^6$  до  $\eta^1$ . Дополнительной возможностью является образование двух пространственно различающихся типов координации: *экзо*- и *эндо*- комплексов, т. е. когда металл находится на внешней стороне фуллерена или внутри него, соответственно [20]. Современные методы электронной микроскопии (HREM) часто позволяют «видеть» локализацию металла, как внутри фуллерена, так и снаружи, т. е. на поверхности [21]. Для определения структуры и типа связывания *эндо*- и *экзо*-фуллеренов используют также различные методы спектрального анализа, в частности EXAFS [22], мессбауеровскую спектроскопию [23] и спектроскопию ЯМР  $^{13}C$  [24]. К *эндо*-металлофуллеренам проявляет большой интерес современная медицина [25], что объясняется разнообразными возможностями использовать эти наночастицы, например, при разработке эффективных контрастных материалов для томографических методов диагностики: магнитно-резонансных, рентгеновских и пр. [26]. Эти системы используются также при внедрении радиоактивных меток и получении радиофармпрепаратов (радиоактивных изотопов) путем активации ядер тяжелых атомов внутри фуллереновых каркасов, препятствующих их выходу в ткани, при облучении последних нейтронами и/или протонами [27].

Следует отметить, что методы синтеза *эндо*- и *экзо*-комплексов при прямом взаимодействии паров углерода и железа разработаны все еще недостаточно хорошо и большинство комплексов представляют собой смеси различных соединений с

недоказанной структурой (*эндо*- и *экзо*-комплексы, комплексы внедрения по связи C–C, *эндо*-комплексы, содержащие различные кластеры  $Fe_n@C_{60}$ , карбиды  $Fe_nC_m@C_{60}$  и т. д.) [28]. Однако в целом, металлоорганическая химия фуллеренов, демонстрирующая в последнее десятилетие огромные успехи, все еще является крайне сложной и дорогостоящей областью науки.

Металлопроизводные фуллеренов достаточно трудно получить (необходимы высоковакуумное оборудование, лазерная техника для испарения металлов), очистить от примесей (ВЭЖХ на дорогостоящих носителях с использованием экзотических элюентов) и идентифицировать физико-химическими методами (масс-спектрометрия, ЯМР  $^{13}C$ , ИК, Раман, оптическая, мёссбауэровская и EXAFS спектроскопия). Все эти методы пока еще достаточно дороги, а соответствующая аппаратура может отсутствовать в обычных низкобюджетных академических и промышленных лабораториях.

В одной из немногих работ [29] описаны *экзо*- и *эндо*-комплексы железа с фуллереном  $C_{60}$ , хотя структура *эндо*-комплексов выяснена не до конца; они описываются как комплексы внедрения по связи C–C без проникновения атома металла внутрь клетки. Использование ВЭЖХ в связи с неустойчивостью комплексов не позволило выделить эти соединения в чистом виде и определить их структуру, например, методом рентгеноструктурного анализа, т. е. вывод об их строении был сделан лишь на основании масс-спектрометрии. В работе [30], тем не менее, авторам удалось провести синтез, выделение и изучение структуры комплекса, который был достаточно строго определен как *эндо*-комплекс  $Fe@C_{60}$ . Для получения *эндо*-комплекса железа с фуллереном  $C_{60}$  использовалась лазерная абляция паров углерода совместно с  $Fe(CO)_5$ , которая, как было показано, вследствие высокобарьерного формирования клетки фуллера  $C_{60}$  из паров углерода вокруг атома железа приводит к образованию комплекса внедрения *эндо*- $Fe@C_{60}$ . Совместное использование ВЭЖХ и масс-спектрометрии, спектроскопии Мёссбауера и EXAFS позволяет утверждать, что образуется действительно *эндо*-комплекс с нульвалентным железом. Это подтверждается высокой измеренной энергией образования комплекса, а также фрагментацией комплекса в условиях масс-спектрометрии

с отрывом карбида железа  $FeC_2$ , т. е. с разрушением замкнутой структуры  $C_{60}$  и появлением пика от Fe. Устойчивость комплекса в условиях ВЭЖХ и спектры УФ свидетельствует также в пользу образования  $Fe@C_{60}$ . Рентгеноструктурный анализ или аналогичные методы прямого наблюдения структуры комплекса, например ЯМР  $^{13}C$ , в литературе найдены не были.

В связи с этим для определения координационного числа (гаптности) и структурных особенностей и различий, полученных ранее комплексов *экзо*- $Fe-C_{60}$  и *эндо*- $Fe@C_{60}$ , нами был осуществлен расчет и оптимизация методом функционала плотности этих двух стереоизомеров для *триплетного* состояния железа **1** и **2** (см. рисунок). Эти соединения являются модельными не только для комплексов переходных металлов с фуллеренами, содержащими исключительно атомы углерода ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и т. д.), но и фуллеренов, в которых один из атомов углерода заменен на элемент 14 группы, например  $C_{59}E$  ( $E = Si, Ge, Sn$ ) [7], что позволит в будущем эффективно исследовать такие важные в материаловедении производные. Проведение расчетов также для синглетов и квинтетов объясняется тем, что  $Fe^0$  имеет устойчивую тенденцию распаривать *d*-электроны при комплексообразовании с полиароматическими лигандами.

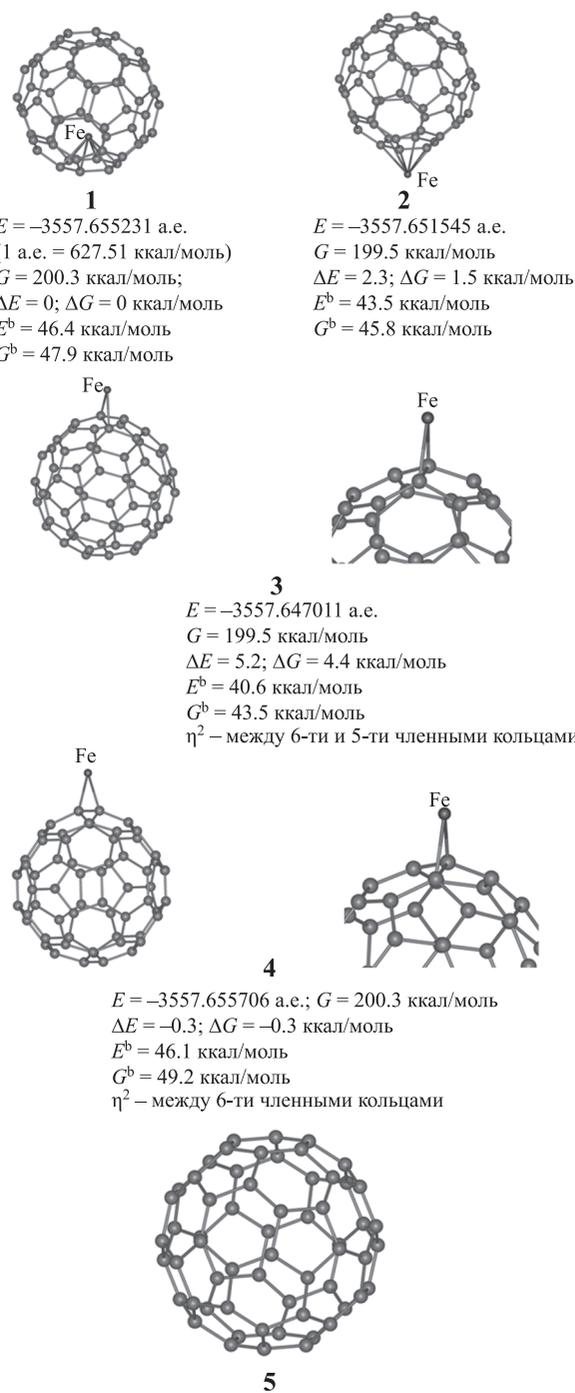
Энергия связывания металла с лигандом для триплетных комплексов **1** и **2** максимальная по сравнению с энергией связывания для синглета и квинтета. Триплетный комплекс обычно всегда ниже по энергии и реализуется предпочтительно [31]. Это и было показано в нашем случае для триплетного комплекса  $Fe@C_{60}$  с помощью метода функционала плотности, что согласуется с доказанной экспериментально парамагнитностью  $Fe@C_{60}$  [30], препятствующей регистрации спектров ЯМР  $^{13}C$  этих соединений. Структуры **1** и **2** никогда ранее прямыми методами не обнаруживались [28–30], т. е. строение *эндо*- и *экзо*-комплексов железа с  $C_{60}$  не было подтверждено и было ранее установлено лишь косвенным образом на основании масс-спектрометрии и методов синтеза.

Метод функционала плотности показывает, что оба триплетных комплекса **1** и **2** при оптимизации имеют  $\eta^6$ -структуру, т. е. железо образует гекса-гаптокоординированный  $\pi$ -комплекс либо с внутренней, либо с внешней поверхностью  $C_{60}$ .

Энергии локализованных на поверхности потенциальной энергии комплексов для различных мультиплетностей приведены в табл. 1. Для экзо-структуры **2** минимум на поверхности потенциальной энергии для мультиплетности 5 не был определен при расчете с использованием программы Природа. При оптимизации этой структуры она переходит в уже описанную структуру **4**. Соответствующая энергия была вычислена с использованием программы Gaussian и будет детально обсуждена в последующих работах с использованием этого пакета. Обычно энергия комплексов с  $\eta^6$ -координацией ниже для триплета, по сравнению с квинтетом, что подтверждается данными для комплексов **1** и **2** (табл. 1), а также литературными данными [31].

Из литературных данных также следует, что для менее симметричного фуллерена  $C_{70}$ , как и для других высших фуллеренов, оптимизация уже не дает однозначной структуры (например,  $\eta^6$ - или  $\eta^5$ -) для эндо-комплексов, как и для экзо-комплексов, и гаптность связывания с поверхностью фуллерена в эндо-комплексе зависит от смещения металла от центра клетки. Это означает, что процедура как теоретического, так и экспериментального определения строения высших металлофуллеренов, начиная с эндо- и экзо- $FeC_{70}$ , еще и с учетом вероятной динамики, связанной с перемещением атома железа по внутренней или внешней поверхности фуллерена  $C_{70}$ , является значительно более сложной задачей [32].

Методом функционала плотности нами были также обнаружены и оптимизированы еще два устойчивых экзо-комплекса **3** и **4**, имеющих  $\eta^2$ -структуру. В первом из них атом железа координирован с изолированной двойной связью между шестичленными и пятичленными кольцами (hexa-/penta-, HP). Комплекс **3** по энергии лежит значительно выше (на 4.4 ккал/мол)  $\eta^6$ -комплексов **1** и **2**; он, вероятно, представляет собой промежуточную структуру. Эта структура возникает при реализации возможных процессов миграции атома железа по поверхности лиганда при  $\eta^6, \eta^6$ - и  $\eta^2, \eta^2$ -металлотропных гаптотропных перегруппировок между шестичленными и пятичленными кольцами [17]. Второй комплекс **4** также имеет  $\eta^2$ -структуру, а атом металла в нем расположен



Структура и термодинамические параметры оптимизированных комплексов железа с фуллереном  $C_{60}$  **1–4** и лиганда **5** (PBE/L1).

над двойной связью между двумя аннелированными шестичленными кольцами (hexa-/hexa-, HH). По энергии комплекс **4** сравним с комплексами **1** и **2**, имеющими  $\eta^6$ -структуру, т. е. теоретически мо-

**Таблица 1.** Относительные энергии (ккал/моль) структур **1–4** для мультиплетностей 1, 3, 5 (синглет, триплет, квинтет)<sup>a</sup>

Мультиплетность	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
1	22.0 (21.0)	40.0 (39.6)	48.7 (47.8)	37.8 (38.3)
3	0 (0)	2.3 (1.5)	5.2 (4.4)	–0.3 (–0.3)
5	15.9 (13.7)	19.4 <sup>b</sup>	–0.8 (–1.2)	–1.2 (–1.5)

<sup>a</sup> За нуль принята энергия структуры **1** для мультиплетности 3.<sup>b</sup> Данные расчетов получены с использованием пакета программ Gaussian.**Таблица 2.** Расстояния, порядки связи, вычисленные методом функционала плотности (PBE/L1), и свободные энергии для комплексов **1–4** и лиганда **5** (C<sub>60</sub>)

Комплекс/лиганд (координация атома Fe)	$r(\text{C–C})$ , Å	$r(\text{C–C})^{\text{Fe}}$ , Å	$r(\text{Fe–C})$ , Å	$P(\text{C–C})^{\text{Fe}}$	$P(\text{Fe–C})$	$\Delta G$ , ккал/моль
<b>5</b>	1.397 1.452					
<b>1</b> ( $\eta^6$ -эндо)		1.439 1.481	2.063	1.26 1.14	0.22	0
<b>2</b> ( $\eta^6$ -экзо)		1.425 1.456	2.196	1.22 1.13	0.24	1.5
<b>3</b> ( $\eta^2$ - между шести- и пятичленными кольцами)		1.571	1.953	0.93	0.50	4.4
<b>4</b> ( $\eta^2$ - между шести- и четыречленными кольцами)		1.516	1.939	1.01	0.54	–0.3

жет реализовываться при синтезе или даже существовать как устойчивый комплекс при возможных металлотропных гаптотропных перегруппировках. Комплексов с координацией по пятичленному кольцу ( $\eta^5$ ) ни в случае *эндо*-, ни в случае *экзо*-локализации атома металла обнаружить не удалось, поэтому пока мы не рассматриваем возможность  $\eta^6, \eta^5$ -металлотропных гаптотропных перегруппировок [4]. Процессы вероятных металлотропных миграций атома железа по поверхности фуллере-на C<sub>60</sub>, включая  $\eta^6, \eta^6$ -и  $\eta^2, \eta^2$ -перегруппировки детально будут изучены нами в последующих публикациях.

На поверхности потенциальной энергии существует только минимум для  $\eta^6$ -структуры **1**. Минимумы для *эндо*- $\eta^2$ -структур, аналогичных комплексам **3** и **4**, отсутствуют, вследствие того, что последние при оптимизации переходят в структуру **1**. Причины и динамика этих превращений, определяемых гаптотропными сдвигами переходного металла, будут исследованы в дальнейшем.

Совместный анализ данных табл. 2 и рисунка показывает, что наблюдается ожидаемое увели-

чение прочности связывания металла с лигандом в структуре **1** по сравнению с аналогичным связыванием в комплексе **2**. Это объясняется благоприятным для образования связи направлением орбиталей в случае *эндо*-комплекса **1** (орбитали сближены и направлены друг к другу), по сравнению с *экзо*-комплексом **2** (орбитали разделены большим расстоянием и направлены друг от друга). Вследствие этих геометрических особенностей также наблюдается более низкая свободная энергия  $\Delta G$ , большая энергия связывания  $E^b$  и меньшее расстояние  $r(\text{Fe–C})$  до плоскости шестичленного кольца в структуре **1** по сравнению со структурой **2**.

В структурах **1** и **2** также наблюдается обычное для  $\pi$ - $\eta^6$ -комплексов увеличение длин связей C–C координированного на металле шестичленного кольца по сравнению с некоординированным лигандом C<sub>60</sub> и альтернирование этих длин при координировании шестичленного кольца на атоме Fe [4]. Наши данные по геометрическим параметрам самого фуллерена **5** также приведены в табл. 2. Они хорошо согласуются как с полученными экс-

**Таблица 3.** Величины термодинамических параметров эндо- и экзо-комплексов железа с фуллереном C<sub>60</sub> (PBE/L1)

Комплекс	$S_{\text{total}}$ , ккал/(моль·К)	$H_{\text{total}}$ , ккал/моль	$G_{\text{total}}$ , ккал/моль
<b>1</b>	147.2725	244.1717	200.2624
<b>2</b>	149.8082	244.1574	199.4921
<b>3</b>	150.1286	244.2336	199.4727
<b>4</b>	148.9996	244.7493	200.3251

периментально для фуллерена C<sub>60</sub> [33], так и с данными расчетов методом функционала плотности для этого лиганда [34]. Данные метода функционала плотности для экзо- и эндо-Fe<sup>0</sup>-комплексов фуллерена C<sub>60</sub> **1** и **2** также хорошо соответствуют данным, полученным ранее другими авторами [35].

В табл. 3 приведены рассчитанные общие термодинамические параметры: свободная энергия  $G$ , энтальпия  $H$  и энтропия  $S$  (ккал/моль) соответствующих комплексов железа. Из данных, представленных в табл. 3, можно сделать вывод о закономерном уменьшении энтропийного фактора для более компактного комплекса **1** по сравнению с комплексом **2** и для более симметричного комплекса **4** по сравнению с комплексом **3** (см. рисунок).

Таким образом, в данной работе с помощью метода функционала плотности исследовано строение синтезированных ранее, но структурно не изученных комплексов фуллерена C<sub>60</sub> с нульвалентным атомом железа Fe<sup>0</sup> в виде триплета. Комплексы **1–4** имеют свойственную комплексам нульвалентного железа с полиароматическими лигандами  $\eta^6$ - (**1** и **2**) или  $\eta^2$ -структуру (в комплексе **3** атом железа локализован по двойной связи между пятичленным и шестичленным кольцами HP, а в комплексе **4** атом железа локализован по двойной связи между шестичленными кольцами HH) [31]. Связывание металла с лигандом осуществляется либо по внутренней, либо по внешней стороне поверхности фуллерена C<sub>60</sub> с образованием эндо- (**1**) и экзо-комплексов (**2–4**) соответственно. Возможность связывания Fe<sup>0</sup> с пятичленным кольцом фуллерена C<sub>60</sub> не обнаружена. Связывание по двойной связи ( $\eta^2$ -) приводит к более высокой общей энергии для комплекса **3** (выше на 4.4 ккал/моль, возможный интермедиат при металлоторпных гаптотропных перегруппировках), однако второй  $\eta^2$ -комплекс **4** имеет энергию близкую  $\eta^6$ -комплексам и, вероятно, также может на-

блюдаться при совместном испарении углерода и железа в реакционной смеси. Рассчитаны термодинамические параметры общих величин энергии Гиббса, энтальпии и энтропии для изученных комплексов фуллерена C<sub>60</sub> с триплетом нульвалентного железа Fe<sup>0</sup>. Переходные состояния для возможных  $\eta^6$ - $\eta^2$ -металлоторпных гаптотропных перегруппировок и соответствующие им активационные барьеры в рассчитанных комплексах, а также в аналогах C<sub>59</sub>E (E = Si, Ge, Sn) будут изучены в последующих работах.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Геометрия молекул оптимизирована без каких-либо ограничений в рамках теории функционала плотности (DFT). Был использован функционал PBE [36] и скалярно-релятивистская теория. В последней используют четырехкомпонентный бесспиновый гамильтониан, полученный Дайаллом [37] и применяемый вариационным способом. Был использован электронный базисный набор L1, в котором число сжатых и примитивных функций Гаусса составляет, соответственно, {2,1}/{6,2} для H, {3,2,1}/{10,7,3} для C, {6,5,3, 1}/{21,16,11,5} для Fe [38]. Функции включены в программный комплекс PRIRODA04 [39]. Стационарные точки на поверхности потенциальной энергии идентифицируются путем анализа гессианов. Энергии активации Гиббса при 298.15 К рассчитаны с использованием приближения ограниченного ротатора и гармонического осциллятора. Все расчеты выполнены с использованием кластера MBC100k в Объединенном суперкомпьютерном центре (Москва, Россия). Комплексы Fe<sup>0</sup> были оптимизированы для триплета, для которого энергия была ниже, чем для синглета и квинтета соответственно.

#### БЛАГОДРОНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Фонду Александра Гумбольдта (Бонн, Германия) за при-

обретение рабочей станции, на которой частично были выполнены подготовительные расчеты методом функционала плотности.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yufanyi D.M., Abbo H.S., Titinchi S.J., Neville T.* // *Coord. Chem. Rev.* 2020. Vol. 414. P. 213285. doi 10.1016/j.ccr.2020.213285
2. *Yamamoto K., Higuchi K., Ogawa M., Sogawa H., Kuwata S., Hayashi Y., Kawachi S., Takata T.* // *Chem. Asian J.* 2020. Vol. 15. N 3. P. 356. doi 10.1002/asia.201901561
3. *Zaitsev K.V., Gloriovov I.P., Oprunenko Yu.F., Churakov A.V.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2019. Vol. 109. P. 107571. doi 10.1016/j.inoche.2019.107571
4. *Опруненко Ю.Ф.* // *Усп. хим.* 2000. Т. 69. № 8. С. 744; *Oprunenko Yu.F.* // *Russ. Chem. Rev.* 2000. Vol. 69. N 8. P. 683. doi 10.1070/RC2000v069n08ABEH000589
5. *Zaitsev K.V., Gloriovov I.P., Oprunenko Yu.F., Lermontova E.Kh., Churakov A.V.* // *J. Organomet. Chem.* 2019. Vol. 897. P. 217. doi 10.1016/j.jorganchem.2019.07.012
6. *Ganji M.D.* // *Phys. (E).* 2009. Vol. 41. N 8. P. 1406. doi 10.1016/j.physe.2009.04.006
7. *Mahdaviifar Z., Nomresaz Z., Shakerzadeh E.* // *Chem. Phys.* 2020. Vol. 530. P. 110606. doi 10.1016/j.chemphys.2019.110606
8. *Simeon T.M., Yanov I., Leszczynski J.* // *Int. J. Quantum Chem.* 2005. Vol. 105. N 4. P. 429. doi 10.1002/qua.20718
9. *Miller M.L., West R.* // *Chem. Commun.* 1999. N 18. P. 1797. doi 10.1039/A903477C
10. *Liu F., Spreer L., Krylov D.S., Velkos G., Avdoshenko S.M., Popov A.A.* // *Acc. Chem. Res.* 2019. Vol. 52. N 10. P. 2981. doi 10.1021/acs.accounts.9b00373
11. *Turakhia B., Chikkala S., Shah S.* // *Adv. Pharmacol. Sci.* 2019. Vol. 2019. P. 1. doi 10.1155/2019/9825969
12. *Sun Q., Wang Q., Briere T.M., Kumar V., Kawazoe Y., Jena P.* // *Phys. Rev. (B).* 2002. Vol. 65. N 23. P. 235417. doi 10.1103/PhysRevB.65.235417
13. *Polshettiwar V., Varma R.S.* // *Green Chem.* 2010. Vol. 12. N 5. P. 743. doi 10.1039/B921171C
14. *Douglas D.N., O'Reilly J., O'Connor C., Sharp B.L., Goenaga-Infante H.* // *J. Anal. At. Spectrom.* 2016. Vol. 31. N 1. P. 270. doi 10.1039/C5JA00351B
15. *Espinal-Viguri M., King A.K., Lowe J.P., Mahon M.F., Webster R.L.* // *ACS Catal.* 2016. Vol. 6. N 11. P. 7892. doi 10.1021/acscatal.6b02290
16. *Oprunenko Yu.F., Gloriovov I.P.* // *J. Organomet. Chem.* 2013. Vol. 732. P. 116. doi 10.1016/j.jorganchem.2013.02.006
17. *Lu X., Lian Y., Beavers C. M., Mizorogi N., Slanina Z., Nagase S., Akasaka T.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133. N 28. P. 10772. doi: 10.1021/ja204653z
18. *Shinohara H.* // *Rep. Prog. Phys.* 2000. Vol. 63. N 6. P. 843. doi 10.1088/0034-4885/63/6/201
19. *Эльшенбройх К.* *Металлоорганическая химия.* М.: БИНОМ, 2011. С. 587.
20. *Soto D., Salcedo R.* // *Molecules.* 2012. Vol. 17. N 6. P. 7151. doi 10.3390/molecules17067151
21. *Zuo J.M., Spence J.C.* In: *Advanced Transmission Electron Microscopy.* New York: Springer, 2017. P. 581. doi 10.1007/978-1-4939-6607-3\_17
22. *Cherepanov V.M., Lebedev V.T., Borisenkova A.A., Fomin E.V., Artemiev, A.N., Belyaev A.D., Chuev M.A.* // *Crystallogr. Rep.* 2020. Vol. 65. P. 404. doi 10.1134/S1063774520030086
23. *Kozlov V.S., Semenov V.G., Panchuk V.V.* // *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Techn.* 2017. Vol. 11. N 5. P. 908. doi 10.1134/S1027451017050093
24. *Muñoz-Castro A., King R.B.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. Vol. 22. N 41. P. 23920. doi 10.1039/D0CP03784B
25. *Goodarzi S., Da Ros T., Conde J., Sefat F., Mozafari M.* // *Mater. Today.* 2017. Vol. 20. N 8. P. 460. doi 10.1016/j.mattod.2017.03.017
26. *Castro E., Garcia A.H., Zavala G., Echegoyen L.* // *J. Mater. Chem. (B).* 2017. Vol. 5. N 32. P. 6523. doi 10.1039/C7TB00855D.
27. *Chen G., Qiu H., Prasad P.N., Chen X.* // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. N 10. 5161. doi 10.1021/cr400425h
28. *Grieves G.A., Buchanan J.W., Reddic J.E., Duncan M.A.* // *Int. J. Mass Spectrom.* 2001. Vol. 204. N 1–3. P. 223. doi 10.1016/S1387-3806(00)00362-6
29. *Basir Y.J., Anderson S.L.* // *Int. J. Mass Spectrom.* 1999. Vol. 185. P. 603. doi 10.1016/s1387-3806(98)14117-9
30. *Pradeep T., Kulkarni G.U., Kannan K.R., Row T.N.G., Rao C.N.R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114. N 6. P. 2272. doi 10.1021/ja00032a059
31. *Wang Y., Szczepanski J., Vala M.* // *Chem. Phys.* 2007. Vol. 342. N 1–3. P. 107. doi 10.1016/j.chemphys.2007.09.049
32. *Lu X., Feng L., Akasaka T., Nagase S.* // *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41. N 23. P. 7723. doi 10.1039/c2cs35214a
33. *Edberg K., Hedberg L., Bethune D.S., Brown C.A., Dorn H.C., Johnson R.D., de Vries M.* // *Science.* 1991. Vol. 254. N 5030. P. 410. doi: 10.1126/science.254.5030.410
34. *Rostami Z., Hosseinian A., Monfared A.* // *J. Mol. Graphics Modell.* 2018. Vol. 81. P. 60. doi 10.1016/j.jmgm.2018.02.009

35. Tang C.M., Deng K.M., Yang J.L., Wang X. // Chin. J. Chem. 2006. Vol. 24. N 9. P. 1133. doi: 10.1002/cjoc.200690213
36. Ernzerhof M., Scuseria G.E. // J. Chem Phys. 1999. Vol. 110. N 11. P. 5029. doi 10.1063/1.478401
37. Dyllal K.G. // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 100. N 3. P. 2118. doi 10.1063/1.466508
38. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. Vol. 281. N 1–3. P. 151. doi 10.1016/S0009-2614(97)01206-2
39. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 2005. Vol. 416. N 1–3. P. 116. doi 10.1016/j.cplett.2005.09.046

## ***exo*- and *endo*-Complexes of Fe(0) with Carbon Allotropic Modifications on the Example of Fullerene C<sub>60</sub>: Density Function Theory Study**

**K. V. Zaitsev<sup>a,\*</sup>, A. Yu. Oprunenko<sup>a</sup>, I. P. Gloriov<sup>a</sup>, M. S. Nechaev<sup>a,b</sup>,  
Yu. F. Oprunenko<sup>a</sup>, and A. E. Kuznetsov<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup> A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

<sup>c</sup> Department of Chemistry, Universidad Técnica Federico, Santa Maria 6400, Santiago, 7660251 Chile

\*e-mail: zaitsev@org.chem.msu.ru

Received March 5, 2021; revised March 31, 2021; accepted April 4, 2021

Structures of *exo*- and *endo*-complexes of fullerene C<sub>60</sub> with zero-valent Fe<sup>0</sup>, in which metal is localized inside and outside fullerene molecule, respectively, were strictly revealed with DFT method. Complexes structures ( $\eta^6$ - and  $\eta^2$ -) were optimized for triplet and their energy was lower than for corresponding singlet and quintet on this stage of consideration. Geometry and thermodynamic parameters of the complexes were established.

**Keywords:** fullerenes, fullerene C<sub>60</sub>, Fe<sup>0</sup> complexes with C<sub>60</sub>, complexes with polyaromatic ligands, triplet Fe<sup>0</sup>, DFT