

# VIBRATIONAL SPECTRA AND MOLECULAR STRUCTURE OF THE HYDROFULLERENES $C_{60}H_{18}$ , $C_{60}D_{18}$ AND $C_{60}H_{36}$ AS STUDIED BY IR AND RAMAN SPECTROSCOPY AND FIRST-PRINCIPLE CALCULATIONS

**Popov A.A.\*<sup>1</sup>, Senyavin V.M., Granovsky A.A., Lobach A.S.**

Department of Chemistry, Moscow State University, 119992 Moscow, Russia  
Institute of Problems of Chemical Physics RAS, 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russia

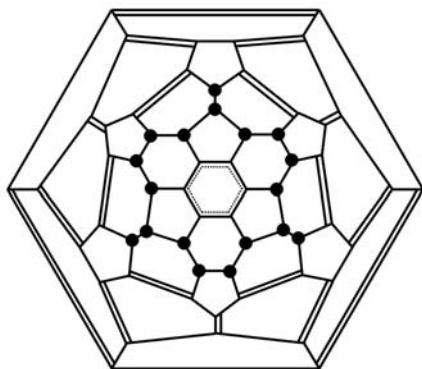
## Introduction

Hydrofullerenes  $C_{60}H_{18}$  and  $C_{60}H_{36}$  were among the first fullerene derivatives ever synthesized [1] but their vibrational spectra, though frequently studied [2-5], are not understood completely till now. Moreover, some ambiguity exists in the molecular structure of  $C_{60}H_{36}$  hydride.

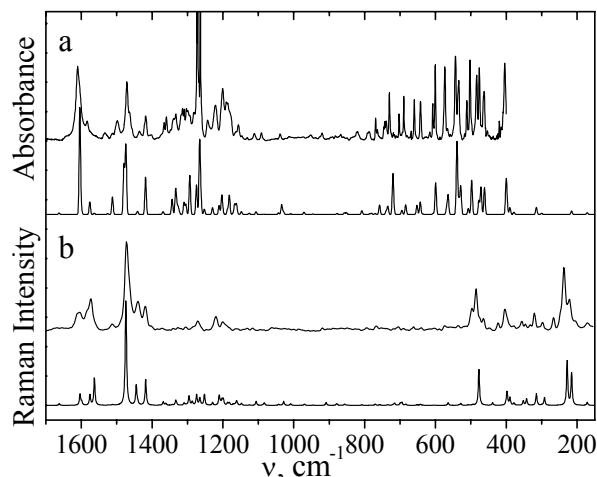
In this work we present the results of experimental IR and Raman study of  $C_{60}H_{18}$  and  $C_{60}H_{36}$  samples supplemented with theoretical calculations of the structures and vibrational features of the title molecules.

## Results and Discussion

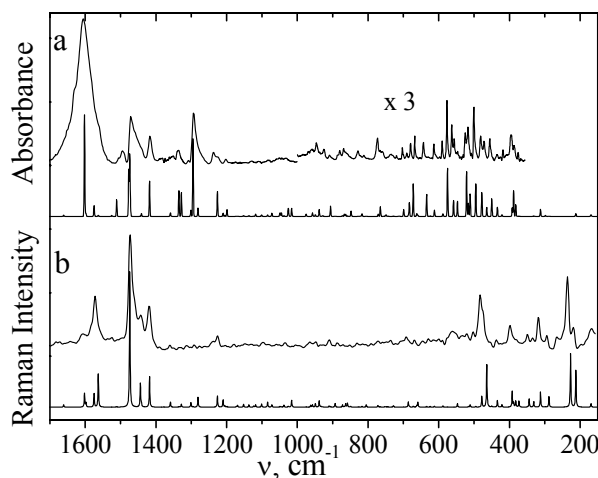
The samples of hydrofullerenes studied were obtained by the hydrogen transfer technique [5], the calculations were performed at the Hartree-Fock and the DFT levels of a theory. Nearly exact matching of the experimental data for the  $C_{60}H_{18}$  molecule (fig.1) by the simulated ones at the PBE/TZ2P computational level (fig.2) enabled us to perform a complete assignment of its vibrational spectra. The force field and the intensity parameters of this molecule were employed further to simulate the IR and Raman spectra of the deuterofullerene,  $C_{60}D_{18}$ , obtained by the direct reaction of  $C_{60}$  with  $D_2$  [6]. A perfect correspondence of the calculated data to the experimental spectra (fig.3) allowed us to conclude that the  $C_{60}H_{18}$  and the  $C_{60}D_{18}$  obtained by the different synthetic pathways are isostructural. A complete assignment of the  $C_{60}D_{18}$  spectra was hence proposed.



**Fig. 1** Schlegel diagram of  $C_{60}H_{18}$



**Fig. 2** Experimental (upper curves) and calculated (lower curves) IR (a) and Raman (b) spectra of  $C_{60}H_{18}$



**Fig. 3** Experimental (upper curves) and calculated (lower curves) IR (a) and Raman (b) spectra of  $C_{60}D_{18}$

An adequate theoretical description of the  $C_{60}H_{18}/D_{18}$  properties encouraged us to clarify the molecular structure of  $C_{60}H_{36}$  hydrofullerene (known to possess several isomeric forms [7]) on the base of the DFT structural and vibrational calculations. Firstly, an extended search of the  $C_{60}H_{36}$  stable structures was performed in the frames of a semiempirical PM3 model and at a DFT level (Table 1). Noteworthy, semiempirical

<sup>1</sup> E-mail: popov@phys.chem.msu.ru

approach underestimates relative stability of the structures with aromatic cycles, and reliable results within PM3 model are obtained only after correction of the computed energies by 60 kJ/mole per benzene ring.

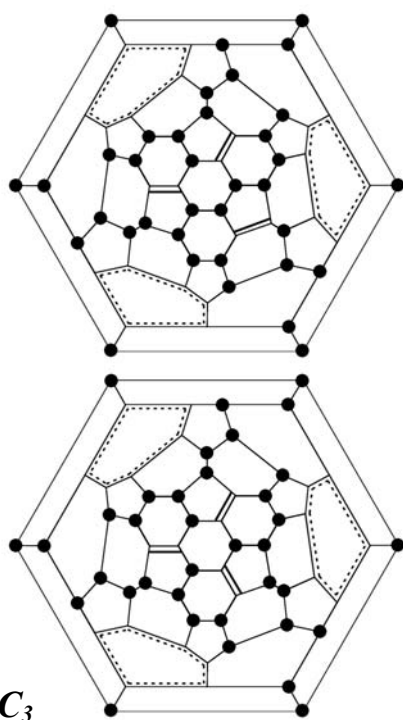
**Table 1. Relative energies of several  $C_{60}H_{36}$  isomers, computed at PM3 and PBE/TZ2P levels of theory, kJ/mol**

	PM3	DFT	DFT-PM3	N <sup>1</sup>	«PM3+» <sup>2</sup>
$T$	0.0	0.0	0.00	4	0.0
$C_1$	-35.9	17.6	53.5	3	24.3
$C_3$ (№64) <sup>3</sup>	-36.9	19.2	56.1	3	23.3
$S_6$ (№88)	-62.3	52.2	114.5	2	58.1
$S_6$ (№91)	-0.1	119.1	119.2	2	120.2
$D_{3d}$	1.8	119.1	117.3	2	122.1
$C_3$ (№3)	109.1	175.6	66.5	3	169.3
$T_h$	34.5	290.1	255.6	0	275.2

<sup>1</sup>N – number of aromatic cycles in the given structure;

<sup>2</sup> corrected PM3 relative energies;

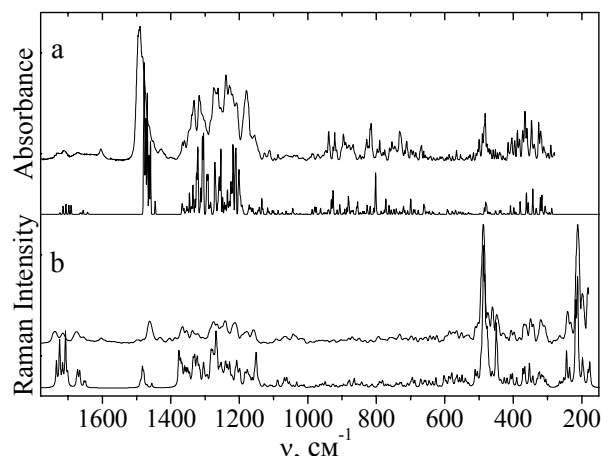
<sup>3</sup> isomer numeration is given after [8]



**Fig. 4. Schlegel diagrams of  $C_1$  and  $C_3$ (№64) isomers of  $C_{60}H_{36}$**

IR spectra for more than 30 low-energy isomers were simulated and compared to experimental data. While the  $T$ -symmetry isomer was found to be the most stable form in our and most of the previous calculations [9-11], the complexity of experimental vibrational spectra rejected the realization of such structure. Alternatively, the superposition of the simulated for the second and the third lowest-energy isomers (those of the  $C_3$ - and the

$C_1$ -symmetry), both IR and Raman spectra, perfectly fitted the experimental data (fig.5) in agreement with the recent  $^3\text{He}$  NMR spectra [7].



**Fig. 5 Experimental (upper curves) and calculated ( $0.7C_1+0.3C_3$  mixture, lower curves) IR (a) and Raman (b) spectra of  $C_{60}H_{36}$**

The reasons of formation of less stable structures in the synthetic procedure are not well understood. The probable explanations include either kinetic [11] and/or thermodynamic factors. Simulating equilibrium composition of the isomeric mixture consisting of the three lowest-energy forms of  $C_{60}H_{36}$ , we have found that the temperature increase enriches the mixture with the less symmetric structures, fraction of  $C_1$  isomer being significant above 300K.

## References

1. Haufler R.E. et al. *J. Phys. Chem.* 1990; 94: 8634.
2. Attalla M.I. et al. *J. Phys. Chem.* 1993; 97: 6329.
3. Bini R. et al. *Chem. Phys.* 1998; 232: 75.
4. Meletov K.P. et al. *Chem. Phys.* 2001; 263: 379.
5. Lobach A.S. et al. *Russ. Chem. Bull.* 1997; 46: 641.
6. Somenkov V.A. et al. *Met. Sci. Heat Treat.* 2000; 42 (7-8): 319.
7. Nossal J. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2001; 123: 8482.
8. Clare B.W., Kepert D.L. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 1999; 466: 177.
9. Dunlap B.I. et al. *J. Phys. Chem.* 1994; 98: 1756.
10. Book L.D. et al. *J. Phys. Chem.* 1994; 98: 4283.
11. Boltalina O.V. et al. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1999; 1475.

# КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ ГИДРОФУЛЛЕРЕНОВ $C_{60}H_{18}$ , $C_{60}D_{18}$ И $C_{60}H_{36}$ ПО ДАННЫМ ИК И КР СПЕКТРОСКОПИИ И НЕЭМПИРИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Попов А.А.<sup>\*2</sup>, Сенявин В.М., Грановский А.А., Лобач А.С.

Химический факультет МГУ, 119992 Москва, Российская федерация  
Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Российская федерация

## Введение

Гидрофуллерены  $C_{60}H_{18}$  и  $C_{60}H_{36}$  были одними из первых синтезированных производных фуллеренов, однако интерпретация их ИК и КР спектров, несмотря на частое использование методов колебательной спектроскопии при их изучении, к настоящему моменту не проведена. Более того, структура молекул  $C_{60}H_{36}$  до сих пор остается неизвестной.

В настоящей работе проведено исследование ИК и КР спектров образцов  $C_{60}H_{18}$  и  $C_{60}H_{36}$  и интерпретация спектров при помощи квантово-механических расчетов.

## Результаты и обсуждение

Образцы гидрофуллеренов получены путем переноса водорода с 9,10-ДГА [5], расчеты выполнены на уровне Хартри-Фока и в рамках теории функционала плотности (ТФП). Практически точное соответствие экспериментальных и рассчитанных на уровне РВЕ/TZ2P колебательных спектров молекулы  $C_{60}H_{18}$  (рис.1,2) позволило нам провести полное отнесение ИК и КР спектров этого соединения. Силовое поле и параметры интенсивностей полос были затем использованы для моделирования ИК и КР спектров дейтерофуллерена  $C_{60}D_{18}$ , синтезированного прямым дейтерированием  $C_{60}$  [6]. Хорошее соответствие результатов расчета и экспериментальных данных (рис.3) позволяет сделать вывод об идентичности строения молекул  $C_{60}H_{18}$  и  $C_{60}D_{18}$ , полученных при помощи различных методов синтеза.

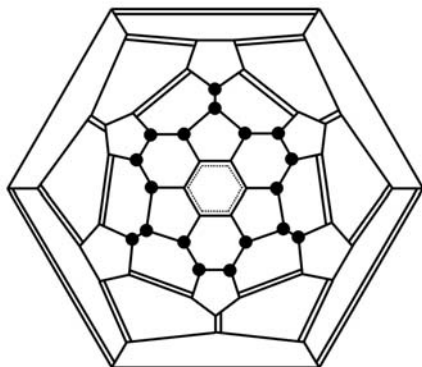


Рис. 1 Диаграмма Шлегеля молекулы  $C_{60}H_{18}$

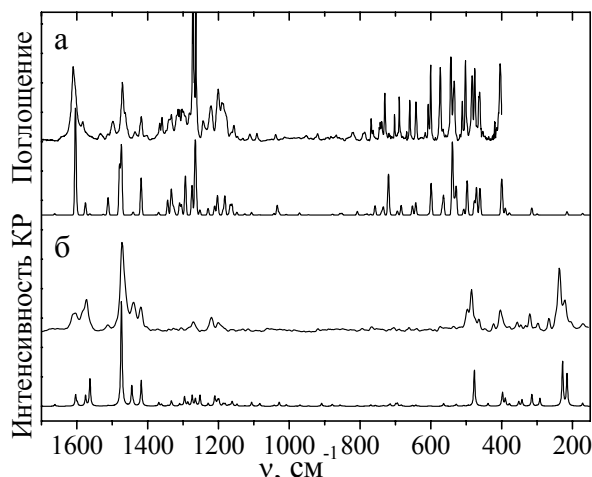


Рис. 2 Экспериментальные (верхние линии) и рассчитанные (нижние линии) ИК (а) и КР (б) спектры  $C_{60}H_{18}$

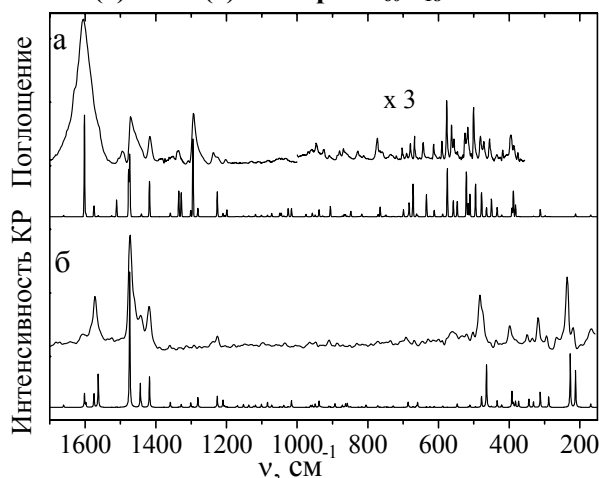


Рис. 3 Экспериментальные (верхние линии) и рассчитанные (нижние линии) ИК (а) и КР (б) спектры  $C_{60}D_{18}$

Адекватное описание экспериментальных данных о  $C_{60}H_{18}/D_{18}$  результатами расчетов позволило нам определить молекулярное строение двух основных изомеров [7] гидрофуллерена  $C_{60}H_{36}$  на основании квантово-механических расчетов структуры и колебательных спектров возможных изомеров. Сначала был проведен расширенный поиск устойчивых изомеров  $C_{60}H_{36}$  в рамках

<sup>2</sup> E-mail: popov@phys.chem.msu.ru

полуэмпирического подхода РМЗ и на уровне ТФП (таблица 1). Отметим, что полуэмпирический подход недооценивает устойчивость изомеров, содержащих ароматические циклы, и достоверные результаты в рамках РМЗ могут быть получены только после коррекции рассчитанных энергий на величину 60 кДж/моль на каждое бензольное кольцо.

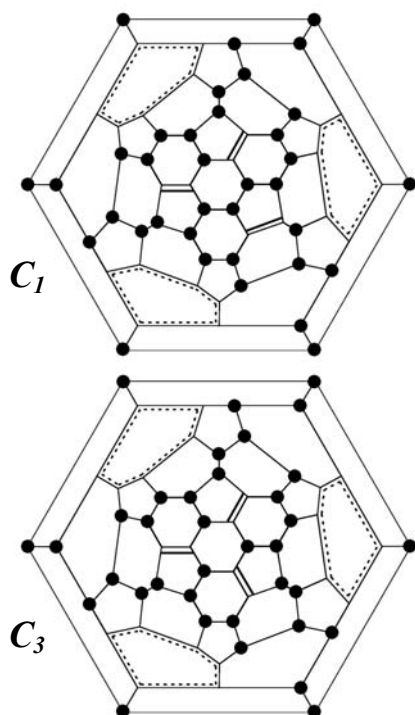
**Таблица 1. Относительные энергии некоторых изомеров  $C_{60}H_{36}$ , рассчитанные на уровне РМЗ и РВЕ/TZ2P, кДж/моль**

	PM3	DFT	DFT-PM3	N <sup>1</sup>	«PM3+» <sup>2</sup>
<i>T</i>	0.0	0.0	0.00	4	0.0
<i>C</i> <sub>1</sub>	-35.9	17.6	53.5	3	24.3
<i>C</i> <sub>3</sub> (№64) <sup>3</sup>	-36.9	19.2	56.1	3	23.3
<i>S</i> <sub>6</sub> (№88)	-62.3	52.2	114.5	2	58.1
<i>S</i> <sub>6</sub> (№91)	-0.1	119.1	119.2	2	120.2
<i>D</i> <sub>3d</sub>	1.8	119.1	117.3	2	122.1
<i>C</i> <sub>3</sub> (№3)	109.1	175.6	66.5	3	169.3
<i>T</i> <sub>h</sub>	34.5	290.1	255.6	0	275.2

<sup>1</sup>N – количество ароматических циклов в изомере;

<sup>2</sup> относительные энергии изомеров, полученные коррекцией результатов расчетов на уровне РМЗ;

<sup>3</sup> нумерация изомеров дана по [8]

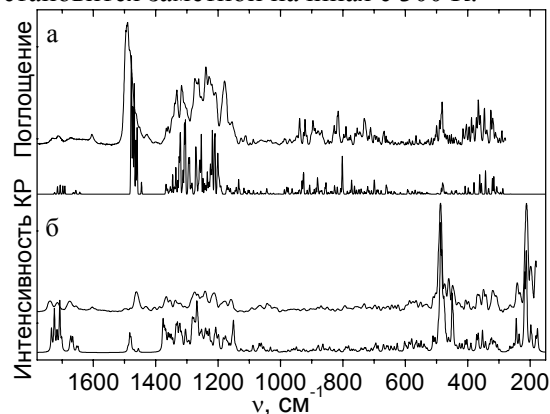


**Рис. 4** Диаграммы Шлегеля *C*<sub>1</sub> и *C*<sub>3</sub>(№64) изомеров  $C_{60}H_{36}$

Затем был проведен расчет ИК спектров более чем 30 изомеров  $C_{60}H_{36}$ , обладающих наименьшими энергиями. Несмотря на то, что по данным разных расчетов (табл. 1, [9-11]) изомер симметрии *T* является самым устойчивым,

сложность экспериментальных колебательных спектров гидрофуллерена  $C_{60}H_{36}$  опровергает образование этого изомера в результате синтеза. Наилучшее соответствие с экспериментальными ИК и КР спектрами было получено для суперпозиции рассчитанных спектров изомеров симметрии *C*<sub>1</sub> и *C*<sub>3</sub> (соответственно второго и третьего по устойчивости, рис. 4) в соответствии с данными спектроскопии ЯМР на ядрах <sup>3</sup>He [7].

Причины, по которым в результате синтеза не образуется самый устойчивый изомер (симметрии *T*) не являются вполне понятными. Для объяснения этого феномена необходим учет как кинетических [11], так и термодинамических факторов. Например, проведенные нами расчеты равновесного состава смеси, состоящей из трех изомеров с симметрией *T*, *C*<sub>1</sub> и *C*<sub>3</sub>, показали, что с ростом температуры происходит увеличение концентрации низкосимметричных изомеров, при этом доля изомера *C*<sub>1</sub> в равновесной смеси становится заметной начиная с 300 К.



**Рис. 5** Экспериментальные (верхние линии) и рассчитанные (смесь  $0.7C_1 + 0.3 C_3$ , нижние линии) ИК (а) и КР (б) спектры  $C_{60}H_{36}$

#### Цитированная литература

1. Haufler R.E. et al. *J. Phys. Chem.* 1990; 94: 8634.
2. Attalla M.I. et al. *J. Phys. Chem.* 1993; 97: 6329.
3. Bini R. et al. *Chem. Phys.* 1998; 232: 75.
4. Meletov K.P. et al. *Chem. Phys.* 2001; 263: 379.
5. Lobach A.S. et al. *Russ. Chem. Bull.* 1997; 46: 641.
6. Somenkov V.A. et al. *Met. Sci. Heat Treat.* 2000; 42 (7-8): 319.
7. Nossal J. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2001; 123: 8482.
8. Clare B.W., Kepert D.L. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 1999; 466: 177.
9. Dunlap B.I. et al. *J. Phys. Chem.* 1994; 98: 1756.
10. Book L.D. et al. *J. Phys. Chem.* 1994; 98: 4283.
11. Boltalina O.V. et al. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1999; 1475.