

ПЕРГИДРОФУЛЛЕРЕНЫ КАК АККУМУЛЯТОРЫ ВОДОРОДА

Корнилов М.Ю., Любчук Т.В., *Исаев С.Д., **Черногоренко В.Б., **Щур Д.В.

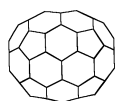
Киевский университет имени Тараса Шевченко, Украина

* Национальный университет "Киево-Могилянская Академия", Украина

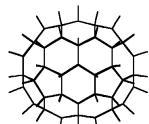
** Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев

Углеродный додекаэдрический кластер C_{20} можно рассматривать как родоначальный фуллерен. Тогда его гидрированная форма $C_{20}H_{20}$ - додекаэдр - представляет собой единственный пока что известный полностью гидрированный фуллерен - пергидрофуллерен (ПГФ). Как известно, все попытки приготовить другие ПГФ оставались до сих пор безуспешными, хотя частично гидрированные формы вплоть до $C_{60}H_{36}$ получены. Есть основания считать, что неудачи синтеза

$C_{60}H_{60}$ объясняются сильными несвязанными взаимодействиями, возникающими между атомами водорода во внешней оболочке молекул C_nH_n , охватывающей углеродный скелет ПГФ.



C_{70}



$C_{70}H_{70}$

По мнению авторов, еще одна важная причина сильного напряжения в молекулах ПГФ, может состоять в распрямлении на сферической поверхности фуллеренов изогнутых фрагментов *цис*-декалина (6+6) и *цис*-индана (6+5). Казалось бы, уменьшение кривизны сферической поверхности высших фуллеренов (C_{70} , C_{80} , C_{180} и т.п.) должно было бы привести к еще более напряженным ПГФ. Тем не менее квантово-механический расчет (PM3) таких структур показал, что энергия, приходящаяся на метиновую группу СН - единицу структуры ПГФ (E_{CH}) - близка к энергии такой же группы в хорошо известных макроциклических углеводородах аннуленах C_nH_n (см. таблицу). Для сравнения приведены данные расчета для нестабильного тетраэдрана и вполне устойчивого кубана.

Формула	Энергия связи, ккал/моль		Формула	Энергия связи, ккал/моль	
	E	E_{CH}		E	E_{CH}
Аннулены			Полиэдраны		
C_6H_6	-1315	-219,1	C_4H_4	-751,8	-187,9
$C_{18}H_{18}$	-3911	-217,3	C_8H_8	-1670	-208,8
$C_{30}H_{30}$	-6523	-217,4	$C_{20}H_{20}$	-4499	-224,9
$C_{42}H_{42}$	-9133	-217,5	$C_{60}H_{60}$	-13050	-217,5
$C_{54}H_{54}$	-11745	-217,5	$C_{70}H_{70}$	-15139	-216,3
$C_{66}H_{66}$	-14355	-217,5	$C_{80}H_{80}$	-17213	-215,2

Таким образом, ПГФ должны быть вполне реальными соединениями. В связи с их стремлением стабилизироваться в более устойчивые фуллерены за счет легкого отщепления водорода, ПГФ могут быть аккумуляторами водорода. Вполне вероятно, что частичная дегидрогенизация может происходить в результате легкого нагревания ПГФ, а в более мягких условиях - в результате действия обычных катализаторов гидрирования-дегидрирования (Pt, Pd, Ni). Еще одно применение ПГФ может быть основано на их значительно лучшей, чем у фуллеренов, растворимости в неполярных растворителях, характерной для насыщенных каркасных углеводородов. Последнее свойство может иметь решающее значение при анализе и разделении сложных смесей умеренно растворимых фуллеренов путем их перевода в ПГФ.