

УДК 549.212 : 537.531 : 535.34 : 541.6

О ПРИРОДЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ГРАФИТА С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Тремел В., Хоффманн Р., Вольпин М. Е.,
Новиков Ю. Н.

*Химический факультет Корнельского университета, Итака, США
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
Академии наук СССР, Москва*

Рассмотрено современное состояние вопроса о строении комплексов графита с переходными металлами. Проведен квантово-химический расчет модельного соединения — π -комплекса кластера Fe_4 , содержащего в качестве лиганда ароматические сетки графита.

Слоистые соединения графита (ССГ) с переходными металлами, описанные впервые в шестидесятых годах [1—8], состоят из атомов переходного металла, расположенных между сетками графита. Основной метод их получения состоит в восстановлении ССГ с хлоридами металлов различными восстановителями: натрием в жидком аммиаке [3—10], ароматическими анион-радикалами [1, 2, 8, 10—17], металлическим калием [16], электрическим током [18—21]. Имеются и другие пути синтеза подобных соединений, такие, как прямое внедрение лантанидов в графит [22—24] или действие солей металлов на ССГ с калием состава C_8K [25—27].

Большое значение имеет вопрос о строении ССГ с переходными металлами. На основании представлений об ароматическом характере сеток графита в [1, 2, 8, 14] проводили аналогию между ССГ с переходными металлами и молекулярными π -комплексами переходных металлов. Эта аналогия предполагает, что в ССГ с переходными металлами атомы металлов образуют с сетками графита π -комплексы ароматического, олефинового или аллильного типа. Доводы в пользу такого предположения основаны на данных рентгенографических исследований этих соединений, методов гамма-резонансной (ГР), рентгенофлуоресцентной (РФ) и EXAFS-спектроскопии.

Из рентгенографических данных следует, что толщина заполненного слоя в ССГ-Сг и ССГ-Мо составляет 3,2 и 3,75 Å [9], что близко к удвоенному расстоянию металл — лиганд в ароматических комплексах этих металлов, равному соответственно 3,22 и 3,8 Å [28, 29], и свидетельствует о сэндвичевом строении ССГ-Сг и ССГ-Мо. На это же указывает их диамагнетизм, а также данные РФ-спектроскопии [9, 30, 31].

Иное строение имеют ССГ с палладием. Толщина заполненного слоя в этих соединениях составляет 4,3 Å [13] и соответствует расстоянию между молекулами бензола в $(C_6H_6)_2Pd_2(Al_2Cl_7)_2$ [32]. Такое соответствие может указывать на то, что сетки графита в ССГ с палладием выступают одновременно как олефиновые и диеновые лиганды, а атомы палладия находятся в степени окисления (1+). Последнее предположение согласуется с данными рентгеноэлектронной спектроскопии [33].

Сложнее оказался вопрос о строении ССГ-Fe, ССГ-Co, ССГ-Ni и ССГ-Mn. Рентгенографические данные дают толщину заполненного слоя для этих соединений 5,4—5,9 Å [9, 10, 18, 19, 21, 26]. Если предполагать монослойное расположение атомов металла в межплоскостном пространстве графита, то наблюдаемые толщины заполненного слоя свидетельст-

СЛОИСТЫХ
МИ МЕТАЛЛАМИ

М. Е.,

гетта, Итака, США
л. А. Н. Несмеянова

строении комплексов
дво-химический рас-
Fe₄, содержащего в

ными металлами, опи-
оят из атомов переход-
фита. Основной метод
ридами металлов раз-
иаке [3—10], аромати-
лическим калием [16],
пути синтеза подобных
дов в графит [22—24]
тава С₈К [25—27].

с переходными метал-
ском характере сеток
у ССГ с переходными
ходных металлов. Эта
металлами атомы ме-
роматического, олефи-
акого предположения
аний этих соединений,
ентной (РФ) и EXAFS-

толщина заполненного
, что близко к удвоен-
ных комплексах этих
[29], и свидетельствует
е указывает их диамаг-

на заполненного слоя
гвует расстоянию меж-
]. Такое соответствие
палладием выступают
ы, а атомы палладия
предположение согла-
опии [33].

СГ-Co, СГ-Ni и СГ-
аполненного слоя для
3]. Если предполагать
плоскостном простран-
ого слоя свидетельст-

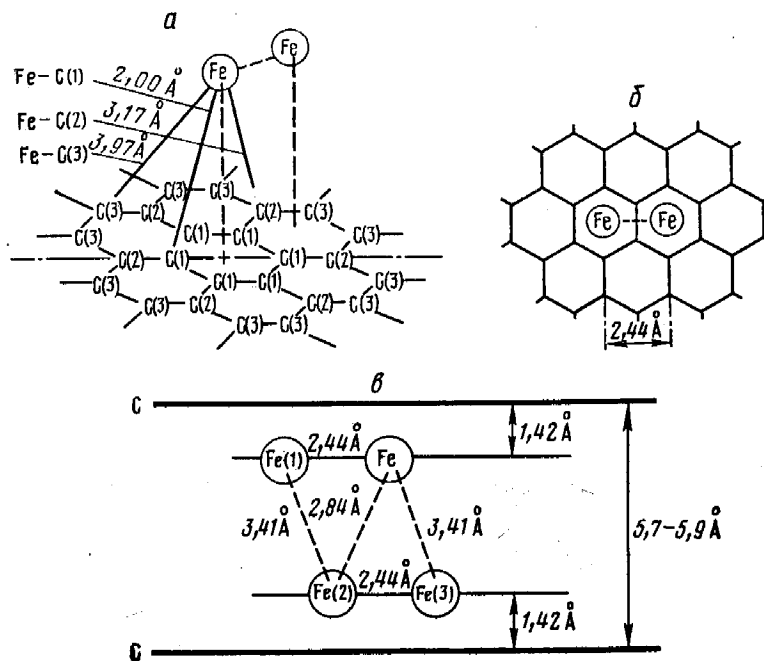


Рис. 1. Модель строения ССГ-Fe, вытекающая из данных EXAFS [38]: а — расположение атомов железа относительно сеток графита, б — проекция димеров Fe₂ на сетку графита, в — общая модель строения ССГ-Fe

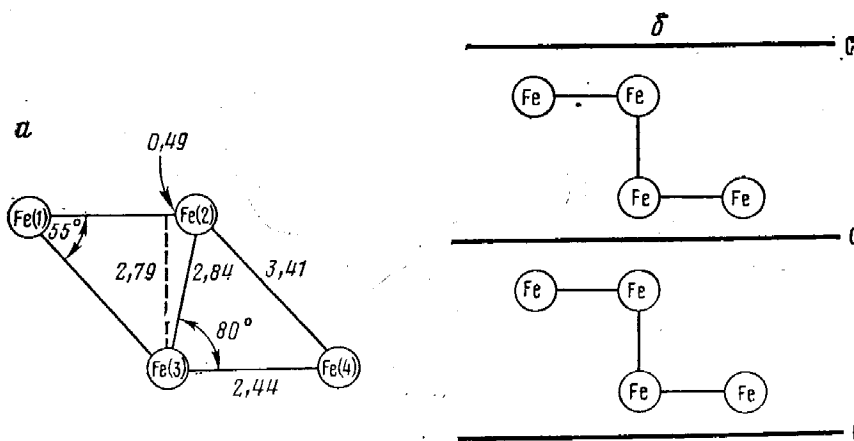


Рис. 2. Модель кластера Fe₄, принятая в расчетах (а), и схематическое представление расположения кластеров Fe₄ между слоями графита (б)

вуют о ван-дер-ваальсовом взаимодействии между атомами металла и сеткой графита, поскольку их значения соответствуют сумме удвоенного атомного радиуса металла и ван-дер-ваальсовой толщины сетки графита. Например, для ССГ-Fe эта сумма составляет 5,9 Å ($2 \times 1,28 + 3,35$). С другой стороны, исследование ССГ-Fe методами ГР- и РФ-спектроскопии показало, что железо в них присутствует в основном в двух формах: в виде атомов железа, находящихся в межплоскостном пространстве и образующих π-комплексы с сетками графита, и в виде кластеров α-Fe вне структуры графита [9, 10, 17, 18, 34, 35]. Соотношение между формами зависит от условий восстановления, и в оптимальных условиях образуются соединения, в которых до 90% всего железа присутствует в виде π-комплексов с сетками графита. Данные ГР- и РФ-спектроскопии для ССГ-Co и РФ-спектроскопии для ССГ-Mn свидетельствуют о том, что атомы металла в этих соединениях также образуют π-комплексы с сетками графита [36, 37]. Таким образом, имеется определенное противоречие между рентгенографическими данными и данными ГР- и РФ-спектроскопии.

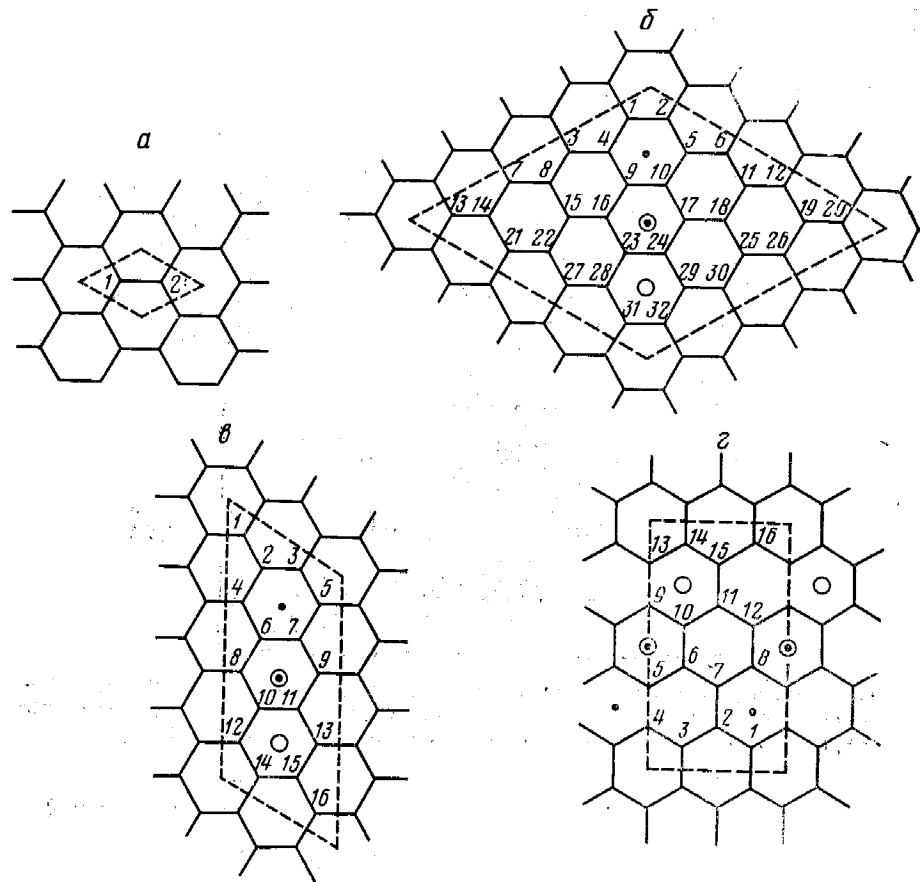


Рис. 3. Строение сетки графита (а) и проекции атомов железа на графитовую плоскость для различных способов регулярного расположения кластеров Fe_4 : Fe_4C_{32} (б), Fe_4C_{18} (в, г); темные точки — атомы железа над плоскостью графита, светлые — под плоскостью графита

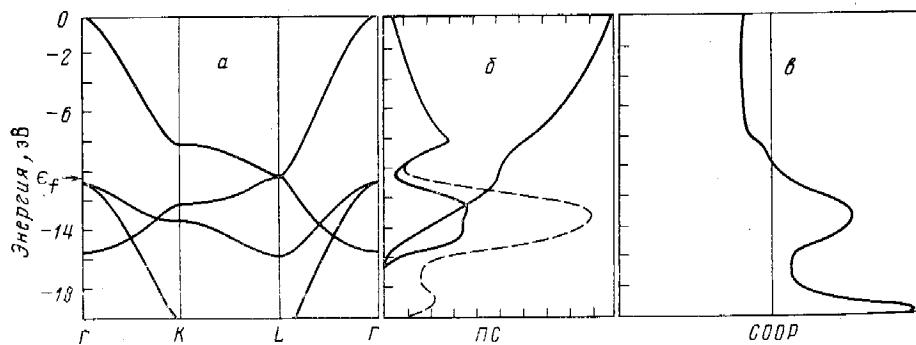
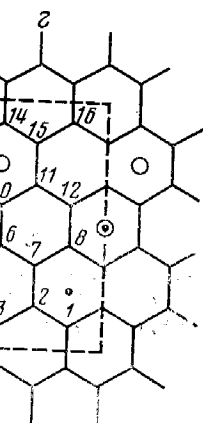
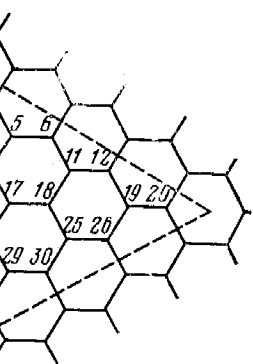


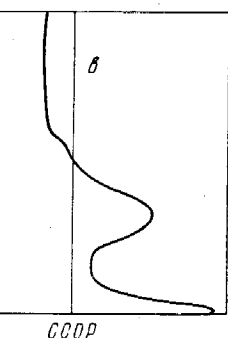
Рис. 4. Энергетическая зонная структура двумерного слоя графита (а). Полная плотность состояний (сплошная линия) и ее p_z -составляющая (б, пунктирная линия). Кривая заселенности перекрывания кристаллических орбиталей (COOP) для связи С—С в графитовом слое (в). Уровень Ферми обозначен сбоку

Окончательный вопрос о структуре этих ССГ был решен с помощью метода EXAFS. Для ССГ-Fe было найдено, что в межплоскостном пространстве реализуется двуслойное расположение атомов железа [38]. Атомы железа в каждом слое образуют димеры, расположенные параллельно слоям графита, причем атомы железа находятся над центрами соседних шестиугольников ближайшей сетки графита на расстоянии 1,42 Å от этой сетки (рис. 1). Расстояние Fe—C(1), Fe—C(2) и Fe—C(3)

оставля
ние Fe—
может ул
фита и
до друго
ними пр
рах про
ся к рас
рами со
расстоя
ми желе
ченных
ная на
Таки
пии ука
графита
с сетка
щей ра
ния —
Мы
состава
Мод
EXAFS
предста
ния от
ла в 1
фрагме
Длина
графит
Иде
нокли
ма Fe
рис. 3
Сле
которо
ячейк
по кр
модели
ной я
четы г
модел
В это
длина
тетра
распо
Расст
от ге
нии м
удел
углер
мами
Д
43],
лей)
испол
метр
мы и
желе
испо
ные
зова



а) графитовую плоскость
в Fe_4 ; Fe_4C_{32} (б), Fe_4C_{16}
светлые — под плос-



бита (а). Полная плот-
ностная линия). Кри-
сталлическая структура (CCOP) для связи C—C
и сбоку

решен с помощью
трехмерного про-
ближения атомов железа [38].
Положенные парал-
лельно над центрами
графита на расстоянии
Fe—C(2) и Fe—C(3)

составляют 2,00; 3,20 и 3,97 Å соответственно (рис. 1, а), причем расстоя-
ние Fe—C(2) близко к расстоянию Fe—C в ферроцене (2,05 Å) [39]. Это
может указывать на одинаковый характер взаимодействия Fe—сетка гра-
фита и Fe—циклопентадиенильное кольцо. Расстояние от атомов железа
до другой сетки графита существенно больше (4,04—4,5 Å) и связь между
ними практически отсутствует. Кроме расстояний Fe—C в EXAFS-спект-
рах проявляются также расстояния Fe—Fe. Одно из них (2,44 Å) относит-
ся к расстоянию Fe—Fe в димерах и совпадает с расстоянием между цент-
рами соседних шестиугольников сетки графита (рис. 1, б). Два других
расстояния (2,82 и 3,41 Å) могут относиться к расстояниям между атома-
ми железа, находящимися у соседних сеток графита. На основании полу-
ченных данных была предложена модель строения ССГ-Fe, представлен-
ная на рис. 1, в.

Таким образом, данные EXAFS, а также данные ГР и РФ-спектроско-
пии указывают на то, что атомы железа образуют л-комплексы с сетками
графита. Естественно возникает вопрос о природе связи атомов железа
с сетками графита и между собой в этих комплексах. Поэтому в настоя-
щей работе проведен квантово-химический расчет модельного соедине-
ния — кластера Fe_4 , содержащего в качестве лигандов сетки графита.

Мы построили несколько идеальных моделей кристаллов ССГ-Fe
состава C_8Fe , близкого к экспериментальному, и содержащих кластеры Fe_4 .

Модель кластеров Fe_4 , принятая в расчете, соответствует данным
EXAFS (рис. 2, а). Расположение этих кластеров в графите схематически
представлено на рис. 2, б, а один из способов регулярного их располо-
жения относительно сеток графита показан на рис. 3, б. Структура кристал-
ла в целом описывается трансляцией таких протяженных двумерных
фрагментов в направлении оси С, перпендикулярной плоскости графита.
Длина вектора трансляции равна расстоянию между соседними сетками
графита в ССГ, которое в расчетах приняли равным 5,9 Å [9].

Идеальному кристаллу C_8Fe описанного выше типа соответствует мо-
ноклинная элементарная ячейка, содержащая 32 атома углерода и 4 ато-
ма Fe. Другие возможные модели строения ССГ-Fe представлены на
рис. 3, в, г.

Следует отметить, что в отличие от графита, электронное строение
которого можно исследовать в двумерном приближении с элементарной
ячейкой, показанной на рис. 3, а, для ССГ-Fe необходимо учитывать
по крайней мере две сетки графита. Поэтому использование двумерной
модели для ССГ-Fe нецелесообразно, так как это приводит к элементар-
ной ячейке со слишком большим числом атомов. В связи с этим все рас-
четы проводили для трехмерного кристалла. При дальнейшем упрощении
модели выбирали элементарную ячейку так, как это показано на рис. 3, г.
В этом случае стехиометрия кристалла соответствует формуле C_4Fe ,
длина вектора трансляции в направлении оси С сохраняется неизменной,
тетрамеры Fe в одном межплоскостном пространстве достаточно далеко
расположены друг от друга и их взаимодействием можно пренебречь.
Расстояние между атомами железа, расположенными по разные стороны
от гексагональной сетки графита, равно 2,84 Å при выбранном расстоя-
нии между сетками графита 5,9 Å. Существенное отличие этой модели от
модели, приведенной на рис. 1, заключается в том, что шестичленный
углеродный цикл одной сетки графита одновременно связан с двумя ато-
мами железа, расположенными по разные стороны от сетки графита.

Для расчета использовали расширенный метод Хюккеля (PMX) [40—
43], адаптированный для твердого тела (метод кристаллических орбита-
лей) [44, 45]. Для атомов углерода были выбраны значения параметров,
используемые обычно для молекул [40—43]. При этих значениях пара-
метров уровень Ферми для графита равен $-10,87$ эВ. Для атомов железа
мы использовали два набора параметров. Один — типичный для атомов
железа в металлоорганических комплексах [46], а другой был ранее
использован для расчета кристаллов железа и поверхности [47]. Основ-
ные результаты, приведенные в настоящей работе, получены при исполь-
зовании молекулярных параметров. Однако в конце кратко обсуждаются

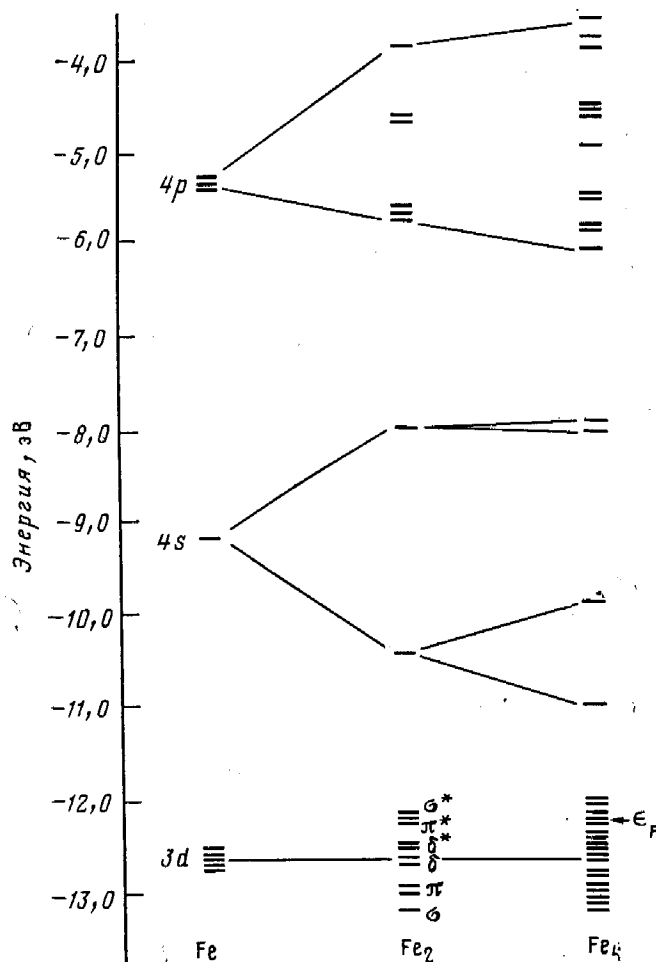


Рис. 5. Диаграмма взаимодействия четырех атомов железа в кластере Fe_4 . Слева уровни энергии изолированных атомов железа; в середине — уровни энергии димера Fe_2 . Показано характерное расщепление энергии d -орбиталей на σ -, π - и δ -орбитали за счет образования связи металл—металл в димере Fe_2 . Справа — кластеры Fe_4 . Уширение энергии $3d$ -орбиталей до «зон». Уровень Ферми указан стрелкой

результаты расчетов, выполненных с твердотельными параметрами для атомов железа.

Зонная структура двумерных графитовых слоев показана на рис. 4, а, а соответствующие плотности состояний (ПС) и вклады p_z (π)-орбиталей в ПС приведены на рис. 4, б. На рис. 4, в показана заселенность перекрытия кристаллических орбиталей (СООР) для связей С—С графита.

Несколько пояснений по поводу плотности состояний и СООР [48]. Плотности состояний широко используются в физике твердого тела и характеризуют число состояний в данном энергетическом интервале. Следует отметить, что характеристическому «провалу» вблизи уровня Ферми, а также энергиям, расположенным выше уровня Ферми, соответствуют π -орбитали, тогда как состояния, расположенные по энергии ниже уровня Ферми, соответствуют как σ -, так и π -состояниям [41, 45, 49, 50].

СООР характеризует долю заселенности перекрытия состояний, соответствующих данному энергетическому интервалу [48]. Следует отметить, что уровень Ферми является границей между связывающими и разрыхляющими состояниями связи С—С. В случае графита можно ожидать, что более электроположительные внедренные вещества будут передавать свои электроны в зону p_z , а более электроотрицательные — забирать электроны с углерод-углеродных связей. В обоих случаях плотности

состояний на уровне Ферми, а также проводимость графита будут возрастать [51].

Кластер Fe_4 , показанный на рис. 2, а, умозрительно можно сконструировать из двух димеров Fe_2 . Электронная структура может быть легко получена из диаграммы взаимодействия, представленной на рис. 5. Взаимодействие двух атомов железа приводит к образованию связывающих и разрыхляющих σ , π и δ $3d$ -орбиталей металла. Вследствие взаимодействия фрагментов Fe_2 происходит расщепление орбиталей s , z^2 , xy и yz , при этом основной вклад в образование связи вносят орбитали s и z^2 . Отметим, что σ^* -орбиталь по энергии лежит ниже, чем π^* . Причина мо-

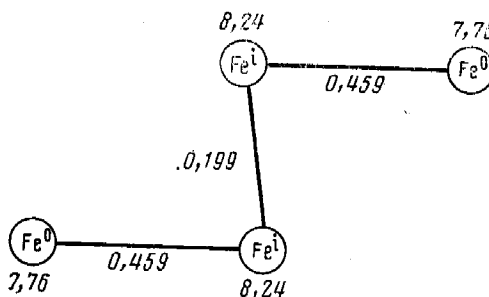


Рис. 7. Заселенность атомов и заселенности перекрывающих связей Fe—Fe в кластере Fe_4 (подрешетка Fe_4 показана на рис. 3, з).

жет заключаться в смешивании $4s$ - и $4p$ -орбиталей с $3d$ -орбиталями, что приводит к стабилизации σ^* -орбитали. В кластере Fe_4 энергии МО уширяются, образуя дискретные зоны. Однако взаимного пересечения $4s$, $4p$ - и $3d$ -зон не наблюдается, что является следствием выбора параметров [46, 47].

Иной способ представления результатов может заключаться в построении диаграмм плотности состояний, как это показано на рис. 6. Полная плотность состояния может быть разложена на σ -, π - и δ -составляющие фрагментов Fe_2 (рис. 6, а—д). Картина соответствует нашим ожиданиям: состояния z^2 уширены, так как они вовлечены в вертикальное связывание между атомами железа Fe^i и Fe^i . Найденные значения эффективных зарядов и заселенностей перекрывания приведены на рис. 7, а значения заселенностей $3d$ -орбиталей Fe^0 и Fe^i приведены ниже:

$3d$ -Орбитали	x^2-y^2	z^2	xy	xz	yz
Fe^i	1,77	1,79	1,01	1,54	1,99
Fe^0	1,77	1,63	0,99	1,15	2,00

Внедрение кластера Fe_4 между графитовыми слоями ведет к значительному смешиванию орбиталей железа и углерода (подобно соединениям внедрения графита со щелочными металлами). Это ясно видно из рис. 8; состояния энергий, близких к уровню Ферми, почти в равной степени состоят из орбиталей железа и углерода. Так как состояния железа не полностью заполнены, уровень Ферми расположен выше, чем находится максимум на кривой плотности состояний. Эти материалы должны быть хорошими проводниками.

Более детальное исследование затруднено из-за низкой симметрии модели. В упорядоченной структуре имеются уже четыре типа атомов углерода, связанных с тремя, двумя или одним атомом железа, либо не связанных с железом вовсе, и два типа атомов железа (Fe^0 и Fe^i), каждый из которых имеет три различных типа орбиталей ($x^2 - y^2$, xy ; z^2 ; xz , yz). За изменениями в связывании кластера Fe_4 в результате внедрения можно проследить, используя разложение орбиталей кластеров Fe_4 на орбитали фрагмента Fe_2 .

Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2. Их можно интерпретировать непосредственно в терминах модели типа Дьюара — Чат-

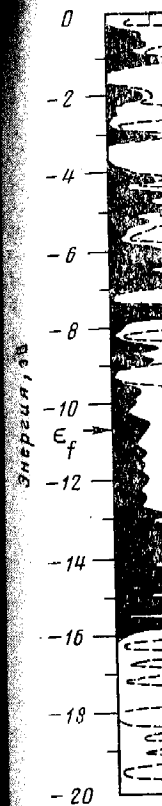


Рис. 8. Диаг-
рамма общей плотности

сть графита будут воз-
 ритительно можно скон-
 структура может быть
 представленной на рис. 5.
 образованию связываю-
 ла. Вследствие взаимо-
 орбиталей s , z^2 , xu и
 вносят орбитали s и z^2 ,
 , чем π^* . Причина мо-

7,75



перекрыва-
 ка Fe_4 по-

с $3d$ -орбиталями, что
 Fe_4 энергии МО уши-
 ного пересечения $4s$ -
 м выбора параметров

заклучаться в пост-
 зано на рис. 6. Пол-
 σ -, π - и δ -составляю-
 ствует нашим ожида-
 ены в вертикальное
 ные значения эффек-
 иведены на рис. 7,
 иведены ниже:

yz
 1,99
 2,00

ями ведет к значи-
 (подобно соединени-
 Это ясно видно из
 ми, почти в равной
 как состояния же-
 положен выше, чем
 ий. Эти материалы

низкой симметрии
 стыре типа атомов
 омом железа, либо
 за (Fe^0 и Fe^1), каж-
 ($x^2 - y^2$, xu ; z^2 ; xz ,
 зультате внедрения
 кластеров Fe_4 на

. Их можно интер-
 на Дьюара — Чат-

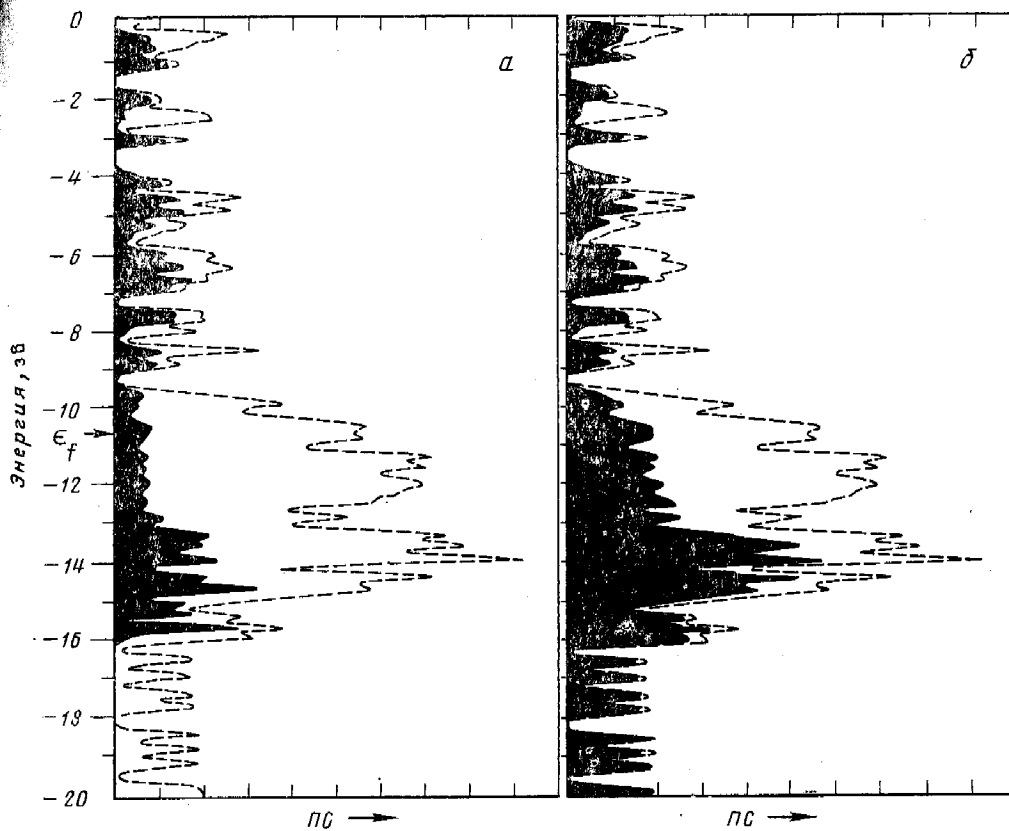


Рис. 8. Диаграмма плотности состояний для соединения $C_{16}Fe_4$. Пунктирная линия —
 общая плотность состояний; закрашенная область показывает вклады атомов Fe (а)
 и С (б). Уровень Ферми указан сбоку

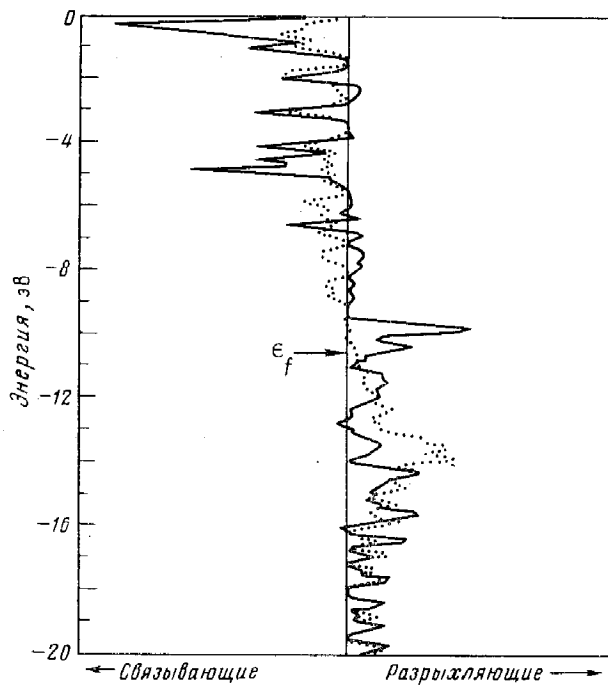


Рис. 9. Кривые заселенности перекрывания кристаллических
 орбиталей (COOP) для «слабых» (сплошная линия) и «силь-
 ных» (пунктирная линия) связей С—С в соединениях внедре-
 ния кластера Fe_4 в графит

Таблица 1

Эффективные заселенности МО димеров Fe₂ в кластерах Fe₄ в кристалле C₁₆Fe₄, полученные при использовании молекулярных параметров железа (ε_f — уровень Ферми)

Соединение	ε _f	σ	π	δ	δ*	σ*	π*	σ**
Fe ₄	-11,87	3,98	7,90	7,85	7,74	2,76	1,53	0,08
C ₁₆ Fe ₄	-10,57	3,49	6,51	6,41	6,26	6,16	3,31	0,88

Примечание. Для графита ε_f = -10,83 эВ.

Таблица 2

Заселенности АО в кластерах Fe₄ и в кристалле C₁₆Fe₄

Фрагмент расчета	Тип атомов	4s	4p	3d	p _z (C(3))	p _z (C(2))	p _z (C(1))	p _z (C(0))	Заселенность
Молекулярные параметры									
Fe ₄	Fe ⁰	0,10	0,04	8,10	—	—	—	—	4s ^{0,13} 4p ^{0,05} 3d ^{7,82}
	Fe ⁱ	0,16	0,06	7,54	—	—	—	—	
C ₁₆ Fe ₄	Fe ⁰	0,17	0,28	8,34	0,87	0,88	0,95	1,05	4s ^{0,21} 4p ^{0,30} 3d ^{8,08}
	Fe ⁱ	0,25	0,32	7,81	3,67	3,79	3,92	4,04	
Графит	C	2s	2p _{x,y}	—	1,0	1,0	1,0	1,0	—
		1,132	0,934	—	—	—	—	—	

Твердотельные параметры

Fe ₄	Fe ⁰	0,43	0,03	7,43	—	—	—	—	4s ^{0,56} 4p ^{0,05} 3d ^{7,40}
	Fe ⁱ	0,68	0,06	7,36	—	—	—	—	
C ₁₆ Fe ₄	Fe ⁰	0,11	0,17	6,97	1,12	1,19	1,20	1,35	4s ^{0,16} 4p ^{0,21} 3d ^{6,77}
	Fe ⁱ	0,20	0,25	6,57	4,12	4,24	4,22	4,37	

Таблица 3

Заселенность перекрытия в соединениях C₁₆Fe₄

Fe—C(1)	Fe—C(2)	Fe—C(0)	Fe ⁰ —Fe ⁱ	Fe ⁱ —Fe ⁱ	Fe ⁱ —Fe ⁱ *	C(3)—C(3)	C(3)—C(2)	C(3)—C(1)	C(2)—C(1)	C(1)—C(1)	C(1)—C(0)
0,1639	0,88	0,131	0,140	0,248	—	0,851	0,905	0,956	0,977	0,994	0,010

* По разные стороны сетки графита.

та — Дункансона. С одной стороны, заполненные зоны графита поставляют электроны на разрыхляющие орбитали связи Fe⁰—Feⁱ, с другой стороны, наблюдается смещение электронной плотности со связывающих орбиталей связи Fe—Fe на вакантные л-разрыхляющие зоны графитового слоя. Это вытекает из рис. 4, с и б, а—с. Основной перенос заряда происходит с л- и δ-связывающих орбиталей атома Feⁱ (предположительно типа *xu* и *yz*) на орбитали л*- и σ*-характера. Таким образом, при использовании для Fe молекулярных параметров суммарный перенос электронов происходит от графита к железу.

Взаимодействие кластера Fe₄ с сеткой графита приводит к ослаблению связи Feⁱ—Fe⁰, тогда как связь Feⁱ—Feⁱ остается относительно неизменной. Причина постоянства последней может заключаться в том, что орбитали z² атома Feⁱ не эффективны для связывания с графитовыми слоями, поскольку атомы железа расположены над центрами шестичленных углеродных циклов графита и перекрытие z²-орбиталей железа с p_z-орбиталями углерода мало.

В графитовой плоскости С—С связывание уменьшается и заселенность перекрытия С—С теперь находится в интервале 0,815—1,010. Это хорошо видно из кривых COOP, представленных на рис. 9. Уровень

Таблица 1

кластерах Fe_4 и молекулярных (рми)

σ^*	π^*	σ^{**}
2,76	1,53	0,08
6,16	3,31	0,88

Таблица 2

для $C_{16}Fe_4$

$n_z(C(0))$	Заселенность
-------------	--------------

— $4s^{0,13}4p^{0,05}3d^{7,82}$

1,05 $4s^{0,21}4p^{0,30}3d^{8,08}$
4,04

1,0 —

— $4s^{0,56}4p^{0,05}3d^{7,40}$

1,35 $4s^{0,16}4p^{0,21}3d^{6,77}$
4,37

Таблица 3

для $C_{16}Fe_4$

$C(3)-C(1)$	$C(2)-C(1)$	$C(1)-C(1)$	$C(1)-C(0)$
0,956	0,977	0,994	0,010

зоны графита постав-
и Fe^0-Fe^i , с другой
ости со связывающих
ие зоны графитового
еренос заряда проис-
редположительно ти-
образом, при исполь-
ый перенос электро-

иводит к ослаблению
носительно неизмен-
ться в том, что орби-
графитовыми слоями,
шестичленных угле-
ей железа с p_z -орби-

ается и заселенность
0,815—1,010. Это
на рис. 9. Уровень

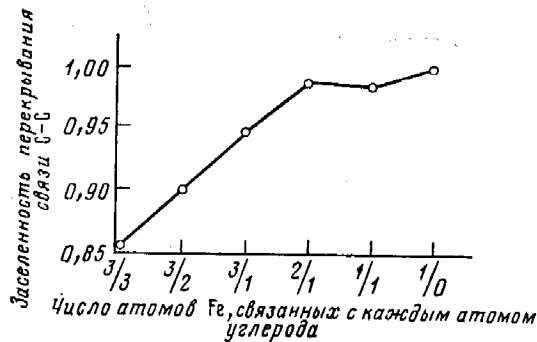


Рис. 10

Рис. 10. Зависимость заселенности перекрывания связи C—C от числа атомов железа, связанных с каждым атомом углерода связи C_i-C_j (число соседних атомов железа для C_i/C_j)

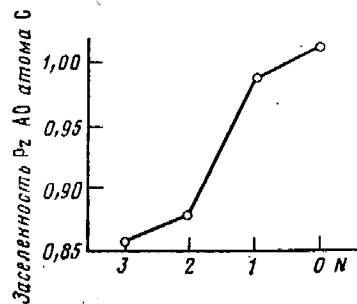


Рис. 11

Рис. 11. Зависимость заселенности p_z -орбитали атома углерода от числа N соседних атомов железа

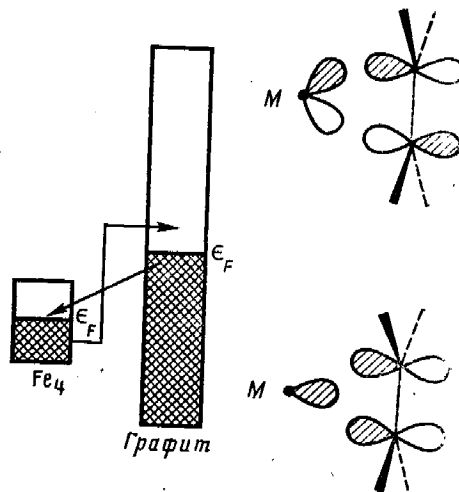


Рис. 12. Схематическая иллюстрация связывания кластера Fe_4 со слоями графита в $C_{16}Fe_4$ (слева), показывающая аналогию с моделью Дьюара — Чатта — Дункансона (справа)

Рис. 12

Ферми графита смещается и разрыхляющие относительно связей C—C состояния теперь заполнены.

Из заселенностей перекрывания проявляется различие между разными типами связей C—C: заселенность перекрывания уменьшается с индексом числа связанных атомов железа (см. рис. 10 и табл. 3).

Подобным же образом заряд на атомах C является функцией числа соседних атомов железа: чем больше число соседних атомов железа, тем меньше заряд на атомах углерода. Другими словами, большее взаимодействие Fe—C приводит к большему переносу заряда на π -разрыхляющие орбитали и, как следствие, к ослаблению связи C—C (рис. 14). Орбитальная картина в этом случае подобна той, которая наблюдается для металлоорганических соединений.

Таким образом, аналогия, показанная на рис. 12, может быть полезна для объяснения связывания переходных металлов с графитом или другими углеродными полимерами с π -связями. На рис. 13 показаны кривые СООР для связей Fe—C и Fe—Fe в комплексах графита. Из этих кривых видно, как могут меняться длины связей в зависимости от изменения зарядового состояния. Например, окисление вещества будет следующим образом влиять на связи: сначала связь C—C становится прочнее, а затем при увеличении степени окисления—слабее; связь Fe—C будет прочнее, связь Fe—Fe — вначале прочнее, а затем слабее.

В заключение мы отметим, что использование в расчетах не молекулярных, а твердотельных параметров железа [47] приводит к тому, что энергия орбиталей атомов железа становится выше, и в частности, $3d$ -орбитали атомов железа располагаются выше уровня Ферми графита. Направление переноса электронов в этом случае при образовании соединений с графитом меняется на противоположное: от атомов железа к атомам углерода. Это приводит к тому, что кластер Fe_4 в графите несет положительный заряд. Атомы Fe^i теряют больше электронной плотности, чем

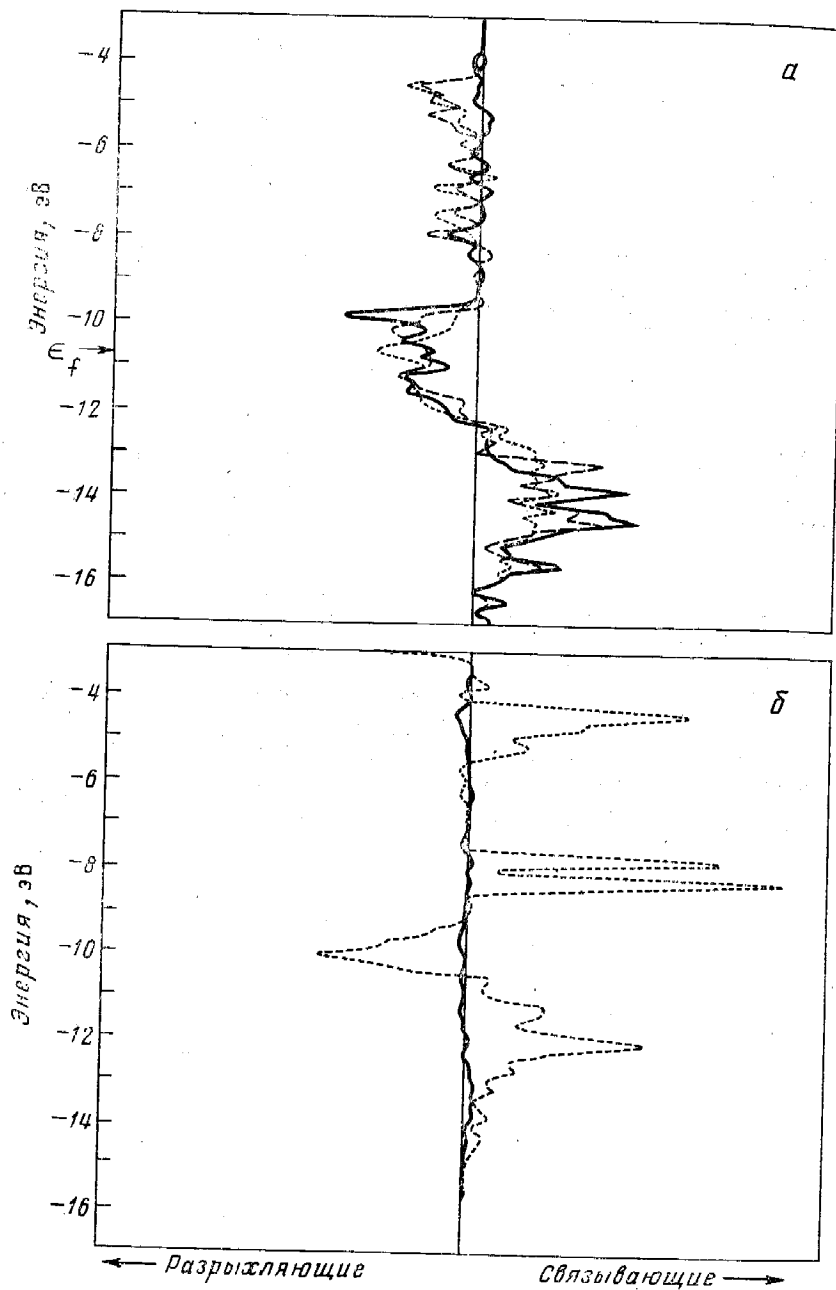


Рис. 13. Кривые заселенности перекрытия кристаллических орбиталей (COOP) для связей Fe—C (а) и Fe—Fe (б). а — Сплошная линия относится к связи Fe—C с одним соседним атомом железа; точечная — относится к связи Fe—C с двумя соседними атомами железа; пунктирная линия относится к связи Fe⁰—C, с тремя соседними атомами железа. б — Сплошная линия относится к связи Fe⁰—Feⁱ, точечная линия относится к связи Feⁱ—Feⁱ

атомы Fe⁰. Связь Fe⁰—Feⁱ ослабляется, как и в предыдущем случае, тогда как связь Feⁱ—Feⁱ частично упрочняется. Другие закономерности связывания являются подобными и связывание C—C в графитовом слое оказывается ослабленным, как описано выше.

В. Трелмел и Р. Гоффманн благодарят Национальный научный фонд США и Немецкое общество научных исследований ФРГ за поддержку этих работ в Корнельском университете.

1. Волы
- Сер. 2
2. Волы
- химик
3. Klitz
4. Клар
5. Клар
6. Клар
7. Metz
8. Vol'pi
- V. 97
9. Соло
- Т. 27
10. Новик
- Журн
11. Стук
- // Жу
12. Прус
- Докл
13. Пост
- Изв.
14. Нефе
- кина
- Т. 2
15. Jadh
- Chem
16. Пост
- АН
17. Scha
- P. 4
18. Tonz
19. Yaza
- P. 1
20. Yaza
21. Yaza
22. Guer
23. Mar
- P. ;
24. Mar
- P. ;
25. Ung
- 197
26. Bra
- Soc
27. Bra
- Soc
28. Haa
29. Kos
- P.
30. Ко
- Вол
31. Ко
- Вол
32. All
- Soc
33. Пос
34. Шу
- По
- Т.
35. Та
- Во
36. Ша
- Ин
37. Ко
- вил
38. Хе
- че
- Т.
39. Пе
- ск
40. Но
41. Не
42. Не

1. Вольпин М. Е., Стручков Ю. Т., Новиков Ю. Н., Семион В. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 11. С. 2608.
2. Вольпин М. Е., Стручков Ю. Т., Новиков Ю. Н., Семион В. А. // Журн. общ. химии. 1974. Т. 41. № 1. С. 242.
3. Klitz H., Schneider A. // Naturwiss. 1962. B. 49. № 19. S. 448.
4. Knappwost A., Metz W. // Naturwiss. 1966. B. 53. № 6. S. 152.
5. Knappwost A., Metz W. // Naturwiss. 1969. B. 56. № 2. S. 85.
6. Knappwost A., Metz W. // Z. phys. Chem. (News Fol.) 1969. B. 64. S. 178.
7. Metz W. // Dissertation. Hamburg, 1968.
8. Vol'pin M. E., Novikov Yu. N., Lapkina N. D. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 12. P. 3336.
9. Соложенко В. Л., Гуськов А. М., Калашников Я. А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 5. С. 1143.
10. Новиков Ю. Н., Казаков М. Е., Зварыкина А. В., Астахова И. С., Вольпин М. Е. // Журн. структур. химии. 1974. Т. 12. № 3. С. 486.
11. Стукан Р. А., Прусаков В. Е., Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е., Гольданский В. И. // Журн. структур. химии. 1974. Т. 12. № 4. С. 622.
12. Прусаков В. Е., Стукан Р. А., Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е., Гольданский В. И. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. № 6. С. 1394.
13. Постников В. А., Салынь Л. В., Нефедьев В. И., Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 7. С. 1689.
14. Нефедьев А. В., Стукан Р. А., Махаров В. А., Кондаков В. А., Шуваев А. Т., Лапкина Н. Д., Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е. // Журн. структур. химии. 1980. Т. 21. № 2. С. 68.
15. Jadhao V. G., Singru R. M., Joshi G. M., Pisharody K. P., Rao C. N. // Z. phys. Chem. 1974. B. 92. № 1. S. 139.
16. Постников В. А., Нефедьев А. В., Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 10. С. 2381.
17. Scharff P., Stumpp E. // Proc. 4-th Intern. Carbon Conf. Baden-Baden, 1986. P. 465.
18. Tonzain Ph., Chamberod A., Briggs A. // Mater. Sci. Eng. 1977. V. 31. № 1. P. 77.
19. Yazami R., Chontean G., Touzain Ph., Briggs A. // J. Physique. 1985. V. 46. P. 1964.
20. Yazami R., Touzain Ph., Bonnetain L. // Synth. Metals. 1983. V. 7. № 1. P. 169.
21. Yazami R. // These. Grenoble. 1985.
22. Guerard D., Herold A. // C. r. Acad. Sci. 1975. V. 281C. № 22. P. 929.
23. Markini M. El., Guerard D., Lagrange Ph., Herold A. // Carbon. 1980. V. 18. № 2. P. 203.
24. Markini M. El., Guerard D., Lagrange Ph., Herold A. // Physica. 1980. V. 99B. P. 481.
25. Ungurenasu C., Palie M. // Synth. and React. Inogr. and Metall-Organic Chem. 1977. V. 7. № 6. P. 581.
26. Braga D., Ripamonti A., Savoia D., Trombini C., Umani-Ronchi A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978. № 21. P. 927.
27. Braga D., Ripamonti A., Savoia D., Trombini C., Umani-Ronchi A. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979. № 12. P. 2026.
28. Naaland A. // Acta chem. scand. 1965. V. 19. № 1. P. 41.
29. Koshland D. E., Mgers S. E., Chesick J. P. // Acta crystallogr. 1977. V. B33. № 1. P. 2013.
30. Кондаков В. А., Шуваев А. Т., Юматов А. Д., Квачева Л. Д., Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е.— Деп. в ВИНТИ. 1982, № 2858-82.
31. Кондаков В. А., Шуваев А. Т., Кузьмичева А. В., Лапкина Н. Д., Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е.— Деп. в ВИНТИ. 1980, № 3220-80.
32. Allegra G., Casagrande C. T., Immirzi A., Porri L., Vitulli G. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 90. № 2. P. 289.
33. Постников В. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1977.
34. Шуваев А. Т., Кондаков В. А., Уваров В. П., Хальмайер К., Лапкина Н. Д., Постников В. А., Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е. // Журн. структур. химии. 1979. Т. 20. № 4. С. 736.
35. Татевосян М. М., Землянов А. П., Шуваев А. Т., Квачева Л. Д., Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е.— Деп. в ВИНТИ. 1983, № 5556-83.
36. Shuvaev A. T., Kosinov A. P., Lapkina N. D., Novikov Yu. N., Vol'pin M. E. // Inogr. chim. acta Lett. 1981. V. 54. № 1. P. L35.
37. Кочур А. Г., Шуваев А. Т., Кондаков В. А., Тазыков М. А., Квачева Л. Д., Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е.— Деп. в ВИНТИ. 1981, № 1368-81.
38. Хельмер Б. Ю., Любезнова Т. А., Крайзман В. Л., Миржильштейн А. С., Квачева Л. Д., Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. № 8. С. 1471.
39. Перевалова Э. Г., Решетова М. Д., Грандберг К. И. Методы элементоорганической химии. Железоорганические соединения, ферроцен. М.: Наука, 1983. С. 544.
40. Hoffmann R. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 6. P. 1397.
41. Hoffmann R., Lipscomb W. N. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 8. P. 2179.
42. Hoffmann R., Lipscomb W. N. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 12. P. 3489.

а

б

свивающиеся →

легких орбиталей (СООР) для
 ится к связи Fe—C с одним
 —C с двумя соседними ато-
 с тремя соседними атомами
 , точечная линия относится

в предыдущем случае,
 Другие закономерности
 —C в графитовом слое

статальный научный фонд
 ий ФРГ за поддержку

43. Hoffmann R., Lipscomb W. N. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 12. P. 2872.
44. Whangbo M.-H., Hoffmann R. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 19. P. 6093.
45. Whangbo M.-N., Hoffmann R., Woodward R. B. // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. 1979. V. 366. P. 23.
46. Hoffmann R., Fisel C. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 14. P. 3858.
47. Saillard J.-Y., Hoffmann R. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 7. P. 2006.
48. Hoffmann R. // Angew. Chem. in press.
49. Burdett J. K. // Progr. Sol. State Chem. 1984. V. 15. № 1. P. 173.
50. Whangbo M.-H. // Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One-dimensional Structures / Ed. Rouxel J., Reidel, Dordrecht, 1986. P. 27.
51. Kertesz M., Vonderviszt F. // Intercalated Graphite / Ed. Dresselhaus M. S. et al. N. Y.: Horth Holland, 1983. P. 141.

Поступила в редакцию
21.IV.1988