

A 3D molecular model of a carbon lattice, showing a network of grey spheres (atoms) connected by grey rods (bonds). The lattice is partially obscured by a central blue sphere and two green lobes. The blue sphere is positioned in the center, and the two green lobes are positioned on either side of it, extending outwards. The green lobes are connected to the blue sphere by a green cylindrical bridge. The overall structure is a complex, interconnected network of atoms and bonds.

**Josep Maria
Campanera Alsina**

**Theoretical Characterisation
of Metallofullerenes**

Theoretical Characterisation of Metallofullerenes

Departament de Química Física i Inorgànica
Facultat de Química
Universitat Rovira i Virgili

Theoretical Characterisation of Metallofullerenes

Josep Maria Campanera Alsina

Tarragona, novembre de 2004

Director de la tesi: Josep Maria Poblet Rius
Catedràtic de Química Física
Universitat Rovira i Virgili

Memòria presentada per optar
al títol de Doctor en Química

Josep Maria Poblet Rius, catedràtic de Química Física del Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili

Faig constar que la present memòria, que porta per títol:

“Theoretical Characterisation of Metallofullerenes”

ha estat realitzada sota la meva direcció al Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili pel llicenciat en Química Josep Maria Campanera Alsina per obtenir el grau de Doctor en Química.

Tarragona, 8 de novembre de 2004.

Dr. Josep Maria Poblet Rius

prefaci

Alguns descobriments importants de la ciència són accidentals. Això fou, certament, el cas del ful·lerè C_{60} . Quan ara fa quatre anys, l'any 2000, vaig iniciar el treball d'investigació sobre els *metal·loful·lerens* m'havien arribat veus de la importància mediàtica d'aquestes noves estructures però no de la intensa història del seu descobriment. Aquesta m'ha fascinat!. Sobretot quan l'any 2003 vaig tenir la possibilitat de fer una estada al grup dels professors Kroto i Taylor de la Universitat de Sussex (Gran Bretanya). Llavors, els textos, sorprenents però inerts, que havia llegit sobre la història del descobriment dels ful·lerens preien forma en espais coneguts i personatges propers. El 1985, Smalley i Kroto estaven interessats en la composició química de les estrelles gegants vermelles riques en carboni de l'espai exterior. En un dels seus experiments, reproduint aquelles condicions, no van ignorar, però, els grans pics a 720 i 840 *m/e* que havien aparegut en un espectre de masses. Smalley i Kroto tingueren la perspicàcia de reconèixer la gran importància d'aquells pics. Aquell descobriment serendípic, sens dubte, va obrir un nou camp: la ciència dels ful·lerens. La serendipitat en els ful·lerens no havia acabat aquí. Krätschmer i Huffman el 1990, interessants en la producció de grafit, descobreixen un mètode per la producció de grans quantitats de C_{60} . Ja teníem tots els ingredients per triomfar. L'any 1991 la prestigiosa revista *Science* nomenà el ful·lerè C_{60} , *Molècula de l'any* i ja el 1996, Kroto, Smalley i Curl es fan mereixedors del premi Nobel de Química. Avui dia, cada vegada més però, els científics són empesos a focalitzar els seus esforços en la recerca que tindrà ràpids i directes beneficis econòmics. Així sovint els científics perden l'habilitat de perseguir resultats inesperats/casuals que poden dirigir a direccions totalment noves o fins i tot més emocionants. És important, doncs, donar suport i encoratjar a la recerca bàsica sovint conduïda només per la curiositat. Prenguem exemple de la història del descobriment dels ful·lerens.

Tot i que la investigació a l'entorn dels ful·lerens s'ha anat desinflant els últims anys, després d'un començament més que espectacular, el nombre d'aplicacions potencials d'aquestes noves estructures es manté encara ara intacte. Es preveuen aplicacions industrials com a catalitzadors, lubricants, fibres d'alta resistència, interruptors òptics i superconductors. Com a especial utilitat s'ha provat que el C_{60} i els seus derivats (a causa de

la seva gran mida, l'estabilitat i el caràcter hidrofòbic) podrien tenir gran vàlua com a agents terapèutics o de diagnosi en medicina. També s'està estudiant el paper com a repartidors dels principis actius d'un fàrmac pel nostre cos. Una altre aplicació potencial per aquestes estructures és en l'àrea de la ciència dels materials: nanotubs, fibres de carboni, etc. Sens dubte, però fins ara, la gran aportació dels ful·lerens ha estat la possibilitat dels treballs multidisciplinars: químics, físics, matemàtics i biòlegs han hagut de treballar coordinats per tal d'estudiar aquestes noves molècules.

El present treball d'investigació titulat "*Theoretical characterisation of metallofullerenes*" arrenca del treball de l'alumne de doctorat predecessor del grup de Química Quàntica del Departament de Química Física i Inorgànica de la URV, en Jordi Muñoz. Els *metal·loful·lerens* es poden classificar estructuralment de forma molt senzilla segons on el metall es situï respecte la caixa ful·lerènica. Així tenim els *metal·loful·lerens endoèdrics* (a l'interior de la caixa), *heteroèdrics* (a l'estructura carbonada) i *exoèdrics* (a l'exterior). Mitjançant la teoria del funcional de la densitat (DFT) s'han caracteritzat teòricament els compostos més novells i novedosos per cadascuna de les famílies. Hem descrit l'enllaç, l'isomerisme i la reactivitat. La tesi s'estructura en dues grans parts. La primera part (Introducció) conté tres capítols: química de ful·lerens (cap. 1), química computacional per ful·lerens (cap. 2) i abast i objectius de la tesi (cap. 3). Així en aquesta primera part assentem les bases químiques i metodològiques per tal d'entendre els resultats presentats en la segona part. La segona part (resultats) conté els tres capítols fonamentals d'aquesta tesi (cap. 4, 5 i 6), a més d'un altre de conclusions i perspectives (cap. 7). Els tres capítols centrals fan referència a cadascuna de les famílies de metal·loful·lerens: *Trimetallic nitride template (TNT) endohedral metallofullerenes* (chap. 4), *heterohedral metallofullerenes* (chap. 5) i *M(PH₃)₂ exohedral metallofullerenes* (chap. 6). Aquest treball se sustenta en cinc articles publicats o recentment acceptats en revistes científiques internacionals.

Tot i que majoritàriament el present treball està redactat en anglès no per això he oblidat la meva llengua. Així m'he esforçat al màxim per incloure una introducció al màxim nivell de rigurositat científica en català sobre la química de ful·lerens i la metodologia emprada en la tesi. Aquest atreviment ha necessitat de l'adaptació de noves paraules a la meua llengua provinents de l'anglès: *endoèdric (endohedral)*, *exoèdric (exohedral)*,

heteroèdric (heterohedral), piracil·lè (pyracylene), corannul·lè (corannulene) i pirè (pyrene), així com, alguns dels seus derivats. Esperem que la meua intuïció hagi funcionat. El meu granet, doncs, al món científic en català. No obstant espero que això no sigui cap impediment per a la comprensió global del treball per part dels lectors i dels membres del tribunal. Si la introducció és en català l'apartat de resultats és íntegrament en anglès. Aquest m'ha permès barallar-me amb una altre llengua que ara conec un pèl més. Un gran repte, sens dubte!

Josep M. Campanera
Tarragona, novembre de 2004

A la meva família,
mare, pare i germà, una abraçada!

[Heu de viure la tesi com un desafiament]

Umberto Eco

[Aquí el meu]

Josep M. Campanera

contents

List of publications [ENG]	xix
List of abbreviations and symbols [ENG]	xxi

PART I. INTRODUCCIÓ [CAT] 1

1 QUÍMICA DE FUL·LERENS	3
1.1 Introducció	6
1.2 Ful·lerens lliures	7
1.3 Caracterització	15
1.4 Metal·loful·lerens	22
Referències i notes	26
2 QUÍMICA COMPUTACIONAL PER FUL·LERENS	31
2.1 Introducció	33
2.2 Mètodes semiempírics	35
2.3 Aproximació Hartree-Fock (HF)	36
2.4 Teoria del funcional de la densitat (DFT)	39
2.5 Detalls computacionals	43
2.6 Eines per l'anàlisi	45
Referències i notes	50
3 ABAST I OBJECTIUS DE LA TESI	55
3.1 Metal·loful·lerens endohèdrics	56
3.2 Metal·loful·lerens heterohèdrics	57
3.3 Metal·loful·lerens exohèdrics	59

PART II. RESULTS [ENG] 61

4 TNT ENDOHEDRAL METALLOFULLERENES	63
4.1 Introduction	67
4.2 Ionic bond between the fullerene cage and the trimetallic nitride template (TNT)	70
4.3 Isomerism	84

4.4	Physical properties	91
4.5	Extended family: $M_3N@C_k$ ($M = La, Y; k = 78, 80$)	93
4.6	General rule for the stabilization of cages encapsulating TNT units	99
4.7	Exohedral reactivity (I): $[4 + 2]$ cycloaddition	103
4.8	Exohedral reactivity (II): fluoration of $Sc_3N@C_{80}$	124
4.9	Concluding remarks	141
	References and notes	146
5	HETEROHEDRAL METALLOFULLERENES	153
5.1	Introduction	157
5.2	Covalent metal bond in the fullerene carbon framework	159
5.3	Monoheterofullerenes: $C_{58}M, C_{59}M$ ($M = Pt, Ir, Os, Ti$) and $C_{68}Pt$	174
5.4	Addition of ethylene to monoheterofullerenes	184
5.5	Diheterofullerenes: $C_{57}Pt_2, C_{56}Pt_2$ and $C_{81}Pt_2$	192
5.6	Physical properties	222
5.7	Concluding remarks	223
	References and notes	228
6	$M(PH_3)_2$ EXOHEDRAL METALLOFULLERENES	233
6.1	Introduction	236
6.2	Coordination bond between the fullerene cage and the metal unit	241
6.3	Monoaddition complexes of C_{60} and ethylene	247
6.4	Polyaddition complexes of C_{60}	253
6.5	Monoaddition complexes of C_{70} and C_{84}	258
6.6	Prediction of the most reactive sites	263
6.7	Concluding remarks	266
	References and notes	269
7	FINAL CONCLUSIONS	273
7.1	Conclusions	273
7.2	Perspectives	278
	Appendix [ENG]	281

Index of figures [ENG]	295
Index of tables [ENG]	299
General index [ENG]	303
Agraïments [CAT]	309
Viatges [CAT]	313

list of publications

“Bonding within the Endohedral Fullerenes $\text{Sc}_3\text{N@C}_{78}$ and $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ as Determined by Density Functional Calculations and Reexamination of the Crystal Structure of $\{\text{Sc}_3\text{N@C}_{78}\}\cdot\text{Co}(\text{OEP})\}\cdot 1.5(\text{C}_6\text{H}_6)\cdot 0.3(\text{CHCl}_3)$ ”.

Josep M. Campanera, Carles Bo, Marilyn M. Olmstead, Alan L. Balch and Josep M. Poblet *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 12356-12364.

“Open-Cage Fullerene Derivatives with 15-Membered-Ring Orifices”.

Georgios C. Vougioukalakis, Kosmas Prassides, Josep M. Campanera, Malcolm I. Heggie and Michael Orfanopoulos *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4524-4526.

“Mass Spectrometric and Computational Studies of Heterofullerenes ($[\text{C}_{58}\text{Pt}]^-$, $[\text{C}_{59}\text{Pt}]^+$) Obtained by Laser Ablation of Electrochemically Deposited Films”.

Akari Hayashi, Yongming Xie, Josep M. Poblet, Josep M. Campanera, Carlito B. Lebrilla and Alan L. Balch *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2192-2198.

“Organometallic Derivatives of Fullerenes: A DFT Study of $(\eta^2\text{-C}_x)\{\text{Pt}(\text{PH}_3)_2\}_n$ ($x = 60, 70, 84; n = 1-6$)”.

Josep M. Campanera, Jordi Muñoz, Jordi Vázquez, Carles Bo and Josep M. Poblet *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6815-6821.

“Prediction of Heterofullerene Stabilities: a Combined DFT and Chemometric Study of C_{56}Pt_2 , C_{57}Pt_2 and C_{81}Pt_2 ”.

Josep M. Campanera, Carles Bo, Alan L. Balch, Joan Ferré and Josep M. Poblet *Chem. Eur. J.* **2004**, in press.

“Analysis of polyaddition levels in $i\text{-Sc}_3\text{NC}_{80}$ ”.

Josep M. Campanera, Malcolm I. Heggie and Roger Taylor *J. Phys. Chem. A* **2004**, in press.

list of abbreviations and symbols

BE	Binding energy/energia d'enllaç
BSSE	Basis set superposition error
DE	Dissociation energy
DZP	Double- ζ + polarization
EA	Electron affinity/afinitat electrònica
EBE	Encapsulation binding energy
EDDM	Electron density deformation map
EPA	Energy per atom/energia per àtom
HBE	Hydrogenation binding energy
HMO	Hückel molecular orbital
HOMA	Harmonic oscillator model of aromaticity
IBE	Insertion binding energy
IP	Ionization potential/potencial d'ionització
IPR	Isolated pentagon rule
MBO	Mayer bond order
MO	Molecular orbital
PLS	Partial least squares
RE	Relative energy
SE	Substitution energy
TCNE	Tetracyanoethylene
TNT	Trimetallic nitride template
TZP	Triple- ζ + polarization
θ_p	Pyramidalization angle
ΔE_{HOLE}	Hole energy, $SE = \Delta E_{\text{HOLE}} + IBE$
ΔE_{DE}	Deformation energy term, $BE = \Delta E_{\text{ST}} + \Delta E_{\text{ORB}} + \Delta E_{\text{DE}}$
ΔE_{ST}	Steric repulsion term, $BE = \Delta E_{\text{ST}} + \Delta E_{\text{ORB}} + \Delta E_{\text{DE}}$
ΔE_{ORB}	Orbital interaction term, $BE = \Delta E_{\text{ST}} + \Delta E_{\text{ORB}} + \Delta E_{\text{DE}}$
ΔE_{INT}	Interaction energy term, $\Delta E_{\text{INT}} = \Delta E_{\text{ST}} + \Delta E_{\text{ORB}}$
ΔE_{Pauli}	Pauli repulsion, $\Delta E_{\text{ST}} = \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{elstat}}$
ΔE_{elstat}	Electrostatic interaction, $\Delta E_{\text{ST}} = \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{elstat}}$

