

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201708071

www.whxb.pku.edu.cn

符合独立五元环规则的 $C_{100}(417)Cl_{28}$ 形成机理的密度泛函理论研究

尹凡华, 谭凯*

厦门大学化学化工学院, 福建省理论与计算重点实验室, 福建 厦门 361005

摘要: 实验上捕获到 $C_{100}(417)Cl_{28}$, 但其形成机理仍不清楚。本文采用密度泛函理论(DFT)方法研究了生成 $C_{100}(417)Cl_{28}$ 的反应机理, 考虑了可能的经 Stone-Wales (SW)转化、直接氯化来自于骨架转变等反应路径。结果表明: $C_{100}(417)Cl_{28}$ 形成的最主要来源是通过 $C_{102}(603)$ 骨架转变, 即经历氯化、 C_2 失去和 SW 转变而来。该结果能很好解释实验结果, 对富勒烯氯化物的合成提供了理论依据。

关键词: 密度泛函理论; 富勒烯氯化物; 骨架转变

中图分类号: O641

Density Functional Theory Study on the Formation Mechanism of Isolated-Pentagon-Rule $C_{100}(417)Cl_{28}$

YIN Fanhua, TAN Kai*

Fujian Provincial Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China.

Abstract: A new isolated-pentagon-rule (IPR) $C_{100}(417)Cl_{28}$ has been captured, but its formation mechanism is still unclear. Herein we have used density functional theory (DFT) to study the possible reaction pathways, including Stone-Wales (SW) transformation, direct chlorination, and skeletal transformation for $C_{100}(417)$. The calculated results show that the major source of $C_{100}(417)$ is the skeletal transformation of $C_{102}(603)$, including chloride formation, C_2 elimination, and SW transformation. The results satisfactorily explained the experimental observations, and provide useful guidance for the synthesis of fullerene chlorides.

Key Words: Density functional theory; Fullerene chloride; Skeletal transformation

1 引言

氯化是捕获、分离富勒烯的有效手段, 从 $C_{50}Cl_{10}$ ¹ 的合成分离以来, 相当多的氯化富勒烯被陆续制备和表征。电弧放电法是制备富勒烯氯化物的主要手段。一种是在电弧放电的条件下引进活性反应气体, 如 CCl_4 或 Cl_2 , 然后通过高效液相色谱多次分离, 从而得到富勒烯氯化物²。另一种是电弧放电之后, 初步分离出碳灰, 然后与 VCl_4 或 $SbCl_5$ 在 300–400 °C 下反应获得。目前分离捕

获并明确表征的最大富勒烯是 C_{108} ³。迄今为止, 获得的富勒烯氯化物可分为三类: 第一类, 富勒烯母笼是热力学稳定的符合独立五元环规则(IPR)富勒烯, 如 $C_{90}(46)Cl_{32}$ ⁴, $C_{96}(145)Cl_{22}$ ⁵, $C_{108}(1771)Cl_{12}$ ³ 等等。第二类, 富勒烯母笼是 non-IPR 富勒烯, 是由其他相对稳定的碳笼氯化中发生 Stone-Wales (SW)转变⁶而来(SW转变如图 1c 中所示, 由一对五元环和一对六元环围绕的 C–C 键发生 90°的旋转后, 五元环与六元环的相对位置发生

Received: June 28, 2017; Revised: July 31, 2017; Accepted: August 4, 2017; Published on Web: August 7, 2017.

*Corresponding author. Email: ktan@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-2182826.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21573182).

国家自然科学基金(21573182)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

了改变), 如 $^{18917}\text{C}_{76}\text{Cl}_{24}^{7,8}$, $^{39173}\text{C}_{82}\text{Cl}_{28}^9$, $^{283794}\text{C}_{102}\text{Cl}_{20}^{10}$ 。第三类, 富勒烯母笼不是经典富勒烯, 它是通过碳笼经获得/失去 C_2 片段而形成, 如 $\text{C}_{88}(\text{NC})\text{Cl}_{22}^{11}$ 和 $\text{C}_{98}(\text{NC})\text{Cl}_{26}$ (NC 表示含一个七元环的非经典富勒烯)。

Yang 等人通过低温氯化反应, 相继分离并表征了 $\text{C}_{100}(\text{18})\text{Cl}_{28/30}$, $\text{C}_{100}(\text{417})\text{Cl}_{28}$, $\text{C}_{100}(\text{425})\text{Cl}_{22}$ 和 $\text{C}_{100}(\text{NC})\text{Cl}_{18/22}$ 以及 $\text{C}_{98}(\text{NC})\text{Cl}_{26}^{12}$ 。 $\text{C}_{100}(\text{18})$ 和 $\text{C}_{100}(\text{425})$ 富勒烯的获得很容易理解, 过去的理论计算^{13,14} 都显示它们是比较稳定的 IPR 富勒烯, 但是 $\text{C}_{100}(\text{417})$ 的获得令人意外。PM3 的计算¹³ 表明它的能量比最稳定的 $\text{C}_{100}(\text{449})$ 高出 $78.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 依据波尔兹曼分布推测其丰度是很低的。另外, Yang 等人实验细节显示如果仅用 C_{100} 碳灰氯化得不到 $\text{C}_{100}(\text{417})\text{Cl}_{28}$ 产物, 实验中是使用 C_{98} 、 C_{100} 和 C_{102} 碳灰混合物。众所周知, 富勒烯的生长过程存在 SW 转变和 C_2 得失¹⁵⁻¹⁷ 的骨架转变。在低温氯化的条件下, 骨架转变也能发生^{11,18-20}, Yang

等认为 $\text{C}_{98}(\text{NC})\text{Cl}_{26}$ 就是 $\text{C}_{100}(\text{417})\text{Cl}_{28}$ 失去 C_2 碎片而形成的。依据富勒烯生长道路, $\text{C}_{100}(\text{417})\text{Cl}_{28}$ 形成的几种可能途径见图 1。 $\text{C}_{100}(\text{417})\text{Cl}_{28}$ 是由其它稳定 IPR C_{100} 碳笼加氯而发生 SW⁶ 转变而得到的? 或者是由其它碳数富勒烯骨架转变而来? 它真正的生成机理是如何的呢? 这些问题还没有人进行过理论上的探讨。因而本文将使用 DFT 方法对 $\text{C}_{100}(\text{417})$ 及其氯化物进行计算研究, 探索其生成过程不同的反应路径。这些研究将会对富勒烯的形成机理提供重要线索, 为实验工作提供理论解释。

2 模型与计算方法

对于富勒烯 C_{100} , 经典异构体数为 285913 个, 其中满足 IPR 的异构体数为 450 个²¹。我们考虑 IPR $\text{C}_{100}(\text{417})$ 富勒烯相对稳定性, 对富勒烯 C_{100} 的 450 个异构体进行了密度泛函理论 B3LYP/6-31G*²² 水平的几何结构优化计算, 并在

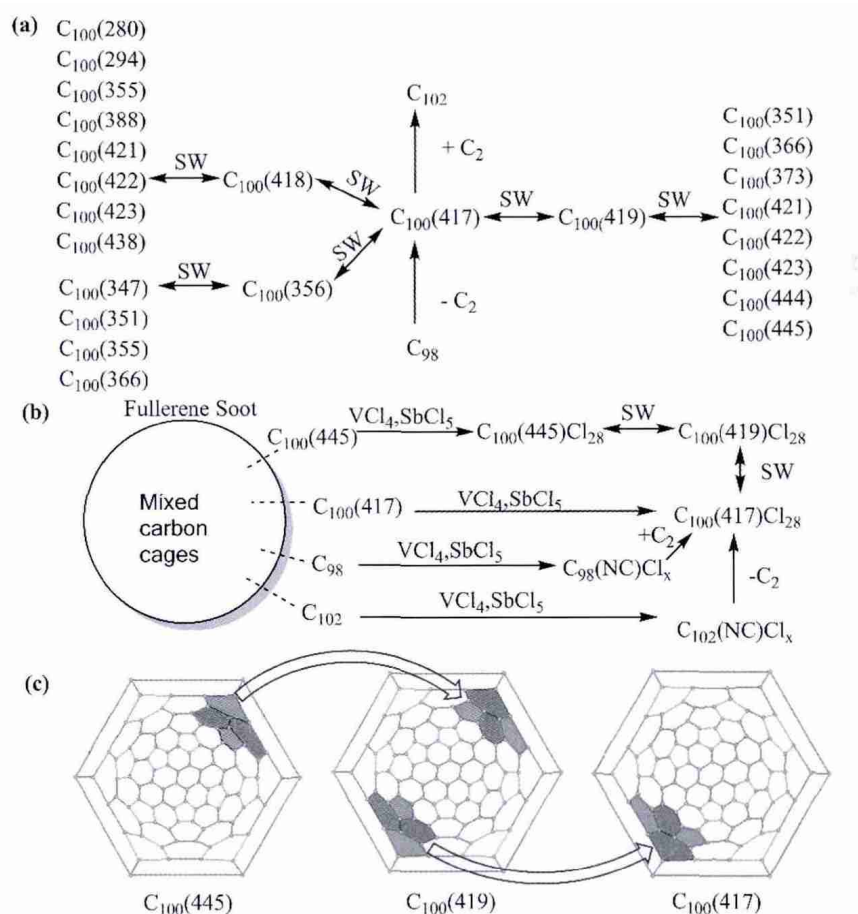


图 1 (a) $\text{C}_{100}(\text{417})$ 骨架转变示意图; (b) $\text{C}_{100}(\text{417})\text{Cl}_{28}$ 四条可能生成途径; (c) 碳笼 $\text{C}_{100}(\text{445})$ 通过 $\text{C}_{100}(\text{419})$ 转变到 $\text{C}_{100}(\text{417})$ 的拓扑关系

Fig.1 (a) Skeletal transformation of $\text{C}_{100}(\text{417})$; (b) four possible routes to $\text{C}_{100}(\text{417})\text{Cl}_{28}$; (c) reconstruction of a skeletal transformation of $\text{C}_{100}(\text{445})$ into $\text{C}_{100}(\text{417})$ via $\text{C}_{100}(\text{419})$.

The pentagons and hexagons near the rotated C—C bond are shown in green and red, respectively. color online.

相同基组水平下进行了频率计算。对实验上获得能量比 IPR C₁₀₀(417)低且能发生 SW 转变成它的 6 个异构体考察温度对异构体相对含量的影响。考察了 C₁₀₀ 的异构体之间 SW 转变, 进一步考虑氯化后的 SW 转变和骨架转变。理论计算所得各过渡态均有唯一虚频, 通过内禀反应坐标(IRC)²³ 计算和频率振动分析进一步确认了过渡态的合理性。由于富勒烯氯化后具有太多的可能结构, 我们未考虑氯重排的情况, 仅用实验获得的氯化富勒烯结构进行研究。所有的计算采用 Gaussian 09²⁴ 软件包下进行。

3 结果与讨论

3.1 C₁₀₀ 的 450 个 IPR 异构体稳定性

IPR C₁₀₀ 在 B3LYP/6-31G*水平上进行几何优化的结果列在表 1 中, 包含排序、相对能量(ΔE)、最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)之间的能量间隙(gaps)。我们只列出相对能量在 40 kJ·mol⁻¹ 以内的计算结果以及 C₁₀₀(419) 和 C₁₀₀(417), 完全结果可见附表 S1(Supporting Information)。计算显示 C₁₀₀(449) 是最稳定的异构体。这与过去的 PM3^{13,14}, AM1²⁵ 以及 PBE1PBE/6-311G*²⁶ 计算结果是一样的。特

别是 B3LYP/6-31G*与 PBE1PBE/6-311G*计算的最稳定的前 5 个异构体能量排名完全一致。B3LYP/6-31G*计算结果表明 C₁₀₀(417)比最稳定的 C₁₀₀(449)高出 71.97 kJ·mol⁻¹。通过 SW 转变为 C₁₀₀(417)且稳定性比 C₁₀₀(417)好的富勒烯是 C₁₀₀(445)和 C₁₀₀(419), 这两种异构体比最稳定的 C₁₀₀(449)分别高出 33.89 和 55.87 kJ·mol⁻¹。

3.2 温度-相对浓度关系

虽然以上计算的相对能量能够大致描述分子的稳定性, 但是不能够提供异构体相对浓度或含量的信息。富勒烯是电弧放电的环境下形成的, 必须考虑温度效应。我们进行了谐和振动频率分析, 在优化好的结构的振动频率基础上获得转动-振动配分函数, 各异构体的相对含量 w_i 可通过下列方程式估算得到。其中 q_i 为配分函数, $\Delta H_{0,i}$ 为异构体的基态能量, R 为气体常数, T 为绝对温度:

$$w_i = \frac{q_i \exp[-\Delta H_{0,i}^0 / (RT)]}{\sum_{j=1}^m q_j \exp[-\Delta H_{0,j}^0 / (RT)]}$$

因此我们选取了最稳定异构体 C₁₀₀(449)和 C₁₀₀(18)、C₁₀₀(425)、C₁₀₀(417)、C₁₀₀(382)、C₁₀₀(445) 和 C₁₀₀(419), 基于以上平衡统计热力学原理²⁷ 绘制了相应的温度-相对浓度曲线(如图 2 所示)。从

表 1 C₁₀₀ IPR 异构体的相对能量(E_r 单位 kJ·mol⁻¹)与 HOMO-LUMO 能隙(E_{gap} 单位 eV)

Table 1 Relative energies (E_r in kJ·mol⁻¹) of the C₁₀₀ IPR fullerene isomers and HOMO-LUMO gap (E_{gap} in eV).

Rank	FM:Sym	E_r	E_{gap}	Rank	FM:Sym	E_r	E_{gap}
1	449:D ₂	0.00	1.20	19	321:T	31.47	0.80
2	425:C ₁	2.93	1.32	20	441:C ₁	31.58	0.74
3	442:C ₂	5.72	1.20	21	383:C ₁	32.35	1.32
4	173:C ₁	9.74	1.09	22	216:C ₁	32.63	1.42
5	440:C ₂	10.83	1.19	23	424:C ₁	33.03	1.33
6	426:C ₁	17.40	1.30	24	432:D ₂	33.04	1.43
7	448:C ₂	18.30	1.01	25	357:C ₁	33.73	0.92
8	382:C ₁	19.41	1.35	26	445:D ₂	33.89	1.53
9	253:C ₁	22.54	0.99	27	414:C _s	35.86	1.26
10	95:C ₁	22.54	1.39	28	254:C ₁	35.88	0.98
11	427:C ₁	24.41	1.05	29	71:C ₁	36.06	1.28
12	384:C ₁	24.88	1.28	30	412:C ₁	36.94	1.07
13	248:C ₁	28.45	1.14	31	431:D ₂	37.19	1.46
14	303:C ₁	28.63	1.33	32	344:C ₁	37.47	1.29
15	232:C ₁	30.58	1.34	33	260:C ₁	37.86	1.01
16	174:C ₂	30.83	0.86	34	323:C ₁	38.47	1.00
17	18:C ₂	30.95	1.87	73	419:C ₁	55.87	1.74
18	380:C ₁	31.31	1.05	126	417:C _{2v}	71.97	1.85

FM: sym, fullerene number: symmetry.

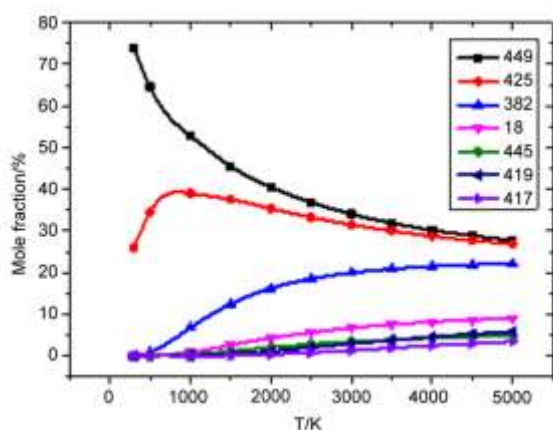


图2 C_{100} 的七个异构体相对含量与温度的依赖关系
Fig.2 Dependence of relative concentration of the seven isomers of C_{100} on temperature.

图2可以看出,在温度升高时,尽管 $C_{100}(449)$ 仍处于主导地位,但是相对含量逐渐下降。 $C_{100}(382)$ 、 $C_{100}(445)$ 、 $C_{100}(419)$ 和 $C_{100}(417)$ 的含量逐渐升高。 $C_{100}(445)$ 、 $C_{100}(419)$ 和 $C_{100}(417)$ 在温度达到1500 K时,其相对含量分别只有1.17%,0.42%和0.1%。这说明 $C_{100}(445)$ 和 $C_{100}(419)$ 在 C_{100} 碳灰中丰度要高于 $C_{100}(417)$,因而存在着 $C_{100}(445)$ 和 $C_{100}(419)$ 氯化经过SW转变为 $C_{100}(417)$ 氯化物的可能。

3.3 通过 Stone-Wales 转变生成 $C_{100}(417)$

为了考查 $C_{100}(445)$ 和 $C_{100}(419)$ 富勒烯氯化物通过SW转变生成 $C_{100}(417)$,构造了 $C_{100}(445)Cl_{28}$ 和 $C_{100}(419)Cl_{28}$,前者进行一次SW转变变为后者,再进行一次SW转变为最终实验上获得的产物,见图3。计算结果显示从 $C_{100}(445)Cl_{28}$ 到

$C_{100}(419)Cl_{28}$ 的SW转变活化能是 $258.58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;从 $C_{100}(419)Cl_{28}$ 发生第二次SW转变成 $C_{100}(417)Cl_{28}$ 时,活化能是 $262.44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。对于相反的过程,SW转变活化能要大。即SW转变过程是放热的,是能量有利的过程。相比较空笼的SW转变, $C_{100}(445)$ 到 $C_{100}(419)$ 转化的活化能是 $625.22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;当发生第二次SW转变时,活化能是 $579.87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这与过去计算富勒烯空笼发生SW转变所需的能量接近²⁸。显然,加氯之后发生的SW转变所需的能垒大大降低,从而使得在低温氯化的条件下发生SW转变是相对容易得多,这与之前加氯有助于发生SW转变的报道是一致的^{7,9,10}。因此,在不高的温度下, $C_{100}(445)$ 和 $C_{100}(419)$ 氯化后通过之间的SW转变可以转变为 $C_{100}(417)Cl_{28}$ 产物。

3.4 不同碳数富勒烯间骨架转变为 $C_{100}(417)$

考虑相同碳数 C_{100} 富勒烯通过SW转变获得 $C_{100}(417)$ 后,我们进一步探讨不同碳数富勒烯经过骨架转变成为 $C_{100}(417)$ 的过程。选取实验上已经捕获的 $C_{98}(\text{NC})$ ¹²为起始物与 C_2 发生加成反应,即可生成 $C_{100}(417)$ 。图4所示无氯和有氯条件下从 $C_{98}(\text{NC})$ 到 $C_{100}(417)$ 的过程的加成反应路径。无氯条件下 $C_{98}(\text{NC})$ 经过 C_2 插入的反应能垒为 $112.89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,而相反过程反应能垒非常高($690.80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。计算的反应吉布斯自由能为 $-577.97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;有氯条件下 $C_{98}(\text{NC})Cl_{26}$ 与 C_2Cl_2 反应生成 $C_{100}(417)Cl_{28}$ 需要克服的能垒更小($60.61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),计算的反应吉布斯自由能为 $-583.48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;两者都是放热过程。因而常温下七元环的 C_{98} 氯化物非常容易插入 C_2 碎片转变为 $C_{100}(417)$ 。

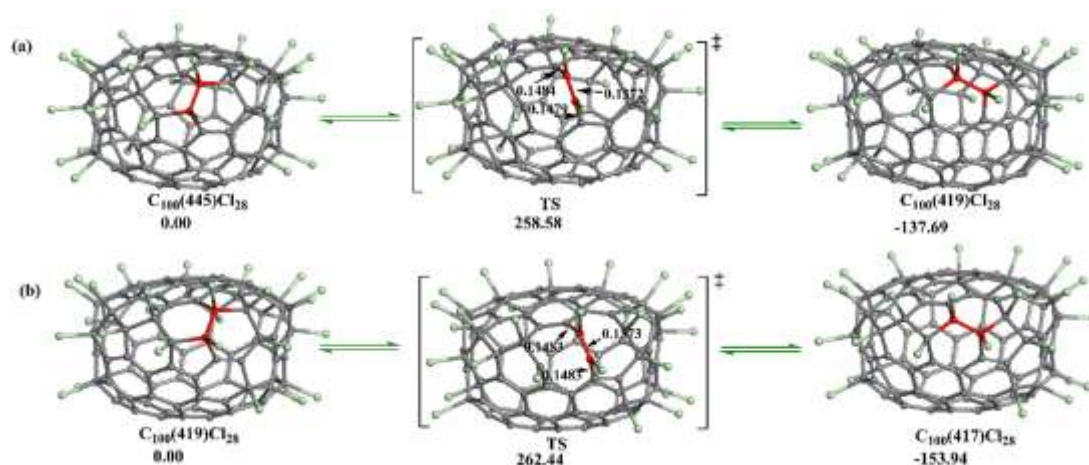
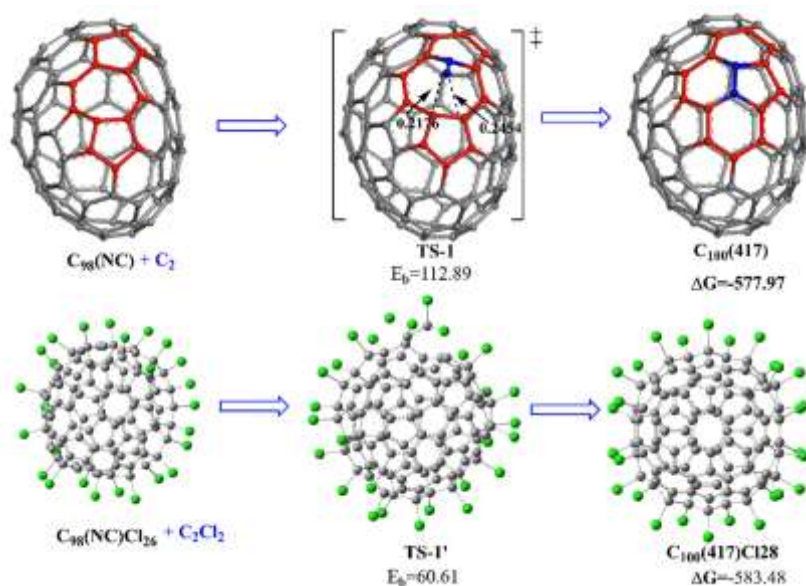


图3 $C_{100}(445)Cl_{28}$ 通过 $C_{100}(419)Cl_{28}$ 转变到 $C_{100}(417)Cl_{28}$ 的关系图

Fig.3 Reconstruction of a skeletal transformation of $C_{100}(445)Cl_{28}$ into $C_{100}(417)Cl_{28}$ via $C_{100}(419)Cl_{28}$.

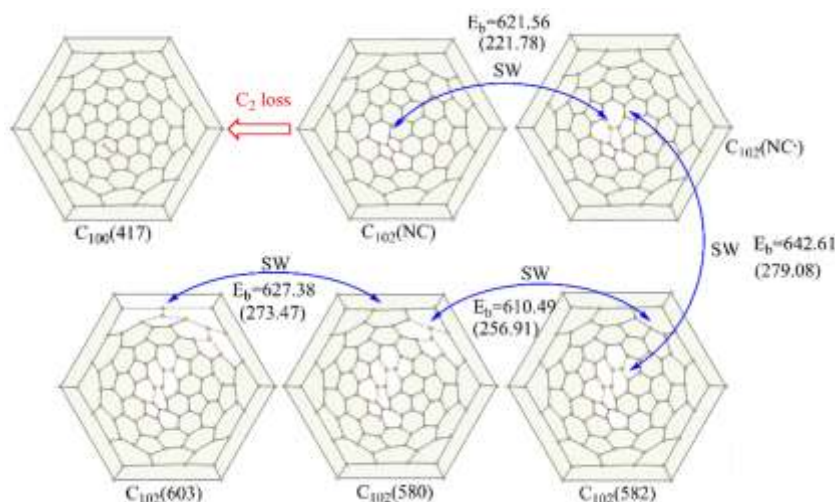
The activated energy barriers (in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) are given, the length of C—C is in unit of nm.

图4 $C_{98}(\text{NC})$ 与 C_2 反应生成 $C_{100}(417)$ Fig.4 Reaction pathway of $C_{98}(\text{NC})$ and C_2 to $C_{100}(417)$.Energies are given in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

另一条骨架转变路径是 C_{102} 失去 C_2 碎片成为 $C_{100}(417)$ 。之前的实验报道了 C_{102} 最稳定的碳笼 $C_{102}(603)$ 以 $C_{102}(603)\text{Cl}_{18/20}$ 的形式捕获。如图 5 所示, $C_{102}(603)$ 进行 1 次 SW 旋转即可得到 $C_{102}(580)$, 经过第二次 SW 旋转得到 $C_{102}(582)$ 。再经历 SW 旋转可以获得非经典七元环富勒烯 $C_{102}(\text{NC})$, 这个 $C_{102}(\text{NC})$ 可以通过一次 SW 旋转获得另一个 $C_{102}(\text{NC})$ 。最后通过失去 C_2 碎片获得 $C_{100}(417)$ 。通过计算它们空笼之间 SW 旋转能垒, 获得的 SW

旋转活化能垒在 610.49 到 $642.61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间。在氯化情况下从 $C_{102}(603)\text{Cl}_{18}$ 到 $C_{102}(580)\text{Cl}_{18}$ 的 SW 旋转活化能是 $273.47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。其它步骤 SW 旋转也大致相同。从空笼 $C_{102}(603)$ 到 $C_{102}(\text{NC})$, 计算的反应吉布斯自由能为 $473.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而 $C_{102}(603)\text{Cl}_{18}$ 到 $C_{102}(\text{NC})\text{Cl}_{18}$, 反应吉布斯自由能为 $197.13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

进一步我们考查 $C_{102}(\text{NC})\text{Cl}_{30}$ 失去 C_2 碎片生成 $C_{100}(417)\text{Cl}_{28}$ 的反应。图 6 所示无氯和有氯条

图5 $C_{102}(603)$ 发生 SW 转变到 $C_{102}(\text{NC})$ 的反应Fig.5 The SW transformation between $C_{102}(\text{NC})$ to $C_{102}(603)$.Energy barrier are given in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. The energy barrier from $C_{102}(603)\text{Cl}_{18}$ to $C_{102}(\text{NC})\text{Cl}_{18}$ (brackets).

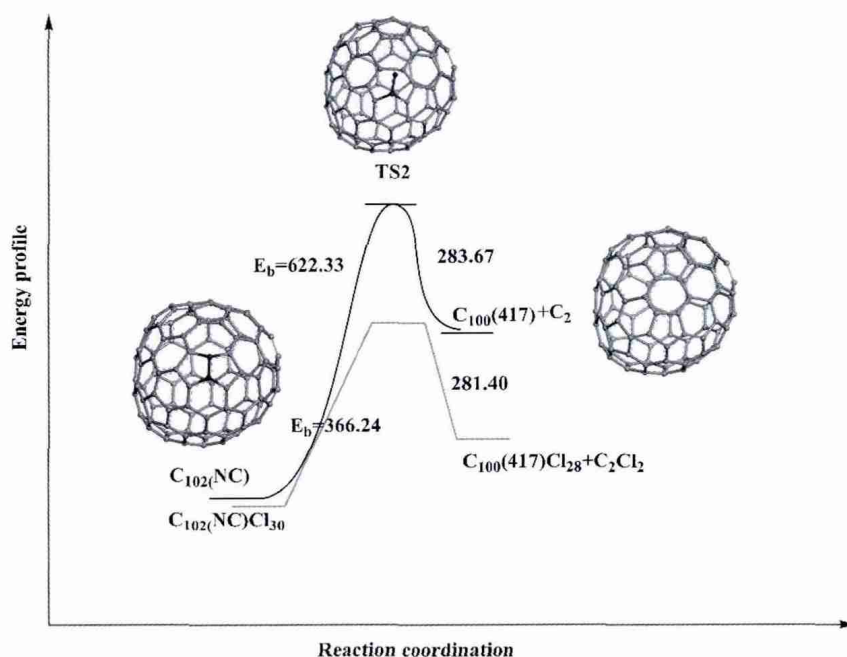


图6 $C_{102}(\text{NC})$ 失去 C_2 生成 $C_{100}(417)$ 反应自由能-反应坐标示意图

Fig.6 The free energy-reaction coordination scheme of $C_{102}(\text{NC})$ and C_2 to $C_{100}(417)$.

Energies are given in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

件下从 $C_{102}(\text{NC})$ 到 $C_{100}(417)$ 的反应路径。无氯条件下 $C_{102}(\text{NC})$ 经过失去 C_2 的反应能垒为 $622.33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，而其逆反应活化能垒相对小 ($283.67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)，计算的反应吉布斯自由能为 $338.66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，反应不能自发进行；而有氯条件下 $C_{102}(\text{NC})\text{Cl}_{30}$ 失去 $C_2\text{Cl}_2$ 生成 $C_{100}(417)\text{Cl}_{28}$ 只需克服 $366.24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能垒，计算的反应吉布斯自由能为 $94.84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。考虑在实验温度 628 K 时，其计算的反应吉布斯自由能为 $-45.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，反应能够自发进行。

4 结论

通过对 $C_{100}(417)\text{Cl}_{28}$ 的形成多种来源途径的密度泛函理论研究，计算结果表明 $C_{100}(417)\text{Cl}_{28}$ 形成的最主要来源是通过 $C_{102}(603)$ 骨架转变，即经历氯化、 C_2 失去和 SW 转变而来。这些结果很好地解释了实验现象，揭示了富勒烯衍生物新的形成机理。

Supporting Information: available free of charge via the internet at <http://www.whxb.pku.edu.cn>.

References

- (1) Xie, S. Y.; Gao, F.; Lu, X.; Huang, R. B.; Wang, C. R.; Zhang, X.; Liu, M. L.; Deng, S. L.; Zheng, L. S. *Science* **2004**, *304*, 699. doi: 10.1126/science.1095567
- (2) Tan, Y. Z.; Xie, S. Y.; Huang, R. B.; Zheng, L. S. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 450. doi: 10.1038/nchem.329
- (3) Wang, S.; Yang, S.; Kemnitz, E.; Troyanov, S. I. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5741. doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b00809
- (4) Troyanov, S. I.; Yang, S.; Chen, C.; Kemnitz, E. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10662. doi: 10.1002/chem.201100908
- (5) Yang, S.; Wei, T.; Kemnitz, E.; Troyanov, S. I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *124*, 8364. doi: 10.1002/anie.201201775
- (6) Stone, A.; Wales, D. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *128*, 501. doi: 10.1016/0009-2614(86)80661-3
- (7) Ioffe, I. N.; Mazaleva, O. N.; Chen, C.; Yang, S.; Kemnitz, E.; Troyanov, S. I. *Dalton. Trans.* **2011**, *40*, 11005. doi: 10.1039/C1DT10256G
- (8) Ioffe, I. N.; Goryunkov, A. A.; Tamm, N. B.; Sidorov, L. N.; Kemnitz, E.; Troyanov, S. I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5904. doi: 10.1002/anie.200902253
- (9) Ioffe, I. N.; Mazaleva, O. N.; Sidorov, L. N.; Yang, S.; Wei, T.; Kemnitz, E.; Troyanov, S. I. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11226. doi: 10.1021/ic301650j
- (10) Yang, S.; Wei, T.; Wang, S.; Ignat'eva, D. V.; Kemnitz, E.; Troyanov, S. I. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7944. doi: 10.1039/C3CC44386H
- (11) Ioffe, I. N.; Mazaleva, O. N.; Sidorov, L. N.; Yang, S.; Wei, T.; Kemnitz, E.; Troyanov, S. I. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13821. doi: 10.1021/ic402556g
- (12) Wang, S.; Yang, S.; Kemnitz, E.; Troyanov, S. I. *Angew.*

- Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3235. doi: 10.1002/ange.201511928
- (13) Zhao, X.; Goto, H.; Slanina, Z. *Chem. Phys.* **2004**, *306*, 93. doi: 10.1016/j.chemphys.2004.07.019
- (14) Cai, W.; Xu, L.; Shao, N.; Shao, X.; Guo, Q. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 184318. doi: 10.1063/1.1891706
- (15) Hao, Y.; Tang, Q.; Li, X.; Zhang, M.; Wan, Y.; Feng, L.; Chen, N.; Slanina, Z. K.; Adamowicz, L.; Uhlík, F. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 11354. doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b01894
- (16) Chen, C. H.; Abella, L.; Cerón, M. R.; Guerrero-Ayala, M. A.; Rodríguez-Forteza, A.; Olmstead, M. M.; Powers, X. B.; Balch, A. L.; Poblet, J. M.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13030. doi: 10.1021/jacs.6b07912
- (17) Cai, W.; Li, F. F.; Bao, L.; Xie, Y.; Lu, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6670. doi: 10.1021/jacs.6b03934
- (18) Yang, S.; Wang, S.; Kemnitz, E.; Troyanov, S. I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2460. doi: 10.1002/anie.201310099
- (19) Yang, S.; Wei, T.; Scheurell, K.; Kemnitz, E.; Troyanov, S. I. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15138. doi: 10.1002/chem.201501549
- (20) Jin, F.; Yang, S.; Kemnitz, E.; Trojanov, S. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4651. doi: 10.1021/jacs.7b01490
- (21) Fowler, P. *DE Manolopoulos An atlas of Fullerenes*; Oxford University Press: Oxford, UK, 1995.
- (22) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. doi: 10.1063/1.464913
- (23) Gonzalez, C.; Schlegel H. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154. doi: 10.1063/1.49785
- (24) Frisch, M.; Trucks, G.; Schlegel, H.; *et al. Gaussian 09*, Revision A. 1.; Gaussian, Inc: Wallingford, CT, 2009.
- (25) Yoshida, M.; Gotō, H.; Hirose, Y.; Zhao, X.; Ōsawa, E. *J. Theo. Chem.* **1996**, *1*, 163. doi: 10.1002/ejtc.26
- (26) Shao, N.; Gao, Y.; Yoo, S.; An, W.; Zeng, X. C. *J. Phys. Chem. C* **2006**, *110*, 7672. doi: 10.1021/jp0624092
- (27) Slanina, Z.; Lee, S. L.; Uhlík, F.; Adamowicz, L.; Nagase, S. *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 315. doi: 10.1007/s00214-006-0150-0
- (28) Bettinger, H. F.; Yakobson, B. I.; Scuseria, G. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5572. doi: 10.1021/ja0288744