

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.19:544.12:544.144.2

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ [1.1.1.1]ПАГОДАНА И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2011 С. Георг. Семёнов\*, А.Г. Соловьёва

Санкт-Петербургский государственный университет

Статья поступила 21 октября 2010 г.

Квантово-химическим методом PBE0/6-31G\*\* определены симметрия и равновесные структурные параметры молекулы [1.1.1.1]пагодана ( $C_{20}H_{20}$ ,  $D_{2h}$ ), двух диенов ( $C_{20}H_{20}$ ,  $D_{2h}$ ), двух дирадикалов ( $C_{20}H_{20}$ ,  $C_{2v}$ ) и двух дикатионов ( $C_{20}H_{20}^{2+}$ ,  $D_{2h}$  и  $C_{2v}$ ). Энергия высокосимметричного дикатиона с прямоугольным циклом на 36 ккал/моль ниже энергии низкосимметричного дикатиона с трапециевидным циклом. Поляризационное взаимодействие с жидким хлористым метиленом понижает ее на 147 ккал/моль.

**Ключевые слова:** [1.1.1.1]пагодан, [1.1.1.1]пагодадиен, дирадикал, дикатион, симметрия, структура, изомерия, PBE0/6-31G\*\*.

[1.1.1.1]Пагодан (рис. 1) — предельный углеводород, изомерный додекаэдру ( $CH$ )<sub>20</sub>. Обе молекулы представляют собой высокосимметричные нанокластеры углерода, в которых свободные валентности атомов углерода насыщены атомами водорода. В отличие от молекулы додекаэдра, состоящей из конденсированных пятичленных циклов и обладающей икосаэдрической симметрией, молекула [1.1.1.1]пагодана включает также относительно реакционноспособный четырехчленный цикл. Энергия [1.1.1.1]пагодана (вычисленная нами методом PBE0/6-31G\*\*) на 35 ккал/моль выше энергии додекаэдра, но молекулы [1.1.1.1]пагодана стабильны и не разрушаются в газовой фазе при температурах ниже 600 °С. При растворении в  $SO_2ClF$ , содержащем  $SbF_5$ , молекула [1.1.1.1]пагодана теряет пару электронов и превращается в дикатион  $C_{20}H_{20}^{2+}$  [1—4].

В настоящей работе квантово-химическим методом PBE0/6-31G\*\* с использованием компьютерной программы GAUSSIAN-03 [5] определена структура свободных молекул [1.1.1.1]пагодана (**I**), двух диенов (**IIa** и **IIb**), двух дирадикалов (**IIIa** и **IIIb**) и двух дикатионов (**Ia<sup>++</sup>** и **Ib<sup>++</sup>**). Изомерные диены получаются при разрыве в четырехчленном цикле пагодана двух параллельных связей *a* (**IIa**) или *b* (**IIb**). Дирадикалы получаются при разрыве одной связи *a* (**IIIa**) или *b* (**IIIb**). Их спиновые состояния характеризуются величинами  $\langle S^2 \rangle = 2,01$ ,  $M_S = 1$  и локализацией свободных валентностей на атомах разорванной связи *a* (95 %) или *b* (96 %). Дикатионы получаются вследствие потери молекулой двух электронов и разрыва двух связей *a* (**Ia<sup>++</sup>**) или одной связи *b* (**Ib<sup>++</sup>**). Соответствие равновесных структур минимумам энергии в каждом случае подтверждается отсутствием мнимых частот в колебательном спектре.

Вычисленные нами межъядерные расстояния в молекуле [1.1.1.1]пагодана приведены в таблице вместе с результатами рентгеноструктурного анализа [4] и результатами расчетов методами RHF/6-31G\* [6]

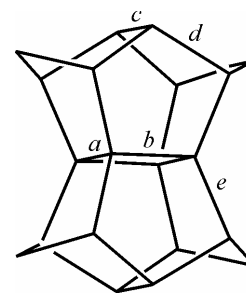


Рис. 1. Структура молекулы [1.1.1.1]пагодана

\* E-mail: ssemenow7@yandex.ru

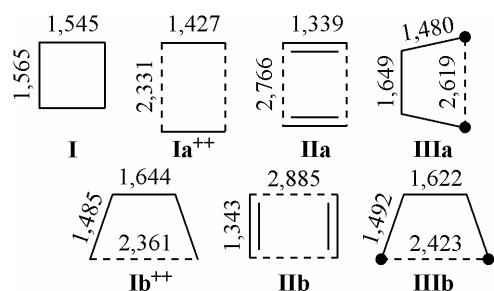


Рис. 2. Геометрия четырехчленных циклов

и V3LYP/6-31G\*\* [7]. Равновесные длины связей С—С варьируют в пределах 1,528—1,583 Å (в додекаэдрани 1,547 Å) и на 0,004—0,008 Å меньше рентгеноструктурных длин связей. Равновесные параметры плоских четырехчленных циклов в соединениях **IIa**, **IIb**, **IIIa**, **IIIb**, **Ia<sup>++</sup>** и **Ib<sup>++</sup>** представлены на рис. 2.

Минимуму энергии дикатиона отвечает прямоугольная конфигурация четырехчленного цикла, межъядерные расстояния в котором различаются настолько сильно, что этот цикл следует рассматривать как расщепленный. Наряду с высокосимметричной ( $D_{2h}$ ) структурой **Ia<sup>++</sup>** получена менее симметричная ( $C_{2v}$ ) структура **Ib<sup>++</sup>**, которая аналогична структуре дирадикала **IIIb** и отвечает более высокой энергии 36 ккал/моль относительно **Ia<sup>++</sup>** (методом MNDO ранее было получено 37,8 ккал/моль [4]).

Электростатическое взаимодействие дикатиона **Ia<sup>++</sup>** с растворителем намного сильнее, чем взаимодействие электрически не заряженных молекул. Для **Ia<sup>++</sup>** в хлористом метиле, применив модель поляризуемого континуума (PCM), мы получили понижение энергии на 147 ккал/моль при небольших изменениях межъядерных расстояний (см. таблицу).

Высокие значения энергии дирадикалов **IIIa** и **IIIb** (49 и 81 ккал/моль), вычисленные методом (U)PBE0/6-31G\*\*, объясняют поразительную термическую стабильность [1.1.1]пагодана, а очень большие разности энергий, отвечающих двум изомерным структурам дирадикала (49 и 81 ккал/моль) и двум изомерным структурам диена (13 и 56 ккал/моль) представляют интерес в связи с безуспешными попытками синтеза гипотетического изомера **IIb** в дополнение к синтезированному и экспериментально изученному [1.1.1]пагодадиену **IIa**.

Равновесные межъядерные расстояния и некоторые двугранные углы в [1.1.1]пагодане (**I**), дикатионе (**Ia<sup>++</sup>**) и диене (**IIa**), Å

Связь или угол	<b>I</b>				<b>Ia<sup>++</sup></b>	<b>IIa</b>
	Эксперим. PCA [4]	RHF/6-31G* [6]	V3LYP/6-31G** [7]	PBE0/6-31G**	PBE0/6-31G**	
Длина связи *						
<i>a</i>	1,573	1,556	1,575	1,565	2,331 (2,325)	2,766
<i>b</i>	1,549	1,541	1,555	1,545	1,427 (1,426)	1,339
<i>c</i>	1,533±0,003	1,532	1,537	1,528	1,491 (1,488)	1,514
<i>d</i>	1,559±0,002	1,553	1,562	1,552	1,552 (1,550)	1,552
<i>e</i>	1,589	1,583	1,595	1,583	1,573 (1,572)	1,577
<i>f</i>	1,544±0,004	1,539	1,547	1,538	1,539 (1,537)	1,536
С—Н	—	—	—	1,094—1,097	1,089—1,100 (1,090—1,104)	1,090—1,099
Двугранный угол, град. **						
<i>a</i>	—	—	—	−140,72	−136,92 (−136,93)	−134,04
<i>b</i>	—	—	—	−151,16	−179,86 (−179,70)	165,65
<i>c</i>	—	—	—	114,51	113,86 (113,79)	114,57

\* В скобках приведены значения, полученные с учетом поляризующего эффекта растворителя (дихлорметана).

\*\* В додекаэдрани двугранные углы равны 116,54°.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fessner W.-D., Prinzbach H., Rihs G. // *Tetrahedron Lett.* – 1983. – **12**, N 52. – P. 5857 – 5860.
2. Fessner W.-D., Sedelmeier G., Spurr P.R. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1987. – **109**, N 15. – P. 4626 – 4642.
3. Beckhaus H.-D., Rüchardt C., Lagerwall D.R. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1994. – **116**, N 26. – P. 11775 – 11778.
4. Prakash G.K.S., Krishnamurthy V.V., Herges R. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1988. – **110**, N 23. – P. 7764 – 7772.
5. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A. Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cosi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. GAUSSIAN-03, Rev. B.05. Pittsburgh PA: Gaussian, 2003.
6. Schulman J.M., Disch R.L. // *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*. – 1995. – **759**, N 1. – P. 51 – 57.
7. Allis D.G., Prinzbach H., Hudson B.S. // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – **386**, N 4-6. – P. 356 – 363.