

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.6:544.144.2

СТРУКТУРА БИЦИКЛО[2.2.0]ГЕКС-1(4)-ЕНА И ЕГО ДИМЕРОВ:
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ© 2010 К.К. Калниньш^{1*}, С.Г. Семенов²¹Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург²Санкт-Петербургский государственный университет

Статья поступила 18 апреля 2009 г.

Квантово-химическими методами RHF, V3LYP и PBE0/6-311G** определены точечная группа симметрии и равновесная структура бицикло[2.2.0]гекс-1(4)-ена (I, D_{2h}), двух его устойчивых димеров: трицикло[4.2.2.2^{2,5}]додека-1,5-диена (II, D_{2h}) и 2,5-диметилен-трицикло[4.2.2.0^{1,6}]декана (III, C_2), а также пентацикло[4.2.2.2^{2,5}]додекана (IV, D_2) — гипотетического интермедиата реакции димеризации молекул I. Получено соотношение полных, с учетом нулевых колебаний, энергий: $E(\text{III}) < E(\text{II}) \ll E(\text{IV}) \ll 2E(\text{I})$.

Ключевые слова: напряженные полициклические углеводороды, структура, RHF, V3LYP, PBE0, 6-311G**.

Изучение природы химической связи в напряженных молекулах, определение структурных параметров таких молекул и интермедиатов химических реакций с их участием является одним из приоритетных направлений современной химии. Много внимания уделялось, в частности, синтезу и структурным исследованиям полициклических органических молекул, которые представляют собой углеродные нанокластеры с гидрированной поверхностью. Наряду с тщательно изучавшимися углеводородами предельно высокой симметрии, такими как, например, кубан и додекаэдран, синтезированы и менее известные напряженные полициклические углеводороды, обладающие необычными химическими свойствами.

К наночастицам такого типа принадлежат исследованные в настоящей работе бицикло[2.2.0]гекс-1(4)-ен (I) и его димеры. Названный мономер был получен электрохимическим восстановлением 1-бром-4-хлорбицикло[2.2.0]гексана и изучен методами ЯМР, ИК и рамановской спектроскопии при низких температурах [1]. Он сохраняется при -200 °С, при -23 °С полимеризуется ($\tau_{1/2} < 10$ с [2]), а в разбавленных растворах (0,002 М) быстро димеризуется [2]. Структурные параметры одного из димеров были определены методом РСА [3].

Квантово-химические расчеты равновесных структур (табл. 1) и энергий молекул мономера I (рис. 1), димеров II и III (рис. 2, 3) и гипотетического интермедиата реакции димеризации IV (рис. 4) выполнены методами RHF, V3LYP и PBE0/6-311G** с использованием компьютерной программы GAMESS [4, 5]. Соответствие вычисленных равновесных конфигураций минимуму энергии подтверждается отсутствием мнимых волновых чисел в колебательном спектре каждой молекулы. Мономер I и продукт II характеризуются симметрией D_{2h} , продукт III — более низкой симметрией C_2 , интермедиат IV — симметрией D_{2h} , если расчет выполняется методами V3LYP и PBE0/6-311G**, и симметрией D_2 при использовании метода RHF/6-311G**, причем в последнем случае все четырехчленные циклы оказываются неплоскими.

Самое низкое волновое число в расчетном колебательном спектре мономера I (86 см⁻¹) отвечает отклонению двугранного угла между плоскими четырехчленными циклами от равнове-

* E-mail: karl@lp1884.spb.edu

Т а б л и ц а 1

Декартовы координаты ядер неэквивалентных атомов в высокосимметричных молекулах I, II и IV, вычисленные методом B3LYP/6-311G*, Å

Молекула	Атом	x	y	z	Молекула	Атом	x	y	z	Молекула	Атом	x	y	z
I	C	1,5252	0,8032	0,0000	II	C	1,4548	1,2401	0,8027	IV	C	1,5952	1,3311	0,7879
	C	0,0000	0,6580	0,0000		C	0,6750	0,0000	1,2055		C	0,7888	0,0000	0,7747
	H	1,9750	1,2543	0,8891		H	1,0179	2,1637	1,1799		H	1,0898	2,1846	1,2431
					H	2,4821	1,1941	1,1730		H	2,5836	1,2474	1,2472	

сного значения 180° . Для димеров расчеты предсказывают наличие низкочастотных деформационных колебаний с волновыми числами 107 (II), 81 (III) и 51 см^{-1} (IV) при расчете методом B3LYP или 79 (II), 84 (III) и 34 см^{-1} (IV) в случае PBE0. Это свидетельствует о малой структурной жесткости молекул.

Методы B3LYP и PBE0 дали близкие структурные параметры, хорошо согласующиеся с экспериментальными результатами PCA монокристалла димера II [3], в то время как метод RHF занижает длины двойных связей (d) на $0,022 \text{ Å}$ (табл. 2). Расчет методом RHF/STO-3G [4] приводит к еще большему расхождению с экспериментом: $1,328$ вместо $1,354 \text{ Å}$.

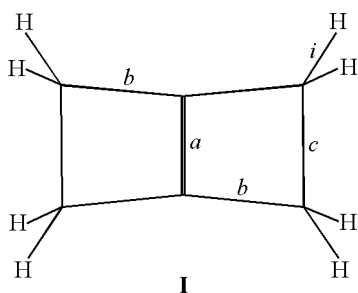


Рис. 1. Структура молекулы бицикло[2.2.0]гекс-1(4)-ена (I)

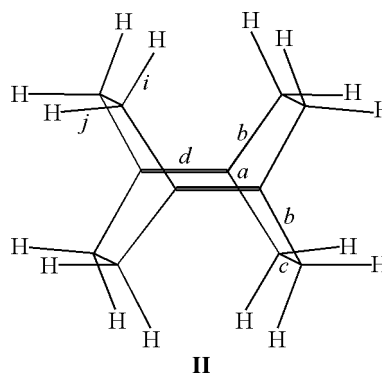


Рис. 2. Структура молекулы трицикло[4.2.2.2^{2,5}]додека-1,5-диена (II)

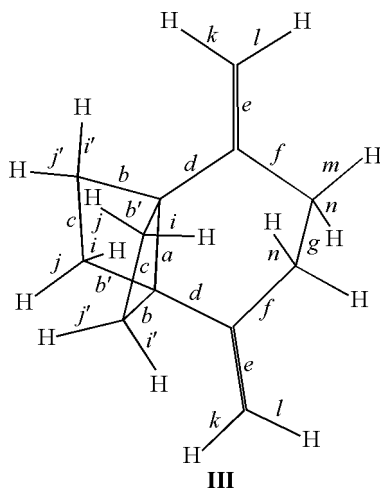


Рис. 3. Структура молекулы 2,5-диметилтрицикло[4.2.2.0^{1,6}]декана (III)

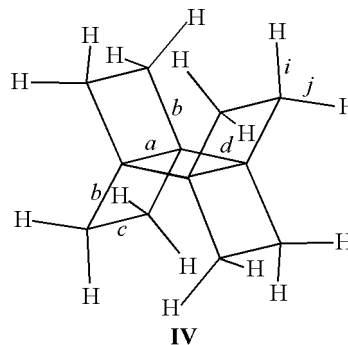


Рис. 4. Структура молекулы пентацикло[4.2.2.2^{2,5}]додекана (IV)

Т а б л и ц а 2

Равновесные длины связей (\AA) и двугранные углы $\nu\alpha\nu$ (α , град), вычисленные квантово-химическими методами RHF, B3LYP, PBE0/6-311G**, и экспериментальные структурные параметры молекулы II

Молекула	Связь или угол α	RHF	B3LYP	PBE0	Эксп. [3, 6]
I	<i>a</i>	1,295	1,316	1,315	—
	<i>b</i>	1,529	1,532	1,522	—
	<i>c</i>	1,598	1,606	1,593	—
	<i>i</i>	1,085	1,094	1,095	—
	α	180,00	180,00	180,00	—
II	<i>a</i>	2,403	2,411	2,388	2,395
	<i>b</i>	1,520	1,519	1,510	1,516—1,521
	<i>c</i>	1,594	1,605	1,592	1,595; 1,596
	<i>d</i>	1,332	1,350	1,347	1,354
	<i>i</i>	1,080	1,089	1,090	0,981—1,038
	<i>j</i>	1,085	1,093	1,094	0,981—1,038
	α	115,17	115,67	115,85	—
IV	<i>a</i>	1,525	1,549	1,542	—
	<i>b</i>	1,552	1,556	1,546	—
	<i>c</i>	1,571	1,576	1,565	—
	<i>d</i>	1,571	1,578	1,566	—
	<i>i</i>	1,083	1,091	1,093	—
	<i>j</i>	1,085	1,093	1,094	—
	α	—	117,58	117,69	—
C ₂ H ₄	CC	1,316	1,327	1,325	1,337
	CH	1,077	1,084	1,086	1,103
C ₂ H ₆	CC	1,527	1,530	1,522	1,534
	CH	1,086	1,093	1,094	1,112

Стерические затруднения, дестабилизирующие связи C=C в молекулах I и II, по-разному проявляются в их длинах. Дестабилизация двойной связи, обусловленная неплоской структурой фрагментов >C=C< в димере II, структурно проявляется в ее растяжении до 1,35 \AA (на 0,02 \AA больше, чем в этилене), а химически — в реакциях Дильса—Альдера, наблюдаемых при комнатной температуре [3]. В исходном мономере I двойная связь, активированная в химическом отношении четырьмя аномально малыми углами $\angle C=C-C$, наоборот, укорочена до 1,315—1,316 \AA . Вследствие внутримолекулярного взаимодействия двойных связей в димере II вычисленное волновое число соответствующего полносимметричного колебания больше волнового числа антисимметричного колебания на 16 см^{-1} (B3LYP) или 15 см^{-1} (PBE0).

Равновесные длины связей C—C более чувствительны к внутримолекулярным взаимодействиям, чем длины двойных связей C=C. Углерод-углеродные связи C—C (*c*) в молекулах I и II сильно растянуты, но не длиннее связей C—C в изученной нами ранее молекуле перфтортрицикло[4.2.0.0^{2,5}]октана [7]. Расчетные данные (см. табл. 2) показывают, что в димере II имеет место сокращение равновесных длин углерод-водородных связей (*i*) на 0,005 \AA по сравнению со связями (*j*). Этот структурный эффект можно объяснить тем, что расстояние между ядрами атомов H_i меньше удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса атомов водорода 2,32 \AA [8], в то время как расстояние между ядрами H_j больше указанного значения.

Т а б л и ц а 3

Равновесные длины связей в низкосимметричном димере III, вычисленные квантово-химическими методами RHF, B3LYP, PBE0 /6-311G**, Å

Связь	RHF	B3LYP	PBE0	Связь	RHF	B3LYP	PBE0	Связь	RHF	B3LYP	PBE0
<i>a</i>	1,561	1,581	1,571	<i>f</i>	1,514	1,515	1,506	<i>j'</i>	1,085	1,093	1,094
<i>b</i>	1,557	1,564	1,554	<i>g</i>	1,541	1,549	1,540	<i>k</i>	1,077	1,085	1,086
<i>b'</i>	1,545	1,555	1,544	<i>i</i>	1,085	1,092	1,093	<i>l</i>	1,077	1,085	1,086
<i>c</i>	1,551	1,557	1,547	<i>i'</i>	1,082	1,090	1,091	<i>m</i>	1,085	1,093	1,094
<i>d</i>	1,505	1,500	1,493	<i>j</i>	1,085	1,093	1,094	<i>n</i>	1,089	1,098	1,099
<i>e</i>	1,321	1,334	1,332								

Т а б л и ц а 4

Относительные энергии молекул I—IV, ккал/моль

Молекулы	RHF/STO-3G [3]	RHF/6-311G**	B3LYP/6-311G**	PBE0/6-311G**
2 I → IV	-54	-39	-39	-53
IV → II	-81	-65	-66	-60
2 I → II	-135	-105	-105	-112
2 I → III	—	-122	-112	-116
II → III	—	-17	-7	-4

Квантово-химические расчеты свидетельствуют об экзотермическом характере реакции димеризации бицикло[2.2.0]гекс-1(4)-ена. Энергия конечных димерных продуктов II и III намного ниже удвоенной энергии мономера I. В соответствии с экспериментальными данными [2], в нашей работе низкосимметричный димер III (табл. 3) в энергетическом отношении предпочтительнее высокосимметричного димера II. Вычисленная методами B3LYP и PBE0 разность энергий двух изомеров (табл. 4) близка к экспериментальному значению $\Delta H = 4,7 \pm \pm 0,2$ ккал/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Casanova J., Bragin J., Cottrell F.D. // J. Amer. Chem. Soc. – 1978. – **100**, N 7. – P. 2264 – 2265.
2. Wiberg K.B., Matturro M.G., Okarma P.J., Jason M.E. // Ibid. – 1984. – **106**, N 7. – P. 2194 – 2200.
3. Wiberg K.B., Adams R.D., Okarma P.J. et al. // Ibid. – 1984. – **106**, N 7. – P. 2200 – 2206.
4. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**, N 11. – P. 1347 – 1363.
5. Granovsky A.A. // [http:// classic.chem.msu.su/gran/games/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html).
6. Вилков Л.В., Матрюков В.С., Садова Н.И. Определение геометрической структуры свободных молекул. – М.: Мир, 1983.
7. Калниньш К.К., Семенов С.Г. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 6. – С. 1147 – 1149.
8. Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М. // Там же. – 1974. – **15**, № 1. – С. 118 – 122.