

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.518:547.513:544.144.2

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПРЕДЕЛЬНЫХ ТРИЦИКЛИЧЕСКИХ ДИМЕРОВ ГЕКСАФТОР-1,3-БУТАДИЕНА

© 2008 К.К. Калниньш<sup>1\*</sup>, С.Г. Семенов<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

Статья поступила 31 января 2008 г.

Представлены результаты квантово-химического исследования структуры молекул предельных продуктов димеризации 1,3-бутадиена и гексафтор-1,3-бутадиена: трицикло[3.3.0.0<sup>2,6</sup>]октана, додекафтортрицикло[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]октана (I) и додекафтортрицикло[3.3.0.0<sup>2,6</sup>]октана (II). Рассчитанная симметрия молекулы I в вакууме ( $C_2$ ) отлична от ее симметрии в монокристалле ( $C_i$ , метод РСА). Наиболее стабильный из димеров (II) содержит связи С—С длиной до 1,573 Å и четырехатомный цикл с углами 82,3°.

**Ключевые слова:** равновесная структура, V3LYP/6-311G\*\*, трицикло- $C_8F_{12}$ .

Материалы и композиты, включающие перфторированные предельные полициклические соединения углерода, могут проявлять полезные свойства, отличные от свойств макроскопического политетрафторэтилена (тефлона), при сохранении присущих ему высокой химической и термической устойчивости и биологической инертности. Надежды, возлагавшиеся на получение высокосимметричных перфторфуллеренов, фторированная поверхность которых могла бы обеспечить исключительно хорошие смазочные свойства, не оправдались. Перфторбакминстерфуллерен  $C_{60}F_{60}$  не образуется в силу стерических факторов [1]. Непредельный октадекафторбакминстерфуллерен  $C_{60}F_{18}$  представляет собой полусферу, и все атомы фтора сосредоточены на ее плоской стороне [2, 3]. В сатурнене  $C_{60}F_{20}$  атомы фтора составляют кольцо, опоясывающее сплюснутый полиэдр  $C_{60}$  по экватору [4]. На фторированной поверхности высшего фторида бакминстерфуллерена  $C_{60}F_{48}$  имеются лишь небольшие плешины у шести сохранившихся связей С=С [5]. Однако это электрофильное соединение и другие упомянутые выше непредельные фторфуллерены химически очень активны вследствие повышенного сродства к электрону и слабости чрезмерно растянутых связей С—С.

Вместе с тем в результате термической олигомеризации гексафтор-1,3-бутадиена при 150—300 °С были получены стабильные предельные продукты с трициклической структурой: додекафтортрицикло[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]октан (I) и додекафтортрицикло[3.3.0.0<sup>2,6</sup>]октан (II) [6].

В настоящей работе изучена равновесная структура молекул I, II и водородсодержащего аналога молекулы II квантово-химическим методом V3LYP/6-311G\*\* с использованием программы GAMESS [7, 8]. Соответствие каждой равновесной конфигурации минимуму энергии подтверждается колебательным спектром молекулы, в котором отсутствуют мнимые волновые числа, а соответствие седловой точке — спектром с одним мнимым волновым числом. Применению альтернативного квантово-химического метода MP2 препятствуют, с одной стороны, перегруженность перфторированных соединений электронами, а с другой — его ненадежность в предсказании молекулярной симметрии [9].

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

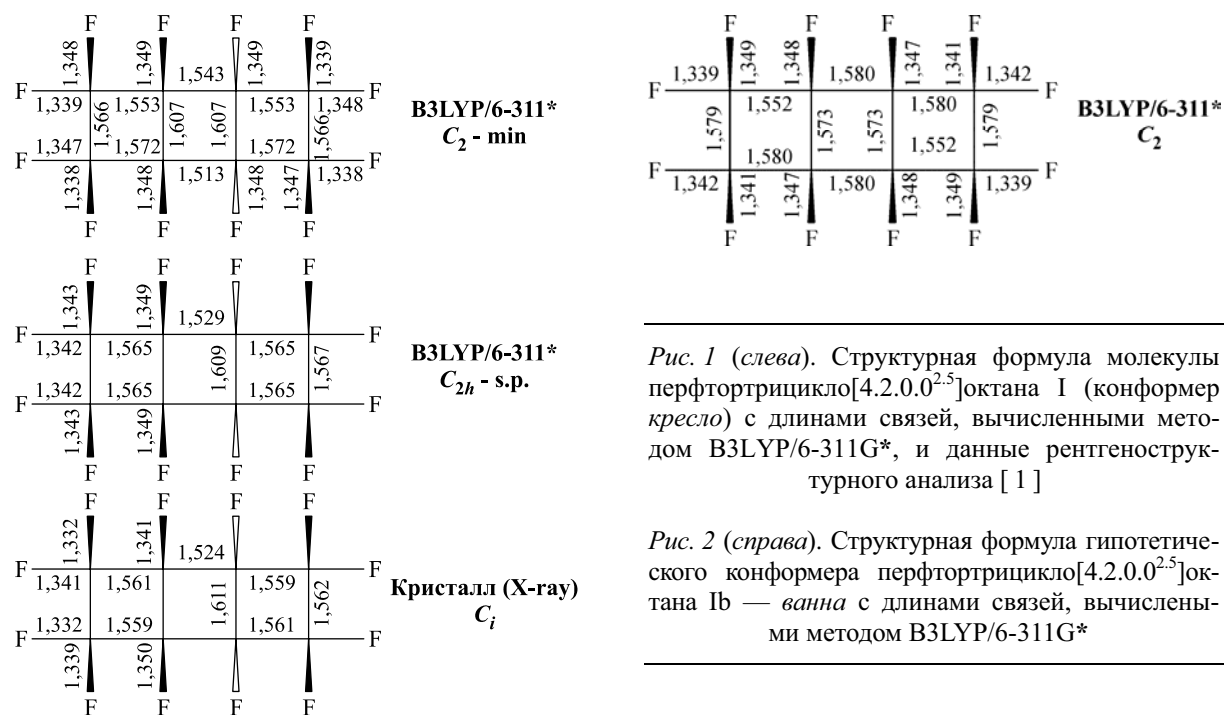


Рис. 1 (слева). Структурная формула молекулы перфтортрицикло[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]октана I (конформер кресло) с длинами связей, вычисленными методом V3LYP/6-311G\*, и данные рентгеноструктурного анализа [ 1 ]

Рис. 2 (справа). Структурная формула гипотетического конформера перфтортрицикло[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]октана Ib — ванна с длинами связей, вычисленными методом V3LYP/6-311G\*

Структура соединения I с температурой кипения 92 °С определена ранее методом рентгеноструктурного анализа в работе [ 6 ]. Молекула I в триклинном монокристалле при –120 °С характеризуется точечной группой симметрии  $C_i$  и плоским строением центрального цикла. Выполненный нами квантово-химический расчет молекулы I в вакууме дал иную симметрию равновесной конфигурации ( $C_2$ ). Обе точечные группы  $C_i$  и  $C_2$  являются подгруппами точечной группы  $C_{2h}$ . В результате оптимизации структуры молекулы I с заданной симметрией  $C_i$  получена равновесная конфигурация с более высокой симметрией  $C_{2h}$ . Она отвечает, однако, не минимуму, а седловой точке на поверхности потенциальной энергии молекулы. Эта седловая точка характеризуется единственным мнимым волновым числом  $24i$  и находится всего лишь на 0,4 ккал/моль выше двух эквивалентных точек минимума, которым соответствуют низкосимметричные равновесные конфигурации  $C_2$ . Очевидно, что при столь малом энергетическом барьере возможны осцилляции между энергетическими минимумами, и за счет дополнительной операции отражения кажущаяся симметрия молекулы I повышается до  $C_{2h}$ . Вследствие межмолекулярных взаимодействий симметрия молекулы в кристалле может оказаться ниже, чем в вакууме, и определяться симметрией кристаллической решетки.

На рис. 1 приведены структурные параметры обеих равновесных конфигураций молекулы I и рентгеноструктурные данные работы [ 6 ]. Причиной удлинения "поперечных" параллельных углерод-углеродных связей до 1,61 Å и снижения симметрии равновесной конфигурации  $C_{2h}$  до  $C_2$  является стерическая дестабилизация высокосимметричной конфигурации, обусловленная заслоненным расположением связей С—С и С—F. Равновесные параметры высокосимметричной структуры  $C_{2h}$  очень близки к рентгеноструктурным данным и могут рассматриваться как усредненные параметры двух эквивалентных низкосимметричных структур  $C_2$ .

Нами определена также структура гипотетического стереоизомера додекафтортрицикло[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]октана Ib — ванна (рис. 2). Стереоизомер Ib имеет ту же симметрию, что и стереоизомер I ( $C_2$ ), и отвечает локальному минимуму на поверхности потенциальной энергии. Максимальные длины связей С—С (1,58 Å) в стереоизомере Ib не больше, чем в стереоизомере I, однако его энергетический уровень, вычисленный с учетом нулевых колебаний, лежит на 15 ккал/моль выше энергетического уровня стереоизомера I — кресло, и по этой причине его содержание в газовой фазе невелико.

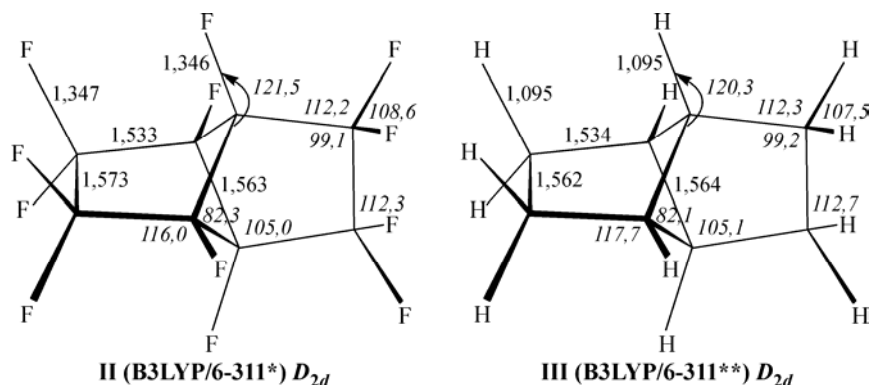


Рис. 3. Структура молекул перфтортрицикло[3.3.0.0<sup>2.6</sup>]октана II и трицикло[3.3.0.0<sup>2.6</sup>]октана III, рассчитанная методом B3LYP/6-311G\*\*

Димер II с температурой кипения 80 °С [ 6 ] получен термической димеризацией гексафтор-1,3-бутадиена при 300 °С. Равновесная конфигурация молекулы II обладает высокой симметрией  $D_{2d}$ . Несмотря на стерические затруднения, обусловленные малыми углами (82°) в неплоском четырехатомном карбоцикле и заслоненным расположением метиленовых групп в мостиках, стягивающих противоположные атомы этого цикла (рис. 3), соединение II термически устойчиво. Оно наиболее стабильно в ряду возможных димеров гексафтор-1,3-бутадиена. Самые длинные углерод-углеродные связи в соединениях I—II (1,61 и 1,57 Å соответственно) все же короче аномально длинных связей С—С в реакционноспособном неперделном фторированном фуллерене  $C_{60}F_{18}$  (1,67 Å [ 3 ]).

Водородсодержащий аналог соединения II, трицикло[3.3.0.0<sup>2.6</sup>]октан (III), получен фотоизомеризацией 1,5-циклооктадиена в работе [ 10 ]. Рассчитанная структура молекулы III подобна структуре его перфторированного производного (см. рис. 3). Помимо меньшего размера молекулы III можно отметить лишь небольшое (0,011 Å) отличие в длинах связей между атомами углерода метиленовых групп.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я. и др. Фуллерены. – М.: Экзамен, 2005.
2. Boltalina O.V., De La Vaissiere B., Fowler P.W. et al. // Chem. Commun. – 2000. – N 14. – P. 1325 – 1326.
3. Neretin I.S., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 2000. – **39**, N 18. – P. 3273 – 3276.
4. Boltalina O.V., Markov V.Yu., Troshin P.A. et al. // Ibid. – 2001. – **40**, N 4. – P. 787 – 789.
5. Troyanov S.I., Troshin P.A., Boltalina O.V. et al. // Ibid. – N 12. – P. 2285 – 2287.
6. Kazmina N.B., Antipin M.Yu., Sereda S.V. et al. // J. Fluor. Chem. – 1993. – **61**. – P. 57 – 83.
7. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**, N 11. – P. 1347 – 1363.
8. Granovsky A.A. // <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
9. Moran D., Simmonet A.C., Leach III F.E. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2006. – **128**, N 29. – P. 9342 – 9343.
10. Haller I., Srinivasan R. // Ibid. – 1996. – **88**, N 22. – P. 5084 – 5087.