

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.19

АДАМАНТ-1,3,5-ТРИИЛЬНЫЕ СУПЕРДОДЕКАЭДРАНЫ

С.Г. Семенов¹, Ю.Ф. Сиголаев², А.В. Беляков²¹Санкт-Петербургский государственный университет²Санкт-Петербургский государственный технологический институт

E-mail: y_sigolaev@mail.ru

Статья поступила 16 октября 2012 г.

С доработки — 22 ноября 2012 г.

Квантово-химическим методом DFT M06-2X/6-31G(*d,p*) определены равновесные параметры жестких и стабильных углеводородных кластеров икосаэдрической симметрии с додекаэдрановой структурой, узлы которой занимают 20 адамант-1,3,5-триильных фрагментов, связанных между собой либо непосредственно, либо мостиками из двух или четырех атомов углерода. Радиус наименьшей из изученных квазисферических молекул 1,05 нм, наибольшей — 1,76 нм. Радиус внутренней полости в них варьируется в пределах от 0,37 нм (C₂₀₀H₂₆₀) до 1,06 нм (C₃₂₀H₂₆₀). Перфторирование увеличивает внешний и уменьшает внутренний радиус супердодекаэдрана.

Ключевые слова: наноструктуры, полициклические соединения, кавитанды, икосаэдрическая симметрия, M06-2X/6-31G(*d,p*), M06-2X/6-311G(*d*).

Синтез новых химических соединений нередко обусловлен стремлением к созданию эстетически привлекательных молекулярных конструкций, обладающих интригующими или беспрецедентными структурными особенностями [1]. Современные методы квантовой химии позволяют оценивать стабильность еще не синтезированных соединений, предсказывать их физико-химические свойства, симметрию и структурные параметры.

В настоящей работе нами рассчитана равновесная структура гипотетических молекул икосаэдрической симметрии *I_h*, включающих 20 адамант-1,3,5-триильных фрагментов (рис. 1), размещенных в углах додекаэдра и связанных между собой либо непосредственно (рис. 2), либо посредством ацетиленовых или диацетиленовых мостиков (рис. 3, 4). Такие химические соединения мы называем супердодекаэдрами.

Расчеты выполнены квантово-химическим методом DFT M06-2X, рекомендованным в работе [2] для химических соединений непереходных элементов, с использованием гауссовых орбиталей 6-31G(*d_s,p*) и 6-311G(*d_s*) по компьютерной программе GAUSSIAN-09 [3]. Предварительно на примере циклогексана, его производных и ряда других экспериментально изученных молекул мы убедились, что используемый метод позволяет с достаточно высокой точностью рассчитывать структурные параметры органических молекул.

Исходные координаты атомных ядер определены полуэмпирическим методом PM6. Колебательные спектры, вычисленные методом PM6, содержат только вещественные частоты.

Равновесные длины связей C—C (*a*) между адамант-1,3,5-триильными фрагментами в молекуле C₂₀₀H₂₆₀ (1,63 Å) значительно больше, а в ацетиленовых и в диацетиленовом мостиках (1,46±0,01 Å) значительно меньше обычных длин ординарных углерод-углеродных связей (1,53 Å в этане и циклогексане). Методами рентгеноструктурного анализа установлено, что диацетиленовые мостики C≡CC≡C в полициклических соединениях могут иметь заметную кривизну [5—8], но в гипотетической молекуле C₃₂₀H₂₆₀ они прямолинейны.

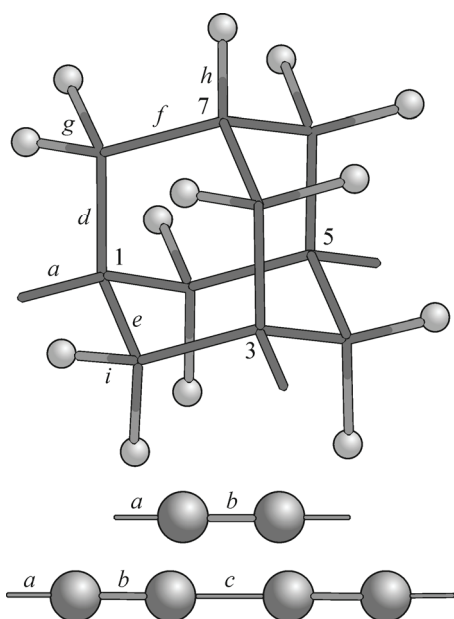


Рис. 1. Адамант-1,3,5-триил и углеродные мостики

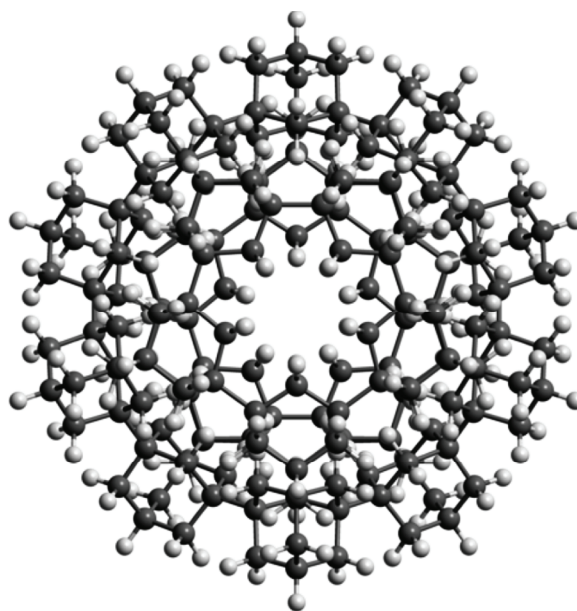


Рис. 2. Структура молекулы $C_{200}H_{260}$

Супердодекаэдраны являются кавитандами. Радиус полости в них превышает радиус полости в бакминстерфуллерене C_{60} [9]. Отверстия радиуса R_0 (см. таблицу) в центре каждой из двенадцати граней обеспечивают возможность проникновения внутрь супердодекаэдрана небольших молекул, атомов и ионов.

Перфторирование углеводорода $C_{260}H_{260}$ увеличивает внешний молекулярный радиус R_{mol} на $0,46 \text{ \AA}$ и уменьшает радиус полости R_{cav} на $0,42 \text{ \AA}$. Внешние фтор-углеродные связи третичных атомов углерода C^7 на $0,012 \text{ \AA}$ длиннее связей вторичных атомов углерода. Различие в равновесных длинах связей атомов углерода с атомами водорода или фтора, выстилающими внутреннюю полость в супердодекаэдрах, не превышает $0,001 \text{ \AA}$.

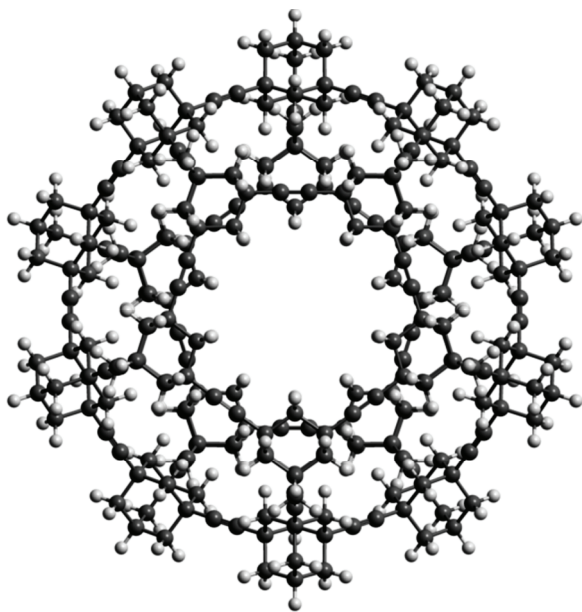


Рис. 3. Структура молекулы $C_{260}H_{260}$

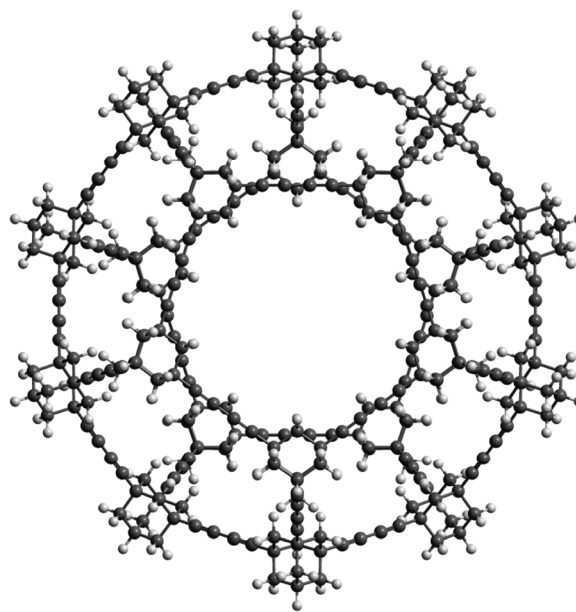


Рис. 4. Структура молекулы $C_{320}H_{260}$

Структурные параметры молекул $C_{200}H_{260}$, $C_{260}H_{260}$, $C_{320}H_{260}$ и $C_{260}F_{260}$, Å

Параметр	$C_{200}H_{260}$	$C_{260}H_{260}$	$C_{320}H_{260}$	$C_{260}F_{260}$ *	Параметр	$C_{200}H_{260}$	$C_{260}H_{260}$	$C_{320}H_{260}$	$C_{260}F_{260}$ *
<i>a</i>	1,634	1,467	1,464	1,457 (1,454)	<i>g</i>	1,097	1,096	1,096	1,341 (1,338)
<i>b</i>	—	1,209	1,212	1,201 (1,195)	<i>h</i>	1,097	1,096	1,096	1,353 (1,350)
<i>c</i>	—	—	1,378	—	<i>i</i>	1,094	1,096	1,095	1,341 (1,338)
<i>d</i>	1,541	1,544	1,545	1,552 (1,555)	R_{mol}^{**}	10,51	13,95	17,56	14,41 (14,40)
<i>e</i>	1,545	1,544	1,545	1,555 (1,558)	R_{cav}^{**}	3,71	7,01	10,58	6,59 (6,58)
<i>f</i>	1,534	1,534	1,534	1,543 (1,546)	R_0^{**}	0,52	2,55	4,74	2,21 (2,19)

* В скобках представлены результаты расчета методом M06-2X/6-311G(*d*₅).

** Использованы ван-дер-ваальсовы радиусы атомов H 1,16 Å и F 1,35 Å [4].

Молекула $C_{260}F_{260}$ может обладать высокой термической и химической устойчивостью. Сопоставлением вычисленных методом M06-2X/6-311G(*d*) без учета "нулевых" колебаний долей энергии, приходящихся на пару атомов CF в синтезированных и гипотетических молекулах C_nF_n , получены относительные величины E/n (ккал/моль): 0,0 принято для $C_{260}F_{260}$, 1,3 — для перфтордодекаэдрана $C_{20}F_{20}$, 4,7 — для гексафторбензола C_6F_6 , 10,1 — для гексафторгекса-2,4-диена $F_3CC\equiv CC\equiv CCF_3$, 12,6 — для декафторпентапризмана $C_{10}F_{10}$, 14,3 — для перфторбакминстерфуллерена (I_h) $C_{60}F_{60}$, 18,7 — для октафторкубана C_8F_8 , 25,8 — для гексафторпризмана C_6F_6 и 43,1 — для дифторацетилену $FCCF$. Несмотря на наличие связей $C\equiv C$ молекула $C_{260}F_{260}$ имеет энергетическое преимущество перед всеми другими молекулами приведенного ряда.

Вследствие слабого межмолекулярного взаимодействия перфторированный супердодекаэдран $C_{260}F_{260}$ может представлять практический интерес как вещество с антифрикционными свойствами.

Частично работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 10-03-00320а и 12-03-91330-ННИОа) и Правительства РФ (грант 11.G34.31.0069).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смит В., Бочков А., Кейпл Р. Органический синтез. Наука и искусство. — М.: Мир, 2001.
2. Zhao Y., Truhlar D.G. // Acc. Chem. Res. — 2008. — **41**, N 2. — P. 157 — 167.
3. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A. Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. GAUSSIAN-09, Rev. A.02. — Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2009.
4. Vilkov L.V., Mastryukov V.S., Sadova N.I. Determination of the geometrical structure of free molecules. — Moscow: Mir Publishers, 1983.
5. Eaton P.E., Galopini E., Gilardi R. // J. Amer. Chem. Soc. — 1994. — **116**, N 17. — P. 7588 — 7596.
6. de Meijere A., Kozhushkov S., Haumann T. et al. // Chem. Eur. J. — 1995. — **1**, N 1. — P. 124 — 131.
7. de Майере А. // Современные проблемы органической химии. — 1998. — Вып. 12. — С. 3 — 20.
8. Семенов С.Г., Сиголаев Ю.Ф. // Журн. общей химии. — 2006. — **76**, № 6. — С. 1006 — 1009.
9. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я. и др. Фуллерены. — М.: Экзамен, 2005.