

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.19:544.12:544.144.2

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИЦИКЛООКТАНОВ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2012 С.Георг. Семенов*, А.Г. Соловьева

Санкт-Петербургский государственный университет

Статья поступила 14 августа 2010 г.

С доработки — 25 сентября 2011 г.

Квантово-химическим методом PBE0/6-311G(3d₅f₇,p) определены структурные параметры молекул *син*- и *анти*-трицикло[4.2.0.0^{2.5}]октана, [2.2.2]пропеллана, трицикло[3.3.0.0^{2.6}]октана, призманы (CH)_{2n} (n = 1—7) и дикубана C₁₂H₈. Длины связей в *анти*-трицикло[4.2.0.0^{2.5}]октане достигают 1,572 Å. Четырехатомный цикл в трицикло[3.3.0.0^{2.6}]октане — сплюснутый тетраэдр с межъядерными расстояниями 1,551 и 2,037 Å. Симметрия *син*-трицикло[4.2.0.0^{2.5}]окта-3,4,7,8-тетраильных фрагментов C₈H₈ в призманах и в металлоорганических соединениях C₈H₈RhCl₂RhC₈H₈, C₈H₈RhCl₂RhC₇H₈ и C₈H₈PdCl₂ выше, чем симметрия свободной молекулы *син*-трицикло[4.2.0.0^{2.5}]октана.

Ключевые слова: трициклические углеводороды, родий- и палладийорганические соединения, призманы, симметрия, структура, изомерия.

Методом электронной дифракции в газовой фазе установлена низкая симметрия (C₂) стереоизомеров трицикло[4.2.0.0^{2.5}]октана C₈H₁₂ и определены средние длины углерод-углеродных связей 1,566 Å (*син*-изомер, **Ia**) и 1,557 Å (*анти*-изомер, **Ib**) [1]. Однако, в силу напряженности рассматриваемых молекул возможно значительное отличие длин связей от их усредненного значения.

В настоящей работе квантово-химическим методом PBE0/6-311G(3d₅f₇,p) с использованием компьютерной программы GAUSSIAN-03 [2] исследована структура изомерных молекул **Ia**, **Ib**, [2.2.2]пропеллана (**Ic**), трицикло[3.3.0.0^{2.6}]октана (**II**), изображенных на рис. 1, и ряда родственных молекул, включающих *син*-трицикло[4.2.0.0^{2.5}]окта-3,4,7,8-тетраильные фрагменты.

Результаты расчетов согласуются с выводами работы [1] о точечной группе симметрии C₂ молекулы **Ia**. Все три цикла в ней неплоские. В молекуле **Ib** центральный прямоугольный цикл образует с соседними трапециевидными циклами двугранные углы 113,85°. Симметрия этой молекулы C_{2h} выше симметрии C₂, полученной в работе [1]. Альтернирование длин связей в центральном цикле **Ib** существенно превосходит альтернирование в центральном цикле **Ia** (рис. 2). Для двух связей в молекуле получена необычно большая длина 1,572 Å, но минимум энергии **Ib** на 6,8 ккал/моль ниже минимума энергии **Ia**.

Напряженность структуры **Ia** и ее низкая симметрия, очевидно, обусловлены малыми расстояниями между ядрами внутренних атомов водорода (2,136 Å). В составе родийорганического соединения C₈H₈RhCl₂RhC₈H₈ (рис. 3),

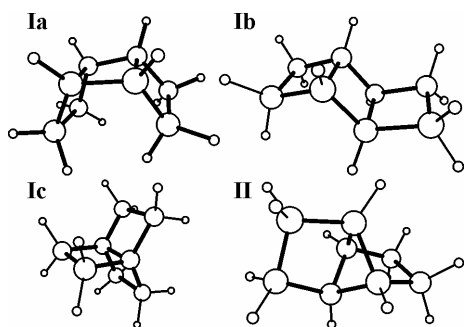
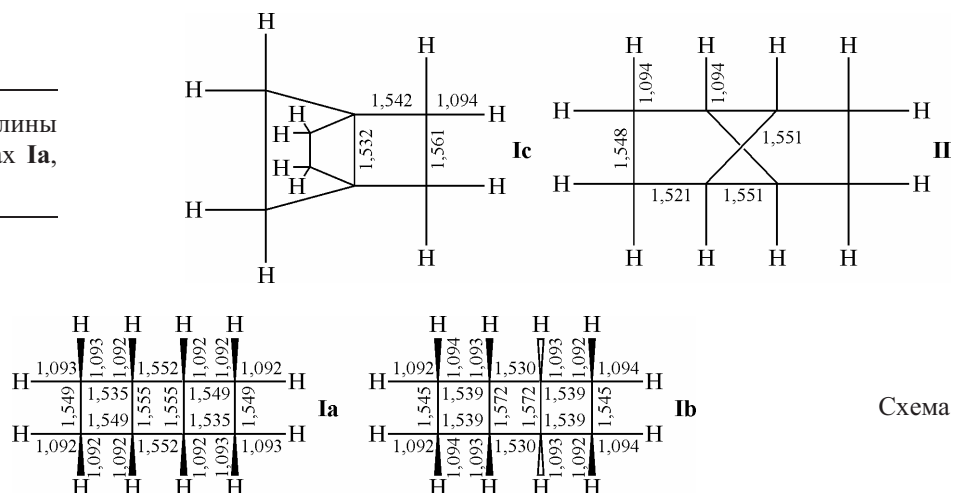


Рис. 1. Структура *син*-трицикло[4.2.0.0^{2.5}]октана (**Ia**), *анти*-трицикло[4.2.0.0^{2.5}]октана (**Ib**), [2.2.2]пропеллана (**Ic**) и трицикло[3.3.0.0^{2.6}]октана (**II**)

* E-mail: ssemenow7@yandex.ru

Рис. 2. Равновесные длины связей (Å) в молекулах **Ia**, **Ib**, **Ic** и **II**



Схема

не обладающего такими атомами, *син*-трицикло[4.2.0.0^{2,5}]окта-3,4,7,8-тетраильный фрагмент C₈H₈ имеет более высокую локальную симметрию (C_{2v}) по сравнению с симметрией свободной молекулы *син*-трицикло[4.2.0.0^{2,5}]октана **Ia**. Он включает центральный прямоугольный карбоцикл и боковые трапециевидные карбоциклы с терминальными "полуторными" связями CС, промежуточными (по равновесной длине 1,41 Å*) между двойными связями C=C (1,34 Å) в *син*-трицикло[4.2.0.0^{2,5}]окта-3,7-диене и одинарными связями C—C (1,55 Å) в *син*-трицикло[4.2.0.0^{2,5}]октане **Ia**.

Дополнительное исследование структуры молекул C₈H₈RhCl₂RhC₈H₈, C₈H₈RhCl₂RhC₇H₈ и C₈H₈PdCl₂, выполненное методом PBE0/SDD, показало, что их равновесные конфигурации характеризуются симметрией D_{2h} и C_{2v}. Все терминальные углерод-углеродные связи *син*-трицикло[4.2.0.0^{2,5}]окта-3,4,7,8-тетраильных фрагментов C₈H₈ (и бицикло[2.2.1]гепта-2,3,5,6-тетраильных фрагментов C₇H₈) в них ортогональны к плоскости ромба RhCl₂Rh или треугольника PdCl₂ (см. рис. 3). Барьеры внутреннего вращения фрагментов очень высоки. Поворот ромба RhCl₂Rh в молекуле C₈H₈RhCl₂RhC₈H₈ на 90° вокруг оси Rh··Rh дает равновесную конфигурацию с относительной энергией 37 ккал/моль и мнимым волновым числом *i*79 см⁻¹ в колебательном спектре. Аналогичный поворот фрагмента C₈H₈ в молекуле C₈H₈PdCl₂ на 90° вокруг оси симметрии второго порядка дает равновесную конфигурацию с относительной энергией 35 ккал/моль и мнимым волновым числом *i*102 см⁻¹.

В молекуле **Ic** три конденсированных четырехатомных цикла имеют одну общую связь C—C. Вычисленные двугранные углы в циклах равны 6,9°. Высокореакционная центральная связь C—C на 0,029 Å короче более прочных терминальных связей H₂C—CH₂ (см. рис. 2).

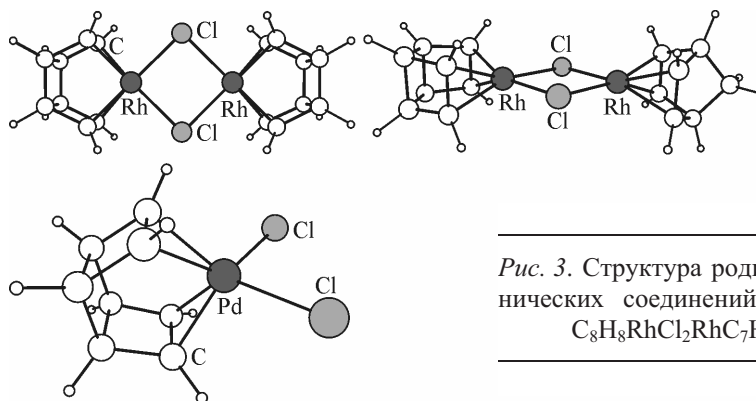


Рис. 3. Структура родий- и палладийорганических соединений C₈H₈RhCl₂RhC₈H₈, C₈H₈RhCl₂RhC₇H₈ и C₈H₈PdCl₂

* Расчет методом PBE0/(C 6-311G*; Rh⁺, H 3-21G**; Cl⁻ 6-311+G*).

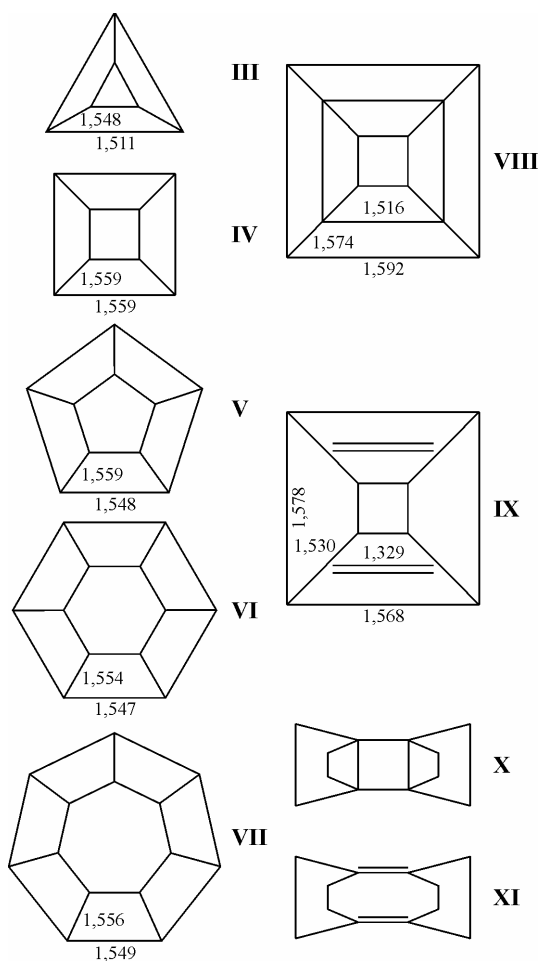


Рис. 4. Структурные формулы молекул III—XI

Наиболее энергетически выгодной из структур **Ia**, **Ib**, **Ic** и **II** является высокосимметричная структура **II**, состоящая из четырехатомного и двух эквивалентных пятиатомных циклов (см. рис. 1, 2). Минимум энергии молекулы **II** на 41,5 ккал/моль ниже **Ia**, на 34,7 ккал/моль ниже **Ib** и на 50,5 ккал/моль ниже **Ic**. Четырехатомный цикл в молекуле **II** имеет форму сплюсненного тетраэдра с межъядерными расстояниями 1,55 Å и 2,04 Å. Длины связей C—C в молекуле **II** на 0,013—0,014 Å меньше длин, вычисленных ранее методом V3LYP/6-311G** в работе [3].

Стереизомерные молекулы **Ia** и **Ib** состоят из трех линейно конденсированных четырехчленных циклов. Циклической конденсацией трех и большего числа (n) четырехчленных циклов могут быть построены структуры призматических $(CH)_{2n}$ (**III**—**VII** на рис. 4). Квантово-химические расчеты, выполненные методом PBE0/6-311G($3d_5f_7,p$), свидетельствуют о высокой симметрии таких молекул (O_h при $n = 4$; D_{nh} при $n = 3, 5, 6, 7$), высокой симметрии равновесной конфигурации ядер каждого четырехчленного цикла (D_{4h} при $n = 4$; D_{2h} при $n = 3, 5, 6, 7$) и его локальной симметрии (C_{4v} при $n = 4$; C_{2h} при $n = 3, 5, 6, 7$).

Двугранные углы между конденсированными плоскими прямоугольными четырехчленными циклами

в призмах варьируют в очень широких пределах: 60 °C в стабильном при комнатной температуре призматическом **III** [4], 90 °C в стабильном при температурах ниже 200 °C кубане **IV** [5], 108 °C в плавящемся при 128 °C пентапризматическом **V** [6], 120 °C в гексапризматическом **VI** и 128,6 °C в гептапризматическом $(CH)_{14}$. Наименьшее равновесное расстояние между ядрами углерода 1,511 Å — в призматическом, наибольшее 1,559 Å — в кубане и в пентапризматическом.

Квадратные циклы с более длинными, чем в *анти*-трицикло[4.2.0.0^{2,5}]октане, углерод-углеродными связями (1,592 Å) получены в результате расчета тем же методом PBE0/6-311G($3d_5f_7,p$) равновесной структуры гипотетической молекулы дикубана **VIII**, состоящей из двух конденсированных *син*-трицикло[4.2.0.0^{2,5}]октановых фрагментов и характеризующейся высокой симметрией D_{4h} (см. рис. 4). Структура дикубана вместе с энергетически более выгодной структурой дикубена **IX** (симметрия D_{2h}) обсуждалась ранее в работе [7]. Энергия молекулы **IX**, вычисленная нами методом PBE0/6-311G($3d_5f_7,p$) с учетом нулевых колебаний, на 110 ккал/моль ниже энергии молекулы **VIII**, но из-за очевидной склонности обоих соединений к полимеризации они вряд ли когда-либо будут получены в виде чистого вещества или раствора.

Столь же длинные связи (1,565—1,566 Å) были найдены авторами работы [8] при расчете методом PBE0/6-311G(d_6,p) равновесной структуры молекулы **X** — гипотетического интермедиата димеризации бицикло[2.2.0]гекс-1(4)-ена [9]. Посредством разрыва двух самых коротких (1,542 Å [8]) связей $C^1—C^6$ и $C^2—C^5$ в (*син*-/*анти*-)трицикло[4.2.0.0^{2,5}]окта-1,2,5,6-тетраильном фрагменте достигается изомеризация интермедиата **X** в экспериментально наблюдаемый трицикло[4.2.2.2^{2,5}]додека-1,5-диен **XI**. При этом сохраняющиеся связи $C^1—C^2$ и $C^5—C^6$ в расщепляющемся центральном цикле преобразуются в короткие двойные связи (1,566 Å → 1,347 Å [8]), но длины связей между метиленовыми группами, в интермедиате равные 1,595 Å, в диене

XI увеличиваются до 1,592 Å [8] (или, согласно РСА, до 1,595—1,596 Å [10]). Таким образом, из сопоставления длин углерод-углеродных связей нельзя делать однозначных выводов о пути изомеризации химического соединения.

Авторы благодарны М.Е. Бедриной за помощь в оформлении иллюстраций в статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Andersen B., Fernholt L.* // Acta Chem. Scand. – 1970. – **24**, N 2. – P. 445 – 452.
2. *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., Cossi 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.
3. *Калниньш К.К., Семенов С.Г.* // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 6. – С. 1147 – 1149.
4. *Katz T.J., Acton N.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1973. – **95**, N 8. – P. 2738 – 2739.
5. *Yildirim T., Gehring P.M., Neumann D.A. et al.* // Phys. Rev. (B). – 1999. – **60**, N 1. – P. 314 – 321.
6. *Eaton P.E., Or Y.S., Branca S.J.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1981. – **103**, N 8. – P. 2134 – 2136.
7. *Seidl T., Schaefer F.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1991. – **113**, N 6. – P. 1915 – 1917.
8. *Калниньш К.К., Семенов С.Г.* // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 2. – С. 383 – 386.
9. *Wiberg K.B., Adams R.D., Okarma P.J. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1984. – **106**, N 7. – P. 2194 – 2200.
10. *Wiberg K.B., Maturro M.G., Okarma P.J. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1984. – **106**, N 7. – P. 2200 – 2206.