

Д. А. БОЧВАР, Е. Г. ГАЛЬПЕРН

О ГИПОТЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ: КАРБОДОДЕКАЭДРЕ, s-ИКОСАЭДРАНЕ И КАРБО-s-ИКОСАЭДРЕ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 26 VI 1972)

Среди полиэдрических алициклических углеводородов (синтезированных или гипотетических) выделяется своей почти абсолютной неапряженной системой связей додекаэдран. Это гипотетический углеводород $C_{20}H_{20}$, углеродные атомы которого расположены в вершинах правильного многогранника (додекаэдра), имеющего 12 граней, 20 вершин, 30 ребер (рис. 1а). Все валентные углы $C-C-C$ и $C-H$ почти не отличаются от тетраэдрических и равны соответственно 108° и $110^\circ 54''$. Можно с полным основанием считать, что атомы углерода в таком углеводороде находятся в sp^3 -гибридном состоянии. Будем называть 20 гибридных орбиталей, направленных по радиусам описанной сферы, проходящей через все вершины додекаэдра, p -системой, а остальные 60, направленные под углом $110^\circ 54'$ к радиусу, — τ -системой додекаэдрана. Рассматриваемая система содержит 100 валентных электронов и 50 связей, очевидно, ковалентных, двухцентровых.

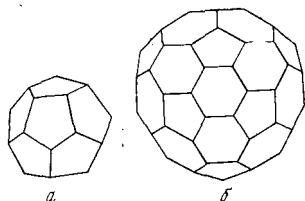


Рис. 1. а — додекаэдр, б — s-икосаэдр

Из всего сказанного следует, что теоретически молекула додекаэдрана должна быть настолько ненапряженной насыщенной системой, что вопрос о возможности ее существования не вызывает сомнений. В настоящее время предпринята попытка синтеза такой системы и сообщается о получении фрагмента додекаэдрана, содержащего шесть конденсированных пятичленных колец (¹). Как известно, наряду с пятью правильными многогранниками существуют 14 полуправильных (многогранники Архимеда) (²) *.

У полуправильных многогранников все многогранные углы равны, а грани представляют собой правильные, но не обязательно одинаковые многоугольники. Класс соединений с атомами, расположенными в вершинах таких многогранников, оставался до сих пор вне поля зрения химиков.

Среди многогранников Архимеда особенно интересен своей «близостью» к сфере усеченный икосаэдр (рис. 1б), который мы будем называть s-икосаэдром. Этот многогранник образован 12 пятиугольниками и 20 шестиугольниками. У него 60 вершин и 90 ребер. Можно представить себе гипотетический алициклический углеводород s-икосаэдран с атомами углерода, расположенными в вершинах s-икосаэдра ($C_{60}H_{60}$). У такого углеводорода все углы $H-C-C$ равны $101^\circ 38' 25''$, углы $C-C-C$ равны 120° и 180° (в шести- и пятиугольниках соответственно). Удобно считать, что в такой системе состояние атома углерода близко к sp^2 -гибридному состоянию. Пусть чистые p -орбитали направлены по радиусу описанной сферы, проходящей через все вершины s-икосаэдра (p -система), а плоскость гибридных sp^2 -орбиталей (τ) касается этой сферы (рис. 2), причем одна из sp^2 -орбиталей

* Помимо двух серий призм.

(τ_i) направлена по проекции ребра между шестиугольниками на плоскость τ , направления двух других (τ_i' и τ_i'') составляют небольшой угол α с проекциями сторон пятиугольников (τ -система). Очевидно, что все связи, образующие τ -скелет s -икосаэдра, должны быть «банановыми».

Расстояние между соседними атомами водорода при длине связи C—C, равной 1,54 Å, составляет 2,31 Å у додекаэдра и 1,98 Å у s -икосаэдра (у метана 1,78 Å). Из всего сказанного следует, что s -икосаэдр несколько более напряжен, чем додекаэдр.

Особый интерес представляют, однако, чисто углеродные ненасыщенные системы C_{20} и C_{60} , соответствующие насыщенным углеводородам — додекаэдру и s -икосаэдру. Эти углеродные полнэдрические системы могут быть названы: карбододекаэдр и карбо- s -икосаэдр. Системы тангенциальных связей в молекулах C_{20} и C_{60} аналогичны τ -системам додекаэдра и s -икосаэдра. А p -электроны образуют связи, которые можно рассматривать, как аналоги π -связей, существующих в сопряженных системах.

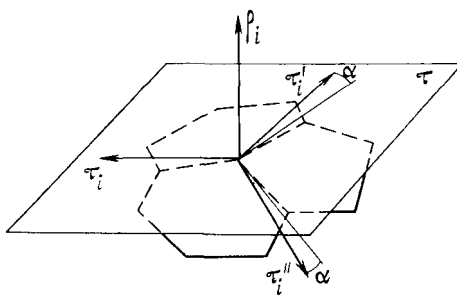
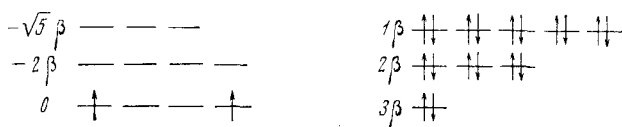


Рис. 2. Расположение орбиталей, принадлежащих i -му атому s -икосаэдра

Нами произведен расчет карбододекаэдра в p -приближении по схеме метода Хюккеля.

Этот расчет может рассматриваться лишь как грубое упрощение, поскольку предполагаемая им «отделимость» p -электронной системы от τ -системы недостаточно обоснована: интегралы перекрывания $s(p_i p_j)$ - и $s(p_i \tau_j)$ -орбиталей, принадлежащих соседним атомам i и j (орбиталь τ_j направлена на i -й атом), равны соответственно 0,16 и 0,13, т. е. отличаются слишком мало. Схема уровней, полученная в результате этого расчета, имеет вид (β -резонансный интеграл):



Таким образом, расчет карбододекаэдра в p -приближении приводит к выводу о триплетности основного состояния этой молекулы.

При попытке упрощенного описания p -электронной оболочки карбододекаэдра, с точки зрения концепции резонанса структур, с привлечением только ковалентных структур без формальных связей (6 равноценных структур с 10 двойными связями, см. рис. 3) следует вывод о синглетности основного состояния этой молекулы. Однако поскольку этот вывод заложен в предпосылках самого подхода, отнюдь не исключено, что сравнительный расчет нижнего синглетного и нижнего триплетного состояний карбододекаэдра в рамках метода валентных связей привел бы к более низкому значению энергии для триплетного состояния.

В настоящее время нами проводится расчет молекулы карбододекаэдра расширенным методом Хюккеля с целью дальнейшего исследования вопроса о характере основного состояния. Все же можно заметить, что τ -электронная система карбододекаэдра представляется настолько устойчивой, что введение ее в расчет, вполне возможно, и не изменит качественно характер схемы уровней энергии p -электронной системы.

В противоположность карбододекаэдру расчет p -системы карбо- s -икосаэдра показал замкнутость p -оболочки. Схема уровней энергии карбо- s -икосаэдра (энергия выражена в единицах β , где β — резонансный интеграл;

за нуль энергии принята величина кулоновского интервала α) имеет вид

-2,618 — — — —	0,618 $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
-2,562 — — — — —	1,000 $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
-2,000 — — — — —	1,000 $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
-1,618 — — — — —	1,562 $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
-1,438 — — — —	1,820 $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
-1,303 — — — — —	2,303 $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
-0,382 — — — —	2,757 $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
-0,139 — — — —	3,000 $\uparrow\downarrow$

ρ -энергия на один электрон равна 1,553.

Порядок* связей смежных для шестичленных циклов равен 0,60, а связей в пятичленных циклах — 0,48.

Применение ρ -приближения в этом случае более оправдано, поскольку интеграл перекрывания $s(\rho_i, \rho_j) = 0,32$ в два раза больше, чем интеграл $s(\rho_i, \tau_j) = 0,16$, а ближайшее окружение каждого углеродного атома значительно более «плоско», чем у карбододекаэдра.

В случае карбо- s -икосаэдра вывод о характере основного состояния, полученный из МО-расчета в ρ -приближении, согласуется с выводом, достав-

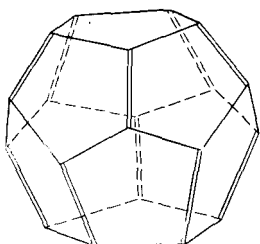
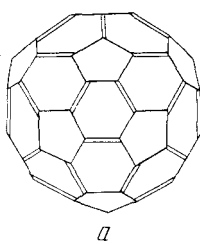
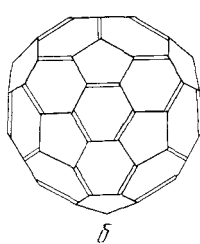


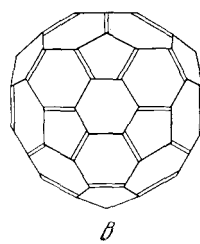
Рис. 3



а



б



в

Рис. 4

Рис. 3. Ковалентная резонансная структура карбододекаэдра

Рис. 4. Ковалентные резонансные структуры карбо- s -икосаэдра: (а) с осью пятого порядка (одна структура), б и в с осью третьего порядка (по 10 равноценных структур). Все структуры с 30 дойными связями

ляемым теорией резонанса. Основные резонансные структуры карбо- s -икосаэдра представлены на (рис. 4). Как следует из приведенных выше порядков связей, основной вклад дает ковалентная резонансная структура (а). Видно карбо- s -икосаэдр должен быть более устойчив, чем карбододекаэдр.

В заключение авторы выражают глубокую признательность Н. П. Гамбарян и И. В. Станкевичу за плодотворную дискуссию.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
30 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. Е. Eaton, R. H. Mueller, J. Am. Chem. Soc., 94, 1014 (1972). ² Л. А. Люстерник, Выпуклые фигуры и многогранники, М., 1956.

* Расчет порядков связей произведен О. Б. Томилиным по составленной им программе.