

УДК 541.67

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. СТАНКО, Г. К. СЕМИН, Т. А. БАБУШКИНА

О ПРИРОДЕ АТОМА УГЛЕРОДА В КАРБОРАНАХ-12

(Представлено академиком И. Л. Кнулянем 8 I 1975)

В настоящее время в описании свойств атома углерода карборанов-12 широко припят термин «шестикоординационный атом углерода», однако вопрос о валентном состоянии атома углерода и особенностях его связей с соседними атомами полиэдра пока остается неясным. Судить о валентном состоянии, и особенно в общепринятых для атома углерода терминах sp -гибридизации, по химическим и физико-химическим свойствам C -производных карборанов-12 не представляется возможным.

Исследование спектров я.м.р. ^{13}C 1-метил- o -, m - и n -карборанов позволяет исключить из рассмотрения sp^2 -состояние атома углерода. Химические сдвиги сигналов атомов углерода в олефиновых и ароматических производных располагаются в диапазоне 35—75 м.д. Сигналы атомов углерода ацетиленовой связи и в парафинах располагаются в диапазонах 100—120 и 130—190 м.д. соответственно. Химические сдвиги сигналов атомов углерода в o -, m - и n -карборанах располагаются в области 113—140 м.д. ⁽¹⁾. Однако однозначное отнесение состояния атомов углерода карборанов-12 по значению химических сдвигов атомов углерода не представляется возможным.

Особый интерес представляет длина $C-H$ -связи в различных типах соединений. Как видно, длина связи $C-H$ в карборанах-12 близка и даже немного длиннее таковой в парафинах и полигалогидметанах для насыщенного атома углерода (sp^3) (см. табл. 1). Формальное сравнение приведенных данных не исключает возможности sp -состояния для атомов углерода в карборанах-12, хотя более предпочтительным может быть состояние sp^3 .

С целью выяснения состояния атома углерода в карборане-12 нами изучены сдвиги частот я.к.р. ^{35}Cl под влиянием внешних электрических полей таких соединений, в которых частота я.к.р. атомов галогенов сильно различается, как, например, 1-хлорметил-2-хлор- o -карборан и 1-метил-12-хлор- n -карборан.

Таблица 1

Соединение	Длины $C-H$ -связей, Å	Соединение	Длины $C-H$ -связей, Å
Парафины (sp^3)	1,091 (CH_4) ⁽²⁾ 1,114 (C_2H_6) 1,09 (C_6H_{12} -циклогексан) 1,101 (CH_3OH) 1,11 (CH_3I) (CH_3Br) (CH_3Cl) 1,109 CH_3F 1,093 (CH_2Br_2) 1,068 (CH_2Cl_2) 1,092 (CH_2F_2) 1,068 ($CHBr_3$) 1,073 ($CHCl_3$) 1,098 (CHF_3)	Олефины (sp^2) Ацетилены (sp) Карбораны	1,09 (CH_3NO_2) 1,071 ($CH_2=CH_2$) $(CH_2=C=O)$ 1,084 (C_6H_6) 1,060 (CH_2O) 1,06 (C_2H_2) (BrC_2H) 1,052 (ClC_2H) 1,071 ($1,5-C_2B_3H_5$) ⁽³⁾ 1,10 ($1,2-C_2B_4H_6$) ⁽⁴⁾ 1,103 ($1,6-C_2B_4H_6$) ^(3, 5) 1,09 ($2,4-C_2B_5H_7$) ⁽⁶⁾ 1,15 ($1,2-, 1,7-, 1,12-(C_2B_{10}H_{12})$) ⁽⁷⁾

В спектрах я.к.р. ^{35}Cl частота атома хлора, непосредственно связанного с атомом углерода *о*-карборанового ядра, равна 41,495 Мгц, у атома хлора хлорметильной группы соответственно 37,096 Мгц, в 1-метил-12-хлор-*п*-карборане 40,47 Мгц.

Исследование свойств связи С — галоген ⁽⁸⁾ на широких наборах галогеналкилов, олефинов, арилов и других типов соединений путем изучения сдвигов частот я.к.р. под влиянием внешних электрических полей показало, что эти сдвиги обладают высокой характеристичностью при большом диапазоне изменения частот я.к.р. ^{35}Cl . Так, для галоидпроизводных с атомом углерода в sp^3 -гибридизированном состоянии $\partial\nu/\partial E_z$ составляет $57 \pm 1,5$ гц/кв·см, для sp^2 -состояния олефинов $45 \pm 1,5$ гц/кв·см, для sp^2 -состояния ароматических соединений $39 \pm 1,5$ гц/кв·см и для sp $25 \pm 1,5$ гц/кв·см.

Проведенное нами исследование сдвигов частот я.к.р. ^{35}Cl под влиянием внешних полей для 1-хлор-2-хлорметил-*о*-карборана, 1-метил-12-хлор-*п*-карборана показало, что $\partial\nu/\partial E_z$ как для атома хлора, непосредственно связанного с атомом углерода карборанового ядра, так и хлора хлорметильной группы составляет $57 \pm 1,5$ гц/кв·см. На основании сравнения $\partial\nu/\partial E_z$ С — галоген карборанов со шкалой характеристических значений полевых констант мы полагаем, что связывающая орбиталь атома углерода в карборановом ядре, участвующая в образовании связи с заместителем, действительно соответствует sp^3 -гибридной орбитали. В пользу σ -связи между атомом углерода и заместителем говорит также малое значение параметра асимметрии в спектрах я.к.р. ^{127}J в С—J-карборанах ⁽⁹⁾.

Квантово-механическое объяснение особенностей связей полиэдра в *о*-, *м*- и *п*-карборанах на языке молекулярных орбиталей достаточно очевидно. Не исключена также возможность квантовых туннельных эффектов. Вместе с тем можно попытаться объяснить особенности связывания атомов углерода в карборановом ядре не только представлениями о трехцентровых связях, но и в терминах теории валентных связей.

Очевидно, что в любом гибридном состоянии атом углерода может представить не более четырех гибридных орбиталей для образования связей с соседними атомами. Если предположить, что одна sp^3 -орбиталь атома углерода карборана участвует в образовании σ -связи, то остальные три гибридные орбитали образуют связи с пятью соседними атомами полиэдра, при этом электроны этих орбиталей за счет комбинаторики переброса на орбитали соседних атомов могут быть частично делокализованы в пространстве. Такой атом углерода отличается от общепринятого sp^3 -гибридизованного атома тем, что для последнего характерно наличие эквивалентных орбиталей с локализованными на них электронами. В случае же карборанов-12, принимая во внимание неэквивалентность соседних атомов, степень s -гибридизации орбиталей каркаса может отличаться от sp^3 .

В ароматических соединениях делокализация π -электронов сопровождается появлением π -тока. В карборанах за счет «переброса» электронов атома углерода между орбиталями пяти других атомов икосаэдра могут возникать объемные или поверхностные токи. Такого типа «зоны проводимости», по-видимому, обуславливают найденные особенности передачи влияния заместителей при атомах углерода или бора на соседние атомы и атомы в противоположной вершине икосаэдра ⁽¹⁴⁾.

Ясно, что скорость процессов в нейтральной молекуле полиэдра, связанная с электронами, должна превышать предельно возможные скорости движения атомов. Поэтому, когда к молекуле карборана присоединяются два электрона и образуется дианион, в полиэдре нарушается замкнутый характер комбинаторики переброса электронов и происходит деформация полиэдра с образованием динамических структур ^(10, 11). Комбинаторика обменных процессов, определяющая существование связей в нейтральном карборане-12, должна проявляться и в длинах связей С—С, С—В и С — за-

меститель. Известно, что длина связей С—С в *o*-карборанах и С—В в *m*- и *n*-карборанах составляет 1,67–1,7 Å и 1,71–1,72 Å соответственно. Кроме того, вследствие взаимного влияния распределения электронов в икосаэдре и свойств заместителя у атома углерода σ -связь заместителя с атомом углерода карборанового ядра может в некоторой степени отличаться от классической σ -связи атома углерода в sp^3 -состояния. По-видимому, этим можно объяснить небольшое удлинение связи С—Н в карборанах по сравнению с длиной С—Н-связи в галоидных алкилах (см. табл. 1) и укорочение связи С—J в 1,12-диод-*n*-карборане (С—J=2,082 Å) по сравнению с длиной связи в иодистых алкилах (2,139 Å) ⁽⁵⁾.

Модельные представления о динамической комбинаторике переброса электронов для объяснения образования системы связей в карборанах, как нам кажется, перекликаются с представлениями о дробных связях (fractional bonding) ⁽¹²⁾ для объяснения трудностей, возникающих при использовании метода локализованных орбиталей.

Измерения $\partial\nu/\partial E_z$ проводились по методике ⁽¹³⁾.

Институт биофизики
Министерства здравоохранения СССР
Москва

Поступило
31 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Станко, Т. А. Бабушкина, ЖСХ, т. 16, № 3 (1975).
- ² L. Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, London, 1958.
- ³ E. A. McNeill, K. L. Gallaher et al., Inorg. Chem., v. 12, 2108 (1973).
- ⁴ R. A. Beaudet, R. L. Poynter, J. Chem. Phys., v. 53, 1899 (1970).
- ⁵ V. S. Mastryukov, O. V. Dorofeeva et al., Chem. Commun., 1973, 276.
- ⁶ R. A. Beaudet, R. L. Poynter, J. Am. Chem. Soc., v. 86, 1258 (1964).
- ⁷ R. K. Bohn, M. D. Bohn, Inorg. Chem., v. 10, 350 (1971).
- ⁸ Г. К. Семин, В. П. Козаков и др., Всесоюз. семинар по ЯКР, Калининград, 1974.
- ⁹ Е. В. Брюхова, Ю. В. Гольяпин и др., ЖСХ, т. 12, 1095 (1971).
- ¹⁰ В. И. Станко, В. А. Братцев и др., ЖОХ, т. 44, 335 (1974).
- ¹¹ V. I. Stanko, T. A. Babushkina et al., J. Organomet. Chem., v. 78, 313 (1974).
- ¹² I. R. Epstein, D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., v. 95, 1760 (1973).
- ¹³ А. А. Богуславский, Г. К. Семин, ФТТ, т. 11, 3517 (1969); Изв. АН СССР, сер. физ., т. 34, 2519 (1970).
- ¹⁴ В. И. Станко, Т. А. Бабушкина и др., ЖОХ, т. 45, № 5 (1975).