

В. В. ДИКИЙ, Л. С. ЖУРА, Г. Я. КАБО

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИЭДРАНОВ

ВВЕДЕНИЕ

Одной из фундаментальных проблем современной химии является установление зависимостей между строением молекул и физико-химическими свойствами веществ [1]. В течение длительного времени такие предсказания основывались на различных моделях, наполняемых эмпирическими параметрами. Благодаря развитию квантово-химических методов и компьютерной техники в последние годы стали широко доступными неэмпирические расчеты среднего уровня сложности. Экспериментальные и теоретические исследования дополняют и взаимно обогащают друг друга. Повышение точности расчетов позволяет интерпретировать экспериментальные результаты. С другой стороны, термохимический и спектроскопический эксперимент традиционно служит основой для оценки достоверности расчетных методов. К сожалению, разработчики теоретических методов не всегда располагают высококачественными термодинамическими данными и могут оценить их точность. Поэтому интерес экспериментаторов к квантово-химическим расчетам может оказаться полезным для обеих сторон.

Лаборатория термодинамики органических веществ НИИ физико-химических проблем БГУ включила в число своих средств программу PC GAMESS [2], предназначенную для полуэмпирических и неэмпирических расчетов с использованием персональных компьютеров. Одним из классов химических веществ, для которых мы применили эти методы, стали полиэдрические углеводороды (полиэдраны) – насыщенные каркасные полициклические углеводороды, состоящие только из групп СН. В данной работе рассматриваются углеводороды трех типов, пространственное строение которых соответствует полиэдрам Платона (тетраэдран C_4H_4 , кубан C_8H_8 , додекаэдран $C_{20}H_{20}$), усеченным полиэдрам Платона (усеченный тетраэдран $C_{12}H_{12}$, усеченный октаэдран $C_{24}H_{24}$, усеченный кубан $C_{24}H_{24}$, усеченный икосаэдран $C_{60}H_{60}$) и призмам (трипризм (призма) C_6H_6 , тетрапризма (кубан) C_8H_8 , пентапризма $C_{10}H_{10}$, гексапризма $C_{12}H_{12}$, гептапризма $C_{14}H_{14}$, октапризма $C_{16}H_{16}$; рис. 1.

Интерес к их исследованию обусловлен не только эстетическими побуждениями и стремлением к совершенствованию методов синтеза экзотических структур, но и ожиданием, что полученные вещества будут обладать необычными свойствами. Эти ожидания отчасти оправдываются получением производных, обладающих высокой фармакологической активностью и энергоемкостью [3–8]. Высокие значения энер-

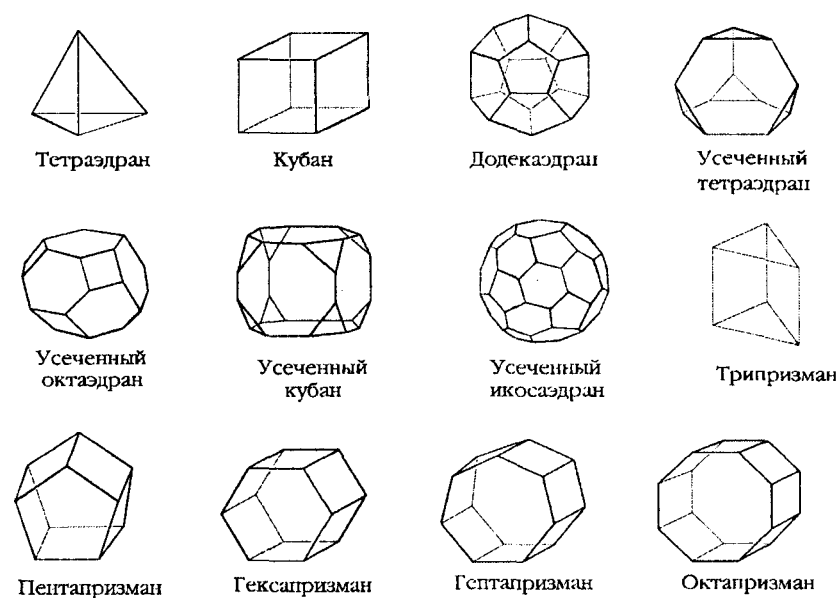


Рис. 1. Структура некоторых полиэдров

гий напряжении полиэдров вследствие существенных отклонений углов между связями от тетраэдрических, высокая симметрия молекул при отсутствии возможностей для конформационной оптимизации делают эти соединения термодинамически неустойчивыми, что затрудняет выбор благоприятных условий для их синтеза. Из названных выше соединений синтезированы только кубан, додекаэдр, трипризм и пентапризм. Попытки синтезировать тетраэдр до сих пор были безрезультатными, хотя получен тетра-трет-бутилтетраэдр [9].

Измерения термодинамических свойств полиэдров ограничены из-за трудностей получения необходимого количества образцов достаточной чистоты. Поэтому подробно изучены лишь термодинамические свойства кубана [10], которые использовались для верификации и параметризации ряда расчетных методов. Косвенно оценены энтальпии образования додекаэдра [11] и трипризмана [12]. Для других C_nH_n клеточных углеводородов выполнялись расчеты энтальпий образования, при этом различные оценки часто расходятся. В данной работе мы стремимся предложить наиболее обоснованные значения термодинамических функций полиэдров: энтальпий образования, теплоемкости и энтропии в состоянии идеального газа, и оценить пределы достоверности наших и полученных ранее данных.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАРКАСНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Для верификации квантово-химических методов расчета нами были использованы надежные экспериментальные значения термодинамических свойств и частот колебаний углеводородов – циклогексана C_6H_{12} , адамантана $C_{10}H_{16}$, пентацикло-[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекана $C_{11}H_{14}$ (PCU), гептацикло[6.6.0^{2,6}.0^{3,13}.0^{4,11}.0^{5,9}.0^{10,12}]тетрадекана

$C_{14}H_{16}$ (НСТД). Образцы пентациклоундекана и гептациклотетрадекана синтезированы в лаборатории профессора Марчанда (Department of Chemistry, North Texas State University). Измерения термодинамических свойств адамантана [13], PCU [14] и НСТД [15] проводились в лаборатории термодинамики органических веществ НИИ физико-химических проблем БГУ.

1.1. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Энтальпии сгорания веществ определялись методом бомбовой калориметрии в калориметре с изотермической водной оболочкой [16]. Температура оболочки на протяжении опыта поддерживалась с точностью $\pm 0,0015$ К. Температура в калориметрическом сосуде измерялась платиновым термометром сопротивления (100 Ом) и регистрировалась цифровым вольтметром. Энергетический эквивалент калориметра (отнесенный к 298,15 К) $\epsilon = (148889 \pm 6,4)$ Дж·К⁻¹ был определен по эталонной бензойной кислоте марки К-1 с сертифицированным значением энтальпии сгорания $\Delta_c u^\circ(\text{cr}, 298,15 \text{ К}) = -(26434,6 \pm 0,6)$ Дж·г⁻¹.

Как было установлено в предварительно проведенных опытах, исследуемые соединения не гигроскопичны и полностью сгорают без вспомогательных материалов. Образцы этих веществ для исследования готовились на воздухе путем пресования таблеток соответствующей массы. Взвешивание проводилось непосредственно в тигле на электронных весах Mettler Toledo AG 245 с точностью $1 \cdot 10^{-5}$ г. Масса образцов в вакууме рассчитывалась по экспериментально измеренной плотности. После завершения эксперимента калориметрическая бомба вскрывалась, смыв с ее внутренней поверхности титровался 0,01 н раствором КОН.

Расчет исправленного подъема температуры проводился по стандартной методике [17]. Поправки Уолшберна рассчитывались по методике, предложенной Прозенном, с учетом рекомендаций авторов работы [18]. Молярные массы веществ рассчитывались по молярным массам элементов, рекомендованных в [19], а энтальпии образования вычислены с использованием стандартных молярных энтальпий образования $\text{CO}_2(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{л})$, рекомендованных в [20].

Энтальпии сублимации и испарения веществ измерены в теплопроводящем дифференциальном микрокалориметре типа Кальве МИЛ-200 в специальных вакуумных калориметрических ячейках, описанных в [21]. Исследуемые образцы помещали в герметичные ячейки из нержавеющей стали с никелевой мембраной толщиной 0,2 мм. Масса навесок определялась с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ г. После предварительного термостатирования калориметра испарение вещества инициировалось прокалыванием мембраны тонкой иглой, укрепленной в нижней части разъемного штока. Испарение, или сублимация, вещества в такой ячейке приближается к равновесному процессу. Калибровка калориметра осуществлялась измерением молярной энтальпии испарения (сублимации) бидистиллированной воды, декана и нафталина. Ошибка измерения энтальпии сублимации обычно не превышает $\pm 0,5$ – $1,0$ кДж·моль⁻¹. При расчете энтальпий парообразования массы образцов пересчитывались к вакууму и учитывались поправки на наличие насыщенного пара вещества над пробой в измерительной камере (объемом 0,641 см³) перед началом измерений.

Давление насыщенного пара веществ измерялось интегральным эффузионным методом Кнудсена. Образец помещался в камеру из нержавеющей стали, герметизация которой осуществлялась при помощи тефлоновой прокладки. Камера помещалась в медный блок, а последний – в водяной термостат, точность термостатирования которого составляет $\pm 0,02$ К. Образец взвешивался с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ г. В качестве диафрагмы использовалась никелевая фольга толщиной 0,05 мм, с диаметром эффузионного отверстия, измеренного с точностью $\pm 0,0004$ мм и подбираемого для каждого вещества индивидуально. Температура термостата измерялась стандартным платиновым термометром сопротивления ($R_0 = 10,06$ Ом). При расчетах кнудсеновского давления пара предполагалось, что пар имеет мономолекулярный состав. Давление насыщенного пара рассчитывалось по формуле

$$P = \frac{\Delta m}{ks \cdot \tau} \cdot \left(\frac{2\pi RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

где Δm – потеря массы вещества за время τ ; s – площадь эффузионного отверстия; k – коэффициент Клаузинга; M – молярная масса вещества.

В результате опытов по определению давления насыщенного пара бензойной кислоты марки К-1 было установлено, что погрешность определения давления пара не превышает $\pm 0,05$ р. Конструкция установки и методика измерений подробно описаны в [22, 23].

Измерение теплоемкости веществ в конденсированном состоянии в интервале температур 5–300 К проводилось в адиабатическом калориметре ТАУ-1, изготовленном во ВНИИФТРИ (г. Москва) и описанном в [24]. Исследуемый образец массой около 1 г помещается в ампулу из нержавеющей стали, герметизированную индиевым уплотнением. Ампула на скользящей посадке вставляется в калориметрическую втулку, снабженную манганиновым нагревателем. Втулка с ампулой подвешивается на трех нейлоновых нитях внутри адиабатического экрана. Температура ампулы измеряется изготовленным и проградуированным во ВНИИФТРИ железо-родиевым термометром сопротивления капсульного типа с сопротивлением $R^0 = 45,32$ Ом, расположенным на внутренней поверхности адиабатического экрана.

Адиабатические условия в калориметре поддерживаются блоком аналогового регулирования температуры экрана в пропорционально-интегрально-дифференциальном режиме с использованием четырехспайной дифференциальной термопары в качестве датчика разности температур между адиабатическим экраном и внешней поверхностью втулки с нагревателем.

Подвод теплоты осуществляется постоянным током определенной величины в течение задаваемого времени с помощью манганинового нагревателя на внешней поверхности втулки. При этом постоянно регулируется сила и напряжение тока для точного определения подаваемой энергии. Управление нагреванием и определение вводимой энергии, измерение температуры и расчет теплоемкостей в калориметрическом опыте проводится при помощи компьютера. Блок управления адиабатическим экраном представляет собой автономный прибор.

Из ампулы с веществом в специальной камере откачивался воздух, затем производилось ее заполнение гелием при давлении 6 кПа в качестве теплоносителя для установления теплового равновесия. Было показано, что присутствие такого количества гелия в ампуле вносит ничтожную по сравнению с точностью измерений погрешность и поэтому не требует введения специальных поправок. Взвешивание ампулы с образцом проводилось с точностью до $5 \cdot 10^{-5}$ г при периодическом выдерживании ее в вакууме и на воздухе до постоянной массы. После загрузки и сборки измерительный узел помещался в сосуд с хладагентом. При этом образец в ампуле охлаждался с начальной скоростью $0,03\text{--}0,05 \text{ K}\cdot\text{с}^{-1}$. Измерение теплоемкости происходило в дискретных опытах, обычных для адиабатической калориметрии. В качестве хладагента в интервале температур от 5 до 100 К использовался жидкий гелий; а от 90 до 320 К – жидкий азот. Теплоемкость пустой ампулы измерялась в отдельной серии опытов. Для нахождения теплоемкости из суммарной теплоемкости, определенной отношением введенного в главный период количества теплоты к исправленному подъему температуры, вычиталась теплоемкость пустой ампулы и теплоемкость индиевой прокладки. Подъем температуры в опытах составлял $0,2\text{--}0,3 \text{ K}$ в области 5 К и $4\text{--}6 \text{ K}$ в области 300 К.

Надежность работы калориметрической установки подтверждена измерениями теплоемкости бензойной кислоты (марки К-1) и меди особой чистоты ОСЧ 11-4 (99,99 %). Погрешность измерений теплоемкости составляет $\pm 0,02 \cdot \text{Ср}$ при гелиевых температурах; в интервале от 10 до 40 ошибка измерений составляет $0,01 \cdot \text{Ср}$ и уменьшается до $0,004 \cdot \text{Ср}$ при температурах выше 40 К.

Измерение теплоемкости веществ в интервале 300–600 К проводилось на усовершенствованной и автоматизированной [25] установке тройного теплового моста. При нагревании прибора с постоянной скоростью возникают разности температур между блоком нагревателя и контейнерами, пропорциональные индивидуальным тепловым потокам, а следовательно, и полным теплоемкостям контейнеров с содержимым. Изменение температуры определялась по разности электрических потенциалов, возникающих в медно-копелевой ($0,550 \text{ Cu} + 0,450 \text{ Ni}$) термопаре. Контейнеры герметически закрыты, а внутреннее пространство прибора заполнено аргоном с давлением 6,5 кПа. В один из контейнеров помещается исследуемое вещество, другой заполняется веществом с хорошо известной температурной зависимостью для теплоемкости (медь чистотой 99,995 %), а третий остается пустым. Калибровка калориметра проводилась по меди чистотой 99,995 %. Точность определения теплоемкости веществ указанным методом оценивается примерно в $\pm 2 \%$ [25].

Колебательные спектры. Спектры комбинационного рассеяния кристаллических гептациклотетрадекана и пентациклоундекана были получены на спектрометре RAMALOG 4 с аргоновым лазером (длина волны излучения $\lambda_0 = 514,5 \text{ нм}$). ИК спектры кристаллических HCDT и PCU, взвешенных в вазелиновом масле, и HCDT, растворенного в бензоле, были изучены в диапазоне длин волн $400\text{--}75 \text{ см}^{-1}$ при помощи Фурье-спектрометра LAFS 1000 с разрешением $2,9 \text{ см}^{-1}$. ИК спектры этих веществ (кристаллическое состояние, в матрице из KBr) в длинноволновом диапазоне $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ были записаны на спектрометре SPECORD-75 IR. Анализ нормальных колебаний проводился методом эмпирических силовых констант в

гармоническом приближении. С целью большей достоверности для НСТД рассчитаны интенсивности полос в ИК спектре, которые находятся в хорошем соответствии с экспериментом.

1.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ КАРКАСНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Адамантан $C_{10}H_{16}$. Коммерческий образец адамантана был очищен трехкратной перекристаллизацией из ацетона и последующей сублимацией при температуре 333 К и давлении 0,5 кПа. Чистота образца, по данным газовой хроматографии, составляет 99,98 масс. %.

Низкотемпературная теплоемкость исследована Веструмом [26]. Измерение теплоемкости от 340 до 600 К было проведено нами на установке теплового моста. По этим данным рассчитаны термодинамические свойства адамантана в указанном интервале температур и термодинамические характеристики фазового перехода кристалл – жидкость: $T_{fus} = 543,20$ К, $\Delta_{fus}H_m^0 = (13,96 \pm 0,28)$ кДж·моль⁻¹, $\Delta_{fus}S_m^0 = (25,7 \pm 0,5)$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Значение энтальпии сублимации адамантана, определенное калориметрически, базируется на 15 опытах и составляет $\Delta_{sub}H_m^0(307,81 \text{ К}) = (58,33 \pm 0,15)$ кДж·моль⁻¹. Давление насыщенного пара измерено интегральным эффузионным методом Кнудсена с эффузионным отверстием диаметром $0,2265 \pm 0,0004$ мм.

Энтальпия образования адамантана $\Delta_f H_m^0(g, 298,15 \text{ К}) = (-134,10 \pm 0,81)$ кДж·моль⁻¹ получена по энергии сгорания [27] и энтальпии сублимации [28], подтвержденной в [13].

В статистических расчетах термодинамических свойств использовано значение молекулярной массы адамантана $M = 136,2364$ г·моль⁻¹. Произведение главных моментов инерции адамантана $I_{ABC} = 124,647 \cdot 10^{-135}$ кг³·м⁶ рассчитано на основе геометрических параметров, полученных методом молекулярной механики. Группа симметрии молекулы адамантана T_d и число симметрии $s = 12$. Частоты нормальных колебаний адамантана взяты из работы [29]: 2957 (2), 2950, 2940 (3), 2927, 2913, 2910 (3), 2900 (2), 2850 (3), 1472, 1455 (3), 1439 (2), 1370 (2), 1359 (3), 1321 (3), 1310 (3), 1288 (3), 1217 (2), 1189, 1128 (3), 1101 (3), 1043 (3), 990, 970 (3), 953 (2), 953, 873 (3), 800 (3), 756, 638 (3), 444 (3), 402 (2), 312 (3) см⁻¹; здесь и далее в скобках указано вырождение.

Рассчитанная таким образом энтропия идеального газа при $T = 298,15$ К составляет $S_m^0 = 322,2$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹, а при $T = 303,54$ К $S_m^0 = 324,83$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹, что хорошо согласуется с экспериментальной величиной $S_m^0 = 324,62 \pm 0,76$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Стандартная энтальпия адамантана (идеальный газ), полученная статистическим методом, равна $H_T^0 - H_0^0(298,15) = 21,15$ кДж·моль⁻¹.

Пентациклоундекан $C_{11}H_{14}$. Образец пентацикло[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекана был синтезирован по методике [30], очищен двойной вакуумной сублимацией при температуре $T = 353$ К и давлении $p = 200$ Па. Чистота образца контролировалась методом газовой хроматографии и составляла 98,9 масс. %. Плотность $C_{11}H_{14}$ $\rho = (1083,8 \pm 2,0)$ кг·м⁻³ определена пикнометрическим методом, в качестве пикнометрической жидкости использовалась вода.

Теплоемкость PCU измерялась в диапазоне температур 5–320,6 К методом адиабатической калориметрии, от 300 К до 480 К методом тройного теплового

моста. Обнаружено, что при температуре 164,4 К вещество испытывает фазовый переход кристалл – кристалл с энтальпией $\Delta_c H_m^\circ = (4,861 \pm 0,038) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Температура плавления $T = 475,8 \text{ К}$ и молярная энтальпия плавления $\Delta_{fus} H_m^\circ = (6,38 \pm 0,12) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ определены интегрированием нерегулярного участка хода теплоемкости (460–520 К) по результатам двух экспериментов. По результатам измерения теплоемкости рассчитаны стандартные молярные термодинамические функции PCU в кристаллическом состоянии при $T = 298,15 \text{ К}$: $C_{p,m} = (184,4 \pm 0,7) \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; $S_m^\circ = (212,1 \pm 0,9) \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Phi_m^\circ = S_m^\circ - H_m^\circ/T = (102,7 \pm 0,4) \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Калориметрические измерения энтальпии сублимации $C_{11}H_{14}$, основанные на 10 независимых экспериментах, позволили получить результат $\Delta_{sub} H_m^\circ(336,86 \text{ К}) = (54,71 \pm 0,94) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. С использованием разности молярных теплоемкостей газа и кристаллического состояния $\Delta_c^8 C_{p,m} = 49 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ в интервале 298,15–336,86 К (теплоемкость газа рассчитана методом статистической термодинамики) получено значение энтальпии сублимации $\Delta_{sub} H_m^\circ(298,15 \text{ К}) = (56,61 \pm 0,95) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Давление насыщенного пара PCU измерялось методом Кнудсена (диаметр эффузионного отверстия мембраны $0,1780 \pm 0,0004 \text{ мм}$ при температурах от 273,21 К до 323,40 К. Температурная зависимость давления насыщенного пара может быть описана уравнением

$$\ln(p/\text{Па}) = (25,74 \pm 0,44) - (6598 \pm 131) \cdot (K/T). \quad (2)$$

Энтальпия сублимации, полученная по этим данным, составила $\Delta_{sub} H_m^\circ(298,15 \text{ К}) = (54,86 \pm 1,09) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $p(298,15) = 37,0 \text{ Па}$. Средневзвешенная величина по результатам измерения давления насыщенного пара и калориметрических измерений $\Delta_{sub} H_m^\circ(298,15 \text{ К}) = (55,85 \pm 1,00) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Молярная энтальпия сгорания $\Delta_c H_m^\circ = -(6345,2 \pm 4,8) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и стандартная энтальпия образования PCU в кристаллическом состоянии $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr}, 298,15 \text{ К}) = (15,8 \pm 4,9) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ определены по результатам пяти экспериментов. С учетом энтальпии сублимации стандартная энтальпия образования пентациклоундекана равна $\Delta_f H_m^\circ(\text{g}, 298,15 \text{ К}) = (71,7 \pm 5,0) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Предполагая, что поправка на неидеальность газа пренебрежимо мала, стандартную молярную энтропию идеального газа при 298,15 К и $p^\circ = 101325 \text{ Па}$ возможно вычислить при помощи уравнения

$$S_m^\circ(\text{g}, 298,15 \text{ К}) = S_m^\circ(\text{cr}, 298,15 \text{ К}) + \Delta_{sub} S_m^\circ(298,15) + \Delta_{exp} S_m^\circ, \quad (3)$$

где $\Delta_{exp} S_m^\circ$ – изменение стандартной молярной энтропии, соответствующее расширению от давления пара на линии насыщения до $p^\circ = 101325 \text{ Па}$. По экспериментальным величинам $S_m^\circ(\text{cr}, 298,15 \text{ К}) = 212,1 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta_{exp} S_m^\circ = -65,8 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta_{sub} S_m^\circ = 189,9 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ получено значение энтропии пентациклоундекана в состоянии идеального газа $S_m^\circ(\text{g}, 298,15 \text{ К}) = 333,6 \pm 3,4 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Статистический расчет термодинамических свойств пентациклоундекана был проведен на основании следующих величин: молярная масса $M = 146,232 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$; произведение главных моментов инерции $I_{ABC} = 138,9 \cdot 10^{-135} \text{ кг}^3 \cdot \text{м}^6$ (структурные параметры молекулы рассчитаны методом MM2). Молекула соответствует группе симметрии C_s , число симметрии $\sigma = 1$. Волновые числа частот нормальных колебаний были получены из экспериментальных ИК и КР спектров и расчета нормальных координат: 2965 (4), 2955 (4), 2925 (2), 2905, 2860 (2), 2825, 1470,

1452, 1435, 1400, 1382 (2), 1364 (6), 1334, 1320, 1304, 1295 (2), 1280, 1277, 1268, 1240, 1210, 1175, 1145, 1139, 1130, 1100, 1083, 1070, 1040, 1030, 1010, 994, 983, 964, 950, 938, 925, 900, 897, 885, 830, 818, 790, 780, 750, 645, 615 (2), 550, 502, 475, 425, 390 и 360 см^{-1} . Рассчитанные таким образом молярные термодинамические функции для идеального газа при $T = 298,15$ К составляют: $C_{p,m}^0 = 134,8 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; $S_m^0 = 330,8 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; $H_T^0 - H_0^0 = 18,73 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Полученное при статистическом расчете значение стандартной энтропии $S_{11}H_{14}$ в состоянии идеального газа находится в соответствии с экспериментальным значением, полученным на основании III закона.

Гептациклотетрадекан $C_{14}H_{16}$. Образец НСТД был синтезирован по методике [31] и очищен перекристаллизацией из пропанона и двойной сублимацией в вакууме при $T = 353\text{К}$ и $p = 300$ Па. Чистота образца контролировалась методом газовой хроматографии и составляла 99,80 масс. %. Плотность определялась пикнометрическим методом при использовании воды в качестве пикнометрической жидкости, плотность равна $1,242 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ при $T = 293$ К.

Теплоемкость $C_{14}H_{16}$ в интервале температур 5–304 К измерена методом адиабатической калориметрии, от 300 до 500 К методом тройного теплового моста. При температуре $T = 355$ К обнаружен фазовый переход кристалл – кристалл с молярной энтальпией $\Delta_c H_m^0 = (14,67 \pm 0,73) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Температура плавления НСТД равна 440 К, молярная энтальпия плавления $\Delta_{fus} H_m^0 = (5,57 \pm 0,28) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Молярные энтропии фазового перехода кристалл – кристалл и плавления равны соответственно $41,28 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $12,65 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Термодинамические функции НСТД (кристалл) $C_{p,m}^0$, S_m^0 , $(H_T^0 - H_0^0)/T$ и Φ_m^0 , полученные на основании экспериментального измерения теплоемкости, соответственно равны $(193,68 \pm \pm 0,77) \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; $(166,70 \pm 0,70) \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; $(84,46 \pm 0,35) \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $(82,25 \pm 0,40) \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ при температуре $T = 298,15$ К. Также нами была рассчитана стандартная энтропия гептациклотетрадекана в состоянии идеального газа при $p = 101325$ Па и $T = 298,15$ К (по процедуре, описанной выше): $S_m^0(g, 298,15) = (337,11 \pm 5,53) \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Энтальпия сублимации гептациклотетрадекана определялась калориметрически в серии из семи опытов и составила $\Delta_{sub} H_m^0(333,77 \text{ К}) = (77,99 \pm 0,38) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Пересчет этой величины к температуре 298,15 проводился с учетом средней разности теплоемкостей в интервале температур 298,15–333,77 К: $\{C_{p,m}(g) - C_{p,m}(cr)\} = -(36,6 \pm 2,0) \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, полученной из экспериментальных данных по теплоемкости кристаллического НСТД и теплоемкости идеального газа, рассчитанной методом статистической термодинамики. Таким образом, $\Delta_{sub} H_m^0(298,15 \text{ К}) = (79,29 \pm \pm 0,39) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Измерение давления насыщенного пара над твердым $C_{14}H_{16}$ проводилось в интервале температур 297,7–349,4 К. В опытах использовалась диафрагма из никелевой фольги с диаметром эффузионного отверстия 0,258 мм. Полученные экспериментальные величины описываются уравнением

$$\ln(p/\text{Па}) = (-10078 \pm 146)(\text{К}/T) + (33,64 \pm 0,45). \quad (4)$$

С учетом этого уравнения молярная энтальпия сублимации гептациклотетрадекана равна $\Delta_{sub} H_m^0(321,16 \text{ К}) = (83,79 \pm 1,21) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при средней температуре

эксперимента $T = 321,16$ К. Пересчет этого значения к температуре 298,15 К позволил получить значение $\Delta_{\text{sub}}H_m^{\circ}(298,15 \text{ К}) = (84,60 \pm 1,22) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. В дальнейших расчетах использовалось средневзвешенное значение энтальпии сублимации $\Delta_{\text{sub}}H_m^{\circ}(298,15 \text{ К}) = (79,78 \pm 1,63) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, найденное по результатам эффузионных и калориметрических измерений.

Энтальпия сгорания кристаллического НСТД определялась в серии из 5 калориметрических опытов, температура опытов $T = 298,15$ К. Получены следующие величины стандартной энергии и энтальпии сгорания: $\Delta_c U_m^{\circ} = -(7733,33 \pm 2,65) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$; $\Delta_c H_m^{\circ} = -(7733,33 \pm 2,65) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Рассчитанная по этим данным стандартная энтальпия образования кристаллического гептациклотетрадекана составляет $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{сг}, 298,15 \text{ К}) = -(52,59 \pm 3,27) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. С учетом энтальпии сублимации стандартная молярная энтальпия образования газообразного НСТД равна $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{г}, 298,15 \text{ К}) = (27,19 \pm 3,65) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Был проведен статистический расчет свойств $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ в приближении идеального газа. Главные моменты инерции молекулы равны $9,74 \cdot 10^{-45} \text{ кг}\cdot\text{м}^2$, $9,74 \cdot 10^{-45} \text{ кг}\cdot\text{м}^2$ и $5,45 \cdot 10^{-45} \text{ кг}\cdot\text{м}^2$ (геометрия молекулы определена авторами работы [32] по данным электронной дифракции). Молекула гептациклотетрадекана принадлежит к группе симметрии D_{4d} , число симметрии $\sigma = 4$. Набор частот нормальных колебаний был получен после анализа экспериментальных спектров: 2948 (11), 2930 (3), 2830, 2858, 1455, 1451, 1374 (2), 1365 (2), 1360, 1359, 1349, 1346 (2), 1343, 1341 (2), 1320, 1316, 1308 (2), 1300, 1296 (3), 1294, 1260 (2), 1245, 1232 (2), 1170 (2), 1125 (2), 1101, 1090 (2), 1068, 1052, 1023, 1000 (2), 990, 972 (2), 966, 955, 938, 890 (2), 868, 860 (2), 825, 818, 790 (2), 770, 764, 635, 602 (2), 587, 560, 522, 490, 465, 417, 360 (2) см^{-1} .

Рассчитанная молярная стандартная энтропия идеального газа составила при $T = 298,15 \text{ К}$ $S_m^{\circ} = 336,83 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ и хорошо соотносится с экспериментальной величиной. Стандартная энтальпия $H_T^{\circ} - H_0^{\circ}(298,15) = 20,75 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ при той же температуре.

Циклогексан C_6H_{12} . Циклогексан относится к наиболее изученным в термодинамическом плане веществам. Измерения энтальпий сгорания и парообразования выполнены в Национальном бюро стандартов США (NBS) [33, 34, 35]. Энтальпия образования газа равна $-123,4 \pm 0,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [13]. Статистические расчеты выполнены в ИВТАН [36]: $S_m^{\circ}(\text{г}, 298,15) = 297,39 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$; $H_T^{\circ} - H_0^{\circ}(\text{г}, 298,15) = 17,55 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

2. ВЫБОР МЕТОДОВ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Расчеты интересующих нас термодинамических и спектральных свойств веществ (энтальпии образования, энтропии, теплоемкости и др.) выполняются методами квантовой механики и статистической термодинамики. В качестве промежуточных результатов таких расчетов выступают молекулярные структуры, частоты нормальных колебаний и электронные энергии в равновесном геометрическом состоянии. Эти свойства молекулы можно определить и экспериментально, причем в расчетах термодинамических свойств, по возможности, используются экспериментальные параметры. Путем сопоставления экспериментальных и расчетных характеристик молекулы можно судить о надежности того или иного расчетного

метода. В отличие от эмпирических (молекулярно-механических) и полуэмпирических, неэмпирические (ab initio) расчеты можно выполнять для любой молекулы или фрагмента, без привлечения каких-либо экспериментальных сведений об изучаемой системе. В данной работе мы выполнили неэмпирические расчеты в однодетерминантном приближении (метод самосогласованного поля). Точность неэмпирических расчетов для геометрического строения молекул (а значит, и для других характеристик) изменяется в широких пределах (от умеренной до очень высокой) в зависимости от вида применяемых атомных волновых функций. Поэтому следовало обосновать выбор базиса, способ учета электронной корреляции, необходимость введения эмпирических поправок. Критериями выбора служили точность и трудоемкость (потребность компьютерной памяти и затраты времени) расчетов. В качестве объектов, для которых выполнены тестовые расчеты, выбраны кубан, для которого хорошо изучены молекулярная структура и колебательные спектры, а также два каркасных углеводорода, исследованных в нашей лаборатории: пентацикло[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекан (PCU, C₁₁H₁₄) и гептацикло[6.6.0^{2,6}.0^{3,13}.0^{4,11}.0^{5,9}.0^{10,14}]тетрадекан (HCTD, C₁₄H₁₆), для которых известны энтальпии образования и энтропия в газообразном состоянии, а также частоты колебаний и геометрии молекулы (гептациклоундекан).

Известно, что структура предельных углеводородов хорошо воспроизводится расчетами в базис-31* и даже ниже. Нами использованы результаты расчета структур на этом или более высоком уровне MP2/6-31*, за исключением C₆₀H₆₀, для которого наши технические средства (компьютер РИИ-866/256М) позволили выполнить лишь полуэмпирические расчеты.

Существует обширная практика расчета частот нормальных колебаний в базисе 6-31* с последующим масштабированием частот путем умножения на 0,8929 (метод G2) или другие близкие значения [37]. Мы сравнили возможности расчетов 6-31*, MP2/6-31* и некоторых других для каркасных углеводородов (табл. 1). В результате разработаны рекомендации по расчету частот нормальных колебаний полиэдранов и использованию их для оценки энергии нулевых колебаний (ZPVE) и энтропии теплового движения. Оптимальным с точки зрения соотношения затрат и точности (без масштабирования) представляется метод MP2/6-31*. Частоты нормальных колебаний, полученные этим методом, достаточно близки к экспериментальным, дальнейшее расширение базиса и увеличение порядка учета электронной корреляции не дает существенного улучшения точности расчета. При

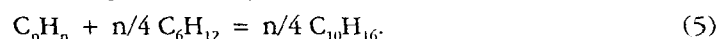
Таблица 1
Отношение экспериментальных колебательных частот
некоторых каркасных углеводородов к рассчитанным значениям

Вещество	Расчет 6-31*		Расчет MP2/6-31*	
	C-H	Остальные	C-H	Остальные
Адамантан	0,9086 ± 0,0158	0,9090 ± 0,0489	0,9427 ± 0,0138	0,9578 ± 0,0362
HCTD	0,9039 ± 0,0156	0,9356 ± 0,0568	0,9385 ± 0,0193	0,9968 ± 0,0656
PCU	0,9015 ± 0,0178	0,9371 ± 0,0566	0,9327 ± 0,0196	0,9985 ± 0,0671
Кубан	0,9095 ± 0,0030	0,8804 ± 0,0409	0,9480 ± 0,0025	0,9678 ± 0,0613

этом для расчета энергии нулевых колебаний все частоты умножаются на 0,96. Для статистических расчетов частоты C–H валентных колебаний умножаются на 0,95, а остальные берутся без изменения.

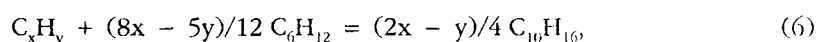
Несмотря на то что результаты расчетов в базисе 6-31* без учета электронной корреляции больше отличаются от экспериментальных, использование масштабирующих множителей позволяет оценить колебательные частоты с достаточно высокой степенью точности. В этом случае как для расчета ZPVE, так и для статистических расчетов все частоты умножаются на 0,8929. Следует отметить, что для напряженных молекул расчет колебательных частот с учетом электронной корреляции приводит к большему разбросу относительно экспериментальных значений, чем расчет без электронной корреляции с масштабированием. В то же время, для менее напряженных структур результаты расчета колебательных частот с использованием метода MP2 более точны.

Для расчета энтальпий образования неэмпирическими методами широко используется метод изодесмических и гомодесмических реакций. Мы остановили свой выбор на гомодесмической реакции с участием адамантана и циклогексана:



Преимущества такого выбора очевидны. Термодинамические и молекулярные свойства адамантана и циклогексана исследованы с высокой точностью. Энтальпии сублимации получены как исходя из давления пара, так и в прямых калориметрических экспериментах. Наборы колебательных частот позволяют воспроизвести экспериментальные значения энтропии газа. Коэффициенты в уравнении и колебательные поправки к электронной энергии невелики. Выбор общей реакции для всех полиэдров позволяет избежать дополнительной погрешности при сравнении их энтальпий образования. Естественно было бы в качестве такой реакции использовать превращение в кубан, но мы считаем известное значение его энтальпии образования недостоверным вследствие недостоверности энтальпии сублимации.

Результаты расчета энтальпий образования некоторых каркасных углеводородов различными методами, в том числе эмпирическими, приведены в табл. 2 и табл. 3. Важно, что выбранные углеводороды не использовались для параметризации методов. Энтальпии образования углеводородов C_xH_y рассчитывались из энтальпий реакций



вычисленных квантовохимическими методами, и экспериментальных энтальпий образования газообразных циклогексана и адамантана по закону Гесса. Вычисленная энтальпия реакции получалась суммированием трех частей: изменения электронно-ядерной энергии

$$\Delta E = (2x - y)/4 E(C_{10}H_{16}) - (8x - 5y)/12 E(C_6H_{12}) - E(C_xH_y), \quad (7)$$

изменения энергии нулевых колебаний

$$\Delta ZPVE = (2x - y)/4 ZPVE(C_{10}H_{16}) - (8x - 5y)/12 ZPVE(C_6H_{12}) - ZPVE(C_xH_y) \quad (8)$$

и изменения энергии теплового движения

$$H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = (2x - y)/4 H_f(C_{10}H_{16}) - (8x - 5y)/12 H_f(C_6H_{12}) - H_f(C_xH_y). \quad (9)$$

Данные для расчета энтальпий образования
некоторых каркасных углеводородов

Таблица 2

Параметр	Адамантан	Циклотексан	НСТД	PCU	Кубан
эксперимент					
Е, Хартри	–	–	–	–	–
ΔЕ, кДж·моль ^{–1}	–	–	–	–	–
ZPVE, кДж·моль ^{–1}	621,86	433,64	703,75	589,02	338,88
ΔZPVE, кДж·моль ^{–1}	–	–	5,46	4,24	37,56
H ^o ₂₉₈ – H ^o ₀ , кДж·моль ^{–1}	21,14	17,55	20,79	18,73	14,8 0
Δ(H ^o ₂₉₈ – H ^o ₀), кДж·моль ^{–1}	–	–	–4,17	–2,78	–7,62
Δ _f H ^o _m (g, 298,15 К), кДж·моль ^{–1}	–134,6	–123,1	27,19	71,70	622,2 (?)
расчет 6-31*					
Е, Хартри	–388,02648	–234,20801	–539,48968	–424,67900	–307,39391
ΔЕ, кДж·моль ^{–1}	–	–	–92,07	–162,64	–638,08
ZPVE, кДж·моль ^{–1}	613,09	427,95	681,26	568,99	339,65
ΔZPVE, кДж·моль ^{–1}	–	–	16,81	15,27	30,63
H ^o ₂₉₈ – H ^o ₀ , кДж·моль ^{–1}	21,83	18,07	22,05	19,82	14,69
Δ(H ^o ₂₉₈ – H ^o ₀), Дж·моль ^{–1}	–	–	–4,75	–3,27	–7,17
Δ _f H ^o _m (g, 298,15 К), кДж·моль ^{–1}	–	–	–	–	–
расчет MP2/6-31*					
Е, Хартри	–389,33497	–234,99243	–541,31589	–426,11284	–308,41471
ΔЕ, кДж·моль ^{–1}	–	–	–111,69	–179,73	–709,86
ZPVE, кДж·моль ^{–1}	628,95	440,03	693,74	582,70	339,80
ΔZPVE, кДж·моль ^{–1}	–	–	19,70	15,16	38,04
H ^o ₂₉₈ – H ^o ₀ , кДж·моль ^{–1}	20,35	17,15	20,50	18,60	14,74
Δ(H ^o ₂₉₈ – H ^o ₀), кДж·моль ^{–1}	–	–	–5,19	–3,63	–8,34
Δ _f H ^o _m (g, 298,15 К), кДж·моль ^{–1}	–	–	–	–	–

Таблица 3
Энтальпии образования некоторых каркасных углеводородов,
рассчитанные разными методами (I – с использованием
расчетных частот колебаний, II – с экспериментальными
частотами для вспомогательных веществ, III – все частоты
экспериментальные)

Вещество	6-31*			MP2/6-31*			Эксперимент
	I	II	III	I	II	III	
НСТД	6,77	–3,68	17,55	23,95	26,87	37,17	27,19
PCU	67,54	59,13	78,07	85,1	88,72	95,16	71,70
Кубан	593,22	587,4	586,74	658,76	659,37	658,52	622,2 ?

Электронно-ядерная энергия каждой молекулы рассчитывалась неэмпирическим методом с оптимизацией структуры молекулы и учетом симметрии. Энергии нулевых колебаний рассчитывалась как

$$ZPVE = \frac{1}{2} \sum_i h\nu_i N, \quad (10)$$

где h – постоянная Планка, ν_i – частота колебания, N – число Авогадро. Энтальпия теплового движения рассчитывалась методом статистической термодинамики.

Выполнены три варианта расчета, различающиеся источниками колебательных частот для расчета ZPVE и термической поправки для $T = 298,15$ К. В варианте I источником частот нормальных колебаний для всех участников реакции был квантовохимический расчет с масштабированием, в варианте II для циклогексана и адамантана взяты экспериментальные частоты, в варианте III частоты колебаний всех веществ экспериментальные. В дальнейшем при расчете энтальпий образования полиэдров использовался комбинированный вариант, в котором для циклогексана и адамантана брались экспериментальные частоты, а для C_nH_n – экспериментальные, расчетные либо дополненные расчетными экспериментальные частотные наборы (эти же частоты использовались для статистических расчетов).

На основании данных табл. 3 мы считаем, что для полиэдров методы MP2/6-31* и 6-31* позволяют рассчитывать энтальпии образования с точностью до $5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ на группу CH, причем по случайным причинам последний метод может давать более точные значения. Различие результатов двух методов весьма значительное и обусловлено, главным образом, различием в оценке разности электронных энергий участников реакций. Усредненное значение представляется нам более достоверным, чем любое из двух, полученных разными методами.

3. ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КЛЕТОЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ C_nH_n

Результаты промежуточных расчетов стандартных энтальпий образования пентапризмана ($C_{10}H_{10}$), гексапризмана ($C_{12}H_{12}$), усеченного тетраэдра ($C_{12}H_{12}$), гептапризмана ($C_{14}H_{14}$), октапризмана ($C_{16}H_{16}$), усеченного октаэдра ($C_{24}H_{24}$) и усеченного кубана ($C_{24}H_{24}$) представлены в табл. 4. В табл. 5 приведены рекомендуемые нами значения стандартных энтальпий образования $\Delta_f H_m^\circ$ полиэдров в состоянии идеального газа.

3.1. ТЕТРАЭДРАН C_4H_4

Тетраэдр (трицикло[1.1.0.0^{2,4}]бутан), несмотря на многочисленные попытки, еще не синтезирован, но получено его тетра-трет-бутил производное и подтверждена T_d симметрия этого соединения [9]. В обзоре [38] собраны сведения по синтезу и свойствам тетра-трет-бутилтетраэдра, тетраэдра и некоторых его валентных аналогов.

Тетраэдр является одним из наиболее напряженных углеводородов и, следовательно, одним из наиболее сложных объектов для достоверных расчетов. Совре-

Таблица 4

Энтальпии образования полиэдранов, вычисленные в данной работе

Параметр	Пента-призма	Гекса-призма	Усеченный тетраэдран	Гекта-призма	Окта-призма	Усеченный октаэдран	Усеченный кубан
расчет 6-31*							
E, Хартри	-384,342	-461,196	-461,292	-538,010	-614,803	-922,613	-922,298
ΔE , кДж·моль ⁻¹	-536,54	-618,86	-428,44	-932,51	-1236,30	-781,98	-1608,56
ZPVE, кДж·моль ⁻¹	43,32	522,92	527,06	612,18	701,12	1088,50	1077,90
$\Delta ZPVE$, кДж·моль ⁻¹	38,23	41,74	37,60	46,59	51,76	40,82	51,12
$H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$, кДж·моль ⁻¹	16,56	19,72	20,58	23,46	27,42	34,03	44,12
$\Delta(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})$, кДж·моль ⁻¹	-7,58	-8,95	-9,81	-10,90	-13,06	-12,49	-22,58
$\Delta_f H_m^{\circ}$ (g, 298,15 K), кДж·моль ⁻¹	479,0	617,0	369,2	859,4	1154,8	689,4	1515,5
расчет MP2/6-31*							
E, Хартри	-358,627	-462,739	-462,842	-539,815	-616,874	-	-
ΔE , кДж·моль ⁻¹	-601,58	-757,89	-487,48	-1008,10	-1302,92	-	-
ZPVE, кДж·моль ⁻¹	435,27	524,77	535,94	615,24	704,06	-	-
$\Delta ZPVE$, кДж·моль ⁻¹	35,28	39,89	28,72	43,53	48,82	-	-
$H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$, кДж·моль ⁻¹	16,04	19,08	19,30	22,64	26,56	-	-
$\Delta(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})$, кДж·моль ⁻¹	-7,07	-8,31	-8,53	-10,07	-12,20	-	-
$\Delta_f H_m^{\circ}$ (g, 298,15 K), кДж·моль ⁻¹	552,4	694,2	428,2	937,2	1223,5	-	-

менные расчеты $\Delta_f H_m^{\circ}$ выполнены методом G2 по разным реакциям: 529,7 [39] и 533,6 [40] кДж·моль⁻¹. Мы приняли среднее значение 531,6 кДж·моль⁻¹ (см. табл. 4, 5).

3.2. ТРИПРИЗМАН C₆H₆

К настоящему времени синтезированы сам трипризман (тетрацикло[2,2,0,0^{2,6},0^{3,5}]-гексан) [45] и некоторые его производные. Следует отметить, что и трипризман, и его производные обладают уникальной для столь напряженных соединений термической стабильностью. Так, период полураспада незамещенного призмана при 363 К составляет около 11 ч [46]. Еще более устойчивы замещенные призманы, особенно содержащие объемные заместители. Например, перфторгексаметилтрипризман разлагается лишь при 453 К [46].

Таблица 5

Рекомендуемые значения энтальпий образования полиэдрaнов

Вещество	Энтальпия образования $\Delta_f H_m^\circ$ (g, 298,15 K), кДж·моль ⁻¹			
	Наше расчеты	Литературное значение	Источник	Рекомендуемое значение
Тетраэдрaн C_4H_4				531,6
Трипризмaн C_6H_6	571,4 ± 25,3	547,0	G2 [41]	547,0
Кубaн C_8H_8	622,6 ± 35,9	622,2±	Эксперимент [10]	610 ± 10,0
Пентапризмaн $C_{10}H_{10}$	515,6 ± 36,8	504,2	6-31G*; использовался IS эквивалент CH-группы -38,45338 а.е. [42]	515,6 ± 36,8
Гексапризмaн $C_{12}H_{12}$	655,6 ± 38,6	642,7	6-31G*; использовался IS эквивалент CH-группы -38,45338 а.е. [42]	655,6 ± 38,6
Усеченный тетраэдрaн $C_{12}H_{12}$	398,7 ± 29,5	389,0	6-31G*; использовались атомные IS эквиваленты [43]	398,7 ± 29,5
Гептапризмaн $C_{14}H_{14}$	898,3 ± 38,9	887,0	6-31G*; использовался IS эквивалент CH-группы -38,45338 а.е. [42]	898,3 ± 38,9
Октапризмaн $C_{16}H_{16}$	1189,2 ± 34,4	1184,5	6-31G*; использовался IS эквивалент CH-группы -38,45338 а.е. [42]	1189,2 ± 34,4
Додекаэдрaн $C_{20}H_{20}$		76,1 ± 4,2	Экспериментально-аддитивная оценка [11, 44]	76,1 ± 4,2
Усеченный октаэдрaн $C_{24}H_{24}$	689,4			684,6
Усеченный кубaн $C_{24}H_{24}$	1515,5			1510,7
Усеченный икосаэдрaн $C_{60}H_{60}$				1766,3

Экспериментальное значение энтальпии образования трипризмана отсутствует, но получено оценочное значение на основании данных о гексаметил- и гексатрифторметилпроизводных бензола и призмана [12], равное 481,16 кДж·моль⁻¹. Достоверность этой оценки представляется сомнительной, поскольку для перегруппировки гексаметил- и гексатрифторметилпризмана в те же производные бензола получены совершенно разные экспериментальные значения теплоты реакции (381,6 и 246,9 кДж·моль⁻¹ соответственно), а оценка $\Delta_f H_m^\circ$ основана на предположении о том, что изомеризация призмана в бензол будет происходить с тем же тепловым эффектом, что и для гексаметилпризмана. Такое предположение ничем не обосновано.

Мы исследовали превращения замещенных призмaнов в производные бензола методами MP2/6-31* и 6-31*. Результаты расчета (пренебрегая изменениями ZPVE и энтальпии теплового движения) близки к известным экспериментальным значениям, за исключением энтальпии изомеризации перфторгексаметилпроизводного дьюаровского бензола в перфторгексаметилбензол. Энтальпии изомеризации незамещенного

призмана ожидается значительно большей, чем гексаметилпризмана, что и подтверждено расчетами $\Delta_f H_m^\circ$ трипризмана методами G2(MP2) [47]: 556,5 кДж·моль⁻¹ и G2 [41]: 547,0 кДж·моль⁻¹. Для использования мы рекомендуем последнее значение.

3.3. КУБАН C₈H₈

Кубан (пентацикло[4.2.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]октан) и его производные являются наиболее изученными углеводородами этого класса [3]. Впервые кубан был синтезирован в 1964 г. [48], сейчас известно несколько методов синтеза кубанов [48–50]. Химия кубана и его производных продолжает интенсивно развиваться. Эти вещества термически довольно стабильны. Сам кубан начинает разлагаться при температурах ~ 473 К [46].

Кубан к настоящему времени является единственным полиэдрическим углеводородом C_nH_n, для которого экспериментально определена энтальпия образования методом бомбовой калориметрии: $\Delta_f H_m^\circ(298,15, \text{тв.}) = 541,8 \pm 3,3$ кДж·моль⁻¹ [10]. Давление пара кубана измерено методом Кнудсена в интервале температур 239–262 К, полученная энтальпия сублимации для 298 К $\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ = 80,4 \pm 1,7$ кДж·моль⁻¹ нам представляется значительно завышенной, несмотря на весьма высокую плотность кристаллического кубана: 1,29 г·см⁻³ [6] и соответственно плотную упаковку. Так, НСТД, обладающий близким значением плотности 1,242 г·см⁻³, имеет энтальпию сублимации 79,29 кДж·моль⁻¹ при молекулярной формуле C₁₁H₁₆. Энтальпия сублимации кубана получена из регрессии давления насыщенного пара и не подтверждена калориметрическими экспериментами. Техника измерений не описана, а данные по низким давлениям пара весьма часто оказываются ошибочными. Не согласуются данные по давлению пара [10] и с величиной энтропии газа, рассчитанной методом статистической термодинамики (см. следующий раздел). Энтальпия образования газообразного кубана $\Delta_f H_m^\circ(298,15, \text{газ}) = 622,2$ кДж·моль⁻¹ [10] может быть в действительности ниже на 10–20 кДж·моль⁻¹. Интересно, что расчеты методами G2(MP2, SVP) [51] и G2 [52] по реакции *bond separation* дают значения $\Delta_f H_m^\circ(298,15, \text{газ}) = 602,5$ кДж·моль⁻¹. Мы приняли значение 610 кДж·моль⁻¹.

3.4. ПЕНТАПРИЗМАН C₁₀H₁₀

Пентапризман (гексацикло[5.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{4,9}.0^{5,8}]декан) и его производные в настоящее время синтезированы [53]. Экспериментальное значение энтальпии образования еще не определено, предлагается полученное нами значение $\Delta_f H_m^\circ = 515,6$ кДж·моль⁻¹ (см. табл. 4, 5).

3.5. ГЕКСАПРИЗМАН C₁₂H₁₂

Гексапризман (гептацикло[6.4.0.0^{2,7}.0^{3,12}.0^{4,11}.0^{5,10}.0^{6,9}]додекан) и его производные еще не синтезированы, но получены соединения близкой структуры: 1,4-бисгомогексапризман [54] и секогексапризман [55]. Предлагается полученное нами значение энтальпии образования 655,6 кДж·моль⁻¹ (см. табл. 4, 5).

3.6. УСЕЧЕННЫЙ ТЕТРАЭДРАН $C_{12}H_{12}$

Усеченный тетраэдр (гептацикло[5.5.0.0^{2,12}.0^{3,5}.0^{4,10}.0^{6,8}.0^{9,11}]додекан) также еще не синтезирован, предполагаемые пути синтеза описаны в [46]. Согласно данным расчетов, усеченный тетраэдр гораздо стабильнее своего изомера гексапризмана [56]. Расчетные значения энтальпий образования, приводимые в литературе, для этого вещества достаточно хорошо согласуются между собой, интервал составляет от 364,8 до 389,1 кДж·моль⁻¹ [43, 56, 57], рекомендуется полученное нами значение $\Delta_f H_m^\circ = 398,7$ кДж·моль⁻¹ (см. табл. 4, 5).

3.7. ГЕПТАПРИЗМАН $C_{14}H_{14}$

К настоящему времени гептапризм (октацикло[7.5.0.0^{2,8}.0^{3,14}.0^{4,13}.0^{5,12}.0^{6,11}.0^{7,10}]тетрадекан) и его производные не синтезированы. Рекомендуется полученное нами значение энтальпии образования 898,3 кДж·моль⁻¹ (см. табл. 4, 5).

3.8. ОКТАПРИЗМАН $C_{16}H_{16}$

Октапризм (нонацикло[8.6.0.0^{2,9}.0^{3,16}.0^{4,15}.0^{5,14}.0^{6,13}.0^{7,12}.0^{8,11}]гексадекан) также еще не синтезирован. Различными методами [42, 58, 59] получены довольно близкие значения теплот образования октапризмана, от 988,1 до 1184,5 кДж·моль⁻¹. Для энтальпии образования этого вещества рекомендуется полученное нами значение 1189,2 кДж·моль⁻¹ (см. табл. 4, 5). Некоторые расчетные методы предсказывают для октапризмана неплоские восьмиугольные циклы, что может быть связано со стремлением сохранить тетраэдрический угол. Неэмпирические методы не подтверждают такое предсказание. Вероятно, у высших призм циклы могут быть неплоскими [59].

3.9. ДОДЕКАЭДРАН $C_{20}H_{20}$

В настоящее время известно несколько вариантов синтеза додекаэдра (ундекацикло[9.9.0.0.0^{2,9}.0^{3,7}.0^{4,20}.0^{5,18}.0^{6,16}.0^{8,15}.0^{10,14}.0^{12,19}.0^{13,17}]эйкозана) [60–62]. В работе [11, 44] энтальпия образования додекаэдра была косвенно оценена на основании калориметрических данных о теплотах сгорания и давления паров (измерены методом потока) кристаллических [1,1,1,1]-пагодана (I), 4,9-бис(метоксикарбонил)пагодана (II) и 1,6-бис(метоксикарбонил)додекаэдра (III). Из полученных данных определены теплоты образования и теплоты сублимации для веществ I–III. Теплота образования додекаэдра ($\Delta_f H_m^\circ = 76,1$ кДж·моль⁻¹, рекомендуемое значение) была оценена с использованием групповых инкрементов для метоксикарбонильных групп. Интересно, что такое же значение $\Delta_f H_m^\circ$ додекаэдра получается при расчете методом ММ2 из гомодесмической реакции обмена с участием I–III, тогда как ММ3 приводит к совершенно иному значению. Неэмпирические методы (6-31*, MP2/6-31*) [63] согласуются с экспериментальной оценкой.

3.10. УСЕЧЕННЫЙ ОКТАЭДРАН $C_{24}H_{24}$

Молекула усеченного октаэдра относится к точечной группе симметрии O_h , сведений о синтезе этого соединения и его производных в настоящее время в литературе нет. Энтальпия образования усеченного октаэдра нами была рассчитана методом молекулярной механики, ее значение составляет $\Delta_f H_m^0 = 757,47 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Методом 6-31* нами получено рекомендуемое значение $689,4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

3.11. УСЕЧЕННЫЙ КУБАН $C_{24}H_{24}$

Молекула усеченного кубана относится к точечной группе симметрии O_h , сведений о синтезе этого соединения и его производных в настоящее время в литературе нет. Энтальпия образования усеченного кубана $\Delta_f H_m^0 = 1515,52 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ была рассчитана нами методом 6-31*.

3.12. УСЕЧЕННЫЙ ИКОСАЭДРАН $C_{60}H_{60}$

Усеченный икосаэдр является структурным аналогом фуллерена C_{60} . До настоящего времени сама молекула и ее производные не синтезированы, и в литературе нет оценок энтальпий образования этого вещества. Нами получены величины энтальпии образования $\Delta_f H_m^0 = 1766,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ (ММ2), $4080,2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ (АМ/1) и $3396,4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ (РМ/3). Столь драматические различия косвенно свидетельствуют о невысокой достоверности расчетов для этой сложной молекулы. Кроме того, полуэмпирические методы совершенно неудовлетворительно предсказывают энтальпии образования фуллеренов и гидрида $C_{60}H_{36}$. Поэтому рекомендуется значение, полученное при помощи метода ММ2.

4. СТАТИСТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЛЕТОЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ C_nH_n В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Расчет термодинамических свойств полиэдров в состоянии идеального газа проводился в приближении жесткий ротатор – гармонический осциллятор по методике [64]. Использовались по возможности экспериментальные молекулярные параметры, а при их отсутствии – расчетные наилучшего доступного уровня. Результаты расчетов приведены в табл. 6.

4.1. ТЕТРАЭДРАН C_4H_4

Тетраэдр является простейшей полиэдрической молекулой группы симметрии T_d , число симметрии $\sigma = 12$. Поскольку данные эмпирических расчетов для столь напряженной молекулы нельзя считать достоверными, произведение главных моментов инерции $I_{ABC} = 0,226 \cdot 10^{-135} \text{ кг}^3 \cdot \text{м}^6$ вычислено по геометрическим параметрам, полученным при оптимизации в базисе MP2/6-31* [65]: $R(C-C) = 1,477 \text{ Å}$, $R(C-H) = 1,073 \text{ Å}$. Авторами работы [9] экспериментально были определены длины C–C связей в молекуле тетра-третбутилтетраэдра: $R(C-C) = 1,485 \text{ Å}$. Эти данные

согласуются, если полагать, что трет-бутильные заместители немного растягивают молекулу.

В литературе имеется несколько наборов частот нормальных колебаний, рассчитанных различными методами: неэмпирическими в базисах STO-3G, 4-31 [66]; 6-31G*, MP2/6-31* [65] и эмпирическим с силовым полем PSG (Potentiel Simple Geometrique) [67]. Для статистических расчетов (табл. 3) нами выбран набор частот 6-31* [65], масштабированных умножением на 0,8929: 3179, 3174 (3), 1411, 1142 (3), 903 (3), 834 (2), 779 (3), 622 (2) см^{-1} .

4.2. ТРИПРИЗМАН C_6H_8

Группа симметрии молекулы трипризмана определена экспериментальными исследованиями самого призмана [45] и его производных [68, 69], четырехчленные циклы в молекуле являются плоскими и молекула соответствует точечной группе симметрии D_{3h} (число симметрии $\sigma = 6$). Метод MM2 не способен предсказать геометрию D_{3h} , в оптимизированной структуре одно основание повернуто относительно другого.

Данных о геометрических характеристиках молекулы трипризмана в литературе нет, но авторами работы [69] методом газовой электронографии изучена структура молекул гексаметилпризмана: $R(\text{C}-\text{C}) = 1,540 \text{ \AA}$ (в основании призмы), $R(\text{C}-\text{C}) = 1,551 \text{ \AA}$ (между основаниями). Возможно растяжение углерод-углеродных связей в сравнении с незамещенным призматом из-за наличия в молекуле метильных заместителей. При расчете моментов инерции использовались геометрические параметры [69] и $R(\text{C}-\text{H}) = 1,093 \text{ \AA}$ (B3LYP [70]). Произведение главных моментов инерции $I_{\text{ABC}} = 3,03 \cdot 10^{-135} \text{ кг}^3 \cdot \text{м}^6$.

Полностью колебательный спектр этого вещества не исследован. В [45] приведены частоты ИК спектра трипризмана (раствор в CS_2) в интервале $3066\text{--}670 \text{ см}^{-1}$. Известны расчеты в базисе 4-21 с масштабированием по кубану [71] и методом функционала плотности (DFT) в варианте B3LYP [70]. Корректные расчеты методом B3LYP позволяют получить достаточно точные значения колебательных частот.

Для вычисления термодинамических свойств газа (см. табл. 4) мы использовали набор [70], в котором некоторые частоты заменены доступными экспериментальными значениями [45] (выделены жирным шрифтом): 3128, 3103(2), **3069**, **3066** (2), 1309, 1261, **1223** (2), 1149 (2), 1085, 987 (2), 974, 959, 950, 945 (2), 921, 817 (2), 789 (2), 747 (2), 678 (2), 628 см^{-1} .

4.3. КУБАН C_8H_8

Электронографические данные [72-74] для кубана соответствуют группе симметрии O_h (число симметрии $\sigma = 24$), длины связей $R(\text{C}-\text{C}) = 1,573 \text{ \AA}$, $R(\text{C}-\text{H}) = 1,114 \text{ \AA}$ [90]. По рентгеноструктурным данным, кубическая симметрия молекулы в кристалле немного искажается [75]. Произведение главных моментов инерции $I_{\text{ABC}} = 16,0 \cdot 10^{-135} \text{ кг}^3 \cdot \text{м}^6$ рассчитано по данным работы [73]. Колебательный спектр кубана исследован экспериментально и полностью интерпретирован [76, 77], имеется также много расчетных работ. Для проведения статистических расчетов

Таблица 6

Термодинамические свойства полиэдранов в состоянии идеального газа

Т, К	S_m^o	C_p^o	$\frac{H_T^o - H_0^o}{T}$	Φ_m^o	$\Delta_f H_m^o$	$\Delta_f G_m^o$
	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж·моль ⁻¹	кДж·моль ⁻¹
Тетраэдран						
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	540,41	540,41
298,15	241,10	64,85	41,35	199,74	531,60	544,49
500,00	284,10	101,52	58,88	225,22	527,48	554,50
1000,00	369,02	141,26	91,83	277,19	522,56	583,81
Трипризм						
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	565,23	565,23
298,15	267,47	82,03	45,22	222,25	547,00	594,41
500,00	326,14	145,66	73,90	252,25	538,63	629,15
1000,00	452,96	215,72	130,42	322,54	531,13	723,57
Кубан						
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	637,48	637,48
298,15	272,04	100,19	49,65	222,39	610,00	698,44
500,00	346,75	190,32	89,53	257,23	597,51	762,26
1000,00	515,92	291,08	169,67	346,25	587,78	932,40
Пентапризм						
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	515,08	515,08
298,15	299,27	126,89	58,57	240,70	479,70	602,40
500,00	393,46	239,30	110,44	283,02	464,39	690,32
1000,00	606,26	366,54	212,35	393,90	453,24	922,65
Гексапризм						
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	699,29	699,29
298,15	316,63	147,16	66,152	50,48	655,59	815,50
500,00	426,45	281,19	127,55	298,91	635,97	929,93
1000,00	679,93	440,64	251,18	428,75	621,43	1232,30
Усеченный тетраэдр						
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	441,11	441,11
298,15	323,78	154,38	70,51	253,28	398,71	556,49
500,00	436,09	283,31	131,99	304,10	380,01	669,15
1000,00	689,12	438,12	252,95	436,17	365,02	966,70
Гептапризм						
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	948,80	948,80
298,15	342,11	174,86	78,70	263,41	898,28	1092,98
500,00	471,14	328,85	150,38	320,76	875,72	1231,87
1000,00	767,60	515,81	294,40	473,21	859,33	1597,66
Октапризм						
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1246,29	1246,29
298,15	375,77	202,96	91,96	283,81	1189,15	1416,20
500,00	524,27	376,98	173,84	350,43	1163,75	1577,87
1000,00	863,92	591,08	338,06	525,86	1145,63	2002,79

Окончание табл. 6

T, K	S_m^0 Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	C_p^0 Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$\frac{H_T^0 - H_0^0}{T}$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	Φ_m^0 Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	ΔH_m^0 кДж·моль ⁻¹	ΔG_m^0 кДж·моль ⁻¹
Додекаэдр						
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	153,20	153,20
298,15	361,78	238,97	95,92	265,86	76,10	392,09
500,00	541,81	464,31	201,72	340,09	42,24	616,64
1000,00	964,15	738,30	413,36	550,79	18,16	1205,35
Усеченный октаэдр						
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	782,25	782,25
298,15	404,77	281,51	114,13	290,63	689,44	1077,39
500,00	615,82	545,28	237,47	378,35	646,80	1353,27
1000,00	1116,72	882,23	489,73	626,99	613,91	2078,80
Усеченный куб						
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1598,24	1598,24
298,15	484,50	318,37	147,98	336,52	1515,52	1879,69
500,00	709,45	561,43	268,14	441,31	1478,12	2137,77
1000,00	1214,49	881,66	507,58	706,91	1447,74	2814,86
Усеченный икосаэдр						
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1997,90	1997,90
298,15	693,70	696,99	286,65	407,05	1766,28	2831,03
500,00	1205,11	1318,08	581,13	623,97	1653,01	3586,40
1000,00	2433,59	2188,65	1201,80	1231,79	1554,53	5574,95

(см. табл. 5) мы использовали данные [76]: 3017, 2998 (3), 2994, 2992 (3), 1230 (3), 1182 (3), 1150 (2), 1131 (3), 1085 (2), 1036 (3), 1003, 913 (2), 855 (3), 841, 829 (3), 826 (3), 665 (3), 618 (2) см⁻¹.

По теплоемкости, измеренной экспериментально в [78], мы определили значение энтропии кристаллического кубана при T = 250 K: $S_m^0 = 97,7 \pm 1,0$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Будучи комбинированной с данными [10] (P = 0,23 Па, $\Delta_{\text{sub}}H_m^0 = 80,2$ кДж·моль⁻¹), она приводит к стандартной энтропии газа при 250 K $S_m^0(250) = 310,7$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹, что весьма далеко от величины, рассчитанной методом статистической термодинамики: $S_m^0(250) = 256,6$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Молекулярные параметры для кубана исследованы весьма тщательно, и ошибка рассчитанного значения не должна превышать 2–3 Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Если предположить, что давление пара при T = 250 K измерено верно, а неверно определена температурная зависимость, то согласование было бы достигнуто при $\Delta_{\text{sub}}H_m^0 = 67$ кДж·моль⁻¹. Этот факт подкрепляет наше сомнение в правильности величины энтальпии сублимации кубана, полученной в [10].

4.4. ПЕНТАПРИЗМАН C₁₀H₁₀

По результатам расчетов, молекула пентапризмана имеет строение с плоскими четырехчленными и пятичленными циклами (симметрия D_{5h}, число симметрии

$\sigma = 10$). Данные рентгеноструктурного анализа для пентапризманкарбоновой кислоты [79] подтверждают D_{5h} симметрию каркаса, который практически не искажен из-за наличия карбоксильной группы. Расстояния С–С в пентагональных основаниях призмы (среднее 1,548 Å) короче расстояний, связывающих основания призмы (среднее 1,565 Å). Произведение главных моментов инерции пентапризмана $I_{ABC} = 5,78 \cdot 10^{-134}$ кг³·м⁶ рассчитано с использованием данных работы [79] и длины С–Н связи 1,10 Е. Данные о полном колебательном спектре этого вещества в литературе отсутствуют, набор частот нормальных колебаний был рассчитан нами в базисе 6-31* с масштабированием, некоторые частоты были заменены на доступные экспериментальные [53]: 2941, **2973** (3), 2915, 2915, 2913, 2913, 2904, 2904, **1273** (2), 1283, 1283, **1231**, 1243, 1243, 1218, 1203, 1187, 1187, 1179, 1179, 1163, 1163, 1148, 1148, 1102, **1069** (2), 954, 954, 931, 931, 912, 886, 886, **875** (4), 840, 840, 819, 808, 808, **768**, 628, 620, 620, 602, 602, 548, 548 см⁻¹.

4.5. ГЕКСАПРИЗМАН $C_{12}H_{12}$

Согласно расчетам методами молекулярной и квантовой механики, молекула гексапризмана принадлежит к точечной группе симметрии D_{6h} , число симметрии 12, все циклы в молекуле плоские. Произведение главных моментов инерции $I_{ABC} = 19,95 \cdot 10^{-134}$ кг³·м⁶ (MP2/6-31*). Поскольку в литературе нет упоминаний о колебательном спектре этого вещества, мы рассчитали волновые числа в базисе 6-31* с последующим масштабированием: 2927, 2913 (2), 2908, 2901 (2), 2897 (2), 2890, 2888 (2), 2881, 1312 (2), 1309 (2), 1307 (2), 1279 (2), 1261, 1243, 1242, 1217, 1201 (2), 1188, 1187 (2), 1162, 1157 (2), 1105 (2), 1100, 1080, 1067, 1031, 1027, 997 (2), 979 (2), 912, 885, 865 (2), 832 (2), 803 (2), 796 (2), 790 (2), 707, 646, 639, 638, 630, 579 (2), 429 (2), 376 (2) см⁻¹.

4.6. УСЕЧЕННЫЙ ТЕТРАЭДРАН $C_{12}H_{12}$

Молекула усеченного тетраэдра относится к группе симметрии T_d , число симметрии $\sigma = 12$. Произведение главных моментов инерции $I_{ABC} = 22,2 \cdot 10^{-134}$ кг³·м⁶ (MP2/6-31*). В литературе имеются два набора колебательных частот усеченного тетраэдра, рассчитанных эмпирическим методом PSG [67] и неэмпирическим в базисе 6-31* с масштабированием по кубану [43]. Для статистических расчетов мы использовали данные [43]: 3031, 3022 (3), 3008 (2), 3001 (3), 2996 (3), 1434 (3), 1383 (2), 1363 (3), 1351, 1312 (3), 1199, 1160 (3), 1107 (3), 1105, 1086 (2), 1065 (2), 1011 (2), 1065, 989 (3), 933 (3), 877 (3), 765 (3), 731, 710 (3), 681, 657 (2), 500 (3), 433 (2), 375 (3) см⁻¹.

4.7. ГЕПТАПРИЗМАН $C_{14}H_{14}$

По результатам различных расчетов [42, 58], строение молекулы гептапризмана соответствует симметрии D_{7h} (число симметрии $\sigma = 14$), все циклы в молекуле плоские. Произведение главных моментов инерции $I_{ABC} = 59,95 \cdot 10^{-134}$ кг³·м⁶ (MP2/6-31*). Колебательные частоты были получены в базисе 6-31* с масштабированием:

2916, 2904 (2), 2896, 2889 (2), 2886 (2), 2875 (2), 2874 (2), 2865 (2), 1342 (2), 1324 (2), 1322 (2), 1319 (2), 1288, 1272, 1269 (2), 1249, 1216 (2), 1204 (2), 1196 (2), 1192 (2), 1186 (2), 1142 (2), 1126 (2), 1103 (2), 1100, 1091 (2), 982 (2), 976 (2), 928 (2), 915, 878 (2), 838 (2), 805 (2), 802 (2), 743 (2), 720 (2), 633, 615, 592 (2), 573 (2), 570, 537 (2), 298 (2), 252 (2) см^{-1} .

4.8. ОКТАПРИЗМАН $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$

Особенностью октапризмана по сравнению с низшими призманами является то, что некоторые эмпирические методы, такие как ММ2 [42, 58], предсказывают ему неплоское строение восьмиугольных оснований призмы (симметрия D_{4d} , число симметрии $\sigma = 8$). Мы предпочли результаты неэмпирических расчетов, предсказывающих плоские циклы и симметрию D_{8h} , число симметрии $s = 16$. Произведение главных моментов инерции $I_{\text{ABC}} = 16,34 \cdot 10^{-133} \text{ кг}^3 \cdot \text{м}^6$ (MP2/6-31*). Частоты колебаний нами были рассчитаны в базисе 6-31*: 2913, 2902 (2), 2892, 2885 (2), 2884 (2), 2872 (2), 2869 (2), 2862, 2858 (2), 2853, 1357 (2), 1341 (2), 1334 (2), 1332 (2), 1312 (2), 1307, 1291, 1266 (2), 1253, 1232, 1227 (2), 1207 (2), 1205, 1200 (3), 1195, 1175, 1172 (2), 1138 (2), 1130 (3), 1107 (2), 1104, 1089 (2), 993, 952 (2), 944 (2), 921, 891 (2), 882, 841 (2), 825 (2), 800 (2), 775 (2), 682 (2), 667 (2), 638, 599, 590, 541, 511 (2), 507, 500 (2), 478 (2), 220 (2), 171 (2) см^{-1} .

4.9. ДОДЕКАЭДРАН $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$

Согласно различным расчетам, додекаэдран представляет собой правильный многогранник симметрии I_h , число симметрии $\sigma = 60$. Молекулярная структура додекаэдрана и некоторых его производных исследовалась рентгеноструктурным методом [80–82]. По данным [80], I_h симметрия додекаэдрана в кристалле искажается, длины углерод-углеродных связей равны 1,541 и 1,535 Å; длина связи C–C в 1,16-диметилдодекаэдрани составляет 1,546 Å, $R(\text{C–H}) = 1,098$ Å. Произведение главных моментов инерции $I_{\text{ABC}} = 32,8 \cdot 10^{-133} \text{ кг}^3 \cdot \text{м}^6$ рассчитано с использованием длин связей $R(\text{C–C}) = 1,541$ Å [80], $R(\text{C–H}) = 1,098$ Å [81]. Экспериментальный колебательный спектр додекаэдрана в области 2954–480 см^{-1} приведен авторами [83]. В работе [84] частоты нормальных колебаний рассчитаны методом молекулярной механики, а в [67] приведены результаты расчета эмпирическим методом PSG. Мы использовали экспериментальный набор [83] (значения волновых чисел выделены), дополненный рассчитанными значениями из [84]: **2954, 2945 (3), 2938 (5)**, 2893 (4), 2892 (7), **1324 (5), 1298 (3)**, 1275 (3), 1249 (9), 1242 (3), 1239 (3), 1200 (4), **1164 (5)**, 1147 (5), 1107 (3), **1092 (5)**, 1089 (5), 1052 (4), 913 (4), 840, 770 (3), 733 (4), **728 (3), 676 (5)**, 512 (4), 500 (3), **480 (5)**, 414 (5) см^{-1} .

4.10. УСЕЧЕННЫЙ ОКТАЭДРАН $\text{C}_{24}\text{H}_{24}$

Молекула усеченного тетраэдрана относится к точечной группе симметрии O_h , число симметрии 24. Произведение главных моментов инерции $I_{\text{ABC}} = 11,26 \cdot 10^{-132} \text{ кг}^3 \cdot \text{м}^6$ (6-31*). Рассчитанный методом силового поля PSG колебательный спектр молеку-

лы приведен в работе [67], но метод PSG дает очень плохие результаты для кубана, и поэтому мы считаем более достоверными частоты, полученные нами в базисе 6-31*: 2919, 2905 (3), 2893 (2), 2887 (3), 2879 (3), 2866 (3), 2858 (3), 2855 (2), 2845 (3), 2839, 1395 (2), 1380 (5), 1375 (3), 1343 (3), 1341, 1338 (3), 1334 (3), 1324 (3), 1281 (3), 1278, 1275 (3), 1265, 1263 (2), 1261 (3), 1238 (3), 1224 (3), 1206, 1181 (2), 1174 (3), 1166 (3), 1147 (2), 1136 (3), 1127, 1116 (3), 1018, 972 (3), 968 (2), 961 (3), 952, 938 (3), 925 (3), 862 (2), 841 (3), 761 (2), 710, 702 (3), 687 (3), 657, 623 (3), 556, 544 (3), 492 (3), 431 (3), 371 (3), 363 (2), 362 (2), 353 (3) см^{-1} .

4.11. УСЕЧЕННЫЙ КУБАН $\text{C}_{24}\text{H}_{24}$

Молекула усеченного кубана относится к точечной группе симметрии O_h , число симметрии 24. Произведение главных моментов инерции $I_{\text{ABC}} = 19,32 \cdot 10^{-132} \text{ кг}^3 \cdot \text{м}^6$ (6-31*). Рассчитанный методом силового поля PSG колебательный спектр молекулы приведен в работе [67]; по причине, указанной выше, мы считаем более достоверными частоты, полученные нами в базисе 6-31*: 2978, 2969 (3), 2959 (3), 2943 (5), 2937, 2921 (3), 2914 (3), 2908 (5), 1494, 1485, 1482 (3), 1469 (3), 1461 (3), 1460 (2), 1451, 1447 (3), 1444 (3), 1419 (3), 1409 (5), 1360 (3), 1209 (2), 1200 (3), 1180, 1178, 1170 (3), 1169 (3), 1164, 1110 (3), 1109 (3), 1108 (2), 1103 (3), 1103 (2), 1097 (3), 1064 (2), 1001 (3), 932 (2), 916 (3), 887 (3), 749 (3), 726 (2), 668, 647 (3), 638 (2), 630 (3), 607 (3), 541 (3), 538 (3), 532 (3), 493, 487 (3), 310, 277 (2), 236 (3), 228, 190 (3), 53 (2) см^{-1} .

4.12. УСЕЧЕННЫЙ ИКОСАЭДРАН $\text{C}_{60}\text{H}_{60}$

Усеченный икосаэдр относится к группе симметрии I_h , число симметрии 60. Геометрическое строение молекулы было определено методом MM2, произведение главных моментов инерции $I_{\text{ABC}} = 2,30 \cdot 10^{-129} \text{ кг}^3 \cdot \text{м}^6$. Спектральные данные по этому веществу в литературе отсутствуют. Скелетные колебания были рассчитаны методом силового поля [85]. Для валентных и деформационных СН-колебаний приняты значения, типичные для насыщенных углеводородов 2900 и 1300 см^{-1} . Ниже приведены волновые числа (см^{-1}), использованные в статистическом расчете термодинамических свойств: 2900 (60), 1410 (5), 1409 (5), 1376 (4), 1373 (4), 1368, 1365 (3), 1355 (3), 1343 (5), 1322, 1322, 1322, 1303 (4), 1303, 1300 (120), 1296 (4), 1279 (5), 1203 (3), 1156 (3), 1126 (5), 1056 (3), 1055 (5), 1027, 1011 (4), 967 (5), 871 (3), 837 (3), 836 (4), 773 (3), 709 (4), 690 (5), 651 (5), 584 (3), 537 (4), 535 (4), 522 (3), 493 (3), 478 (4), 447 (5), 421 (3), 420, 413 (5), 380 (3), 360 (3), 358 (5), 323 (5), 313 (4), 303 (5), 279, 278 (3), 275 (3), 228 (5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе систематизированы сведения об экспериментальных исследованиях и расчетах термодинамических свойств полиэдрических углеводородов состава C_nH_n . Обоснован выбор методов квантовохимических расчетов свойств

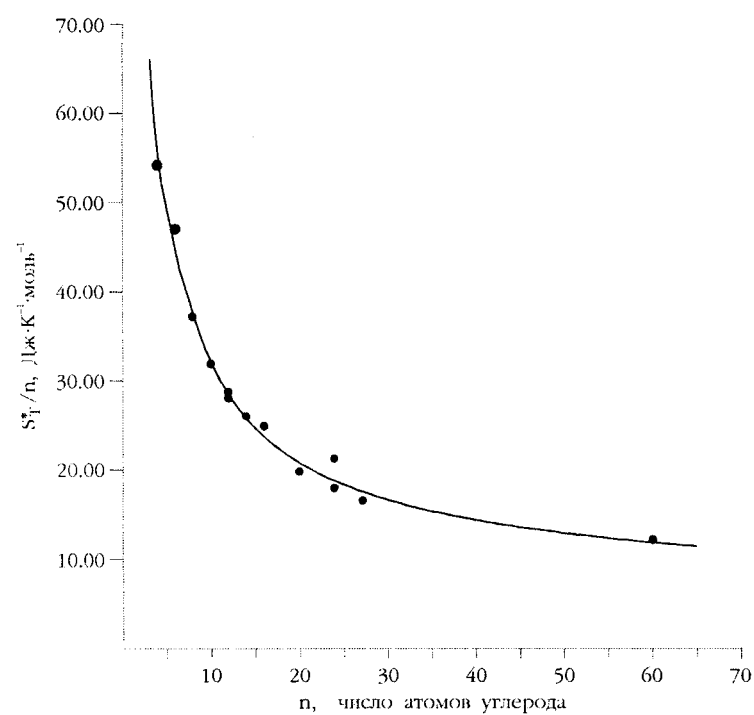


Рис. 2. Зависимость бессимметричной энтропии от числа атомов углерода в молекуле (при $T = 298,15$ К)

этих веществ, рассчитаны структурные параметры молекул и частоты нормальных колебаний. Получена совокупность термодинамических данных (Энтальпия образования, энтропия, теплоемкость, энтальпия теплового движения, энергия Гиббса) клеточных углеводородов, большинство из которых еще не доступно для экспериментальных измерений.

Стандартные энтальпии образования всех полиэдров – большие положительные величины, т. е. углеводороды C_nH_n с термодинамической точки зрения неустойчивы, что в значительной мере связано с существованием больших напряжений для клеточных углеводородов, включающих и циклическую, и каркасную составляющие. Вероятно, это и является существенным препятствием при попытках их синтеза.

Энтропия полиэдров C_nH_n неаддитивна из-за дискретности чисел симметрии s для разных молекул. Бессимметричная энтропия $S^*_T = S^{\circ}_T + R \ln \sigma$ изменяется достаточно монотонно (рис. 2). Бессимметричная энтропия в расчете на один атом углерода (n) убывает с увеличением размера молекулы, что характерно и для гомологических рядов веществ с цепочной структурой молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бугаченко А. Л. // Успехи химии. 1999. Т. 68, № 2. С. 99–117.
2. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347–1363.

3. *Osawa E., Yonemitsu O.* Carbocyclic cage compounds. Chemistry and Applications. USA: VCH, 1992.
4. *Marchand A. P., Reddy Sivakumar D.* // J. Org. Chem. 1984. V. 49, № 21. P. 4078–4080.
5. *Eaton P. E., Ravi Shankar B. K., Price G. D. et al.* // J. Org. Chem. 1984. V. 49, № 1. P. 185–186.
6. *Bashir-Hashemi A., Iyer S., Alster J., Slagg N.* // Chem. and Ind. 1995. № 14. P. 551–555.
7. *Borman S.* // Chem. and Eng. News. 1994. V. 72, № 48. P. 34–38.
8. *Chauvin Y., Saussine L.* // Macromolecules. 1996. V. 29, № 4. P. 1163–1166.
9. *Irgartinger H., Goldman A., Jahn R. et al.* // Angew. Chem. 1984. V. 96. P. 967–968.
10. *Kybett B. D., Carroll S., Natalis P. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88, № 3. P. 626.
11. *Beckhaus H.-D., Rüchardt C., Lagerwall D. R. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116, № 26. P. 11775–11778.
12. *Newton M. D.* // Application of Electronic Structure Theory. N. Y., 1977 V. 4. Chap. 6. P. 223.
13. *Pedley J. B.*, Thermodynamical Data and Structures of Organic Compound. V. 1. TRC Data Series, 1994.
14. *Kabo G. J., Kozyro A. A., Diky V. V. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 1995. V. 27. P. 707–720.
15. *Kabo G. J., Kozyro A. A., Marchand A. P. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 1994 V. 26. P. 129–142.
16. *Френкель М. Л., Калер Г. В., Смирский В. В. и др.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63, № 8. С. 2277–2279.
17. *Колесов В. П.* Основы термодинамики. М., 1996.
18. *Александров Ю. И., Олейник Б. Н., Усвяцева Е. Р.* // Труды метрологических институтов СССР. М.; И, 1971. № 129(189). С. 155–177.
19. IUPAC commission on atomic weight and isotopic abundances, Atomic weights of the elements, 1995 // Pure Appl. Chem. 1996. V. 68. P. 2339.
20. CODATA Recommended Key Values for thermodynamics. 1974. Bull. 17.
21. *Северук В. М., Смирский В. В., Кабо Г. Я. и др.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64, № 12. С. 3402–3404.
22. *Красулин А. П., Козыро А. А., Кабо Г. Я.* // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60, № 1. С. 104–108.
23. *Красулин А. П., Козыро А. А.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1987. №. 3. С. 20–23.
24. *Лебедев Б. В., Литягов В. Я.* // Термодинамика органических соединений. Горький, 1976. Вып. 5. С. 89–105.
25. *Kabo A. G., Diky V. V.* // Thermochim. Acta. 2000. V. 347. P. 79–84.
26. *Chang S.-S., Westrum E. F.* // J. Phys. Chem. 1960. V. 94. P. 1547.
27. *Clark T., Knox T. Mc. O., Mackle H. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 3835.
28. *Jochims R., Dekker H., Mosselman C.* // J. Chem. Thermodyn. 1982. V. 14. P. 395–398.
29. *Balley R. T.* // Spectrochim. Acta. 1971. V. 27A. P. 1447–1453.
30. *Marchand A. P., Allen R. W.* // J. Org. Chem. 1974. V. 39. P. 1596.
31. *Scharf H.-D., Weisberger G., Hover H.* // Tetrahedron Lett. 1967. P. 4227–4229.
32. *Hargittai I., Brunvoll J., Cyvin S. J., Marchand A. P.* // J. Mol. Struct. 1986. V. 140. P. 219–225.
33. *Moore G. E., Renquist M. L., Parks G. S.* // J. Am. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 1505–1507.
34. *Johnson W. H., Prosen E. J., Rossini F. D.* // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1946. V. 36. P. 463.
35. *Osborne N. S., Ginnings D. C.* // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1947. V. 39. P. 453.
36. *Dorofeeva O. V., Gurvich L. V., Iorish V. S.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. V. 15. P. 437.
37. *Scott A. P., Radom L.* // J. Phys. Chem. 1996 V. 100, № 41. P. 16502–16513.
38. *Maier G.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1988. V. 27, № 3. P. 309–332.
39. *Rogers D. W., McLafferty F. J., Podosenin A. V.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100, № 43. P. 17148–17151.

40. Glukhovtsev M. N., Laiter S., Pross A. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99, № 18. P. 6828–6831.
41. Cheung Y.-S., Wong C.-K., Li W.-K. // J. Mol. Struct. (Theochem.) 1998. V. 454. P. 17–24.
42. Disch R. L., Schulman J. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110, № 5. P. 2102–2105.
43. Disch R. L., Schulman J. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 3377–3379.
44. Beckhaus H.-D., Rüchardt C., Lagerwall D. R. et al. // J. Phys. Chem. 1995 V. 117, № 34. P. 8885.
45. Katz T. J., Acton N. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95, № 8. P. 2738–2739.
46. Зефирова Н. С., Трач С. С., Чижов О. С. // Итоги науки и техники. Сер. органич. химия. Т. 3. М., 1979.
47. Li Z., Rogers D. W., McLafferty F. J. et al. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103, № 3. P. 426–30.
48. Eaton P. E., Cole T. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86, № 15. P. 3157–3158.
49. Barborak J. C., Watts L., Pettit R. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88, № 6. P. 1328–1329.
50. Chin C. G., Cuts H. W., Masamune S. // Chem. Commun. 1966. V. 23. P. 880–881.
51. Wang H., Law C. K. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101, № 17. P. 3400–3403.
52. Castano O., Notario R., Abboud J.-L. M. et al. // J. Org. Chem. 1999, V. 64. P. 9015–9018.
53. Eaton P. E., Or Y. S., Branca S. J., Ravi Shankar B. K. // Tetrahedron. 1986. V. 42, № 6. P. 1621–1631.
54. Mehta G., Padma S. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109, № 23. P. 7230–7232.
55. Mehta G., Padma S. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109, № 7. P. 2212–2213.
56. Dodziuk H., Nowinski K. // Bull. Pol. Acad. Sci. Chem. 1987. V. 35. P. 195–198.
57. Schulman J. M., Disch R. L., Sabio M. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108, № 12. P. 3258–3260.
58. Reddy V. P., Jemmis E. D. // Tetrahedron Lett. 1986. V. 27, № 32. P. 3771–3774.
59. Miller M. A., Schulman J. M. // J. Mol. Struct. Theochem. 1988. V. 163, № 4. P. 133–141.
60. Paquette L. A., Ternansky R. J., Balogn D. W., Kentgen G. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105, № 16. P. 5446–5450.
61. Fessner W.-D., Murty B. A. R. S., Prinzbach H. // Angew. Chem. 1987. V. 99, № 5. P. 482–484.
62. Fessner W.-D., Murty B. A. R. C., Würth. et al. // Angew. Chem. 1987. V. 99, № 5. P. 484–486.
63. Disch R. L., Schulman J. M. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100, № 9. P. 3504–3506.
64. Frenkel M. L., Kabo G. J., Marsh K. N. et al. Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State. V. I and V. II. Thermodynamics Research Center: College Station TX, 1994.
65. Hess B. A., Schaad L. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107, № 4. P. 865–866.
66. Schulman J. M., Venazi T. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96, № 15. P. 4739–4746.
67. Coulombeau C., Rassat A. // J. Chim. Phys. 1988. V. 85, № 3. P. 369–37.
68. Lema D. M., Lokensgard J. P. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88, № 24. P. 5934–5935.
69. Karl R. R., Wang Y. C., Bauer S. H. // J. Mol. Struct. 1975. V. 25, № 1. P. 17–34.
70. Zhou X., Liu R. // Spectrochim. Acta A. 1997. V. 53. P. 259–69.
71. Dai Y., Dunn K., Boggs J. E. // J. Mol. Struct. (Theochem.). 1984. V. 109, № 1–2. P. 127–136.
72. Almenningen A., Jonvik T., Martin H.-D., Urbanek T. // J. Mol. Struct. (Theochem.). 1985. V. 128, № 1–3. P. 239–247.
73. Hedberg L., Hedberg K., Eaton P.E. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113, № 5. P. 1514–1517.
74. Hirota E., Endo Y., Fujitake M. // J. Mol. Struct. 1988. V. 190. P. 235–258.
75. Fleischer E. B. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86, № 18. P. 3889–3890.
76. Pine A. S., Maki A. G., Robiette A. G. // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106, № 4. P. 891–897.

77. Della E. W., McCoy E. F., Patney H. K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101, № 25. P. 7441–7457.
78. White M. A., Wasyliczen R. E., Eaton P. E. et al. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96, № 1. P. 421–425.
79. Engel P., Eaton P. E., Ravi Shankar B. K. // Z. fur kristall. 1982. V. 159, № 1–4. P. 239–246.
80. Gallucci J. C., Doecke C. W., Paquette L. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108, № 6. P. 1343–1344.
81. Paquette L. A., Balogh D. W., Usha R. et al. // Science. 1981. V. 211, № 4482. P. 575–576.
82. Christoph G. G., Engel P., Usha R. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104, № 3. P. 784–791.
83. Ternansky R. J., Balogh D. W., Paquette L. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104, № 16. P. 4503–4504.
84. Ermer O. // Angew. Chem. Int. Eg. Engl. 1977. V. 16, № 6. P. 411–412.
85. Грибов Л. А., Деметьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М., 1981.