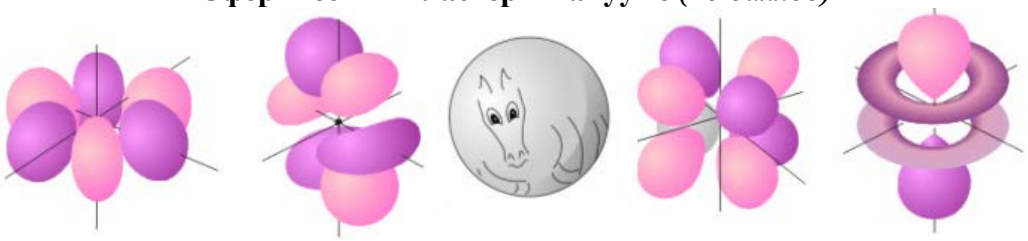
Сферический кластер в вакууме *(10 баллов)*



Согласно правилу Хюккеля, *двухмерные (плоские)* молекулы, содержащие общую электронную систему из 2(2**N**+1) π-электронов, обладают особыми физико-химическими свойствами и являются ароматическими, например, молекула бензола, содержащая 6 π-электронов (**N** = 1).

Интересно, что похожее правило существует и для *трехмерного* случая, если обобществляемые электроны считать *сферическим* электронным газом, окружающим «*сферический*» атомный кластер в вакууме. Квантово-механический расчет для такой системы приводит к молекулярным орбиталям, которые описываются всего двумя квантовыми числами – орбитальным квантовым числом ***l*** (0, 1, …, **N**) и магнитным квантовым числом **m** (-***l***,…, 0, …, +***l***). Образовавшиеся молекулярные орбитали формой и вырожденностью напоминают обычные атомные (s, p, d, f, …) орбитали, поэтому электронные оболочки кластера похожи на подуровни атомов. Аналогично атомам и ионам с электронными конфигурациями инертных газов, «сферические» кластеры, имеющие полностью заполненные молекулярные орбитали, могут обладать особыми физико-химическими свойствами (ароматичностью) и, подобно ароматическим органическим соединениям, повышенной стабильностью.

1. *Какое максимальное число электронов содержится в 0, 1, 2, 3, 4, … **N**-й оболочке такого кластера? Сколько суммарно электронов будет у кластера со всеми полностью заполненными оболочками вплоть до 0, 1, 2, 3, 4, …, **N**-й? Найдя формулу зависимости суммарного числа электронов от **N**, вы получите трехмерный аналог правила Хюккеля.* ***(2,5 балла)***

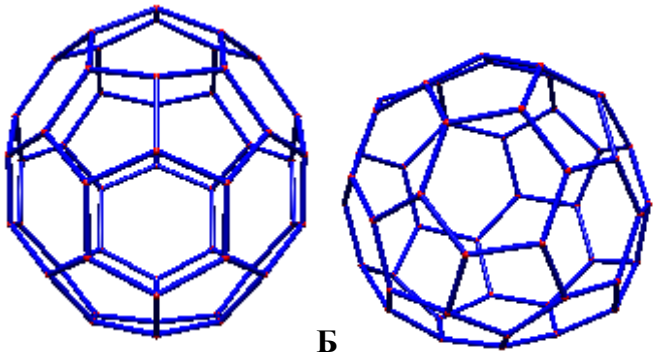
2. *Считая, что π-электроны фуллеренов будут заполнять приведенные выше молекулярные орбитали, рассчитайте, какие фуллерены с количеством атомов до 100 могли бы обладать ароматичностью.* ***(2 балла)***

3. *Какие минимальные заряды должны приобрести фуллерены C_{20} и C_{60} для образования ароматических ионов?* ***(1 балл)***

Применение концепции ароматичности находит широкое практическое применение при решении задач, связанных с геометрией различных кластеров и молекул.

Как правило, среди изомеров фуллеренов наиболее стабильными оказываются те, у которых имеется наименьшее количество пятиугольников с общими ребрами, поскольку они

обладают меньшим напряжением (например, всем известный бакибол C_{60} – самый маленький фуллерен с изолированными пятиугольниками). Однако, среди приведенных на рисунке двух изомеров **А** и **Б** некоторого фуллерена, более стабильным является не изомер **А**, имеющий меньшее число пятиугольников с общими рёбрами, а изомер **Б**, характеризующийся меньшим диаметром описанной окружности.



А **Б**

4. *Какова формула фуллерена, представленного на рисунке?* ***(0,5 балла)*** *Почему изомер* ***Б*** *более стабилен, чем* ***А****?* ***(2 балла)***

5. *Какое расположение атомов цезия вокруг атома кальция в кластере* Cs_5Ca^+ *будет предпочтительным: в виде плоского пятиугольника, или в виде тригональной бипирамиды? Ответ поясните.* ***(2 балла)***

Ответ.

значение ***l***	0	1	2	3	4	5	6	**N**
буквенное обозначение	**s**	**p**	**d**	**f**	**g**	**h**	**i**	
Число электронов в оболочке кластера	2	6	10	14	18	22	26	2(2**N** + 1)
Суммарное число электронов во всех оболочках кластера	2	8	18	32	50	72	98	$2(\mathbf{N} + 1)^2$
соответствующие фуллерены	-	-	C_{20}^{2-}	C_{32}	C_{50}, C_{60}^{10+}	C_{72}	C_{98}	

1. Магнитное квантовое число **m** принимает значения от -***l***,…, 0, …, +***l***, поэтому суммарное количество орбиталей, характеризующихся всеми возможными значениями **m** при заданном ***l***, составит ∑-***l***,…, 0, …, +***l*** = 2***l***+1. Заполненная орбиталь содержит два различающихся спином электрона, поэтому полностью заполненный подуровень атома будет содержать 2(2***l***+1) электронов. Соответственно, **N**-я оболочка сферического ароматического нанокластера будет содержать 2(2**N**+1) электронов (сравните с правилом Хюккеля).

Суммарное число электронов во всех оболочках с номерами от 0 до **N** составляет:

$$\sum_0^N 2(2M+1) = 4\sum_0^N M + 2\sum_0^N 1 = 2N(N+1) + 2(N+1) = 2(N+1)^2$$

Интересно отметить, что при суммировании по **N** правила Хюккеля получается его трехмерный аналог. При этом эти формулы описывают не только правила плоской и объемной

ароматичности, но и, соответственно, количество электронов в подуровнях атома и в соответствующих электронных конфигурациях инертных газов.

2. Количество π-электронов в фуллеренах равно количеству атомов углерода. Поскольку фуллеренов меньше C_{20} не существует, то ароматичность могли бы проявлять: C_{32}, C_{50}, C_{72}, C_{98}.

3. C_{20}^{2+} (18 π-электронов) и C_{60}^{10+} (50 π-электронов).

4. Логично попытаться связать нетипичные свойства изомеров **А** и **Б** с их возможной ароматичностью и необходимой для этого геометрической формой.

Определив формулу фуллерена как C_{50} (15 шестиугольных граней или 50 вершин), можно предположить, что сферическая ароматичность *слабее* стабилизирует изомер **А** из-за его геометрических особенностей. Поскольку **А** и **Б** состоят из одинакового количества атомов углерода, а радиус описанной вокруг изомера **А** окружности больше, то **А** *менее* приближен по форме к сфере (является «менее сферическим», что заметно по рисунку). Поэтому для объединения всех π-электронов фуллерена **А** в единую сферическую ароматическую систему создаются не такие благоприятные условия (орбитали хуже перекрываются). Таким образом, проигрыш энергии за счет сочлененных пятиугольников в изомере **Б** перекрывается выигрышем из-за более удачной для возникновения сферической ароматичности геометрии.

5. Число электронов в кластере складывается из валентных электронов составляющих его элементов и заряда: 5 + 2 - 1 = 6. Кластер будет плоским, поскольку количество электронов соответствует правилу Хюккеля для плоских молекул $2(2\mathbf{N}+1)$ при $\mathbf{N} = 1$, но не может соответствовать его трехмерному аналогу $2(\mathbf{N}+1)^2$: **2** (*при* $\boldsymbol{N} = 0$) < **6** < **8** (*при* $\boldsymbol{N} = 1$).