

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ КЛОЗО-ДИКАРБА-ДОДЕКАБОРАНОВ(12) ПОД ДЕЙСТВИЕМ АММИАКА

С.П. Князев, Е.Г. Гордеев, Е.А. Чернышев

Методом ВЗРW91/6-31G(d,p) исследована реакция расщепления карборанов(12) под действием аммиака. Найдены и количественно охарактеризованы отдельные стадии процесса. Рассчитаны термодинамические и кинетические параметры реакций.

Одной из важнейших реакций карборанов(12) является реакция с нуклеофильными агентами (аммиаком, аминами, алкоголятами щелочных металлов), приводящая к селективному расщеплению полиэдрического каркаса и образованию солей изомеров додекагидродикарба-нидо-ундекабората(1–). Эти соединения являются основой для синтеза дикарболлильных комплексов переходных металлов, представляющих фундаментальный теоретический интерес, и наиболее важных в плане практического их использования при создании катализаторов, модификаторов полимерных композиций, решения задач селективного выделения радиоактивных элементов из продуктов переработки ТВЭЛов ядерных реакторов.

Известно, что взаимодействие карборанов(12) с нуклеофильными агентами протекает по атомам бора, соседним с атомами углерода полиэдрического каркаса. Активность карборанов в этой реакции падает в ряду $1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12} > 1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12} > 1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$. Характерно, что *n*-карборан(12) расщепляется лишь алкоголятами щелочных металлов в присутствии краун-эфира и не дает продуктов в условиях расщепления *o*- и *m*-изомеров. При проведении процесса в протонсодержащих средах, например в спирте, реакция заканчивается выбросом водорода и протонированием дикарболлид-иона до дикарба-нидо-ундекабората(1–) [1].

Ранее нами были выявлены параметры электронного строения карборанов(12) в основном состоянии, коррелирующие с их реакционной способностью и термо-

динамической стабильностью [2]. В данной работе методами квантовой химии впервые количественно охарактеризована реакция изомеров карборанов(12) с нуклеофильными агентами на примере взаимодействия их с молекулами аммиака. Показано, что реакция включает следующие основные стадии: ассоциацию молекул аммиака с молекулой карборана, последовательное присоединение молекул аммиака к «уходящему» атому бора (постадийное раскрытие полиэдрического каркаса), переход атома водорода от атома бора в мостиковое положение и выделение молекулы водорода из аддукта с образованием аммониевой соли дикарба-нидо-ундекабората. Найдены структуры промежуточных и переходных состояний реакции. Рассчитаны термодинамические и кинетические параметры реакции на всех стадиях.

Методика расчётов

Расчёты основных, промежуточных и переходных состояний исследуемых молекулярных систем проводились в программном комплексе Gaussian 98 [3] в приближении ВЗРW91/6-31G(d,p). Поиск переходных состояний осуществлялся методами QST2 и QST3.

Обсуждение результатов

Присоединение нуклеофильных агентов на первых стадиях процесса сопровождается увеличением числа электронов, связывающих атомы полиэдрического каркаса, и, в соответствии с правилом Уэйда, должно приводить к постадийному раскрытию полиэдра [4, 5]. Активность *o*-, *m*- и *n*-карборанов в реакции с нуклеофильными соединениями связана как с кинетическими, так и с

термодинамическими параметрами. Нами найдены промежуточные и переходные состояния последовательного взаимо-

действия изомеров карборана(12) с аммиаком, приводящего к дикарба-нидо-ундекаборату(1-) (рис. 1).

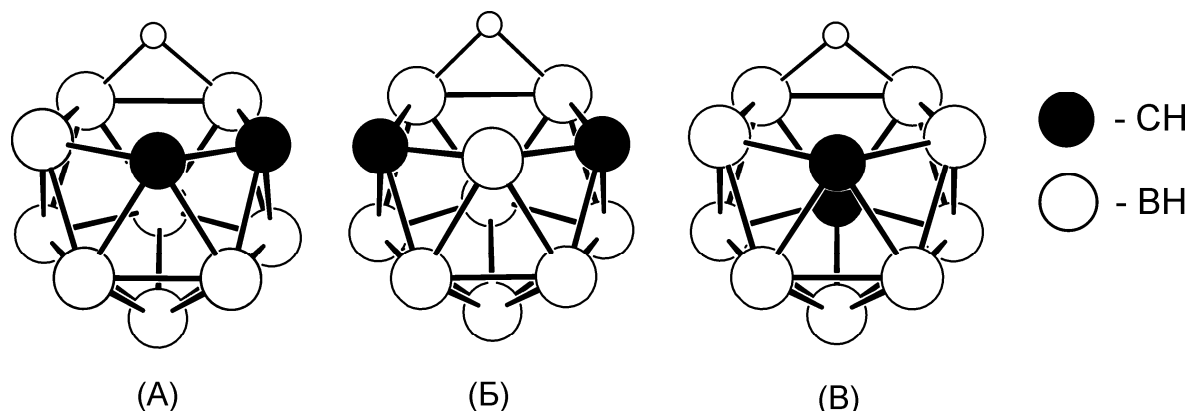
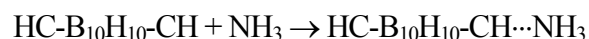


Рис. 1. Молекулярная структура додекагидро-7,8-дикарба-нидо-ундекабората(1-) (а), додекагидро-7,9-дикарба-нидо-ундекабората(1-) (б), додекагидро-2,9-дикарба-нидо-ундекабората(1-) (в).

На примере реакции *o*-карборана(12) с аммиаком далее рассмотрены структуры начальных молекулярных систем, промежуточных и конечных продуктов и переходных состояний на отдельных стадиях процесса, их энергетические и термодинамические характеристики. Реакции с *м*- и *п*-карборанами(12) протекают через аналогичные стадии и отличаются значениями термодинамических и кинетических параметров.

Первая стадия реакции – ассоциация *o*-карборана с молекулами аммиака, протекающая преимущественно по С–Н связям:



Эта стадия заключается в координировании атома азота с атомом водорода С–Н связи карборана, который, как известно, проявляет свойства слабой кислоты, с образованием ассоциата I (рис. 2).

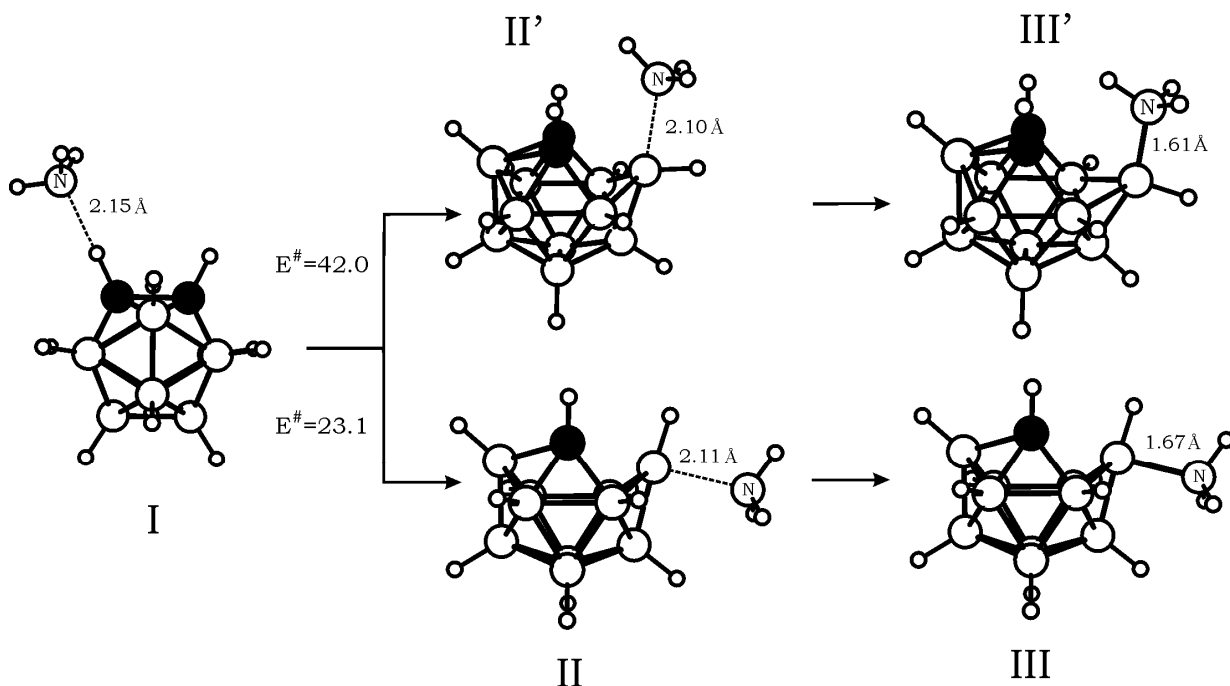


Рис. 2. Молекулярные структуры исходного ассоциата, переходных состояний и аддуктов на стадии присоединения первой молекулы аммиака к атому бора в положение 3(6). Атомы углерода отмечены чёрным цветом. $E^\#$ – значение потенциального барьера, ккал/моль.

Изменение полной энергии системы на этой стадии составляет в выбранном приближении -6.9 ккал/моль. Ассоциация второй молекулы аммиака с оставшейся C–H связью характеризуется близкими значениями энергетических параметров (-5.44 ккал/моль). Первая стадия отражает возможность протекания процессов специфической координации (сольватации) молекул карборанов с нуклеофильными реагентами.

На второй стадии реакции через переходные состояния II и II' (рис. 2) происходит присоединение молекулы аммиака к атому бора B3(6), соседнему с атомами углерода. Образуются промежуточные соединения III и III'. Существование двух типов переходных состояний (и, следовательно, аддуктов) обусловлено возможностью различных направлений подхода молекулы аммиака: с ориентацией B3(6)–N связи в направлении открывающейся грани (II') и с противоположной ориентацией (II). Отметим, что потенциальные барьеры стадии присоединения первой молекулы NH₃ для состояния II и II' равны 23.1 и 42.0 ккал/моль соответственно.

Межатомное расстояние B3(6)–N для аддукта III составляет 1.67 Å, а для III' – 1.61 Å. Полная энергия аддукта III ниже таковой III' на 12.6 ккал/моль. Таким образом, образованию аддукта III способствует не только кинетический, но и термодинамический фактор. Повышенная энергия III' по сравнению с III, возможно, обусловлена большим взаимодействием протонов присоединившейся молекулы аммиака с протонами C–H связи карборана вследствие их близкого пространственного расположения.

Как видно из рис. 2, каркас *o*-карборана в переходном состоянии уже раскрылся, то есть, несмотря на значительное расстояние между атомом бора B3(6) и атомом азота, происходит вовлечение пары электронов азота в объединённую электронную систему каркаса, что и приводит, согласно правилу Уэйда, к его раскрытию.

Нами также была рассмотрена вторая стадия с участием одновременно трёх молекул аммиака: в исходном ассоциате. В этой модели сольватированы обе C–H связи двумя молекулами аммиака, причем одна из них дополнительно ассоциирована с третьей молекулой аммиака с образованием N–H...N водородной связи. В переходном состоянии в этом случае сольватированы обе C–H связи, а третья молекула аммиака участвует в образовании переходного состояния. В этом случае качественно картина не изменилась: потенциальный барьер перехода в состояние II' (35.8 ккал/моль) выше барьера перехода в состояние II (28.1 ккал/моль).

Третья стадия процесса заключается в присоединении второй молекулы аммиака к «уходящему» атому бора B3(6) начальной структуры. При этом в начале происходит ассоциация второй молекулы аммиака с атомом водорода первой, уже присоединившейся, молекулы (рис. 3).

Расстояние H–N в ассоциатах IV и IV' значительно меньше, чем в ассоциате I. Это обусловлено большей кислотностью атома водорода у четвертичного атома азота по сравнению с кислотностью атома водорода карборановой молекулы. В отличие от стадии присоединения первой молекулы NH₃, потенциальный барьер стадии присоединения второй молекулы больше в случае экваториальной ориентации B3(6)–N связи, причём в переходном состоянии V', эта связь значительно отклоняется от экваториальной ориентации.

Полная энергия аддукта VI на 2.0 ккал/моль меньше, чем полная энергия аддукта VI'. То есть термодинамический фактор и в этом случае благоприятствует образованию аддукта с экваториальной ориентацией B3(6)–N связи. Возможно, именно это заставляет частично разворачиваться B3(6)–N связь по направлению к аксиальному расположению в переходном состоянии V' и в образовавшемся из него аддукте.

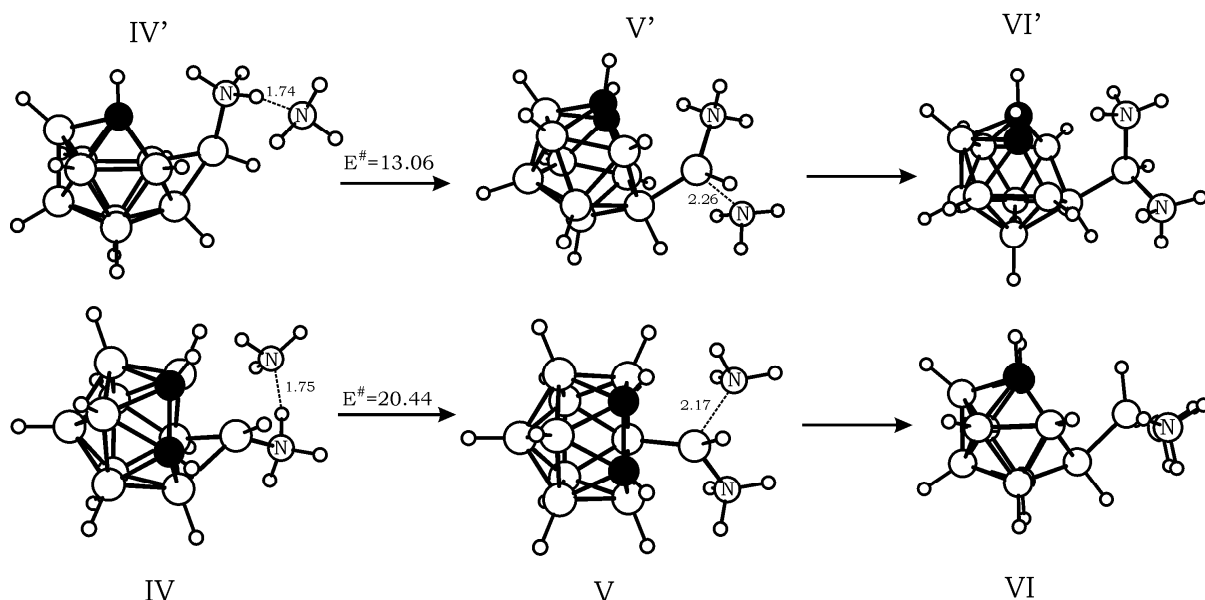


Рис. 3. Молекулярные структуры ассоциата *o*-карборана со второй молекулой аммиака, переходных состояний и аддукта на стадии присоединения второй молекулы аммиака к атому бора в положение 3(6). Атомы углерода отмечены чёрным цветом. Расстояния в ангстремах, $E^\ddagger$ – значение потенциального барьера.

Аддукт VI (VI') в ходе внутримолекулярного переноса протона от одной из групп NH_3 в мостиковое положение между атомами бора распадается на два фрагмента: $\text{HB}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)^+$ и $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}^-$ (рис. 4), то есть образуется ионная пара, причём анион и является продуктом реакции – 7,8-дикарба-нидо-ундекаборатом(1–).

Потенциальный барьер этой стадии

незначителен и составляет 15.00 ккал/моль.

Выделение молекулы водорода из продукта VII сопряжено с преодолением значительного потенциального барьера в 70.0 ккал/моль. Для снижения столь высокого барьера необходим внешний дополнительный источник протонов, например, третья молекула аммиака или молекула протонсодержащего растворителя.

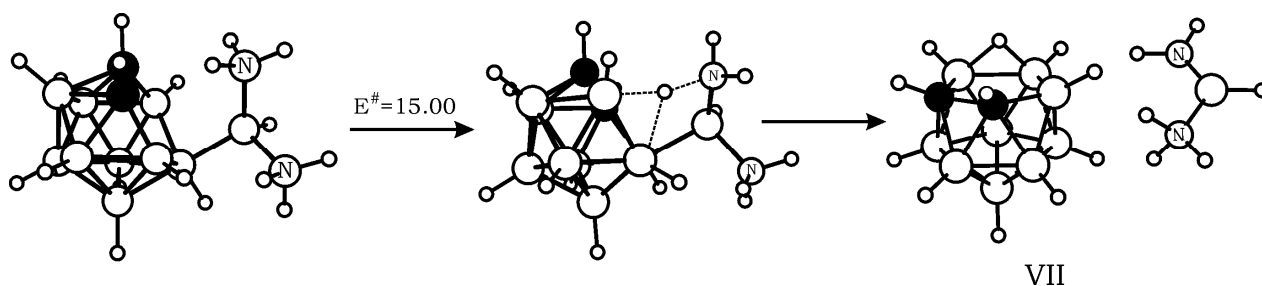


Рис. 4. Схема внутримолекулярного переноса протона в аддукте VI (VI').

Присоединение третьей молекулы аммиака (или молекулы протонсодержащего растворителя) приводит к отсоединению атома бора 3(6) от остальной части каркаса, причём от одной из групп NH_3 происходит миграция протона в мостиковое положение между атомами бора открытой грани (рис. 5). В результате образуется ионная пара $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^- [\text{B}(\text{NH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ (VIII).

Для удобства рассмотрения термодинамических параметров в качестве

исходной системы для сопоставления энергий продуктов и переходных состояний нами была выбрана система, состоящая из ассоциата молекулы *o*-карборана и двух молекул аммиака и одной изолированной молекулы аммиака: $(o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12} \cdots 2\text{NH}_3) + \text{NH}_3$.

Полная энергия аддукта VIII ниже на 10.0 ккал/моль, чем полная энергия системы $(o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12} \cdots 2\text{NH}_3) + \text{NH}_3$. Таким образом, для *o*-карборана термодинамический фактор благоприятствует расщеплению каркаса.

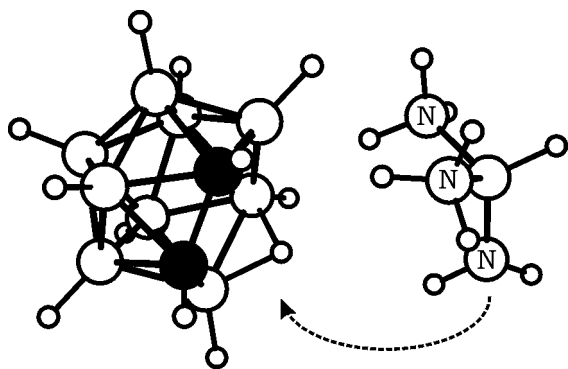


Рис. 5. Молекулярная структура аддукта *o*-карборана и трёх молекул аммиака. Пунктирной стрелкой показано направление миграции протона.

Выделение из аддукта VIII молекулы водорода является завершающей стадией процесса. Выделение водорода служит экспериментальным критерием для контроля реакции нуклеофильного присоединения в ряду карборанов (12). Выделение молекулы водорода происходит из азотсодержащей части ионной пары VIII: один атом водорода отщепляется от атома бора, а другой – от одной из двух оставшихся групп NH_3 (рис. 6).

Потенциальный барьер трансформации ионной пары VIII в переходное состояние IX составляет 46.6 ккал/моль, что существенно ниже потенциального барьера аналогичной стадии с двумя молекулами аммиака.

Полная энергия продукта X ниже на 7.0 ккал/моль полной энергии исходной системы ($o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}\cdots 2\text{NH}_3$) + NH_3 .

Итак, для *o*-карборана все рассмотренные стадии процесса нуклеофильного присоединения кинетически разрешены. Раскрытие каркаса происходит уже на стадии присоединения первой молекулы аммиака. Максимальный потенциальный барьер имеет стадия выделения водорода. Термодинамические факторы благоприятствуют как образованию аддукта VIII, так и образованию продукта X. Образование продукта реакции возможно как с двумя молекулами NH_3 , так и с тремя. Наличие третьей молекул NH_3 не является принципиально важным элементом в протекании реакции, но способствует выделению водорода.

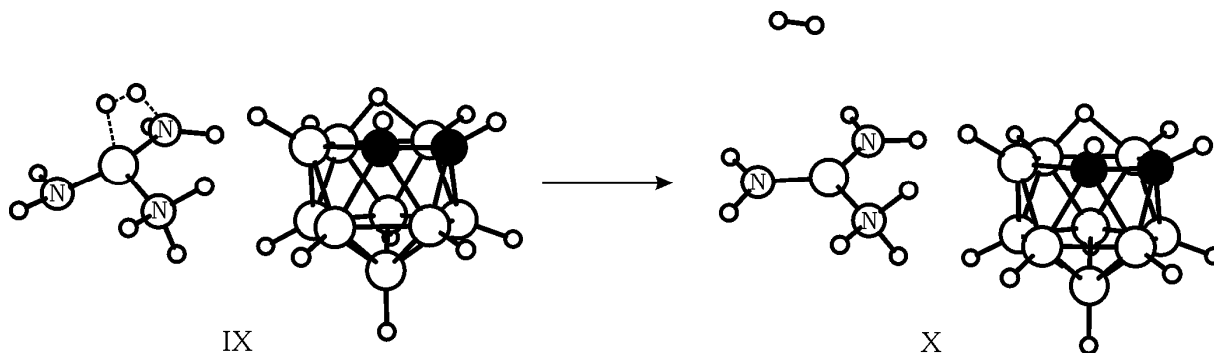


Рис. 6. Молекулярные структуры переходного состояния (IX) и продукта (X) стадии выделения молекулы водорода из ионной пары VIII.

Аналогичная последовательность стадий была количественно охарактеризована для *m*- и *n*-карборанов и суммарная диаграмма представлена на рис. 7. За нуль во всех случаях принято значение полной энергии системы ($o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}\cdots 2\text{NH}_3$) + NH_3 . Для *m*-карборана рассматривалась реакция по атому бора 2(3). На диаграмме приведены данные только для систем с аксиальным расположением связи B–H.

Как видно из диаграммы, потенциальные барьеры всех рассмотрен-

ных стадий реакции нуклеофильного присоединения для *o*-карборана ниже, чем для *m*- и *n*-карборанов. Для *m*- и *n*-карборанов потенциальные барьеры стадии присоединения первой молекулы аммиака в рамках данного приближения почти одинаковы. Учитывая то, что именно на этой стадии происходит нарушение целостности каркаса, можно сделать предположение, что пониженная активность *n*-карборана в данном типе реакций определяется термодинамическими параметрами реакции и

потенциальным барьером стадии выделения молекулы водорода. Это находит количественное подтверждение: в ряду $o- \rightarrow m- \rightarrow p$ -карборан происходит повышение энергии продуктов (как

аддукта VIII, так и конечного продукта X) относительно исходной системы, а потенциальный барьер стадии выделения водорода в случае *n*-карборана максимален.

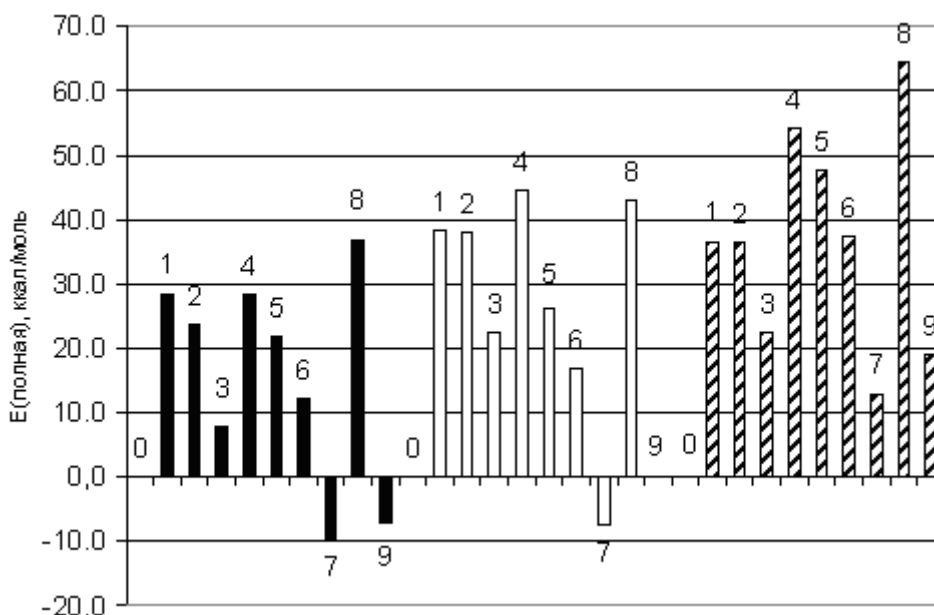


Рис. 7. Относительные значения энергий переходных состояний, промежуточных и конечных продуктов реакции нуклеофильного присоединения для *о*-, *м*- и *п*-карборанов. Черные, белые и заштрихованные столбцы для *о*-, *м*- и *п*-карборана соответственно.

0 – исходная система ($o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}\cdots 2\text{NH}_3$) + NH_3 .

1 – переходное состояние типа II + энергия двух изолированных молекул NH_3 .

2 – аддукт III + энергия двух изолированных молекул NH_3 .

3 – ассоциат типа IV + энергия одной изолированной молекулы NH_3 .

4 – переходное состояние типа V + энергия одной изолированной молекулы NH_3 .

5 – аддукт VI + энергия одной изолированной молекулы NH_3 .

6 – ионная пара VII с двумя молекулами аммиака.

7 – аддукт (ионная пара) типа VIII.

8 – переходное состояние типа IX (на стадии выделения молекулы H_2 из VIII).

9 – конечный продукт реакции типа X.

ЛИТЕРАТУРА:

1. The preparation and characterization of the (3)-1,2- and (3)-1,7-dicarba-dodecahydroundecaborate(-1) ions / M.F. Hawthorne [et al] // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – Vol. 90. – P. 862–868.
2. Князев, С.П. Квантово-химическое исследование конфигурационной устойчивости *o*-, *m*-, *n*-карборанов / С.П. Князев, Е.Г. Гордеев, Е.А. Чернышев // Научоёмкие химические технологии : докл. Научно-технической конф. молодых учёных, Москва, 13–14 октября 2005. – М., 2005. – С. 75.
3. Gaussian-98 Revision A.7 / M. J. Frisch [et al.]. – Pittsburgh (PA).: Gaussian Inc. 1998.
4. Станко, В.А. Строение и реакционная способность клозо- и нидокарборанов / В.И. Станко, В.А. Братцев, С.П. Князев // Успехи химии. – 1975. – Т. 44, вып. 8. – С. 1377–1418.
5. Станко, В.А. Структурные перегруппировки в ряду карборанов и родственных соединений / В.И. Станко, В.А. Братцев, С.П. Князев // Успехи химии. – 1979. – Т. 48, вып. 2. – С. 241–279.