С.П. Князев,
Е.Г. Гордеев,
Е.А. Чернышев,
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ КОНФИГУРАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ДИКАРБА-*КЛОЗО*-ДОДЕКАБОРАНОВ(12)

УДК 546.271+544.16

Методами квантовой химии в приближении B3LYP/6-311G(2d,2p) в диапазоне температур 298–1000 K проведен расчет термодинамических параметров реакций изомеризации 1,2-$C_2B_{10}H_{12}$ ↔ 1,7-$C_2B_{10}H_{12}$ и 1,7-$C_2B_{10}H_{12}$ ↔ 1,12-$C_2B_{10}H_{12}$, которые согласуются в пределах ошибки измерения с экспериментальными данными.

ВВЕДЕНИЕ.

Дикарба-*клозо*-додекабораны(12): *о*-, *м*- и *п*-карборан и их производные являются перспективными компонентами биологически-активных веществ. В частности они входят в состав препаратов для нейтронозахватной терапии рака [1], активных аминокислот [2] и пептидов [3, 4]. Сегодня медицинская химия карборанов является динамично развивающейся областью химии, что подчёркивает значимость этих соединений в качестве составляющих биологически-активных веществ.

В настоящее время существует большое количество работ по экспериментальному исследованию химических свойств карборанов (12), однако до сих пор количественные характеристики реакционной способности карборанов (12) крайне немногочисленны и зачастую противоречивы, поэтому задача количественной оценки реакционной способности карборанов (12) с использованием современных методов вычислительной квантовой химии является актуальной. Экспериментальное определение термодинамических параметров реакций с участием *клозо*-карборанов и их производных трудоёмко, а полученные данные не всегда достоверны. Данная работа посвящена изучению возможности расчёта этих важнейших технологических параметров квантово-химическими методами.

МЕТОДИКА ВЫЧИСЛЕНИЙ.

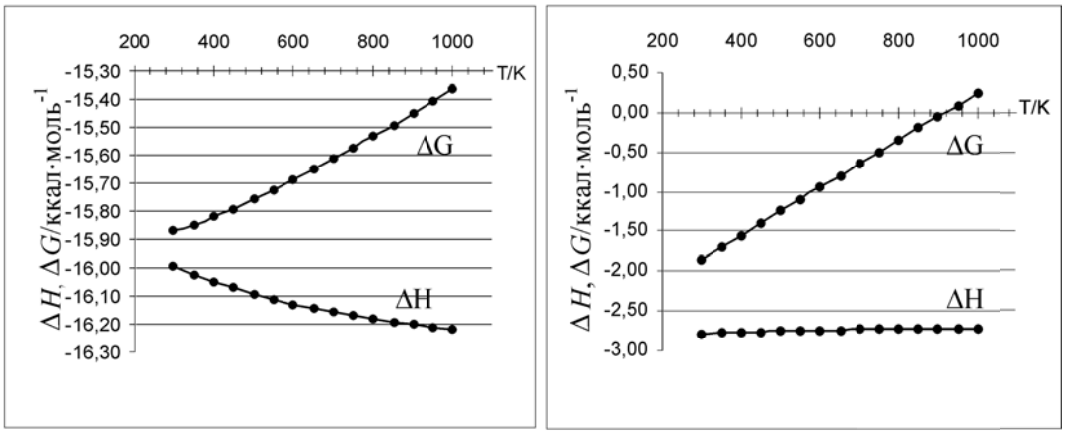
Квантово-химические расчеты молекул *о*-, *м*-, *п*-карборанов проводились методом DFT(B3LYP) в базисе 6-311G(2d,2p) с использованием программного комплекса Gaussian 98 Revision A.7 [5]. Отклонения рассчитанных межатомных расстояний от экспериментальных значений [6] составляют 0.02-0.05 Å. В рамках данного уровня теории адекватно описываются электронные параметры 12-ти вершинных карборанов: дипольный момент (μ) и первый потенциал ионизации (U). Для *о*-карборана экспериментальные значения μ составляют 4.31 [6], расчетные значения 4.22 Д. Экспериментальное значения U для *о*-карборана 10.10 эВ [7], расчетное значение 8.77 эВ. Таким образом, выбранное приближение адекватно для описания электронных и энергетических параметров *клозо*-карборанов(12).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Одним из характерных свойств изомеров карборанов (12) является способность их молекул при температурах 700-1000 K к перегруппировкам каркаса в направлении *о* → *м* → *п*-изомер, обзор которых приведён в [8]. При этом экспериментально доказано, что *о*-изомер нацело перегруппировывается в *м*-изомер, а между *м*- и *п*-изомерами устанавливается равновесие (при 920–970 K свободная энергия, ΔG изомеризации *м*-карборана в *п*-карборан – около 0.25 ккал·моль$^{-1}$) [9]. Ранее [10] в ограниченных базисах (до 6-31G(d,p)), без учета корреляционных поправок были рассчитаны термодинамические параметры в стандартных условиях реакции изомеризации карборанов(12).

Мы провели расчеты в приближении B3LYP/6-311G(2d,2p) термодинамических параметров реакции изомеризации карборанов(12) в диапазоне температур 298-1000 K и давлении 1 атм.

о-$C_2B_{10}H_{12}$ ↔ *м*-$C_2B_{10}H_{12}$ (1)
м-$C_2B_{10}H_{12}$ ↔ *п*-$C_2B_{10}H_{12}$ (2)



(а) (б)

Рис. 1. Зависимость изменения энтальпии (ΔH, ккал·моль$^{-1}$) и энергии Гиббса (ΔG, ккал·моль$^{-1}$) реакций (1) (а) и (2) (б) от температуры (T, K).

Анализ полученных данных показал (рис. 1), что реакция (1) в рассматриваемом диапазоне температур полностью смещена в сторону продуктов (ΔG изменяется от -15.9 до -15.4 ккал·моль$^{-1}$).

Для реакции (2) при температурах 600–1000 K между *м*- и *п*-карбораном устанавливается равновесие (ΔG изменяется от -0.95 до +0.25 ккал·моль$^{-1}$). Рассчитанное из значений ΔG содержание *п*-карборана в равновесной смеси в данном интервале температуры при этом составляет (69–47 %). При температуре 900 K ΔG = 0 и в равновесной смеси можно ожидать равные концентрации *м*- и *п*-карборанов. Рассчитанная нами величина ΔH^0 реакции (1) -16.00 ккал·моль$^{-1}$ в пределах ошибки измерения согласуется с величиной ΔH^0 экспериментально определенной из теплот сгорания карборанов(12) равной -18±3,5 ккал·моль$^{-1}$ (в газовой фазе) [11]. Отметим также достаточно хорошее совпадение рассчитанных нами термодинамических параметров и экспериментально определенных из положения равновесия реакции 2 (при 950 K $\Delta G_{расч.}$ = +0.10 ккал·моль$^{-1}$, $\Delta G_{эксп.}$ = +0.25 ккал·моль$^{-1}$ [9]).

Полученные данные свидетельствуют о возможности расчёта методами квантовой химии термохимических параметров (энергии Гиббса, энтальпии и энтропии) реакций рассматриваемых соединений с экспериментальной точностью

ЛИТЕРАТУРА:

1. J.F. Valliant, K.J. Guenther, A.S. King, P. Morel, P. Schaffer, O.O. Sogbein, K.A. Stephenson // Coord. Chem. Rev., 2002, v. 232, pp. 173-230.
2. A.N. Soloway, W. Tjarks, A. Barnum, F.-G. Rong, R.F. Barth, I.M. Codogni, J.G. Wilson // Chem. Rev., 1998, v. 98, p. 1515.
3. R.J. Nachman, P.E.A. Teal, P.A. Radel, G.M. Holman, R.L. Abernathy // Peptides, 1996, v. 17, p. 747.
4. B. Qualmann, M.M. Kessels, F. Klobasa, P.W. Jungblut, W.D. Sierralta // J. Microsc., 1996, v. 183, p. 2617.
5. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *Gaussian-98, Revision A.7*, Gaussian, Inc., Pittsburgh (PA), 1998.
6. В.И. Станко, В.В. Храпов, Т.А. Бабушкина // Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1359.
7. W.M. Orlov, V.N. Pustobaev, T.Yu. Poroshina, V.A. O'shevskaya, L.I. Zakharkin, G.L. Gal'chenko // Dokl. Phys. Chem., 1989, v. 309, p. 968.
8. Р. Граймс. Карбораны. Мир. Москва,1974. 268 с.
9. L. I. Zakharkin // Pure Appl. Chem., 1972, v. 29, p. 513.
10. K. Hermansson, M. Wojcik, S. Sjoberg // Inorg. Chem., 1999, v. 38, p. 6039.
11. Г. Л. Гальченко, Л. Н. Мартыновская, Ю. В. Гольтяпин, В. И. Станко // Журн. общ. химии, 1971, т. 41, с. 141.