

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНОСТИ ДИКАРБА-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАНОВ(12) И ИХ ХЛОПРОИЗВОДНЫХ

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

Методами RHF, DFT(B3LYP) и MP2 (базисы 6-31G** и 6-311++G**) проведен квантовохимический расчёт электронного строения молекул о-, м-, п-карборанов(12) и $C_2H_2B_{10}Cl_{10}$. Анализ данных позволил найти корреляции электронных и термодинамических параметров молекул с кислотностью С–Н-связей.

Введение

Одним из характерных свойств изомеров карборанов(12) является кислотность С–Н-связей их молекул. Это свойство лежит в основе большинства методов получения многочисленных практически важных производных карборанов по реакции металлизации с последующей модификацией образующихся карборанил-анионов. Экспериментально установлено, что кислотность в ряду 1,2-, 1,7-, 1,12- $C_2B_{10}H_{12}$ закономерно уменьшается в шкале pK_a от 22 до 27 [1, 2].

Фундаментальной проблемой при исследовании С–Н-кислотности является выявление закономерностей электронного строения и термодинамических параметров исследуемых молекул и сопряженных оснований, обуславливающих это свойство. До настоящего времени в подавляющем большинстве случаев теоретическая оценка кислотных свойств карборанов и их производных проводилась на основании анализа значений зарядов на атомах водорода и связанных с ними атомах углерода. Несмотря на хорошую в некоторых случаях корреляцию между этими параметрами [3], заряды на атомах по причине неопределенности физического смысла и сильной зависимости их значений от выбранного приближения не могут служить единственным и надёжным критерием для обсуждения кислотных свойств молекул.

В данной работе проведен анализ закономерностей проявления кислотных свойств изомеров карборанов(12) и их хлорпроизводных на основании их электронного строения и термодинамических характеристик.

Методика вычислений

Квантовохимические расчёты проводились методами RHF, DFT(B3LYP) и MP2 в базисах

6-31G** и 6-311++G** с использованием программного комплекса Gaussian 98 Revision A.7 [4] в приближении изолированных молекул в основном синглетном состоянии.

Для комплексов карборанов(12) и их хлорпроизводных с аммиаком в приближении B3LYP/6-31G** рассчитаны структуры и энергия взаимодействия молекул карборанов и молекулы аммиака. Выбор гибридного функционала B3LYP обусловлен тем, что по литературным данным для адекватного описания слабосвязанных комплексов с водородной связью важен учет электронной корреляции [5], и неоднократно подчеркивалась эффективность теории функционала плотности, и в частности гибридного функционала B3LYP, в описании кислотно-основных взаимодействий с участием атома водорода, в том числе и для молекул карборанов [6–8].

Обсуждение результатов

Нами рассмотрены четыре основных уровня корреляций закономерностей электронного строения и термодинамических свойств изучаемых систем с кислотными свойствами изомеров карборанов(12) и их производных, основанных на анализе: 1) значений зарядов и электростатического потенциала на атомах; 2) параметров граничных МО, ответственных за проявление кислотных свойств карборанов и основных свойств в сопряженных с ними основаниях; 3) термодинамических параметров реагирующих молекул в основном и переходном состояниях.

Хорошая корреляция с экспериментальными значениями pK_a [1, 2] карборанов наблюдается при рассмотрении электростатического потенциала (ϕ) на атомах водорода С–Н-связи (табл. 1).

Таблица 1. Значения электростатического потенциала ϕ (а.е.) на атомах водорода и углерода С–Н-связи в молекулах *o*-, *m*-, *p*-карборанов и их хлорпроизводных (6-31G**).

Молекула	На атоме водорода			На атоме углерода			pK_a
	RHF	B3LYP	MP2	RHF	B3LYP	MP2	
<i>n</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₂	-1.060	-1.062	-1.057	-14.653	-14.666	-14.651	26.80
<i>m</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₂	-1.053	-1.054	-1.051	-14.649	-14.660	-14.648	25.60
<i>o</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₂	-1.031	-1.035	-1.029	-14.618	-14.633	-14.616	22.00
<i>m</i> -C ₂ H ₂ B ₁₀ Cl ₁₀	-0.981	-0.996	-0.980	-14.579	-14.608	-14.581	9.19
<i>o</i> -C ₂ H ₂ B ₁₀ Cl ₁₀	-0.961	-0.978	-0.959	-14.550	-14.582	-14.550	6.89

1 а.е. = $3.0277 \cdot 10^{-9}$ Кл·м⁻¹

Зависимость pK_a от электростатического потенциала ϕ на атомах водорода $pK_a = f(\phi_H)$ близка к линейной ($pK_a = -211.92(\phi_H) - 197.47$ для метода RHF; $pK_a = -254.41(\phi_H) - 242.68$ для метода B3LYP; $pK_a = -213.95(\phi_H) - 199.11$ для метода MP2). Зависимость pK_a от ϕ на атомах углерода $pK_a = f(\phi_C)$ далека от линейной.

Корреляция между зарядами по Малликену (q) на атомах водорода С–Н-связи для *o*-, *m*-, *p*-карборанов и их хлорпроизводных (табл. 2) и значениями pK_a является линейной ($pK_a = -238.82q + 80.60$ для метода RHF; $pK_a = -311.46q + 78.39$ для метода B3LYP; $pK_a = -241.34q + 81.57$ для метода MP2).

Таблица 2. Значения зарядов по Малликену (q) на атомах водорода и углерода С–Н-связи в молекулах *o*-, *m*-, *p*-карборанов и их хлорпроизводных и pK_a . Для всех методов использовался базис 6-31G**.

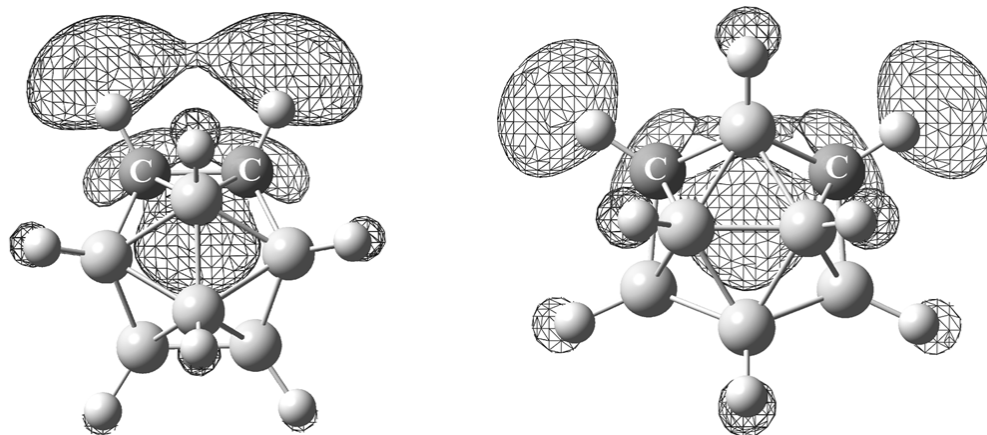
Молекула	На атоме водорода			На атоме углерода			pK_a
	RHF	B3LYP	MP2	RHF	B3LYP	MP2	
<i>n</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₂	0.2277	0.1682	0.2295	-0.5617	-0.3555	-0.5561	26.80
<i>m</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₂	0.2298	0.1686	0.2314	-0.5484	-0.3217	-0.5433	25.60
<i>o</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₂	0.2428	0.1791	0.2442	-0.4459	-0.2702	-0.4423	22.00
<i>m</i> -C ₂ H ₂ B ₁₀ Cl ₁₀	0.2999	0.2220	0.3012	-0.5311	-0.3031	-0.5257	9.19
<i>o</i> -C ₂ H ₂ B ₁₀ Cl ₁₀	0.3083	0.2301	0.3088	-0.4394	-0.2726	-0.4371	6.89

Корреляция между зарядами на атомах углерода и значениями pK_a отсутствует.

Одним из критериев кислотности молекул (в общем случае электрофильных свойств) в соответствии с методом граничных МО Фукуи может служить энергия низко лежащих вакантных МО, формируемых в рамках приближения МО ЛКАО с участием атомных

орбиталей (АО) атомов водорода, кислотные свойства которых рассматриваются.

Данные МО с учетом этого требования могут не являться НВМО. Например, на рис. 1 приведены пространственные структуры вакантных МО, лежащих выше по энергии, чем НВМО, но включающих АО атомов водорода, для молекул *o*- и *m*-карборанов.

Рис. 1. Пространственная структура вакантных МО (НВМО+4), локализованных преимущественно на атомах водорода С–Н-связей *o*- и *m*-карборанов. B3LYP/6-31G**.

Анализ значений энергии вакантных МО этого типа с экспериментально определёнными значениями pK_a [1, 2] для *о*-, *м*-, *п*-карборанов и их хлорпроизводных вида $C_2H_2B_{10}Cl_{10}$ (табл. 3) свидетельствует об отсутствии корреляции между этими параметрами при переходе от *п*-карборана к *м*-карборану. Для *о*-карборана энергия рассматриваемой МО снижается на 0.3 эВ, что соответствует тенденции повышения pK_a в этом ряду.

Переход от молекул карборанов к их хлорпроизводным сопровождается резким понижением энергии вакантной МО, отвечающей за проявление акцепторных свойств

атомов водорода С–Н-связи, и, соответственно, уменьшением значения pK_a .

Как было указано выше, положение «кислотных» вакантных орбиталей зависит от выбранного приближения. Например, в приближении RHF/6-311G(d,p) МО, локализованные на атомах водорода С–Н-связи вакантные МО, для молекул карборанов(12) и их хлорпроизводных все являются НВМО. Энергии НВМО в этом приближении равны (эВ) +3.401 (*п*- $C_2B_{10}H_{12}$), +3.211 (*м*- $C_2B_{10}H_{12}$), +2.86 (*о*- $C_2B_{10}H_{12}$), +1.524 (*м*- $C_2H_2B_{10}Cl_{10}$), +1.415 (*о*- $C_2H_2B_{10}Cl_{10}$). В этом случае соответствие между энергиями НВМО и значениями pK_a выражено лучше.

Таблица 3. Значения энергий (эВ) вакантных МО, отвечающих за проявление акцепторных свойств атомов водорода С–Н-связи, и экспериментальные значения pK_a для молекул *о*-, *м*-, *п*-карборанов и их хлорпроизводных. 6-31G**.

Карборан	RHF	B3LYP	MP2	pK_a
<i>п</i> - $C_2B_{10}H_{12}$	4.894	1.153	4.826	26.80 [1]
<i>м</i> - $C_2B_{10}H_{12}$	4.898	1.143	4.830	25.60 [1]
<i>о</i> - $C_2B_{10}H_{12}$	4.559	0.844	4.490	22.00 [1]
<i>м</i> - $C_2H_2B_{10}Cl_{10}$	1.686	-1.959	1.800	9.19 [2]
<i>о</i> - $C_2H_2B_{10}Cl_{10}$	1.624	-1.986	1.741	6.89 [2]

Сложность сопоставления параметров вакантных МО с экспериментальными характеристиками кислотности состоит в том, что проявление акцепторных свойств атомов водорода С–Н-связи обуславливают несколько вакантных МО с различной (часто близкой) энергией и разными (но во всех случаях значительными) вкладами АО атомов водорода в формирование этих МО. Таким образом, выбор МО, отвечающих за проявление кислотных свойств карборанов, не всегда очевиден и однозначен, что затрудняет применение метода граничных МО в данном случае. Таким образом, параметры вакантных МО не могут служить надежным критерием кислотности в ряду карборанов(12).

Мы нашли хорошее соответствие величин pK_a карборанов с параметрами их межмолекулярных комплексов с молекулой аммиака (рис. 2).

Энергия связи между протоном С–Н-группы карборана(12) и атомом азота молекулы аммиака и значение межатомного расстояния $H_{(C-H \text{ карборан})} \cdots N_{(аммиак)}$ в межмолекулярных комплексах хорошо коррелируют с кислотностью карборанов. Наблюдается практически линейная зависимость величины pK_a от этих параметров (рис. 3): $pK_a = 0.83E + 45.20$, где E – энергия связи (кДж/моль) между молекулой аммиака и молекулой карборана, и $pK_a = 71.74R - 131.46$, где R – межатомное расстояние (Å) $H_{(C-H \text{ карборан})} \cdots N_{(аммиак)}$.

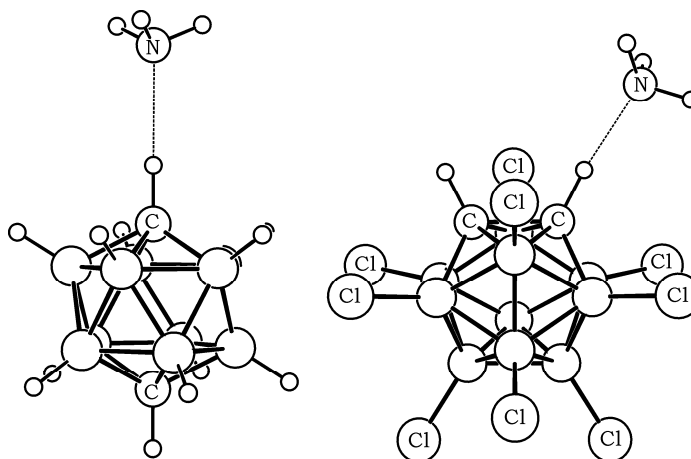


Рис. 2. Межмолекулярные комплексы аммиака с *п*- $C_2B_{10}H_{12}$ (слева) и *о*- $C_2H_2B_{10}Cl_{10}$.

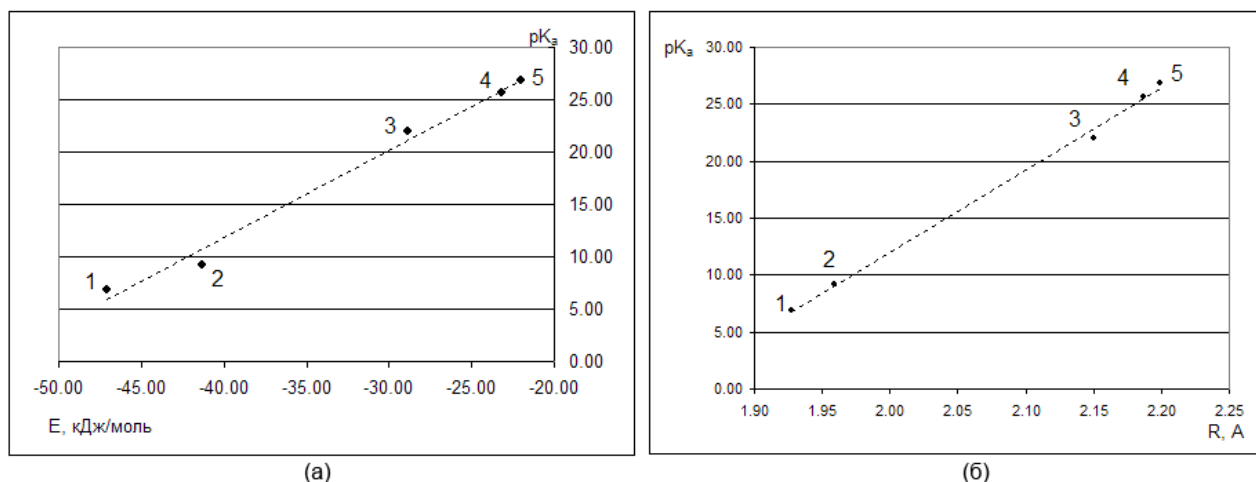


Рис. 3. Сопоставление значений энергии связи (E , кДж/моль) (а) и межатомного расстояния $H_{(карборан)}-N_{(аммиак)}$ (R , Å) (б) с экспериментальными значениями pK_a . 1 – o - $C_2H_2B_{10}Cl_{10}$; 2 – m - $C_2H_2B_{10}Cl_{10}$; 3 – o - $C_2B_{10}H_{12}$; 4 – m - $C_2B_{10}H_{12}$; 5 – n - $C_2B_{10}H_{12}$. B3LYP/6-31G**.

Отметим, что рассчитанное значение ΔH реакции o -НС- $B_{10}H_{10}-C^- + H^+ = o$ -НС- $B_{10}H_{10}-CH$ составляет -1486.2 кДж/моль в приближении B3LYP/6-31G**. ΔH реакции $NH_3 + H^+ = NH_4^+$ составляет -874.0 кДж/моль (B3LYP/6-31G**), а в приближении B3LYP/6-311++G** -846.4 кДж/моль (экспериментальное значение для газовой фазы составляет -853.5 ± 4.2 кДж/моль [9]). Это свидетельствует о корректности выбранного нами приближения.

Найти переходное состояние процесса переноса протона C–H-связи молекулы карборана к молекуле аммиака в рамках используемых приближений (RHF/6-31G** и B3LYP/6-31G**) не удалось. Это, скорее

всего, связано с очень значительным различием в сродстве к протону (основности) для молекулы аммиака и карборанил-анионов $HC-B_{10}H_{10}-C^-$ и низкими значениями или отсутствием потенциальных барьеров этой реакции для рассматриваемой системы. Рассчитанное значение ΔH реакции

o -НС- $B_{10}H_{10}-C^- + H^+ = o$ -НС- $B_{10}H_{10}-CH$ составляет -1486.2 кДж/моль в приближении B3LYP/6-31G**. ΔH реакции $NH_3 + H^+ = NH_4^+$ составляет -874.0 кДж/моль (B3LYP/6-31G**), а в приближении B3LYP/6-311++G** -846.4 кДж/моль (экспериментальное значение для газовой фазы составляет -853.5 ± 4.2 кДж/моль [9]).

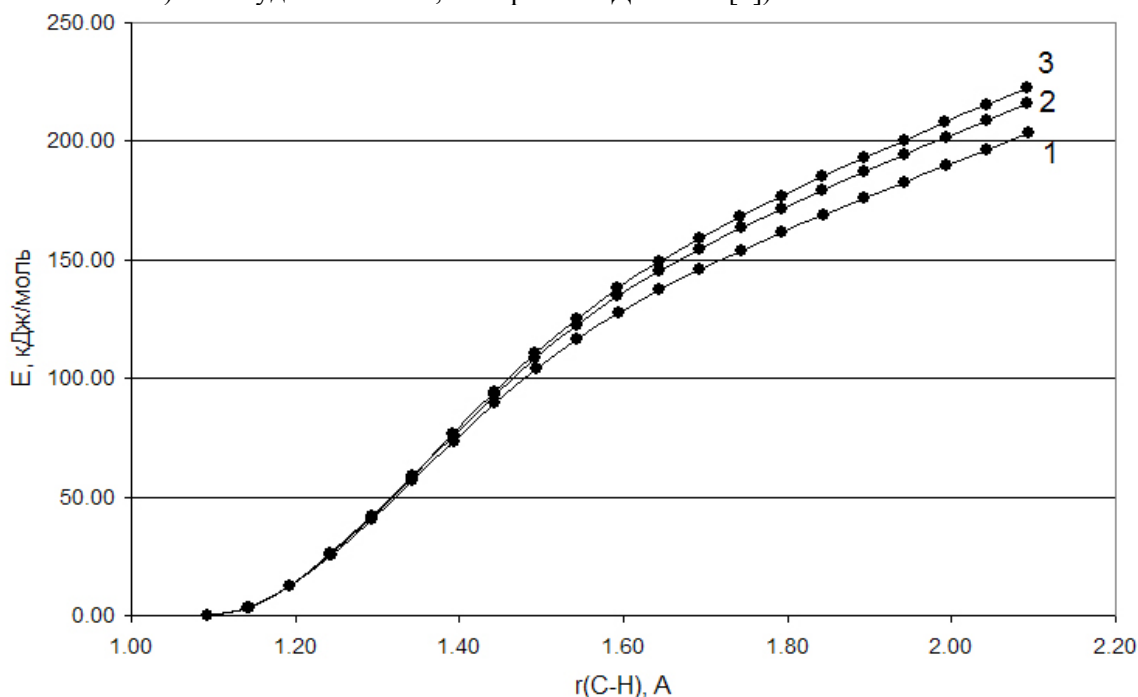


Рис. 4. Зависимость полной энергии ассоциатов молекул аммиака и молекул o -, m -, n -карборанов от расстояния C–H. B3LYP/6-31G**. За 0.00 ккал/моль принята энергия исходного ассоциата для каждого изомера карборанов(12). 1 – o -карборан; 2 – m -карборан; 3 – n -карборан.

Сканирование координаты процесса переноса протона в приближении V3LYP/6-31G** для ассоциатов молекул аммиака и *о*-, *м*-, *п*-карборанов (рис. 4) показало, что на всем интервале изменения межатомного расстояния C–H в молекуле карборана полная энергия ассоциатов монотонно повышается для всех изомеров, но для *п*-карборана скорость возрастания энергии наибольшая, тогда как для *о*-карборана – наименьшая, что адекватно отражает изменение кислотных свойств в этом ряду.

В качестве одного из важнейших критериев оценки кислотности карборанов(12) может быть взято изменение полной энергии (ΔE) в ходе реакции отрыва протона от C–H-связи нейтральной молекулы карборана. Зависимость pK_a от ΔE для молекул *о*-C₂H₂B₁₀Cl₁₀, *м*-C₂H₂B₁₀Cl₁₀, *о*-C₂B₁₀H₁₂, *м*-C₂B₁₀H₁₂, *п*-C₂B₁₀H₁₂ в приближении V3LYP/6-311++G** близка к линейной и может быть выражена линейной функцией:

$$pK_a = 0.080(\Delta E) - 98.246.$$

Карборанил-анион, будучи сопряженным основанием для карборана, является подходящим акцептором протона для исследования реакции отрыва протона от нейтральной молекулы карборана. Нами были рассчитаны ассоциаты нейтральной молекулы карборана(12) с карборанил-анионом и найдены переходные состояния реакции переноса протона между нейтральной молекулой карборана(12) и соответствующим карборанил-анионом для *о*-, *м*- и *п*-карборанов. Перенос осуществляется между атомами углерода нейтральной молекулы и аниона. Для всех изомеров потенциальные барьеры реакции переноса протона не превышают 23.0 кДж/моль (табл. 4), что говорит о быстром установлении равновесия.

Таблица 4. Значения потенциальных барьеров реакции переноса протона для изомеров карборанов(12), исходя из значений: полной энергии ΔE (кДж/моль), энтальпии ΔH (кДж/моль), свободной энергии ΔG (кДж/моль). V3LYP/6-31G**.

	ΔE	ΔH	ΔG
<i>о</i> -карборан	+22.64	+12.55	+11.88
<i>м</i> -карборан	+22.89	+10.29	+16.07
<i>п</i> -карборан	+22.72	+7.57	+18.07

Корреляция потенциальных барьеров с кислотными свойствами карборанов(12) наблюдается только для значений ΔG , которые при переходе от *о*- к *п*-карборану монотонно увеличиваются. Низкие значения потенциальных барьеров позволяют не проводить учет туннелирования в ходе

переноса протона, так как на скорость установления равновесия этот эффект вряд ли окажет заметное воздействие.

Свойства сопряженного основания (карборанил-аниона HCB₁₀H₁₀C[–]), наряду со свойствами нейтральных изолированных молекул карборанов, являются важными характеристиками кислотности. В частности, основность сопряженного основания может служить одним из критериев оценки кислотности: большая основность сопряженного основания соответствует менее сильной кислоте. В качестве критерия основности карборанил-аниона можно взять величину энергии ВЗМО. В приближении V3LYP/6-311++G** для анионов *п*-C₂B₁₀H₁₁^(–), *м*-C₂B₁₀H₁₁^(–), *о*-C₂B₁₀H₁₁^(–), *м*-C₂HB₁₀Cl₁₀^(–), *о*-C₂HB₁₀Cl₁₀^(–) величины энергии ВЗМО составляют –1.01; –1.23; –1.72; –3.55 и –4.14 эВ соответственно, что говорит об уменьшении основности сопряженных анионов в этом ряду и, следовательно, соответствует возрастанию кислотности в этом же ряду для нейтральных карборанов. Зависимость pK_a молекул карборанов(12) от энергии ВЗМО является линейной:

$$pK_a = 6.59(E_{\text{ВЗМО}}) + 33.44.$$

Линейная корреляция кислотности карборанов с энергией и термодинамическими параметрами связей C–H для изолированных молекул, молекулярных комплексов с аммиаком и реакций отрыва протона основанием была ожидаема и отражает корректность выбранных для расчетов приближений. Кислотность, в данном случае, отражает именно термодинамические параметры кислотно-основных взаимодействий.

Хорошая корреляция между кислотностью карборанов и электронными параметрами реакционного центра – атома водорода C–H-связи, с одной стороны, и отсутствие корреляции с параметрами связей C–H (энергия НВМО), с другой, свидетельствует о более важной роли параметров и топологических свойств электронной плотности в области атома водорода, чем в области связи между атомами углерода и водорода. В этом смысле логично говорить о протекании реакции карборанов с основанием по атому водорода, а не по связи C–H. По мере сближения основания с атомом водорода C–H-связи происходит их координация – образуется молекулярный комплекс (например, C–H---NH₃ в случае аммиака или C–H---C_б[–] в случае карборанил-аниона). Если основание соизмеримо по основности с карборанил-анионом, то в переходном состоянии образуется молекулярная

система, характеризующаяся наличием трех-центральной четырехэлектронной связи, например, $(\text{C}_{\text{cb}}-\text{H}-\text{C}_{\text{cb}})^-$. Потенциальный барьер реакции переноса водорода не превышает 5.5 ккал/моль. Это свидетельствует о возможности быстрого установления термодинамического равновесия в системе карборан – карборанил-анионы.

Кислотность является сложным параметром, зависящим от многих факторов и, прежде всего, от свойств сопряженного основания и растворителя. В данном случае это свойство карборанов хорошо коррелирует с рядом электронных и термодинамических параметров рассматриваемых молекул и может быть количественно оценено расчетом в выбранных нами приближениях.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Изучение некоторых факторов, влияющих на равновесную кислотность соединений в ряду карборанов / Л. И. Кругляк, Э. С. Петров, В. Н. Калинин, Е. Г. Рыс, Л. И. Захаркин, А. И. Шатенштейн // Ж. общ. химии. – 1972. – Т. 42, вып. 11. – С. 2670–2675.
2. Zakharkin, L. I. Preparation and study of decachloro-*o*-carborane ($o\text{-B}_{10}\text{Cl}_{10}\text{C}_2\text{H}_2$) / L. I. Zakharkin, N. A. Ogorodnikova // J. Organometal. Chem. – 1968. – Vol. 12. – P. 13–22.
3. Leites, L. A. Correlation between some spectral and chemical properties of C–H bonds in carborane molecules / L. A. Leites, L. E. Vinogradova // J. Organomet. Chem. – 1977. – Vol. 125. – P. 37–41.
4. Gaussian-98 Revision A.7 / M. J. Frisch [et al.] // Pittsburgh (PA) – Gaussian Inc. 1998.
5. Chandra, A. K. A density functional study of weakly bound hydrogen bonded complexes / A. K. Chandra, M. T. Nguyen // Chem. Phys. – 1998. – Vol. 232. – P. 299–306.
6. Gas-phase acidities of some neutral Bronsted superacids: a DFT and *ab initio* study / I. A. Koppel, P. Burk, I. Koppel, I. Leito, T. Sonoda, M. Mishima // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – Vol. 122. – P. 5114–5124.
7. Smith, B. J. Gas-phase acidities: a comparison of density functional, MP2, MP4, F4, G2(MP2, SVP), G2(MP2) and G2 procedures / B. J. Smith, L. Radom // Chem. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 245. – P. 123–128.
8. Geissler, P. L. Potential energy landscape for proton transfer in $(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}^+$: comparison of density functional theory and wavefunction-based methods / P. L. Geissler, T. V. Voorhis, C. Dellago // Chem. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 324. – P. 149–155.
9. Kryachko, E. S. Low energy barrier proton transfer in protonated benzene–water complex / E. S. Kryachko, M. T. Nguyen // J. Phys. Chem. A – 2001. – Vol. 105. – P. 153–155.