

ПЕРЕГРУППИРОВКИ В РЯДУ ДИКАРБА-НИДО-УНДЕКАБОРАТОВ

С.П. Князев, доцент, А.Ю. Костюкович, аспирант

кафедра Химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: dfiblyp@gmail.com

Методами квантовой химии исследованы термические и химически инициируемые термические перегруппировки изомеров дикарба-нидо-ундекаборатов. Показано, что кинетическая стабильность дианионов этих соединений уменьшается в ряду: $2,9 > 7,8 > 1,7 > 2,4 > 2,8 > 1,2 > 2,7 > 2,3$.
The thermal and chemically initiated thermal rearrangements of dicarba-nido-undecaborates was explored by computational chemistry. It was shown that the kinetic stability of dianions of these compounds is reduced in the series $2,9 > 7,8 > 1,7 > 2,4 > 2,8 > 1,2 > 2,7 > 2,3$.

Ключевые слова: дикарба-нидо-ундекаборат, квантово-химические расчеты, кинетическая стабильность, перегруппировка, структура.

Key words: dicarba-nido-undecaborate, computational chemistry, kinetic stability, rearrangement, structure

Характерным свойством 11-ти вершинных *нидо*-карборанов, как и других полиэдрических соединений бора, является их способность к перегруппировкам. Первая реакция изомеризации в ряду дикарба-нидо-ундекаборатов была открыта Хоторном и сотрудниками. При 300°C фенильное производное 7,8-дикарба-нидо-ундекабората(1-) перегруппируется в 7,9-изомер [1, 2]. Позже было обнаружено, что дикарболлид-ионы в реакциях с алкилгалогенидами изомеризуются при комнатной температуре. Механизм данных реакций, доказанный на основании данных рентгеноструктурного анализа промежуточных соединений и спектров ЯМР ^{11}B и ^1H селективно дейтерированных [3, 4] начальных, промежуточных и конечных соединений реакций 7,8- и 7,9- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$ с алкилгалогенидами, заключается в миграции одного из атомов открытой грани на место недостающей вершины икосаэдра [5, 6]. Эти реакции были названы, в соответствии с причинной обусловленностью их протекания, химически инициируемыми термическими перегруппировками.

Перегруппировки являются единственным известным способом получения 2,7- и 2,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{13}$ и определяют возможность получения остальных изомеров, что обуславливает технологическую важность этих процессов. Тем не менее, в литературе относительно мало публикаций, посвященных исследованию данного свойства дикарба-нидо-ундекаборатов [1, 2, 5-7], а в расчетных работах оно, как правило, ограничивается рассмотрением только термодинамической стабильности этих соединений.

Направление реакций изомеризации определяется термодинамической стабильностью 11-ти вершинных *нидо*-карборанов, а условия их протекания – кинетической. В данной статье методами квантовой химии проводятся исследования кинетической стабильности (термодинамическая стабильность обсуждалась в предыдущей работе) изомеров дикарба-нидо-ундекабората. В этой связи, нами рассмотрены и количественно охарактеризованы все возможные перегруппировки незамещенных дианионов и все экспериментально известные, как термические, так и химически инициируемые термические перегруппировки этих соединений.

Методы и приближения расчетов

В данной работе с применением программного комплекса Gaussian 09 [8] в приближении B3LYP/6-31G** проведены расчеты и анализ структур, энергий и термодинамических параметров (при температуре 298.15 К и давлении 0.1 МПа) начальных, промежуточных, конечных структур и переходных состояний термических перегруппировок дикарба-нидо-ундекаборатов.

Химически инициируемые термические перегруппировки, имеющие более низкие потенциальные барьеры, изучались в приближениях B3LYP/6-31G** и в M062X/6-311+G**. В последнем использовался функционал, более подходящий для расчета энергий и термодинамических параметров переходных состояний [9].

Перегруппировка замещенного дианиона 2,7-изомера изучалась отдельно с использованием континуальной модели РСМ (оптимизация и точечный расчет, среда – ТГФ) в приближениях B3LYP/6-31+G** и M062X/6-311+G**.

Оптимизацию и расчет термодинамических функций для начальных, промежуточных и конечных структур реакций изомеризации проводили в основном синглетном состоянии ($S = 1$). Анализ частот по окончанию расчетов показал отсутствие мнимых колебаний. Это свидетельствует о нахождении стационарных точек, отвечающих минимуму потенциальной энергии.

Найденные переходные состояния соответствуют седловой точке первого порядка на поверхности потенциальной энергии, что подтверждается наличием одной мнимой частоты у рассчитанных структур.

Обсуждение результатов

В приближении B3LYP/6-31G** найден механизм экспериментально известной реакции изомеризации фенильного производного 7,8-дикарба-нидо-ундекабората, 7-Ph-7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^-$ (1).

Возможны два варианта протекания рассматриваемой реакции, соответствующие миграциям девятого и одиннадцатого атомов бора. При миграции атома B11 (соседнего с замещенным атомом углерода) образуется промежуточный 2,7-изомер, в котором фенильная группа связана с седьмым атомом углерода, находящимся в откры-

той грани (4). Перегруппировка проходит через переходное состояние (ПС) 2, потенциальный барьер для параметра $\Delta(E+ZPE)$ составляет 199.4 кДж/моль. На второй стадии происходит миграция замещенного атома углерода и образование стабильного 7,9-изомера 8 через переходное состояние 6. Потенциальный барьер второй стадии ниже первого и равен 163.4 кДж/моль. (табл. 1, рис. 1 и 2).

В случае протекания перегруппировки по второму механизму, мигрирует атом В9 (соседний с незамещенным атомом углерода) и через ПС 3 образуется 2,7-изомер, в котором фенильная груп-

па связана со вторым атомом углерода, находящимся в закрытой части полиэдра (5). Энергия 5 на 15.5 кДж/моль выше энергии 4, однако, потенциальный барьер реакции по второму механизму меньше и составляет 193.5 кДж/моль. На второй стадии происходит миграция незамещенного атома углерода, реакция проходит через ПС 7 и приводит к образованию 8. Потенциальный барьер второй стадии составляет 179.3 кДж/моль. Различие потенциальных барьеров перегруппировки по двум различным механизмам небольшое – менее 6 кДж/моль, поэтому возможны оба этих механизма.

Таблица 1. Термодинамические параметры начальных, промежуточных, конечных структур и переходных состояний перегруппировки $7\text{-Ph-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^- \rightarrow 7\text{-Ph-}7,9\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^-$. B3LYP/6-31G**.

	1	2	4	6	3	5	7	8
ΔE	67.72	277.68	163.98	336.82	271.28	179.24	370.77	0.00
$\Delta(E+ZPE)$	65.79	265.30	159.63	322.95	259.33	175.02	354.46	0.00
ΔH	66.00	267.19	160.30	324.58	261.50	175.85	356.64	0.00
ΔG	65.71	263.72	159.51	321.11	255.94	173.93	353.63	0.00
ΔS	1.00	11.70	2.55	11.58	18.56	6.40	10.07	0.00
ν	-	-282.4	-	-333.2	-267.0	-	-605.1	-

*Параметры ΔE , $\Delta(E+ZPE)$, ΔH и ΔG приведены в кДж/моль; энтропия, ΔS , – в Дж/(моль·К); за ноль приняты значения соответствующих параметров 8; значения мнимых частот приведены в см^{-1} .

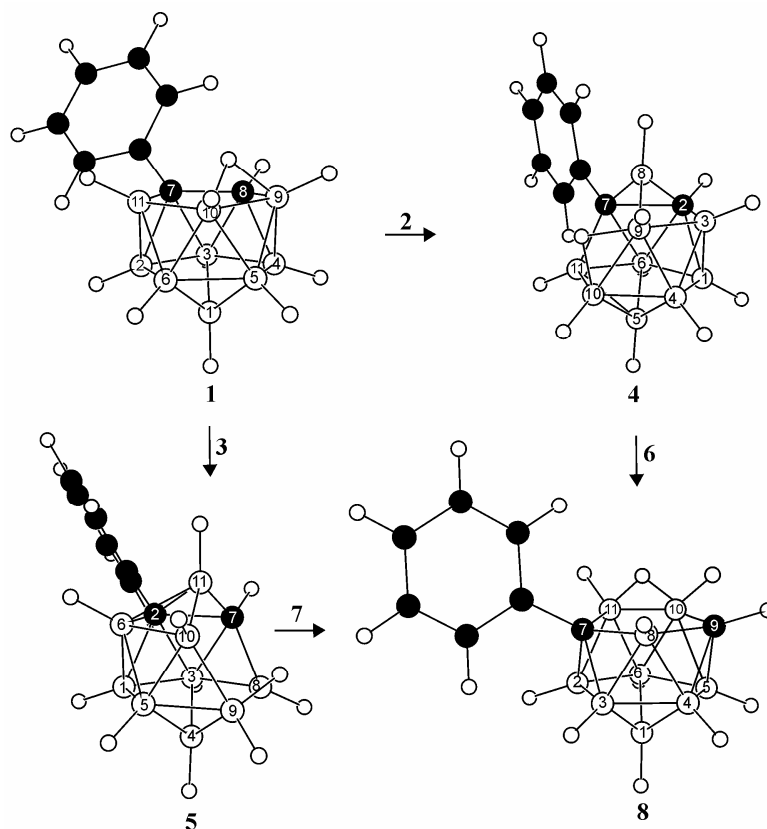


Рис. 1. Начальные, промежуточные и конечные структуры реакции изомеризации $7\text{-Ph-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^- \rightarrow 7\text{-Ph-}7,9\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^-$.

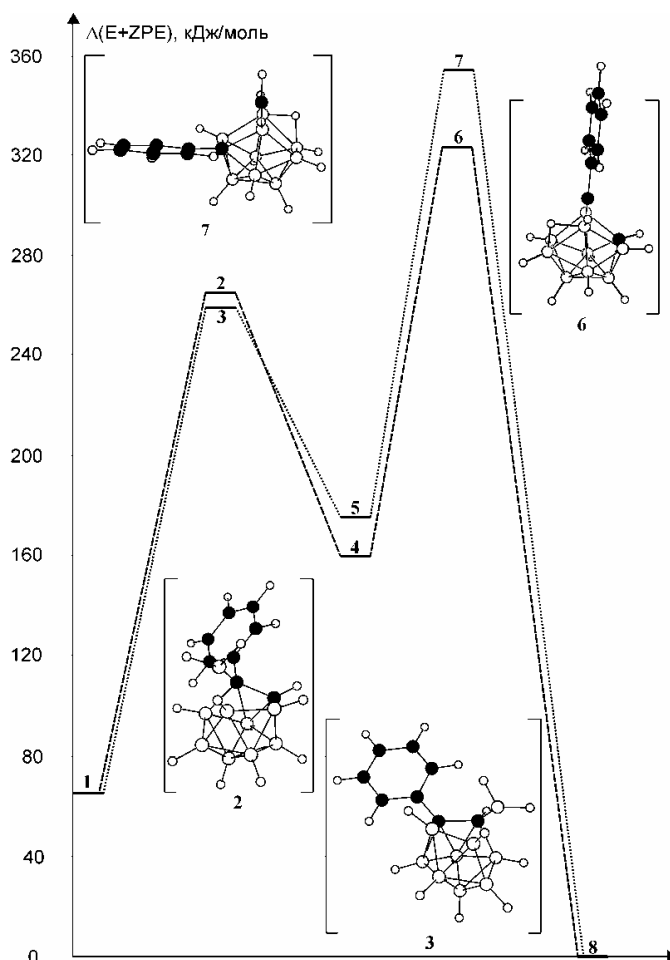


Рис. 2. Энергетический профиль и структуры переходных состояний реакции изомеризации $7\text{-Ph-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^- \rightarrow 7\text{-Ph-}7,9\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^-$. B3LYP/6-31G**.

В рамках исследования кинетической стабильности в реакциях термической изомеризации нами рассмотрены все возможные перегруппировки изомеров дианиона дикарба-*нудо*-ундекабората, соответствующие миграции одного из атомов открытой грани на место недостающей вершины икосаэдра, и найдены их потенциальные барьеры (рис. 3, табл. 2). Единственная термодинамически разрешенная перегруппировка 7,8-изомера в 7,9- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$ протекает через промежуточный 2,7-изомер. Потенциальный барьер реакции соответствует стадии $7,8 \rightarrow 2,7$ и равен 169.5 кДж/моль. 2,9-дикарба-*нудо*-ундекаборат перегруппируется в 7,9-структуру по следующей схеме: $2,9 \rightarrow 1,7 \rightarrow 2,8 \rightarrow 7,9$. Потенциальный барьер реакции определяется стадией $2,9 \rightarrow 1,7$ и равен 198.8 кДж/моль, что почти на 30 кДж/моль больше соответствующего параметра для 7,8-структуры. $2,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$ изомеризуется по двум возможным механизмам: $2,8 \rightarrow 7,9$ и $2,8 \rightarrow 1,7 \rightarrow 2,9$; но реализуется только первый из них, так как он выгоднее термодинамически и кинетически (потенциальный барьер - 54.8 кДж/моль). 1,7-Изомер перегруппируется по схеме $1,7 \rightarrow 2,8 \rightarrow 7,9$ (реакция $1,7 \rightarrow 2,9$ не реализуется вследствие ее кинетической затрудненности) с потенциальным барьером 108.9 кДж/моль, что почти вдвое выше аналогичного

параметра для 2,8-изомера. Потенциальные барьеры перегруппировок $2,7 \rightarrow 7,8$ и $2,7 \rightarrow 7,9$ различаются не сильно: 54.3 кДж/моль в первом случае и 43.9 во втором, но термодинамически более выгодна вторая реакция. Полученные результаты по перегруппировке дианиона 2,7-изомера расходятся с экспериментальными данными: замещенный $11\text{-Me-}2,7\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}^{2-}$ при низкой температуре в растворе ТГФ полностью изомеризуется в 7,8-структуру. Поэтому мы провели исследования данных реакций в приближениях, учитывающих влияние среды (см. ниже). Потенциальные барьеры реакций $2,4 \rightarrow 1,7$ и $2,4 \rightarrow 2,8 \rightarrow 7,9$ имеют близкие значения: 60.4 и 64.1 кДж/моль, соответственно, но второй вариант более выгоден термодинамически. Минимум на поверхности потенциальной энергии, соответствующий $2,3\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$, не был найден: в результате оптимизации 2,3-структура переходит в 7,8-изомер, что свидетельствует об отсутствии потенциального барьера данной реакции. Отметим при этом, что нами был обнаружен локальный минимум на поверхности потенциальной энергии для системы с противоионами $2,3\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-} 2\text{Li}^+$ и для моноаниона $2,3\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}^-$. $1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$ изомеризуется по механизму $1,2 \rightarrow 2,7 \rightarrow 7,9$ с низким потенциальным барьером 46.9 кДж/моль.

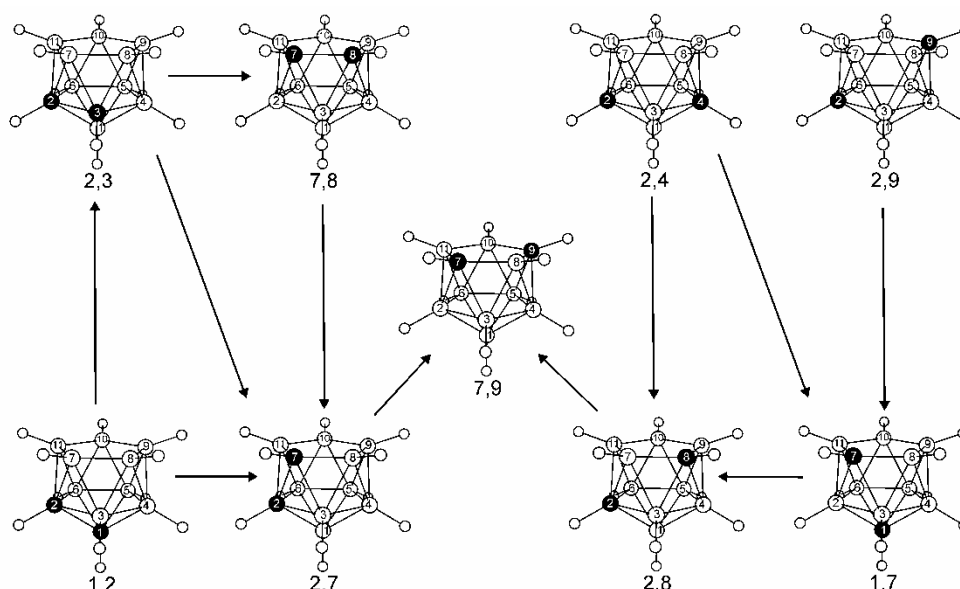


Рис. 3. Схема перегруппировок дианионов дикарба-нидо-ундекабората.

Таблица 2. Относительные энергии и потенциальные барьеры (кДж/моль) перегруппировок в ряду дикарба-нидо-ундекаборатов. B3LYP/6-31G**.

Изомер	Относительная энергия	Перегруппировка	Мигрирующий атом	Потенциальный барьер
7,9	0.00	7,8→2,7	B9; B11	169.46
7,8	71.10	2,9→1,7	C9	198.76
2,9	116.71	2,8→7,9	B7	54.80
2,8	125.57	2,8→1,7	B9	127.11
1,7	143.83	2,8→2,4	B10	186.39
2,7	186.22	1,7→2,9	C7	171.59
2,4	247.87	1,7→2,8	B8; B11	108.85
2,3	-	1,7→2,4	B9; B10	164.44
1,2	326.37	2,7→7,9	C7	43.85
		2,7→7,8	B11	54.34
		2,7→2,3	B10	192.07
		2,7→1,2	B9	187.06
		2,4→2,8	B7; B8	64.12
		2,4→1,7	B9; B11	60.40
		1,2→2,7	B7; B11	46.90
		1,2→2,3	B8; B10	123.77

Таким образом, получается следующий ряд понижения кинетической устойчивости изомеров дианиона дикарба-нидо-ундекабората в реакциях термической изомеризации: $2,9 > 7,8 > 1,7 > 2,4 > 2,8 > 1,2 > 2,7 > 2,3$ (7,9-изомер не изомеризуется).

Полученный ряд кинетической устойчивости в реакциях термической изомеризации согласуется с экспериментальными данными. Так наиболее стабильный 7,9-изомер не перегруппируется. Перегруппировка 2,9-изомера не известна. Фенильное производное моноаниона 7,8-структуры изомеризуется при 300°C. 2,7- и 2,8- $C_2B_9H_{12}^-$ перегруппируются уже при комнатной температуре. Остальные изомеры экспериментально не извест-

ны, в том числе и 1,7-изомер, который термодинамически и кинетически стабильнее полученного 2,7-изомера.

Известно, что протонирование ундекаборатов повышает их кинетическую устойчивость в реакциях термической изомеризации. Например, 2,7-изомер в форме дианиона не выделен даже при температуре ниже 0°C – он мгновенно перегруппируется. Моноанион 2,7-дикарба-нидо-ундекаборат устойчив при температуре около 0°C, но быстро перегруппируется при 20-30°C. В нейтральной форме 2,7-изомер относительно устойчив при комнатной температуре. Чтобы получить количественную характеристику возрастания кинети-

ческой стабильности при протонировании дикарба-нидо-ундекаборатов, мы провели расчеты (B3LYP/6-31G**) изомеризации моноаниона 7,8-изомера в 7,9- $C_2B_9H_{12}^-$ и сравнили полученные данные с параметрами аналогичной реакции дианиона. Результаты расчетов согласуются с экспериментом: данный процесс идет, как и в случае дианиона, через промежуточную 2,7-структуру и имеет два потенциальных барьера, составляющих 205.0 и 95.7 кДж/моль (по сравнению с 169.5 и 44.3 кДж/моль перегруппировки дианиона).

Химически инициируемые термические перегруппировки, протекающие в результате реакций дикарболлид-ионов с электрофильными агентами, идут при значительно более низких температурах, чем термические перегруппировки. Такое снижение потенциального барьера обусловлено дестабилизацией исходной системы из-за невыгодной аксиальной ориентации заместителя относительно открытой грани. Нами количественно охарактеризованы (B3LYP/6-31G** и M062X/6-311+G**) известные химически инициируемые термические перегруппировки 7,9- и 7,8-дикарба-нидо-ундекаборатов. На первой стадии реакции изомеризации 7,9-изомера (**9**) мигрирует 10 или 11 атом бора с заместителем и образуется нестабильный 2,8-изомер (**11**), энергия которого на 9.4 кДж/моль (по параметру $\Delta(E+ZPE)$, M062X/6-311+G**) выше энергии начальной структуры (табл. 3, рис. 4). Это

подтверждают экспериментальные данные, свидетельствующие об установлении равновесия между этими структурами, которое почти полностью смещено влево. Потенциальный барьер первой стадии составляет 102.0 (B3LYP/6-31G**) и 108.7 (M062X/6-311+G**) кДж/моль. Вторая стадия изомеризации, соответствующая обратной миграции атома бора с заместителем и вывод его в экваториальное положение, в случае моноаниона затруднена. Мостиковый атом водорода мигрирует вместе с атомом бора и занимает концевое положение, препятствуя заместителю принять выгодную ориентацию. Однако после депротонирования соответствующего моноаниона, согласно экспериментальным данным, перегруппировка протекает необратимо при комнатной температуре. Расчетные значения потенциального барьера данного процесса составляют 37.2 (B3LYP/6-31G**) и 53.5 (M062X/6-311+G**) кДж/моль, а разница в термодинамической стабильности соответствующих депротонированных структур – 122.9 кДж/моль. Результаты расчетов с применением различных функционалов хорошо согласуются между собой. При расчетах в приближении M062X/6-311+G** с использованием более современного функционала и расширенного базиса получаются более высокие потенциальные барьеры перегруппировок.

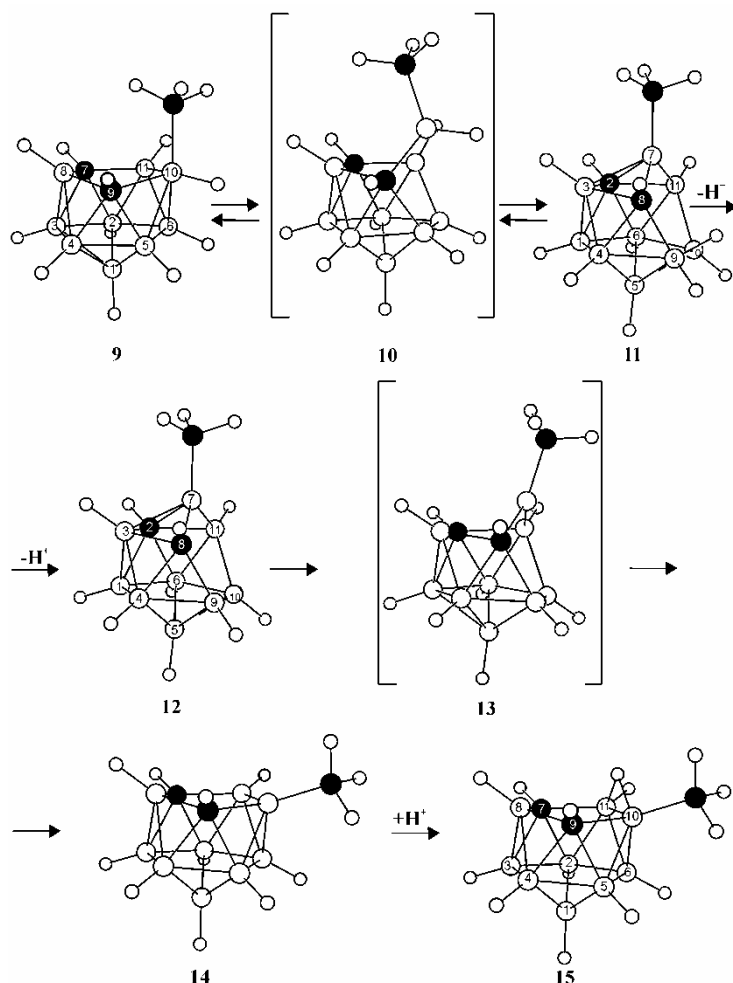


Рис. 4. Химически инициируемые термические перегруппировки 7,9-дикарба-нидо-ундекабората.

Таблица 3. Термодинамические параметры начальных, промежуточных, конечных и переходных состояний химически инициируемой термической перегруппировки 7,9-дикарба-нидо-ундекабората.

	9	10	11	12	13	14	15
B3LYP/6-31G**							
ΔE	88.24	202.77	105.38	125.90	166.82	0.00	0.00
$\Delta(E+ZPE)$	86.32	188.18	101.87	122.89	160.14	0.00	0.00
ΔH	86.48	191.24	102.49	123.60	160.39	0.00	0.00
ΔG	87.15	183.59	101.53	122.31	159.68	0.00	0.00
ΔS	-2.13	25.67	3.14	4.47	2.47	0.00	0.00
ν	-	-170.64	-	-	-175.91	-	-
M062X/6-311+G**							
ΔE	93.67	211.47	104.58	124.65	183.13	0.00	0.00
$\Delta(E+ZPE)$	91.96	200.81	101.32	122.14	175.77	0.00	0.00
ΔH	91.88	201.98	101.87	122.60	176.15	0.00	0.00
ΔG	93.17	199.51	100.91	121.89	175.14	0.00	0.00
ΔS	-4.35	8.15	3.18	2.34	3.39	0.00	0.00
ν	-	-182.91	-	-	-202.99	-	-

*Значения термодинамических параметров для структур **9**, **10**, **11** и **15** приведены относительно наименьших параметров **15**, принятых за ноль. Значения термодинамических параметров для структур **12**, **13** и **14** приведены относительно наименьших параметров **14**, принятых за ноль.

В случае 7,8-изомера, в начале, метильная группа присоединяется к 10-му атому бора и занимает аксиальное положение (**16**) (табл. 4, рис. 5 и 6). Далее происходит переход аксиально ориентированной метильной группы к атому В9 (В11) через ПС **17**. Потенциальный барьер перехода составляет 63.1 (B3LYP/6-31G**) и 57.9 кДж/моль (M062X/6-311+G**). Затем атом бора с заместителем мигрирует на место недостающей вершины икосаэдра. Потенциальные барьеры миграции равны 69.2 (B3LYP/6-31G**) и 88.0 кДж/моль (M062X/6-311+G**). В результате миграции образуется 2,7-изомер с экваториально ориентированным заместителем (**20**). Затем, **20** изомеризуется в 8-метил-7,9-

дикарба-нидо-ундекаборат(1-) (**24**) за счет последовательных миграций атомов открытой грани углерода и бора. Потенциальные барьеры этих стадий составляют 77.7 и 20.7 (B3LYP/6-31G**) или 94.8 и 10.1 кДж/моль (M062X/6-311+G**), соответственно. Так как энергия активации изомеризации **20** в **22** выше, чем соответствующий параметр превращения **18** в **20**, промежуточный нестабильный изомер **20** удалось выделить и провести рентгеноструктурный анализ [10]. В результате химического инициирования потенциальный барьер перегруппировки моноаниона 7,8-дикарба-нидо-ундекабората в 2,7-изомер снижается с 204.8 до 79.4 кДж/моль (B3LYP, параметр ΔE).

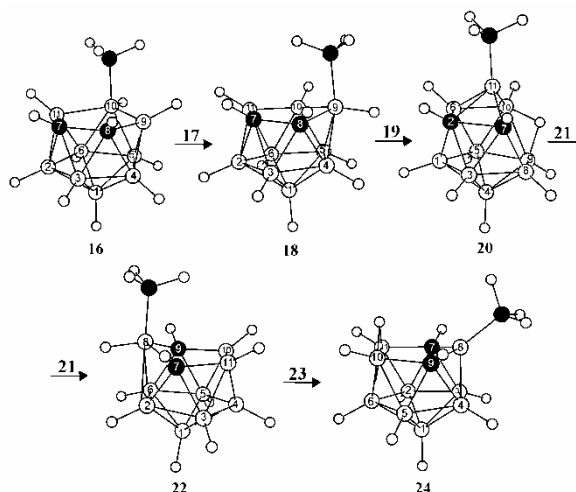


Рис. 5. Начальные, промежуточные и конечные структуры химически инициируемой термической перегруппировки 7,8-дикарба-нидо-ундекабората.

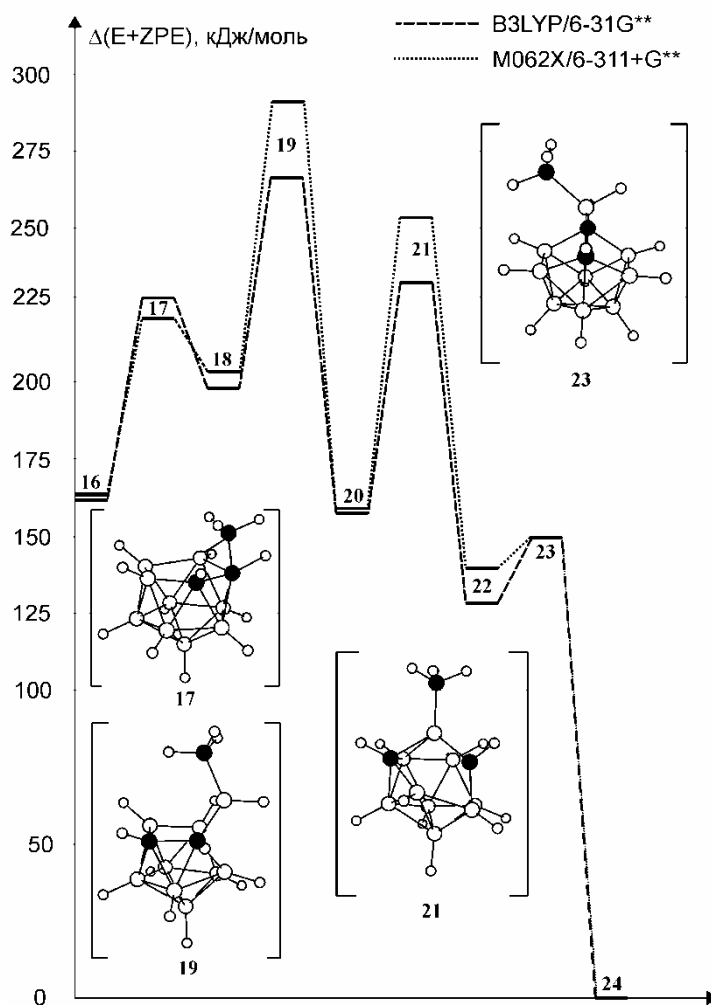


Рис. 6. Энергетический профиль и структуры переходных состояний химически инициируемой термической перегруппировки 7,8-дикарба-*нидо*-ундекабората.

Таблица 4. Термодинамические параметры начальных, промежуточных, конечных и переходных состояний химически инициируемой термической перегруппировки 7,8-дикарба-*нидо*-ундекабората.

	16	17	18	19	20	21	22	23	24
B3LYP/6-31G**									
ΔE	161.35	227.81	200.05	279.56	163.56	252.10	132.17	160.64	0
$\Delta(E+ZPE)$	160.34	223.42	197.05	266.22	158.13	235.79	128.41	149.10	0
ΔH	160.60	223.80	197.76	270.28	159.26	239.93	129.12	147.14	0
ΔG	161.85	226.93	197.80	266.52	157.59	235.25	128.49	149.64	0
ΔS	-4.22	-10.45	-0.17	12.71	5.52	15.76	2.09	-8.36	0
v	-	-324.5	-	-96.2	-	-222.0	-	-175.1	-
M062X/6-311+G**									
ΔE	163.56	223.63	206.07	300.54	163.27	269.11	142.62	159.68	0
$\Delta(E+ZPE)$	163.19	221.08	203.44	291.47	158.80	253.64	139.32	149.39	0
ΔH	162.77	219.66	203.61	292.39	159.55	256.53	139.78	149.48	0
ΔG	164.57	223.09	204.28	290.68	158.00	251.22	139.82	149.60	0
ΔS	-5.94	-11.54	-2.13	5.81	5.18	17.68	-0.17	-0.33	0
v	-	-277.3	-	-208.7	-	-237.8	-	-175.5	-

Другое направление перегруппировки наблюдается при отрыве мостикового атома водорода от промежуточного моноаниона **20**. При этом происходит образование дианиона **27**, который сразу претерпевает обратную изомеризацию в 9-метил-7,8-изомер **25**. Так как 8-Ме-7,9- $C_2B_9H_{10}^{2-}$ (**15**) на 73.6 кДж/моль (B3LYP/6-31G**) стабильнее **25**, такое направление реакции обусловлено кинетическими затруднениями перегруппировки **27** в **15** относительно обратной перегруппировки **27** в **25**, наблюдаемой экспериментально. Однако данные расчетов B3LYP/6-31G** свидетельствуют об очень близких значениях данных потенциальных барьеров. Так, изомеризация **27** в **25** имеет потен-

циальный барьер 39.3 кДж/моль, а превращение **27** в **15**, которое, судя по экспериментальным данным, кинетически затруднено, обладает даже меньшим значением энергии активации 36.4 кДж/моль (табл. 5). В связи с обнаружившимся расхождением с экспериментом, мы провели расчеты данных перегруппировок в расширенных приближениях, в том числе учитывающих влияние растворителя (рис. 7, табл. 5). Новые данные лучше согласуются с экспериментом: изомеризация **27** в **15** имеет меньшую энергию активации на 8.8 (PCM(THF)_B3LYP/6-311+G**), 6.3 (M062X/6-311+G**) и 18.0 кДж/моль (PCM(THF)_M062X/6-311+G**).

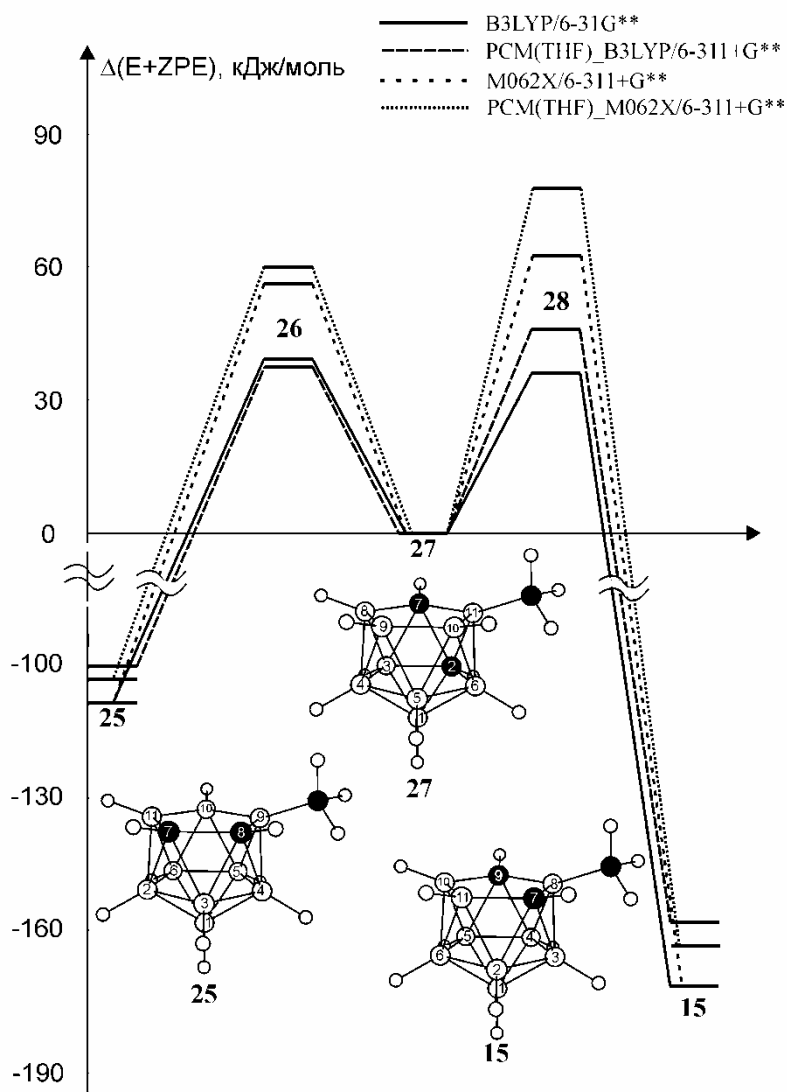


Рис. 7. Потенциальные барьеры возможных перегруппировок дианиона 11-Ме-2,7- $C_2B_9H_{10}^{2-}$ (**27**).

Выводы

1. Проведено компьютерное моделирование термических и химически инициируемых термических перегруппировок дикарба-нидо-ундекаборатов в приближениях B3LYP/6-31G**, M062X/6-311+G**, PCM/B3LYP/6-311+G**, PCM/M062X/6-311+G**, и получены энергии и термодинамические параметры соответствующих структур.

2. Установлен ряд понижения кинетической устойчивости изомеров дианиона дикарба-нидо-ундекабората в реакциях термической изомеризации: 2,9 > 7,8 > 1,7 > 2,4 > 2,8 > 1,2 > 2,7 > 2,3 (7,9-изомер не изомеризуется).

3. Показано, что перегруппировки моноанионов дикарба-нидо-ундекаборатов имеют более высокие потенциальные барьеры, чем аналогичные реакции дианионов.

Таблица 5. Потенциальные барьеры перегруппировок возможных перегруппировок дианиона 11-Ме-2,7-С₂В₉Н₁₀²⁻ (27).

	25	26	27	28	15
B3LYP/6-31G**					
ΔE	-112.57	42.97	0.00	42.22	-187.31
Δ(E+ZPE)	-108.89	39.46	0.00	36.20	-182.58
ΔH	-109.68	38.96	0.00	36.32	-183.71
ΔG	-108.55	39.63	0.00	36.24	-181.70
ΔS	-3.80	-2.34	0.00	0.29	-6.60
v		-195.7		-455.5	
PCM(THF)_B3LYP/6-311+G**					
ΔE	-103.37	41.09	0.00	52.63	-171.92
Δ(E+ZPE)	-100.15	37.45	0.00	46.27	-168.16
ΔH	-100.91	36.78	0.00	46.48	-169.29
ΔG	-99.78	37.95	0.00	46.27	-167.07
ΔS	-3.80	-3.97	0.00	0.59	-7.44
v	-	-180.6	-	-452.6	-
M062X/6-311+G**					
ΔE	-112.11	61.40	0.00	70.56	-186.34
Δ(E+ZPE)	-109.01	56.64	0.00	62.83	-182.54
ΔH	-109.56	56.51	0.00	63.41	-183.38
ΔG	-108.85	56.51	0.00	62.57	-181.91
ΔS	-2.38	0.00	0.00	2.88	-4.85
v	-	-232.9	-	-489.3	-
PCM(THF)_M062X/6-311+G**					
ΔE	-105.67	65.54	0.00	86.82	-175.52
Δ(E+ZPE)	-103.16	60.02	0.00	78.04	-173.64
ΔH	-103.62	59.90	0.00	78.88	-174.22
ΔG	-103.00	60.11	0.00	77.50	-173.05
ΔS	-2.13	-0.71	0.00	4.68	-3.97
v		-228.1		-503.1	

ЛИТЕРАТУРА:

1. Garret P.M., Tebbe F.N., Hawthorne M.F. The thermal isomerization of C-phenyldicarba-undecaborate(12) // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 22. P. 5016–5017.
2. Hawthorne M.F., Young D.C., Garrett P.M., Owen D.A., Schwerin S.G., Tebbe F.N., Wegner P.A. The preparation and characterization of the (3)-1,2- and (3)-1,7-dicarbadodecahydroundecaborate ions // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 4. P. 862–868.
3. Князев С.П., Братцев В.А., Станко В.И. Селективность дейтерообмена в додекагидро-7,8-дикарбанидоундекаборате(1-), 7,8-С₂В₉Н₁₂⁻ // Журн. общей химии. 1976. Т. 46. № 12. С. 2751–2752.
4. Lee H., Onak T., Jaballas J., Tran U., Truong T.U., To H.T. Conversion of site-specific deuterated closo-1,2- and 1,7-С₂В₁₀Н₁₂ to deuterated *nido*-7,8- and 7,9-[C₂В₉Н₁₂]⁻ ions, respectively; mechanistic inferences. Comparisons of GIAO-NMR generated [C₂В₉Н₁₂]⁻ chemical shifts with experimental values, and consideration of two principal isomers of the 7,8-[C₂В₉Н₁₂]⁻ ion by comparison of geometry optimization data,

NMR chemical shift data, and NMR coupling data to respective experimental data // Inorg. Chim. Acta. 1999. V. 289. № 1-2. P. 11–19.

5. Князев С.П., Братцев В.А., Станко В.И. Структурные перегруппировки в ряду дикарба-*нido*-ундекаборатов при алкилировании. Получение и свойства нового типа дикарба-*нido*-ундекабората(1-) – 11-R-2,7-C₂B₉H₁₁⁻ // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. С. 837–840.

6. Князев С.П., Братцев В.А., Станко В.И. Получение и свойства μ -акил-7,9-дикарба-*нido*-ундекаборатов(1-) // Журн. общей химии. 1977. Т. 47. № 11. С. 2627–2628.

7. Fox M.A., Howard A.K., Hughes A.K., Malget J.M., Yufit D.S. Synthesis of isomeric B-methylated tantalum carboranes, (Me₂N)₃TaC₂B₉H₁₀Me // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2001. V. 15. P. 2263–2269.

8. Gaussian 09, Revision A.02. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox. – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

9. Jacquemin D., Perpète E.A., Ciofini I., Adamo C. Assessment of functionals for TD-DFT calculations of singlet triplet transitions // J. Chem. Theory Comput. 2010. V. 6. P. 1532–1537.

10. Struchkov Yu.T., Antipin M.Yu., Stanko V.I., Brattsev V.A., Kirillova N.I., Knyazev S.P. The structure of a new isomer of dicarba-*nido*-undecaborane(13) // J. Organomet. Chem. 1977. V. 141. P. 133–139.