

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ИЗОМЕРОВ МОНО- И ДИАНИОНОВ ДИКАРБА-НИДО-УНДЕКАБОРАТОВ

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

кафедры Химии и технологии элементоорганических соединений

им. К.А. Андрианова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: knyazev.s.p@mail.ru

В приближениях B3LYP/6-31G**, B3LYP/6-311+G**, M062X/6-311+G**, MP2/6-311+G**, PCM/B3LYP/6-311+G**, G2MP2 и G2 рассчитаны структурные и термодинамические параметры изомеров моно- и дианионов дикарба-нидо-ундекаборатов.

The structural and thermodynamic parameters of isomers of mono- and dianions of dicarba-nido-undecaborates were calculated by DFT (B3LYP/6-31G**, B3LYP/6-311+G**, M062X/6-311+G**, PCM/B3LYP/6-311+G**), MP2 (MP2/6-311+G**), G2MP2, G2 approximations.

Ключевые слова: дикарба-нидо-ундекаборат, квантово-химические расчеты, строение, энергия, термодинамические параметры.

Key words: dicarba-nido-undecaborates, computational chemistry, structure, energy, thermodynamic parameters.

Дикарба-нидо-ундекабораты представляют собой 11-вершинные фрагменты икосаэдрического клозо-карборана (12). Они являются исходными соединениями для синтеза средних клозо- и нидо-карборанов рядов C_2B_6 , C_2B_7 , C_2B_8 . Основное направление практического использования дикарба-нидо-ундекаборатов связано с получением на их основе многочисленных комплексов с переходными металлами, которые нашли применение в каталитических системах, в качестве модификаторов полимерных композиций, в компонентах систем экстракции изотопов цезия и стронция из продуктов переработки ТВЭЛов ядерных реакторов. Теоретический интерес к этим соединениям обусловлен их необычным электронным строением, которое невозможно описать в рамках классической теории химической связи. Всего возможно 9 изомеров положения атомов углерода в дикарба-нидо-ундекаборатах (7,8-; 7,9-; 2,9-; 2,7-; 2,8-; 1,7-; 2,4-; 2,3- и 1,2-изомеры). Экспериментально получено 5 изомеров: 7,8-; 7,9- и 2,9-изомеры синтезированы щелочным расщеплением 1,2-, 1,7- и 1,2-дикарба-клозо-додекаборанов (12) [1, 2], а 2,7- и 2,8-изомеры – в результате химически инициируемых термических перегруппировок 7,8- и 7,9-дикарба-нидо-ундекаборатов [3, 4].

Важнейшими параметрами, определяющими возможность существования и направления перегруппировок изомеров дикарба-нидо-ундекаборатов, являются их термодинамические характеристики. В настоящее время опубликован ряд расчетных работ, в которых обсуждается строение и устойчивость дикарба-нидо-ундекаборатов [5–7]. Однако в них рассматриваются либо не все возможные изомеры, либо термодинамическая стабильность этих соединений обсуждается в рамках одного метода без учета его ограничений. Учитывая теоретическую и практическую значимость химии 11-вер-

шинных нидо-карборанов, нами проведены систематические исследования закономерностей строения и реакционной способности этих соединений. В данной статье впервые в методически обоснованных приближениях квантовой химии рассчитаны фундаментальные термодинамические параметры всех возможных изомеров моно- и дианионов дикарба-нидо-ундекаборатов, что создает научную основу целенаправленного синтеза этих соединений. В последующих публикациях будут приведены результаты исследований закономерностей перегруппировок и электронного строения дикарба-нидо-ундекаборатов.

МЕТОДЫ И ПРИБЛИЖЕНИЯ РАСЧЕТОВ

В данной работе с применением программного комплекса Gaussian 09 [8] проведены расчеты и анализ структур, энергий и термодинамических параметров всех изомеров дианионов дикарба-нидо-ундекабората(2-) ($C_2B_9H_{11}^{2-}$) в приближениях B3LYP/6-311+G**, MP2/6-311+G**, G2MP2 и G2. Учет влияния среды (тетрагидрофуран) осуществлен с использованием континуальной модели PCM (оптимизация геометрии и расчет термодинамических параметров в приближении B3LYP/6-311+G**). Рассчитаны литиевые соли изомеров дикарба-нидо-ундекаборатов $C_2B_9H_{11}Li_2$ и $C_2B_9H_{12}Li$ в приближениях MP2/6-31G** и B3LYP/6-311+G**. Методами Функционала плотности (B3LYP/6-31G**, B3LYP/6-311+G** и M062X/6-311+G**) и Меллера-Плессета 2-го порядка (MP2/6-311+G**) найдены структуры и термодинамические параметры моноанионов дикарба-нидо-ундекабората(1-) ($C_2B_9H_{12}$).

Оптимизацию структур и расчет термодинамических функций проводили для молекул в основном синглетном состоянии ($S = 1$). Анализ частот по окончании расчетов показал отсутствие мнимых колебаний. Это свидетельствует

о нахождении стационарных точек, отвечающих минимуму потенциальной энергии.

В приближении B3LYP/6-311G** и M062X/6-311+G** найдены переходные состояния миграций мостикового протона в $C_2B_9H_{12}^-$, что подтверждено наличием одной мнимой частоты у каждой структуры.

Средние отклонения межатомных расстояний $7,8-C_2B_9H_{12}^-$, рассчитанные в приближениях HF/6-311+G**, B3LYP/6-311+G** и MP2/6-311+G**, от экспериментальных значений $((PSH^+)(7,8-C_2B_9H_{12}^-))$, где PS – «Proton sponge» – 1,8-бис-(диметиламино)нафталин (метод дифракции нейтронов, [9]), не превышают 0.012, 0.009 и 0.011 Å, а максимальные отклонения – 0.032, 0.017 и 0.020 Å, соответственно. Средние отклонения межатомных расстояний для литиевой соли $7,8-C_2B_9H_{12}^- Li^+$, рассчитанной в приближении B3LYP/6-311+G**, составляют 0.011 Å, а максимальное отклонение – 0.029 Å. Структурные параметры, полученные с использованием DFT и MP2 вычислений, лучше согласуются с экспериментальными данными, чем результаты расчетов методом Хартри-Фока. Различия значений структурных параметров, рассчитанных в приближениях B3LYP/6-311+G** и MP2/6-311+G**, и экспериментальных величин незначительны – 0.002 Å.

В статье принята следующая нумерация соединений: дианионы дикарба-*нидо*-ундекабората обозначаются числами от 1 до 9 в порядке увеличения их относительных энергий. Моноанионы обозначены двузначными цифрами, первое значение которых определяет положение атомов углерода в каркасе, а второе – положение мостикового протона над открытой гранью. Литиевые соли дианионов и моноанионов пронумерованы трехзначными цифрами, где первые два значения имеют смысл, указанный выше, а третье определяет положение противоиона (противоионов).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ величин энергий (табл. 1) и термодинамических параметров (значения термодинамических параметров, полученные методом G2, приведены в табл. 2) изомеров дианионов дикарба-*нидо*-ундекабората(2-) свидетельствует об уменьшении стабильности этих соединений в ряду: 7,9-, 7,8-, 2,9-, 2,8-, 1,7-, 2,7-, 2,4-, 2,3-, 1,2- $C_2B_9H_{11}^{2-}$ (рис. 1). Относительные энергии дианионов дикарба-*нидо*-ундекабората, полученные методами G2MP2 и G2, хорошо согласуются между собой и различаются менее чем на 0.4 кДж/моль. Максимальные отклонения значений энергий изомеров, полученных в приближениях B3LYP/6-311+G** и MP2/6-311+G**, от аналогичных параметров, рассчитанных методами G2MP2 и G2, невелики и составляют 9.64 (для 9) и 4.78 кДж/моль (для 3),

соответственно. Таким образом, при ограничении расчетных возможностей для применения методов G2MP2 и G2, оптимальными приближениями для исследования дикарба-*нидо*-ундекаборатов, имеющими лучшее соотношение точности и расчетного времени являются B3LYP/6-311+G** или MP2/6-311+G**.

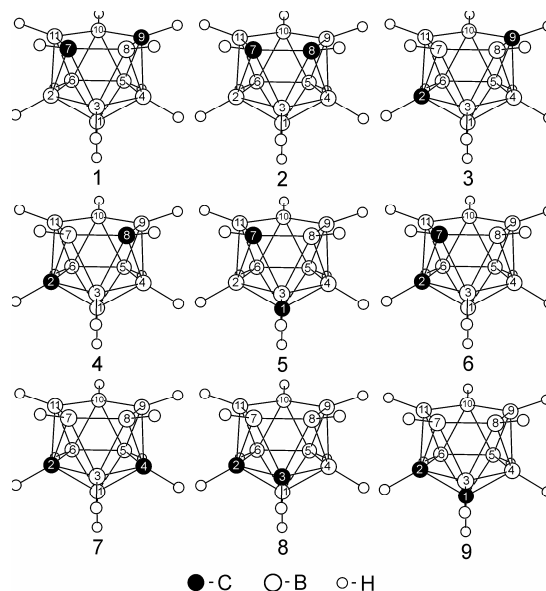


Рис. 1. Изомеры дианионов дикарба-*нидо*-ундекабората.

Дипольные моменты изомеров дианионов дикарба-*нидо*-ундекаборатов(2-) различаются в пределах от 2.77 (7,9-изомер) до 10.11 Д (1,2-изомер). Для оценки влияния этого фактора на термодинамическую устойчивость дикарба-*нидо*-ундекаборатов в растворе были проведены расчеты изомеров $C_2B_9H_{11}^{2-}$ в рамках континуальной модели поляризованного континуума. Ряд возрастания энергий, полученный в рамках этого приближения (табл. 1, столбец PCM_B3LYP/6-311+G**, в скобках указаны значения дипольных моментов структур), совпадает с рядами, вычисленными в приближении изолированных молекул. Наибольшие различия в величинах энергий, как и следовало ожидать, наблюдаются для изомеров, чьи дипольные моменты максимально отличаются от дипольного момента 7,9-изомера, энергия которого принята за ноль.

Использование приближения изолированных молекул для моделирования анионов дикарба-*нидо*-ундекаборатов и описания их реакционной способности в растворе предполагает, что в растворе соли 11-вершинных *нидо*-карборанов в значительной степени диссоциированы и существуют в виде отдельных сольватированных ионов $C_2B_9H_{11}^{2-}$ (или $C_2B_9H_{12}^-$) и M^+ . В литературе на этот счет существуют различные точки зрения, как рассматривающие соли ундекаборатов с противоионами Li, Na, K, Cs и с тетраалкиламмониевым противоионом, существующими в растворе в виде отдельных сольватированных ионов [10], так и предпо-

лагающие значительное взаимодействие между катионом и открытой гранью каркаса в солях $M_2(C_2B_9H_{11})$ [5]. Последняя точка зрения основывается на том, что химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{11}B 7,9-, 7,8- и 2,9-изомеров зависят от природы противоиона, а в спектрах ЯМР 7Li растворов этих изомеров в CD_3CN

различаются два пика. Так как в конденсированных фазах возможно влияние взаимодействия отрицательно заряженного каркаса с противоионами на термодинамическую стабильность системы, нами была проведена оптимизация геометрии и расчет энергий литиевых солей ундекаборатов в приближениях MP2/6-31G**.

Таблица 1. Относительные энергии (кДж/моль) изомеров дианионов дикарба-*нидо*-ундекаборатов ($C_2B_9H_{11}^{2-}$).

Изомер	№	B3LYP/ 6-311+G**	MP2/ 6-311+G**	G2MP2	G2	PCM_B3LYP/ 6-311+G**	MP2/ 6-31G**_2Li+
7,9	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00 (2.77*)	0.00 {101**}
7,8	2	69.09	64.78	67.67	67.96	59.62 (6.71)	32.77 {201}
2,9	3	114.81	107.81	112.59	112.71	112.46 (3.61)	77.14 {301}
2,8	4	123.86	120.09	120.71	120.84	117.49 (6.03)	64.65 {401}
1,7	5	141.04	140.83	137.18	137.39	146.94 (6.95)	71.69 {501}
2,7	6	182.35	174.68	177.28	177.49	169.61 (8.36)	105.21 {601}
2,4	7	244.99	235.02	237.99	238.41	250.39 (7.37)	148.91 {701}
2,3	8	перегруппировывается в 7,8-изомер					185.45 {801}
1,2	9	319.49	311.11	309.85	310.40	298.87 (10.11)	215.16 {901}

*В круглых скобках указано значение дипольного момента, Д.

**В фигурных скобках указан номер соответствующей дилитиевой соли дикарба-*нидо*-ундекабората(2-).

Таблица 2. Термодинамические параметры: энергия с поправкой на нулевое колебание ($\Delta(E+ZPE)$), энтальпия (ΔH) и свободная энергия (ΔG) изомеров дикарба-*нидо*-ундекабората(2-). Расчет G2.

Изомер	$\Delta(E+ZPE)$, кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
7,9	0.00	0.00	0.00
7,8	67.67	67.96	67.71
2,9	110.83	112.71	111.71
2,8	118.45	120.84	119.58
1,7	134.71	137.39	136.34
2,7	174.01	177.45	175.73
2,4	233.72	238.41	235.77
1,2	304.32	310.40	307.46

В литиевых солях дианионов дикарба-*нидо*-ундекабората (рис. 2) катион занимает место недостающей вершины икосаэдра. Второй противоион занимает экзо-положение у боковой треугольной грани полиэдра. Проведенные нами расчеты структур с различным положением атома лития возле боковой грани свидетельствуют о том, что катион локализован у тех атомов бора, которые занимают несмежные с атомами углерода положения, и большинство которых находятся в открытой грани, причем первое условие предпочтительней.

Ряд возрастания значений энергии дилитиевых солей ундекабората (табл 1, столбец MP2/6-31G**_2Li, в фигурных скобках указан

номер соединения) не согласуется с аналогичным рядом этих соединений, рассчитанных без противоионов. Отклонения наблюдаются в порядке стабильности близких по энергии 2,9-, 2,8- и 1,7-изомеров. Если для изолированных дианионов был следующий порядок стабильности: 2,9- > 2,8- > 1,7-изомер, то для дилитиевых солей — это ряд: 2,8- > 1,7- > 2,9-изомер. Однако различия в рассматриваемых величинах энергий этих изомеров невелики и не превышают 13 кДж/моль.

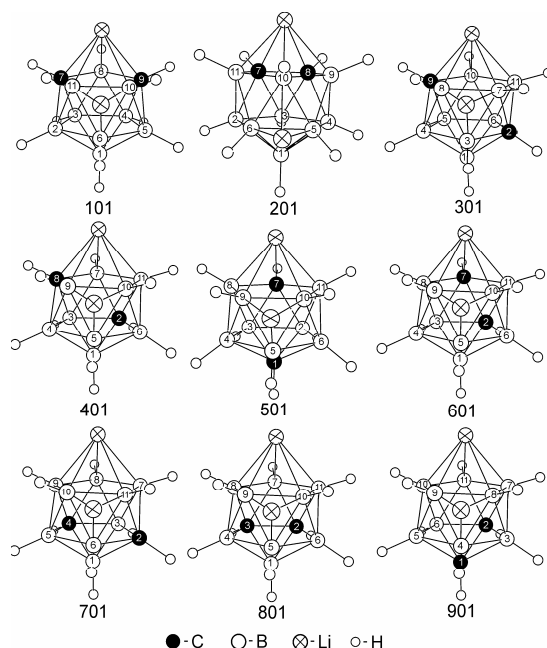


Рис. 2. Литиевые соли дианионов дикарба-*нидо*-ундекабората.

Полученные данные свидетельствуют о соизмеримости энергий 2,9-, 2,8- и 1,7- дикарба-*нидо*-ундекаборатов(2-). Таким образом, термодинамическая стабильность дианионов дикарба-*нидо*-ундекабората характеризуется следующим рядом возрастания энергии: 7,9- > 7,8- > 2,9- ~ 2,8- ~ 1,7- > 2,7- > 2,4- > 2,3- > 1,2-изомер.

Моноанионы дикарба-*нидо*-ундекабората (рис. 4) имеют мостиковый атом водорода (H_a), который может занимать различные положения между двумя атомами бора открытой грани. Мы провели расчеты (B3LYP/6-31G** и M062X/6-311+G**) соответствующих структур с разной локализацией H_a . Так как в 7,9-дикарба-*нидо*-ундекаборате есть только два смежных атома бора в открытой грани (B10-B11), а в 7,8- $C_2B_9H_{12}^-$ положения B9-B10 и B10-B11 эквивалентны, то для этих структур нет различных изомеров положения мостикового протона. Энергия структур, в которых возможны различные положения мостикового атома водорода представлены в табл. 3. Полученные данные свидетельствуют о том, что в более стабильных структурах мостиковый атом водорода занимает положение в открытой грани между атомами бора, максимально удаленными от атомов углерода. Например, в 2,3-изомере мостиковому

атому водорода выгоднее занимать положение между атомами B9 и B10. 8,9- H_a -2,3- $C_2B_9H_{12}^-$ менее стабилен на 27.57 (B3LYP/6-31G**) и 30.82 кДж/моль (M062X/6-311+G**). В этом изомере один из атомов бора, между которыми локализован атом водорода, является смежным атому углерода. В самой нестабильной структуре оба таких атома бора смежные атомам углерода. Для дикарба-*нидо*-ундекаборатов с одним атомом углерода в открытой грани мостиковому протону более выгодно занимать положение между атомами бора смежными атому углерода открытой грани, чем закрытой. В качестве примера, иллюстрирующего данную закономерность, можно привести разницу в 18.73 (B3LYP/6-31G**) и 17.18 кДж/моль (M062X/6-311+G**) для соединений 9,10-Н- и 10,11-Н-2,8- $C_2B_9H_{12}^-$. Результаты расчетов основных состояний структур с разным положением мостикового протона в приближениях B3LYP/6-31G** и M062X/6-311+G** хорошо согласуются между собой. Отклонения относительных энергий рассматриваемых молекул не превышают 2.72 кДж/моль. Аналогичные результаты получаются при анализе термодинамических параметров моноанионов дикарба-*нидо*-ундекаборатов (табл. 3).

Таблица 3. Энергия и термодинамические параметры: энергия с поправкой на нулевое колебание ($\Delta(E+ZPE)$), энтальпия (ΔH) и свободная энергия (ΔG) дикарба-*нидо*-ундекаборатов с различным расположением мостикового атома водорода (B3LYP/6-31G** и M062X/6-311+G**).

Изомер	Положение H_a	№	ΔE , B3LYP/ 6-31G**	M062X/6-311+G**			
				ΔE	$\Delta(E+ZPE)$	ΔH	ΔG
2,9	7-11	31	0	0	0	0	0
	7-8;10-11	32	14.50	13.37	14.25	14.41	14.08
2,8	9-10	41	0	0.00	0.00	0.00	0.00
	10-11	42	18.73	17.18	14.67	14.75	14.62
	7-11	43	19.53	19.94	18.94	19.23	18.73
1,7	9-10	51	0	0.00	0.00	0.00	0.00
	8-9;10-11	52	8.76	8.97	10.01	10.14	9.89
2,7	9-10	61	0	0.00	0.00	0.00	0.00
	8-9	62	10.27	9.76	10.48	10.64	10.35
	10-11	63	31.80	31.63	28.99	29.92	28.20
2,4	8-9;7-11	71	0	0.00	0.00	0.00	0.00
	9-10;10-11	72	5.49	4.78	4.44	4.40	4.48
	7-8	73	31.05	28.37	26.69	26.90	26.52
2,3	9-10	81	0	0.00	0.00	0.00	0.00
	8-9;10-11	82	27.57	26.36	23.55	23.88	23.34
	7-8;7-11	83	42.07	42.11	39.76	40.31	39.39
1,2	8-9;9-10	91	0	0.00	0.00	0.00	0.00
	7-11	92	20.32	20.99	20.49	20.82	20.24
	7-8;10-11	93	27.53	26.77	25.81	26.10	25.60

В растворах $C_2B_9H_{12}^-$ возможны переходы H_a между различными атомами бора открытой грани. Данные переходы отражаются в спектрах этих соединений. Например, спектр ЯМР ^{11}B

раствора моноаниона 7,8-изомера является симметричным, в нем наблюдаются усредненные значения хим. сдвигов (рис 3) [11]. При расшифровке и интерпретации спектров моно-

анионов дикарба-*нидо*-ундекабората важно иметь возможность оценить влияние упомянутых динамических эффектов на полученные данные. Миграции мостикового протона являются отдельными стадиями перегруппировок этих соединений. Так как в литературе отсутствуют систематические исследования данного явления, мы провели расчеты переходных состояний миграций H_a . Наименьшие потенциальные барьеры переходов мостиковых протонов из наиболее стабильного положения в менее стабильное колеблются в пределах от 5.41 для 7,8-изомера до 30.96 кДж/моль для 1,2-изомера по данным расчета B3LYP/6-31G** и от 4.15 для 7,8-изомера до 29.54 кДж/моль для 1,2-изомера по данным расчета M062X/6-311+G** (табл. 4). При этом по «подвижности» мостикового протона изомеры моноанионов дикарба-*нидо*-ундекабората можно условно разделить на 4 группы: изомер, в котором не происходит миграций H_a (7,9-изомер); изомеры, имеющие относительно

высокие – 30.6-31.0 (B3LYP/6-31G**) и 28.1-29.7 кДж/моль (M062X/6-311+G**) потенциальные барьеры миграций (2,3-, 1,2-изомеры); структуры, чьи потенциальные барьеры миграций мостикового протона лежат в пределах 17.2-21.8 (B3LYP/6-31G**) и 15.9-20.1 кДж/моль (M062X/6-311+G**) (2,9-, 2,8-, 1,7-, 2,7-, 2,4-изомеры); и изомер с относительно «подвижным» протоном, потенциальный барьер миграции которого составляет 5.41 (B3LYP/6-31G**) и 4.15 кДж/моль (M062X/6-311+G**) (7,8-изомер). Результаты расчетов переходных состояний в приближениях B3LYP/6-31G** и M062X/6-311+G** также хорошо согласуются между собой. Соответствующие расхождения в потенциальных барьерах не превышают 2.72 кДж/моль. Значения потенциальных барьеров, полученные в результате анализа термодинамических параметров в среднем на 4.2 – 6.3 кДж/моль меньше, а барьер миграций мостикового протона в 7,8-изомере близок к нулю.

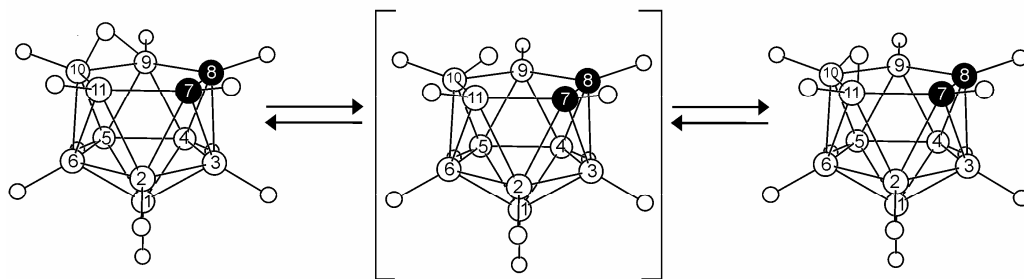
Рис. 3. Миграция H_a в 7,8- $C_2B_9H_{12}$.

Таблица 4. Потенциальные барьеры миграций мостикового протона (B3LYP/6-31G** и M062X/6-311+G**).

Структура	B3LYP/6-31G**		M062X/6-311+G**				
	ΔE	ν, cm^{-1}	ΔE	$\Delta(E+ZPE)$	ΔH	ΔG	ν, cm^{-1}
10a-H-7,8	5.41	-533.5	4.15	0.34	-0.13	0.50	-529.73
7a-H-2,9	21.70	-597.8	19.02	14.50	14.25	14.62	-620.92
10a-H-2,8	21.66	-618.9	20.03	13.70	13.45	13.87	-611.01
9a-H-1,7	17.05	-658.3	16.05	11.44	11.23	11.52	-715.74
9a-H-2,7	21.41	-653.1	19.45	13.97	13.72	14.11	-722.08
9a-H-2,4	20.82	-739.3	17.68	11.98	11.69	12.15	-754.57
10a-H-2,3	30.67	-658.4	28.41	22.08	21.87	22.25	-581.81
8a-H-1,2	30.96	-644.9	29.54	23.97	23.72	24.09	-643.39

Полученные в различных приближениях данные по стабильности моноанионов дикарба-*нидо*-ундекаборатов(1-) (табл. 5, рис. 4) не определяют однозначно порядок устойчивости 2,9-, 2,8-, и 1,7-изомеров. В приближении B3LYP/6-311+G** 2,9-изомер на 3.73 кДж/моль выше по энергии, чем 2,8- $C_2B_9H_{12}^-$. В приближении MP2/6-311+G**, напротив, 2,9-изомер ниже по энергии на 3.14 кДж/моль. В целом, как и в случае дианионов, 2,9-, 2,8-, и 1,7- дикарба-*нидо*-ундекабораты(1-) близки по энергии — различия не превышают 12 кДж/моль.

Как отмечалось, для дилитиевых солей дианиона дикарба-*нидо*-ундекабората(2-) наиболее выгодное положение противоиона $\square$ на месте недостающей вершины икосаэдра. В случае литиевых солей моноанионов дикарба-*нидо*-ундекаборатов(1-) это правило не всегда соблюдается. Исключения составляют 7,9- и 7,8-изомеры, содержащие два атома углерода в открытой грани и 2,7-изомер (рис. 5). Во всех остальных изомерах наиболее выгодное расположение противоиона — на месте недостающей вершины икосаэдра.

Таблица 5. Относительные энергии и термодинамические параметры изомеров моноанионов дикарба-нидо-ундекаборатов ($C_2B_9H_{12}$).

Изомер	№	B3LYP/ 6-311+G**	MP2/ 6-311+G**	B3LYP Li+/ 6-311+G**	M062X/6-311+G**			
					ΔE	$\Delta(E+ZPE)$	ΔH	ΔG
7,9	11	0.00	0.00	0.00 {111}	0.00	0.00	0.00	0.00
7,8	21	68.00	60.67	42.86 {211}	67.84	65.41	65.66	65.28
2,9	31	110.16	100.69	85.56 {311}	110.99	107.01	107.52	106.72
2,8	41	106.43	103.83	82.63 {411}	107.05	104.54	104.96	104.33
1,7	51	120.21	114.68	87.78 {511}	119.54	115.31	115.77	115.06
2,7	61	159.68	149.21	137.18 {611}	161.73	157.21	157.75	156.92
2,4	71	228.36	219.30	160.18 {711}	231.04	225.04	226.13	224.37
2,3	81	272.48	259.44	207.66 {811}	276.83	270.46	271.60	269.84
1,2	91	290.41	280.35	215.66 {911}	294.31	286.51	287.73	285.84

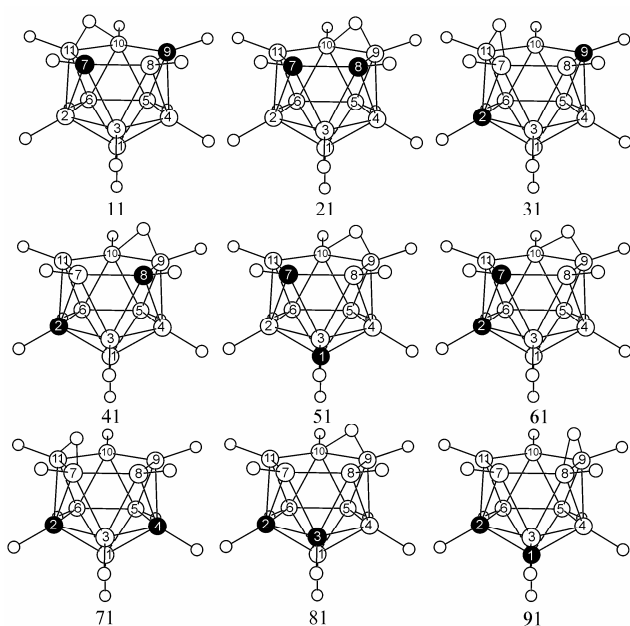


Рис. 4. Изомеры моноанионов дикарба-нидо-ундекаборатов с наиболее выгодным расположением мостикового атома водорода.

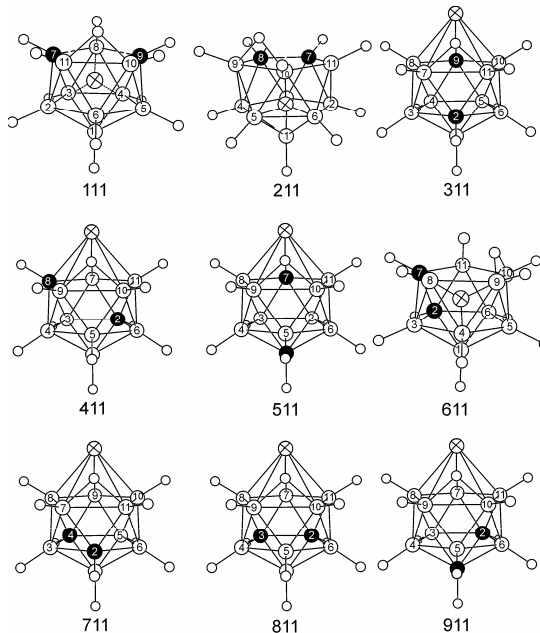


Рис. 5. Литиевые соли моноанионов дикарба-нидо-ундекабората с наиболее выгодной локализацией атомов лития.

Ряды устойчивости изомеров моноанионов дикарба-нидо-ундекаборатов и их литиевых солей согласуются между собой (табл. 5). В данном случае, использование модели с введенным в систему противоионом не дает принципиально других результатов.

Таким образом, получается следующий ряд понижения стабильности моноанионов дикарба-нидо-ундекаборатов: 7,9 > 7,8 > 2,9 ~ 2,8 ~ 1,7 > 2,7 > 2,4 > 2,3 > 1,2.

ВЫВОДЫ

1. Проведены компьютерное моделирование и расчеты структур и термодинамических параметров всех возможных изомеров моно- и дианионов дикарба-нидо-ундекаборатов в приближениях B3LYP/6-31G**, B3LYP/6-311+G**, M062X/6-311+G**, MP2/6-311+G**, PCM/B3LYP/6-311+G**, а также впервые в G2MP2 и G2.

2. Получены методически корректные термодинамические параметры дикарба-нидо-ун-

декаборатов, свидетельствующие о следующем ряде уменьшения стабильности их изомеров: 7,9 > 7,8 > 2,9 ~ 2,8 ~ 1,7 > 2,7 > 2,4 > 2,3 > 1,2. Более стабильны дикарба-нидо-ундекабораты с атомом(и) углерода в открытой грани полиэдра и максимально удаленными друг от друга.

3. Найдены структурные и термодинамические параметры всех возможных изомеров положения мостикового атома водорода в моноанионах дикарба-нидо-ундекаборатов(1-). В более стабильных структурах мостиковый атом водорода занимает положение над открытой гранью между атомами бора, максимально удаленными от атомов углерода. Для дикарба-нидо-ундекаборатов с одним атомом углерода в открытой грани H_a выгоднее занимать положение между атомами бора смежными атому углерода открытой грани, чем закрытой.

4. Найдены структурные и термодинами-

ческие параметры переходных состояний миграций мостиковых протонов, потенциальные барьеры которых колеблются в пределах

5.41 – 30.96 (B3LYP/6-31G**) и 4.15 – 29.54 кДж/моль (M062X/6-311+G**).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Schwerin S.G., Hawthorne M.F., Young D.C., Garret P.M., Owen D.A., Tebbe F.N., Wegner P.A. The preparation and characterization of the (3)-1,2, and (3)-1,7-dicarbadodecahydroundecaborate(-1) Ions // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. №. 4. P. 862–868.
2. Busby D.C., Hawthorne M.F. The crown ether promoted base degradation of p-carborane // Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 4101–4107.
3. Князев С.П., Братцев В.А., Станко В.И. Структурные перегруппировки в ряду дикарба-нидо-ундекаборатов при алкилировании. Получение и свойства нового типа дикарба-нидо-ундекабората(1-) – 11-R-2,7-C₂B₉H₁₁⁻ // ДАН СССР. 1977. Т. 234. С. 837–840.
4. Князев С.П., Братцев В.А., Станко В.И. Получение и свойства μ -акил-7,9-дикарба-нидо-ундекаборатов(1-) // Журн. общей химии. 1977. Т. 47. № 11. С. 2627–2628.
5. Fox M.A., Hughes K., Johnson A.L., Paterson Michael A. J. Do the discrete dianions C₂B₉H₁₁²⁻ exist? Characterisation of alkali metal salts of the 11-vertex *nido* dicarboranes, C₂B₉H₁₁²⁻, in solution // J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 2002. P. 2009–2019.
6. Fox M.A. Crystal and molecular structures of the *nido*-carborane anions, 7,9- and 2,9-C₂B₉H₁₂⁻ // J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 2002. P. 2132–2141.
7. Kiani F.A., Hofmann M. Structural increment system for 11-vertex *nido*-boranes and carboranes // Inorg. Chem. 2004. V. 42. №. 26. P. 8561–8571.
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, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
9. Fox M.A., Goeta A.E., Judith A. K. Howard, Hughes A.K., Johnson A.L., Keen D.A., Wade K., Wilson C.C. The molecular structure of (PSH⁺)(*nido*-7,8-C₂B₉H₁₂⁻) determined by neutron diffraction (PS = proton sponge, 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalene) // Inorg. Chem. 2001. V. 40. №. 1. P. 173–175.
10. Saxena A.K., Maguire J.A., Hosmane N.S. Recent advances in the chemistry of heterocarborane complexes incorporating s- and p-block elements // Chem. Rev. 1997. V. 97. №. 6. P. 2421–2462.
11. Howe D.V., Jones C.J., Wiersema R.J., Hawthorne M. F. Deuteration and spectroscopic studies of (3)-1,2- and (3)-1,7-dicarba-nido-dodecahydroundecaborate(1-) and (3)-1,2-dicarba-nido-undecaborane(13) // Inorg. Chem. 1971. V. 10. № 11. P. 2516–2523.