

ДИКАРБА-НИДО-УНДЕКАБОРАТЫ – ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

С.П. Князев, доцент, Е.Г. Гордеев, ассистент, А.Ю. Костюкович, аспирант,
А.Ю. Шкулипа, аспирант*кафедра Химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: jas-star@km.ru*

Методом *Promega* 1-го порядка в приближении $MP2(full)/6-311++G(2d,p)$ выполнен расчет параметров топологии функции полной электронной плотности в молекулах дикарба-нидо-ундекаборатов. Показаны особенности электронного строения ундекаборатов и связь характеристик функции полной электронной плотности с их химическими свойствами.

Calculations of parameters of function of full electron density in molecules of dicarba-nido-undecaborates were carried out by the first order Promega method using $MP2(full)/6-311++G(2d,p)$ level of theory. The features of electron structure of undecaborates and the relation of parameters of function of full electron density with their chemical properties were revealed.

Ключевые слова: дикарба-нидо-ундекабораты, карбораны, *ab initio* расчеты, полная электронная плотность, топологический анализ, квантовая теория «атомы в молекулах».

Key words: dicarba-nido-undecaborates, carboranes, *ab initio* calculations, full electron density, topological analysis, quantum theory «atoms in molecules».

Введение

Карбораны продолжают оставаться одними из самых интересных объектов химической науки благодаря необычности их строения, реакционной способности и далеко не исчерпанными возможностями их практического применения в качестве компонентов термостойких полимерных композиций, лигандов в металлокомплексном катализе и реагентов для извлечения радиоактивных изотопов из отходов атомной промышленности [1–3].

Как и другие полиэдрические соединения бора, карбораны обладают неклассическим электронным строением, которое до сих пор заставляет искать новые теоретические модели для своего описания. Этот поиск начался с исследований У. Липскомба, который в 1970-х годах столкнулся с необходимостью разработки нового подхода для описания электронного строения карборанов, что в результате привело его к расширению теории многоцентровых связей и введению понятия «дробных связей» [4]. Сегодня сосуществуют несколько теоретических подходов, специализированных для описания преимущественно полиэдрических кластерных молекул. Это и теория графов, активно развиваемая Р.Б. Кингом, следствием которой является идея о трехмерной ароматичности карборанов [5, 6], и теория Стоуна, рассматривающая кластерную молекулу, как единую сферическую поверхность [7] и ряд других. Единственной на сегодняшний день фундаментальной корреляцией параметров электронного строения карборанов с особенностями их молекулярной структуры и реакционной способности, остается правило Уэйда, связывающее количество электронов в каркасе полиэдрической молекулы с ее строением. Это правило обобщено на широкий ряд кластеров бора. Такое многообразие теоре-

тических подходов связано с тем, что стандартные параметры, предлагаемые квантовой химией, такие как заряды атомов по Малликену, параметры граничных орбиталей и ряд других, далеко не всегда адекватно отражают взаимосвязь электронного строения карборанов с их химическими и физическими свойствами.

В последнее время для описания строения, и реже химических свойств, широкое распространение получила квантовая теория «Атомы в молекулах», созданная Р. Бейдером и его последователями [8, 9]. Этот теоретический подход основан на исследовании топологии функции распределения полной электронной плотности (ЭП) в молекуле и дает возможность проводить такой анализ не только теоретическими, но и экспериментальными методами, так как полная ЭП – это наблюдаемая величина, в отличие от волновых функций [10]. Теория Бейдера носит универсальный характер и позволяет изучать электронное строение любых объектов, начиная от двухатомных молекул и заканчивая сложными соединениями, имеющими биохимическое значение [11]. Преимущество топологической теории Бейдера в том, что она сохраняет физическую строгость квантовой механики с одной стороны, и в то же время не так абстрактна, как методы на основе волновых функций, предлагая наглядные понятия, такие как «межатомные взаимодействия», «заряд атома», «связевый путь», «критические точки», «атомные бассейны» и т.д. В большинстве работ (за редкими исключениями [12]), использующих топологическую теорию для изучения карборанов, делается упор на описании молекулярного и электронного строения соединений безотносительно к их химическим свойствам. Как экспериментальные, так и теоретические работы по анализу топологии ЭП в *клозо*- и *нидо*-карборанах почти всегда ограничиваются

рассмотрением параметров в критических точках функции полной ЭП [13–19], затрагивая фундаментальные атомные свойства, такие как заряд атома по Бейдеру, электронная энергия атома и др. Однако именно такое соотношение с наблюдаемыми химическими свойствами наиболее плодотворно не только для теоретической, но и для экспериментальной химии карборанов.

Целью данной работы является расчет и анализ топологических параметров функции полной ЭП молекул дикарба-*нидо*-ундекаборатов в рамках теории Бейдера для изучения их связи с химическими свойствами этих соединений, среди которых наиболее важными являются способность к комплексообразованию, реакции замещения и присоединения и химически иницируемые перегруппировки каркаса в процессе электрофильного алкилирования 7,8- и 7,9-дикарболлид ионов, приводящих к изменению положения атомов углерода и образованию 2,7- и 2,8-изомеров. Нами условно выделены два уровня корреляций химических свойств молекул со следующими параметрами суммарной ЭП: 1. с пространственным распределением полной ЭП и ее параметрами в критических точках; 2. с зарядами атомов по Бейдеру $q(\Omega)$.

Из девяти возможных изомеров положений атомов углерода в дикарба-ундекаборатах получены пять изомеров: 7,8-, 7,9-, 2,9-, 2,7- и 2,8-изомеры. Практически наиболее значимым является 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборат. Исследование других изомеров создает фундаментальную основу химии карборанов и открывает перспективы целенаправленного поиска новых уникальных полиэдрических соединений бора с заданными свойствами.

Методика расчетов

К настоящему времени, спустя примерно сорок лет после начала систематического использования методов компьютерной химии, накоплено огромное количество методических работ, посвященных анализу точности различных методов и базисных наборов. Как показано в работе [20] при использовании стандартных базисных наборов Попла для расчета параметров полной ЭП желательнее всего как можно большее расширение набора поляризационных функций, если при этом время расчета остается в разумных пределах. Однако допустимо использование и базисного набора 6-311++G(d,p), который, также дает приемлемые результаты. На этом основании, нами было выбрано приближение MP2(full)/6-311++G(2d,p), сочетающее в себе достаточную гибкость базиса и адекватный уровень учета корреляции электронов. Данное приближение использовалось, как для проведения полной оптимизации геометрии молекул, так и при формировании данных о волновых функциях для последую-

щего расчета топологических характеристик полной ЭП.

Оптимизация геометрии проводилась с использованием программного комплекса Gaussian 09 Revision-A.02 EM64L с высокой точностью решения уравнений самосогласованного поля (SCF=Tight) [21]. Расчет параметров полной ЭП по Бейдеру выполнен методом Promega первого порядка с высокой точностью (Very High) в программном пакете AIMAll 10.05.04 Standard [22].

Дикарба-нидо-ундекабораты как лиганды в процессах комплексообразования

Дикарба-*нидо*-ундекабораты в силу специфики электронного строения способны выступать лигандами в реакциях комплексообразования и образовывать устойчивые металлокомплексы, имеющими широкие перспективы для практического применения. Это свойство *нидо*-ундекаборатов обусловлено в первую очередь наличием в их составе уникального структурного фрагмента – открытой пентагональной грани, прочно координирующейся с любым атомом металла. Сегодня известно о получении бис-дикарболлильных комплексов для подавляющего большинства металлов периодической системы Д.И. Менделеева.

Гипотеза об особенностях электронного строения дикарба-*нидо*-ундекаборатов была выдвинута еще в середине 1960-х годов Хоторном (Hawthorne) – классиком химии металлокарборанов – который предположил, что каждый из атомов открытой грани предоставляет по одной атомной орбитали, ориентированных под некоторым углом к центру этой грани и обеспечивающих связывание с атомами металлов.

В приближении MP2(full)/6-311++G(2d,p) для соединения I (рис. 1) на основании карт распределения функции $\nabla^2\rho$ нами показано, что атомы каркаса, образующие открытую грань, формируют области концентрирования ЭП не только вдоль связевых путей, но и в пространстве над открытой гранью. Такие области направлены к центру открытой грани под некоторым углом к ней, что частично согласуется с предположением Хоторна. Вследствие высоких значений эллиптичности (ϵ) связей каркаса ($\epsilon = 0.24, 0.35, 0.71$ для связей C7-C8, C8-B9 и B9-B10 соответственно), в пространстве над открытой гранью расположены области концентрирования ЭП, идущие вдоль всей длины связевых путей открытой грани. Таким образом, над открытой гранью происходит накопление ЭП, причем область накопления ЭП состоит не из дискретных фрагментов, а представляет собой непрерывную подковообразную область концентрирования заряда с разрывом между атомами углерода. Такой разрыв наблюдается не в плоскости открытой

грани, а на некотором расстоянии от нее (начиная примерно с 0.3 Å).

Распределение ЭП в открытой грани и в области над открытой гранью в 7,8- и 7,9-изомерах (структуры I и II) сходно. Однако вследствие того, что в 7,9-изомере атомы углерода, являющиеся более сильными аттракторами

ЭП, чем атомы бора, занимают несоседние положения, то область концентрирования электронов, как в открытой грани, так и на некотором расстоянии от нее (0.3 Å) представляет собой непрерывную кольцевую структуру. В 7,8-изомере на том же расстоянии от открытой грани в пространстве между атомами углерода наблюдается область положительных значений функции $\nabla^2\rho$.

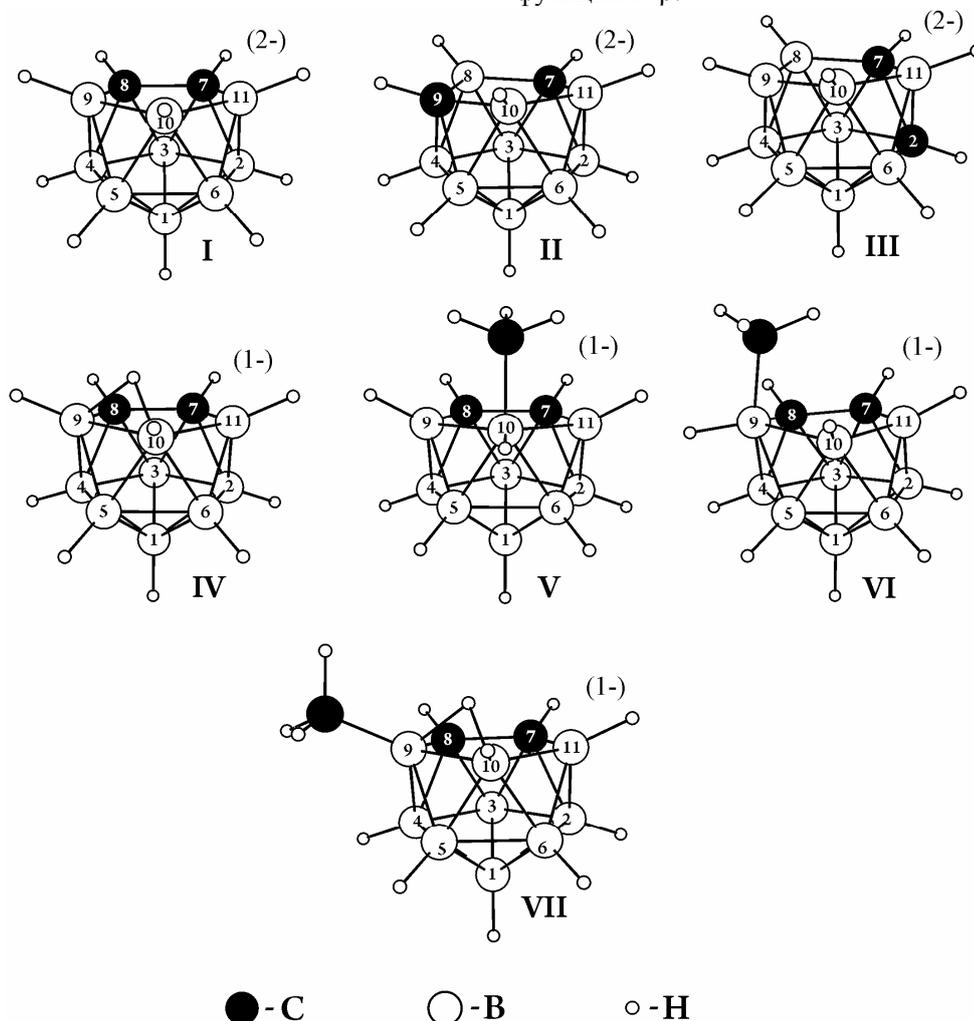


Рис. 1. Молекулярные структуры дикарба-нидо-ундекаборатов: I – 7,8- $C_2B_9H_{11}^{2-}$; II – 7,9- $C_2B_9H_{11}^{2-}$; III – 2,7- $C_2B_9H_{11}^{2-}$; IV – 7,8- $C_2B_9H_{11}^{2-}$; V – 10a-Me-7,8- $C_2B_9H_{11}^{-}$; VI – 9a-Me-7,8- $C_2B_9H_{11}^{-}$; VII – 9-Me-7,8- $C_2B_9H_{11}^{-}$.

Значения ϵ связей открытой грани соединения II составляют: 0.38, 0.51, 0.56 для связей C9-B8, C9-B10, B10-B11, соответственно. Как и в случае I, в дианионе II максимальным значением эллиптичности в открытой грани обладают связи между атомами бора.

С нидо-ундекаборатов и Cr^- . Связи C-B и B-B заметно отличаются от параметров C-C связи Cr^- : они обладают значительно большими эллиптичностью, причем по мере удаления от атомов углерода, значение эллиптичности возрастает. Атомы углерода, будучи сильными аттракторами ЭП, не позволяют значительно отклониться распределению ЭП от цилиндрической симметрии, тогда как атомы бора, не обладающие такой же аттрактивной силой, допус-

кают значительное отклонение распределения ЭП от цилиндрической симметрии.

Область концентрирования ЭП в центре связи C-C изолированного Cr^- направлена перпендикулярно плоскости цикла. В молекулах дикарба-нидо-ундекаборатов аналогичные области накопления ЭП в центрах связей открытой грани направлены под небольшим углом к открытой грани в сторону ее центра. Однако включение Cr^- в состав металлокомплекса, как показал анализ топологии в молекулах ферроцена и никелоцена в приближении MP2(full)/6-311++G(2d,p), приводит к поляризации этих областей в сторону атома металла, и распределение Лапласиана ЭП в Cr лиганде становится почти идентичным распределению в открытой

границы дикарба-нидо-ундекаборатов. В работе [17] отмечена близость электронного строения открытой грани моноаниона $[9-SMe_2-7,8-C_2B_9H_{10}]^-$ нидо-карборана с циклопентадиенил-анионом $C_5H_5^-$ (Cr^-), входящим в состав ванадоцена.

Таблица 1. Значения некоторых параметров полной ЭП в к.т. (3; -1) связи С-С циклопентадиенил аниона и связей между атомами открытой грани соединений I и V; ρ – ЭП (а.е.), $\nabla^2\rho$ – Лапласиан ЭП (а.е.), ϵ – эллиптичность функции распределения ЭП.

Параметр	Cr^-		I	
	С-С	С-С	С-В	В-В
ρ	0.2910	0.2231	0.1471	0.1288
$\nabla^2\rho$	-0.7383	-0.3674	+0.0465	-0.2008
ϵ	0.2245	0.2353	0.3535	0.7120

Следует отметить интересный факт: величины зарядов атомов в рассмотренных молекулах карборанов близки к значениям атомных зарядов гипотетической молекулы «борилена» H_2B_4 (имеющей линейную форму), в которой $q(B) = +0.641$, $q(H) = -0.649$ е (точность расчета зарядов не абсолютна из-за погрешностей численного интегрирования). Кроме этого эллиптичность связи В-В в молекуле H_2B_4 составляет 0.84, что близко значению ϵ связей В10-В11, В10-В9 соединения I (0.71). Таким образом, связи открытой грани (и вообще, каркаса) между атомами бора в ундекаборатах можно отнести к π -связям, так как именно для π -связей характерны высокие значения эллиптичности. Однако, сравнение индексов делокализации молекулы H_2B_4 и I не позволяет отнести межатомные взаимодействия В10-В11, В10-В9 к «двойным связям». Для H_2B_4 индекс делокализации $\delta(B,B) = 1.47$, что, с некоторой оговоркой, дает основание причислить В-В взаимодействие к кратной связи (для сравнения в молекуле этилена $\delta(C,C) = 1.56$; в молекуле циклопентадиенил-аниона $\delta(C,C) = 1.15$), тогда как для дикарба-нидо-ундекабората $\delta(B10,B11) = 0.57$, что в большей степени соответствует понятию «дробная связь» в терминологии У. Липскомба. Значения индексов делокализации зависят от выбранного приближения. Например, в молекуле этилена $\delta(C,C) = 1.90, 1.91, 1.56$ для методов RHF, B3LYP, MP2(full) соответственно (везде использован базис 6-311++G(2d,p)). Таким образом, в данной работе определяющее значение имеет изменение величины индекса делокализации в ряду молекул, а не его абсолютная величина.

Связь С-С открытой грани в I имеет индекс делокализации 0.90, что в сочетании с высоким значением эллиптичности (табл. 3) позволяет отнести ее к так называемой «одинарной π -связи». Понятие одинарной π -связи уже дово-

льно давно используется в химии карборанов. Например, в работе [19] проведен подробный анализ природы С-С связывания в молекуле орто-карборана и показано, что взаимодействие между атомами углерода в этой молекуле не содержит σ -составляющей, а сводится только к π -взаимодействию. Еще раньше гипотеза о связывании атомов каркаса только за счет π -взаимодействия была сформулирована в обзоре [23], и сейчас это предположение находит частичное подтверждение на основании анализа количественных параметров электронного строения карборанов.

Вследствие гидридного характера атомов водорода, дикарба-нидо-ундекабораты способны координироваться с атомами металлов не только открытой гранью, но и боковыми гранями полиэдра. Например, экспериментально показано [17], что катионы натрия образуют контактные ионные пары с боковой гранью В10-В11-В6. Связевые пути присутствуют только между ионами Na и атомами водорода боковой грани, не затрагивая атомы бора, причем кратчайшие расстояния Na...H установлены для атомов Н10 и Н11. Наибольший отрицательный заряд во всех рассмотренных здесь ундекаборатах локализован на атомах Н9, Н10, Н11 (либо на некоторых из этой тройки). В то же время следует отметить незначительное изменение величины заряда при переходе от одного положения полиэдрического каркаса к другому

Распределение зарядов в дикарба-нидо-ундекаборатах и селективность реакций электрофильного присоединения

При интегрировании электронной плотности по атомным бассейнам появляется возможность определить заряды атомов согласно выражению: $q(\Omega) = (Z_\Omega - N(\Omega))e$, где Z_Ω – заряд ядра атома, $N(\Omega)$ – среднее число электронов, находящихся в объеме атомного бассейна Ω , e – заряд электрона [8].

Как видно из табл. 2, в молекулах нидо-ундекаборатов наиболее отрицательными зарядами обладают атомы углерода каркаса. Все без исключения атомы бора несут положительный заряд, тогда как область отрицательного заряда распределена по атомам водорода. Данное распределение зарядов не коррелирует с расположением реакционных центров в молекулах. В частности, экспериментально известно, что в дианионах 7,8- и 7,9-изомеров реакции электрофильного присоединения идут по атомам бора открытой грани, тогда как присоединение по атомам углерода невыгодно (отметим, что эти и другие закономерности реакционной способности дикарба-нидо-ундекаборатов в литературе объяснялись избыточным положительным зарядом на атомах углерода).

Таблица 2. Значения атомных зарядов (e) по Бейдеру в молекулах дикарба-нидо-ундекаборатов.

Положение	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
7,8-C ₂ B ₉ H ₁₁ ²⁻ (I)											
q(B или C)	0.529	0.750	0.907	0.750	0.508	0.508	-1.094	-1.094	0.944	0.490	0.944
q(H)	-0.669	-0.675	-0.678	-0.675	-0.676	-0.676	-0.006	-0.006	-0.699	-0.702	-0.699
7,9-C ₂ B ₉ H ₁₁ ²⁻ (II)											
q(B или C)	0.504	0.786	0.781	0.781	0.786	0.517	-1.683	1.541	-1.683	0.927	0.927
q(H)	-0.672	-0.676	-0.677	-0.677	-0.676	-0.675	-0.014	-0.694	-0.014	-0.702	-0.702
7,8-C ₂ B ₉ H ₁₂ ⁻ (IV)											
q(B или C)	0.585	0.817	0.998	0.851	0.518	0.559	-1.105	-1.173	+1.254	0.825	1.059
q(H)	-0.631	-0.639	-0.643	-0.635	-0.638	-0.634	0.048	0.051	-0.646 -0.549(μ)	-0.638	-0.659
10a-Me-7,8-C ₂ B ₉ H ₁₁ ⁻ (V)											
q(B или C)	0.563	0.825	1.002	0.825	0.545	0.545	-1.153	-1.153	1.092	0.876	1.092
q(H)	-0.630	-0.636	-0.642	-0.636	-0.639	-0.639	0.049	0.049	-0.652	-0.608	-0.652
9a-Me-7,8-C ₂ B ₉ H ₁₁ ⁻ (VI)											
q(B или C)	0.574	0.786	1.019	1.045	0.484	0.616	-0.963	-1.201	1.209	0.566	0.920
q(H)	-0.629	-0.640	-0.641	-0.637	-0.639	-0.639	0.055	0.057	-0.599	-0.653	-0.658
9-Me-7,8-C ₂ B ₉ H ₁₁ ⁻ (VII)											
q(B или C)	0.589	0.811	1.000	0.834	0.505	0.559	-1.106	-1.168	1.284	0.828	1.071
q(H)	-0.631	-0.638	-0.643	-0.633	-0.636	-0.633	0.048	0.049	-0.547(μ)	-0.638	-0.659

На наш взгляд, это расхождение обусловлено тем, что заряды на атомах сами по себе не дают представления о расположении реакционных центров в молекуле и, рассматривая их, надо делать поправку на природу ядра атома, размер атомного бассейна и его форму, анизотропию распределения ЭП в атомном бассейне. Поэтому корректное представление о реакционной способности рассматриваемой молекулы и селективности реакций, в которые она вступает, возможно (не всегда) получить лишь сравнивая заряды на атомах одного и того же химического элемента, в противном случае необходимо делать поправки, указанные выше.

Перегруппировки дикарба-нидо-ундекаборатов

Перегруппировки 11-вершинных нидокарборанов протекают путем миграции атомов открытой грани на место недостающей вершины икосаэдра, приводящей к образованию термодинамически более устойчивых изомеров. Например, фенильное производное 7,8-дикарба-нидо-ундекабората при 300°C изомеризуется в 7,9-изомер. Данная реакция была количественно охарактеризована нами в предыдущей работе, где было показано, что она идет через промежуточный 2,7-изомер, образующийся в результате миграции атома В9 (В11) 7-Ph-7,8-C₂B₉H₁₁⁻. Закономерности, обнаруженные на основании анализа распределения полной ЭП в дианионе и моноанионе 7,8-изомера, хорошо согласуются с ранее полученными результатами. Так в дианионе 7,8-дикарба-нидо-ундекабората (рис. 1, I) мигрирующие атомы (В9 и В11) связаны с каркасом посредством трех связевых путей (для атома В9 это пути: В5-В9, В9-В10 и С8-В9 со значениями ЭП в связевых критических точках,

составляющих 0.1129, 0.1288 и 0.1471 а.е. соответственно), тогда как связевый путь В4-В9 отсутствует (табл. 3). Остальные же атомы открытой грани связаны с каркасом посредством четырех связевых путей. Пониженная по сравнению с атомами С7, С8, В10 связность атомов В9 и В11, возможно, объясняет их высокую подвижность в ходе термических перегруппировок. Топология распределения ЭП в I отличается от таковой для моноаниона, имеющего мостиковый протон (H_a) между атомами В9 и В10 (рис. 1, структура III). Одно из отличий заключается в отсутствии связывания между В9 и В10, т.е. в отсутствии связевой к.т. между ними, что, однако, компенсируется двумя связевыми путями В9-H_a и В10-H_a со значениями ЭП в к.т. связи 0.1162 и 0.1357 а.е., соответственно. Другое отличие состоит в том, что атом В9 в моноанионе 7,8-изомера имеет четыре связевых пути. Появляется связевая к.т. между В4 и В9 (ЭП = 0.1064 а.е.), а величины ЭП в к.т. связей В5-В9 и С8-В9 повышаются по сравнению с дианионом 7,8-структуры до значений 0.1182 и 0.1507 а.е. Полученный результат согласуется с экспериментальными данными, по которым моноанионы устойчивее к перегруппировкам, чем дианионы дикарба-нидо-ундекаборатов. Атом В11 также имеет четыре связевых пути. Появляется путь В2-В11 (ЭП в связевой к.т. составляет 0.1130 а.е.), а ЭП в к.т. связей В6-В11, В10-В11 и С7-В11 составляет 0.1209, 0.1168 и 0.1532 а.е. В связи с этим, отметим следующий факт: в нашей предыдущей работе было показано, что перегруппировка фенильного производного моноаниона 7-Ph-C₂B₉H₁₁⁻ происходит в результате миграции атома бора смежного атому углерода и связанного с мостиковым протоном. Согласно этим

данном атом В9 должен быть более «подвижным» и слабее связанным с каркасом. Действительно, при сравнении значений ЭП в

к.т. связей В4-В9, В5-В9 и С8-В9 с параметрами аналогичных связей атома В11, т.е. В2-В11, В6-В11 и С7-В11, последние оказываются выше.

Таблица 3. Значения ЭП (а.е.) в к.т. (3; -1) некоторых связей структур I-IV.

7,8-С ₂ В ₉ Н ₁₁ ²⁻ (I)		7,9-С ₂ В ₉ Н ₁₁ ²⁻ (II)		7,8-С ₂ В ₉ Н ₁₂ ⁻ (IV)		2,7-С ₂ В ₉ Н ₁₁ ²⁻ (III)	
С7-С8	0.2231	В8-С9	0.1536	С7-С8	0.2157	С2-С7	0.1636
В4-С8	0.1224	В4-С9	0.1250	В3-С8	0.1254	В3-С7	0.1176
В3-С8	0.1219	В5-С9	0.1267	В4-С8	0.1270	С7-В8	0.1423
С8-В9	0.1471	С9-В10	0.1386	С8-В9	0.1507	С7-В11	0.1465
В4-В9	-	В5-В10	-	В4-В9	0.1064	В3-В8	0.1126
В5-В9	0.1129	В6-В10	0.1121	В5-В9	0.1182	В4-В8	0.1127
В9-В10	0.1288	В10-В11	0.1374	В9-В10	-	В8-В9	0.1300
В5-В10	0.1128	В3-В8	0.1103	В5-В10	0.1173	В4-В9	0.1116
В2-С7	0.1224	С7-В8	0.1536	В3-С7	0.1226	В5-В9	0.1129
В3-С7	0.1219	В3-С7	0.1250	В2-С7	0.1224	В9-В10	0.1222
С7-В11	0.1471	В2-С7	0.1267	С7-В11	0.1532	В5-В10	0.1119
В2-В11	-	С7-В11	0.1386	В2-В11	0.1130	В6-В10	0.1157
В6-В11	0.1129	В2-В11	-	В6-В11	0.1209	В10-В11	0.1331
В10-В11	0.1288	В6-В11	0.1121	В10-В11	0.1168	В6-В11	-
В6-В10	0.1128	В4-В8	0.1103	В6-В10	0.1154	С2-В11	-
				В9-На	0.1162		
				В10-На	0.1357		

7,9-дикарба-нидо-ундекаборат изомерируется в результате химического инициирования. И, хотя известны миграции как атома В10 (В11), так и атома В8 (она реализуется при перегруппировке соединения 8а-Ме-7,9-С₂В₉Н₁₁⁻ с аксиальной метильной группой, которое является одним из интермедиатов реакции 10а-Ме-7,8-С₂В₉Н₁₁⁻ = 8-Ме-7,9-С₂В₉Н₁₁⁻), при реакции этого соединения с электрофилами происходит только первая из них. Это дает нам основания считать атом В10 (В11) наиболее «подвижным». Проведенный топологический анализ функции распределения ЭП в дианионе 7,9-дикарба-нидо-ундекаборате подтверждает это заключение. Атом В8 в данной структуре связан четырьмя связевыми путями с каркасом: С7-В8, В8-С9 (значения ЭП в к.т. (3; -1) обоих составляет 0.1536 а.е.), В3-В8 и В4-В8 (значения ЭП в к.т. (3; -1) обоих составляет 0.1103 а.е.), тогда как атом В10 (В11) связан только тремя связевыми путями С9-В10 (0.1386 а.е.), В6-В10 (0.1121 а.е.) и В10-В11 (0.1374 а.е.).

Экспериментально известно, что дианион 2,7-изомера при наличии потенциальной возможности перегруппировки в 7,8- (мигрирует атом В11) и 7,9-изомер (мигрирует атом С7), полностью изомерируется в 7,8-структуру. Это обусловлено кинетическим фактором. Результат квантово-химических исследований обеих реакций, проведенных нами, зависел от выбранного приближения. По разным данным потенциальный барьер перегруппировки 2,7- в 7,9-изомер был выше аналогичного параметра перегруппировки 2,7- в 7,8-изомер на 6.3-18.0 кДж/моль (а в приближении ВЗLYP/6-31G** этот параметр был даже ниже на 3.4 кДж/моль). Так как полученные результаты не объясняли

однозначно высокую селективность рассматриваемой реакции, мы провели топологический анализ дианиона 2,7-изомера. Согласно полученным данным атом В11 каркаса имеет всего два связевых пути: С7-В11 (0.1465 а.е.) и В10-В11 (0.1331 а.е.), тогда как остальные атомы открытой грани связаны с каркасом четырьмя связевыми путями. Таким образом, полученный результат согласуется с экспериментом и хорошо объясняет высокую селективность рассматриваемого процесса.

В отличие от термических перегруппировок дикарба-нидо-ундекаборатов, химически инициируемые термические перегруппировки, протекающие при реакциях этих соединений с электрофильными агентами, идут уже при комнатной температуре. Такое снижение потенциального барьера данных процессов обусловлено дестабилизацией полиэдра в результате невыгодной аксиальной ориентации заместителя относительно открытой грани каркаса. Ранее было выдвинуто предположение, что причиной дестабилизации полиэдра является отток электронов, связывающих каркас на вновь образовавшуюся связь между атомом (или атомами) каркаса и электрофилом, что, вследствие правила Уэйда, должно способствовать понижению энергии клозо-структуры по сравнению с нидо-расположением атомов для рассматриваемых соединений. Так как переходные состояния реакций изомеризации по структуре аналогичны клозо-полиэдрам (т.е. в результате перегруппировки происходит замыкание каркаса с образованием клозо-ундекабората и, затем его раскрытие в другом направлении), то отток электронов со связей каркаса способствует снижению потенциального барьера перегруппировок

[25]. Чтобы установить причины химического инициирования и определить влияние аксиально ориентированного заместителя на электронную структуру полиэдра, мы провели анализ распределения зарядов на атомах каркаса и связевых к.т. в соответствующих соединениях. Исследования зарядов атомов полиэдра не дало объяснение явлению химического инициирования. Сумма зарядов 11-ти атомов каркаса

соединения $9a\text{-Me-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^-$ (5.055 e) близка к аналогичному параметру для незамещенного $7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}^-$ (5.188 e) и даже несколько ниже его, что не согласуется с гипотезой об оттоке электронов со связей каркаса. В частности, заряд мигрирующего атома В9 первого соединения, составляющий 1.209 e, также оказывается ниже по сравнению с зарядом В9 $7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}^-$, равному 1.254 e (табл. 2).

Таблица 4. Значения ЭП (а.е.) в к.т. (3; -1) некоторых связей структур I-IV (рис. 1).

$10a\text{-Me-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^-$		$9a\text{-Me-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^-$		$9\text{-Me-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^-$	
C7-C8	0.2011	C7-C8	0.2402	C7-C8	0.2151
B4-C8	0.1227	B4-C8	0.1440	B4-C8	0.1271
B3-C8	0.1248	B3-C8	0.1274	B3-C8	0.1249
C8-B9	0.1617	C8-B9	0.1174	C8-B9	0.1505
B4-B9	-	B4-B9	-	B4-B9	-
B5-B9	0.1316	B5-B9	0.1048	B5-B9	0.1181
B9-B10	-	B9-B10	-	B9-B10	-
B5-B10	0.1071	B5-B10	0.1312	B5-B10	0.1177
B2-C7	0.1227	B2-C7	0.1213	B2-C7	0.1222
B3-C7	0.1248	B3-C7	0.1210	B3-C7	0.1226
C7-B11	0.1617	C7-B11	0.1359	C7-B11	0.1534
B2-B11	-	B2-B11	0.1144	B2-B11	0.1222
B6-B11	0.1316	B6-B11	0.1172	B6-B11	0.1210
B10-B11	-	B10-B11	0.1410	B10-B11	0.1158
B6-B10	0.1071	B6-B10	0.1152	B6-B10	0.1157
B10-C(Me)	0.1397	B9-C(Me)	0.1455	B9-C(Me)	0.1715
				B9-Ha	0.1141
				B10-Ha	0.1385

Положительные результаты получаются при анализе распределения к.т. связей полиэдра (табл. 4). Так мигрирующий атом В9 в соединениях $7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}^-$ и $9a\text{-Me-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^-$ имеет по четыре и три связевых пути, соответственно. Для первого соединения это связи: С8-В9 (ЭП в к.т. связи – 0.1507 а.е.), В4-В9 (0.1064 а.е), В5-В9 (0.1182 а.е.) и В9-На (0.1162 а.е), а для второго – С8-В9 (0.1505 а.е.), В5-В9 (0.1181 а.е.) и В9-На (0.1141 а.е.). Атом же В9 структуры с аксиальным заместителем имеет всего два связевых пути: С8-В9 (0.1174 а.е.) и В5-В9 (0.1048 а.е.), причем значения ЭП в к.т. этих связей ниже. Интересно отметить, что в соединении $9a\text{-Me-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^-$ также отсутствует связь В3-В4 между атомами закрытой части полиэдра. Таким образом, полученный результат наглядно демонстрирует повышенную «подвижность» мигрирующих атомов в структурах с аксиально ориентированным относительно открытой грани заместителем, что приводит к понижению устойчивости этих соединений.

Выводы

1. Показано, что атомы каркаса открытой грани ундекаборатов формируют области концентрирования ЭП над ней, направленную к центру.
2. Установлено, что распределение зарядов в дикарба-*нидо*-ундекаборатах не коррелирует с расположением реакционных центров.
3. Обнаружено, что атомы каркаса в 11-вершинных *нидо*-карборанах, мигрирующие при изомеризации, имеют меньшее количество связевых путей и/или более низкие значения ЭП в связевых КТ, чем остальные атомы открытой грани.
4. Установлено, что атомы дикарба-*нидо*-ундекаборатов, связанные с аксиально ориентированным относительно открытой грани заместителем, имеют меньшее количество связевых путей по сравнению с незамещенными структурами, что обуславливает низкие потенциальные барьеры перегруппировок соответствующих структур.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Kim D.H., Won J.H., Kim S.-J., Ko J., Kim S.H., Cho S., Kang S.O. Dicarbollide analogues of the constrained-geometry polymerization catalyst // *Organometallics*. 2001. V. 20. № 21. P. 4298–4300.
2. Clark J.F., Chamberlin R.M., Abney K.D., Strauss S.H. Design and use of redox-recyclable organometallic extractants for the cationic radionuclides $^{137}\text{Cs}^+$ and $^{90}\text{Sr}^{2+}$ from waste solutions // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. № 14. P. 2489–2491.
3. Plesek J., Gruner B., Cisarova I., Baca J., Selucky P, Rais J. Functionalized cobalt bis(dicarbollide) ions as selective extraction reagents for removal of M^{2+} and M^{3+} cations from nuclear waste, crystal and molecular

- structures of the $[8,8^{\mu}\text{-CIP(O)(O)}_2(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2\text{-}3,3^{\nu}\text{-Co}]\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ and $[8,8^{\mu}\text{-}\mu\text{-Et}_2\text{NP(O)(O)}_2(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2\text{-}3,3^{\nu}\text{-Co}]\text{HN}(\text{CH}_3)_3$ // *J. Organometallic Chem.* 2002. V. 657. № 1-2. P. 59–70.
4. Dixon D.A., Kleier D.A., Halgren T.A., Hall J.H., Lipscomb W.N. Localized orbitals for polyatomic molecules. 5. The closo boron hydrides $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$ and carboranes $\text{C}_2\text{B}_{n-2}\text{H}_n$ // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. V. 99. № 10. P. 6226–6237.
 5. King R.B. Three-dimensional aromaticity in polyhedral boranes and related molecules // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. № 5. P. 1119–1152.
 6. Chen Z., King R.B. Spherical aromaticity: Recent work on fullerenes, polyhedral boranes, and related structures // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. № 10. P. 3613–3642.
 7. Stone A.J. New approach to bonding in transition-metal clusters and related compounds // *Inorg. Chem.* 1981. V. 20. № 2. P. 563–571.
 8. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. – М.: Мир, 2001. 532 с.
 9. Gillespie R.J., Popelier P.L.A. Chemical bonding and molecular geometry from Lewis to electron densities. – NY, Oxford: Oxford University Press, 2001. 268 p.
 10. Koritsanszky T.S., Coppens P. Chemical applications of X-ray charge-density analysis // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. № 5. P. 1538–1627.
 11. Matta C.F., Boyd R.J. The quantum theory of atoms in molecules: from solid state to DNA and drug design. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. 568 p.
 12. Kononova E.G., Klemenkova Z.S., Balagurova E.V., Pisareva I.V. A new look at the structure and reactivity of 10-vertex *nido*-dicarbaboranes // *J. Mol. Struct.* 2010. V. 970. № 1-3. P. 36–41.
 13. Antipin M.Yu., Polyakov A.V., Tsirelson V.G., Kapphan M., Grushin V.V., Struchkov Yu.T. Molecular structure and the distribution of electron density in 9-azido-*m*-carborane at 160 K // *Organomet. Chem. USSR.* 1990. V. 3. P. 421–424.
 14. Antipin M., Boese R., Blaser D., Maulitz A. Molecular crystal structure and electron density distribution in the crystal of pentaethyl-1,5-dicarba-*closo*-pentaborane $[\text{C}_2\text{B}_3(\text{Et})_5]$ at 120 K // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. № 2. P. 326–333.
 15. Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Lebedev V.N. Topological analysis of the electron density distribution in the crystal of 8,9,10,12-tetrafluoro-*o*-carborane on the basis of the high-resolution X-ray diffraction data at 120 K // *Inorg. Chem.* 1998. V. 37. № 22. P. 5834–5843.
 16. Kononova E.G., Leites L.A., Bukalov S.S., Zabula A.V., Pisareva I.V., Konoplev V.E., Chizhevsky I.T. Experimental and theoretical study of the vibrational spectrum, structure and electron density distribution of the $[\text{2-CB}_{10}\text{H}_{11}]^-$ anion // *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 390. № 1-3. P. 279–284.
 17. Лысенко К.А., Голованов Д.Г., Мещеряков В.И., Кудинов А.Р., Антипин М.Ю. Исследование природы слабых меж- и внутримолекулярных взаимодействий в кристалле. Сообщение 5. Взаимодействия $\text{Na}\dots\text{H}-\text{B}$ в кристалле натриевой соли заряд-компенсированного $[\text{9-SMe}_2\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ *нидо*-карборана // *Известия АН. Сер. хим.* 2005. № 4. С. 911–918.
 18. Kononova E.G., Leites L.A., Bukalov S.S., Pisareva I.V., Chizhevsky I.T. Experimental and theoretical study of the vibrational spectrum, structure and electron density distribution of neutral 11-vertex dicarbaborane $2,3\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ // *J. Mol. Struct.* 2006. V. 794. № 1-3. P. 148–153.
 19. Glukhov I.V., Lyssenko K.A., Korlyukov A.A., Antipin M.Yu. Carboranes: Chemical concepts derived from the AIM study of the experimental and theoretical electron density distribution functions // *Faraday Discuss.* 2007. V. 135. P. 203–215.
 20. Jablonski M., Palusiak M. Basis set and method dependence in quantum theory of atoms in molecules calculations for covalent bonds // *J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 114. № 47. P. 12498–12505.
 21. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09 Revision A.02. – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
 22. Keith T.A. AIMAll 10.05.04 Standard (<http://aim.tkgristmill.com>).
 23. Станко В.И., Братцев В.А., Князев С.П. Строение и реакционная способность *клозо*- и *нидо*-карборанов // *Успехи химии.* 1975. Т. 44. № 8. С. 1377–1418.
 24. 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*-ундекаборатов(1-) – $11\text{-R-}2,7\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^-$ // *Докл. АН СССР.* 1977. Т. 234. № 4. С. 837–840.
 25. Князев С.П., Братцев В.А., Станко В.И. Взаимосвязь электронного строения и реакционной способности дикарба-*нидо*-ундекаборатов, роль стереохимии в протекании химически инициируемых термических перегруппировок // *Докл. АН СССР.* 1979. Т. 246. № 2. С. 368–372.