ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 546.271+544.16+544.18

Электронное строение и устойчивость гомоядерных кластеров бора B_n (n = 12)

Ю. З. Жуховицкий, А. А. Ашкулипа, Н. А. Ашкулипа, Н. В. Тюрина

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр. 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

e-mail: antoninashkulipa@gmail.com

Аннотация—Методами B3LYP/6-311+G(d,p) и M062X/6-311+G(d,p) проведено исследование электронного строения и устойчивости гомоядерных кластеров бора B_n (n = 12). Выявлено, что наиболее устойчивым является кластер B_{12} с симметрией D_{3h}, который может быть использован в качестве строительного блока для создания наноструктурированных материалов.

Введение

Открытие фуллеренов [1] и углеродных нанотрубок [2] стимулировало поиск новых наноструктурированных материалов. Одним из перспективных направлений является создание материалов на основе кластеров бора. Бор, как и углерод, способен образовывать разнообразные структуры, однако его химия значительно сложнее из-за электронной дефицитности.

Кластеры бора B_n привлекают внимание исследователей благодаря своей уникальной электронной структуре и потенциальным применениям в различных областях, включая катализ, сенсорику и медицину. Теоретическое предсказание устойчивых кластеров бора является важной задачей, поскольку экспериментальное получение таких кластеров затруднено.

В настоящей работе методами квантовой химии исследованы электронное строение и устойчивость гомоядерных кластеров бора B_n (n = 12). Выявлены наиболее устойчивые структуры и проанализированы их электронные свойства.

Методика расчета

Все расчеты выполнены с использованием программного комплекса Gaussian 09 [3]. Оптимизация геометрии и расчет частот колебаний проведены методом B3LYP/6-311+G(d,p). Для уточнения энергетических характеристик использован метод M062X/6-311+G(d,p). Отсутствие мнимых частот подтверждало, что найденные структуры являются минимумами на поверхности потенциальной энергии.

Энергия связи (ЭС) рассчитывалась по формуле:

$$ЭС = [nE(B) - E(B_n)]/n,$$

где $E(B)$ — энергия атома бора, $E(B_n)$ — энергия кластера B_n, n — число атомов бора в кластере.

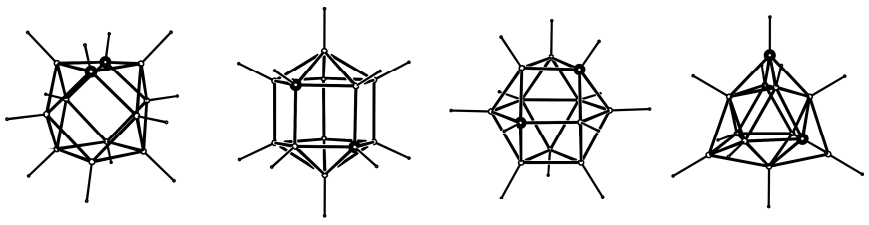
Энергия диссоциации (ЭД) рассчитывалась как разность энергий кластера B_n и кластера B_{n-1} плюс энергия атома бора:

$$ЭД = E(B_{n-1}) + E(B) - E(B_n).$$

Для анализа электронного строения использованы методы натуральных орбиталей связи (NBO) [4] и анализ топологии электронной плотности по Бейдеру (AIM) [5].

Результаты и обсуждение

Для кластера B_{12} рассмотрено несколько возможных структур (I–IV), различающихся симметрией и расположением атомов бора.



I II III IV

Рис. 1. Структуры кластера B_{12}: I — C_{2v}, II — D_{3h}, III — C_{2v}, IV — D_{3h}.

Структура I (C_{2v}) представляет собой искаженный икосаэдр. Структура II (D_{3h}) — правильный икосаэдр. Структура III (C_{2v}) — искаженный додекаэдр. Структура IV (D_{3h}) — правильный додекаэдр.

Энергетические характеристики кластеров приведены в таблице 1.

Таблица 1. Энергетические характеристики кластеров B_{12}

Структура	Симметрия	ЭС, эВ/атом	ЭД, эВ
I	C_{2v}	5.12	3.45
II	D_{3h}	5.34	3.78
III	C_{2v}	5.08	3.21
IV	D_{3h}	5.21	3.56

Наиболее устойчивой является структура II (D_{3h}), что согласуется с правилом Уэйда–Мингоса [6]. Высокая симметрия и делокализованная электронная структура обеспечивают ее стабильность.

Анализ NBO показал, что в кластере B_{12} образуются как двухцентровые двухэлектронные (2c-2e), так и трехцентровые двухэлектронные (3c-2e) связи. Трехцентровые связи характерны для электронодефицитных соединений бора и играют важную роль в стабилизации кластера.

Анализ AIM подтвердил наличие критических точек связи между всеми соседними атомами бора, что свидетельствует о ковалентном характере взаимодействия.

Заключение

Методами квантовой химии исследованы электронное строение и устойчивость гомоядерных кластеров бора B_n (n = 12). Выявлено, что наиболее устойчивым является кластер B_{12} с симметрией D_{3h}, который может быть использован в качестве строительного блока для создания наноструктурированных материалов.

[1] Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. // Nature. 1985. V. 318. P. 162.

[2] Iijima S. // Nature. 1991. V. 354. P. 56.

[3] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., et al. Gaussian 09, Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

[4] Weinhold F., Landis C. R. Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective. Cambridge University Press, 2005.

[5] Bader R. F. W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford University Press, 1990.

[6] Wade K. // J. Chem. Soc. D. 1971. P. 792.

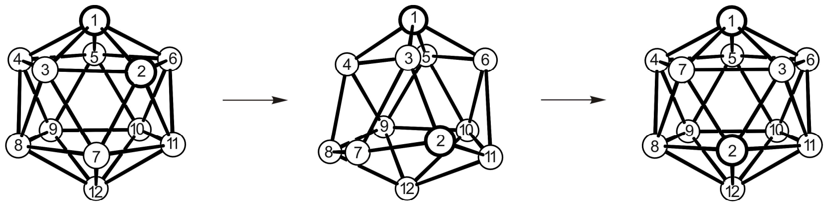
ностью H$_2$O. Среди кластеров $B_nH_n^{2-}$ [23] с $B_{11}H_{11}^{2-}$, чьи структуры можно рассматривать как производные от $B_{12}H_{12}^{2-}$ [24]. Среди кластеров $B_5H_5^{2-}$ с $B_9H_9^{2-}$, в соответствии с «правилом 13» [25, 26]. Среди кластеров «открытого» типа $B_6H_6^{2-}$, $B_7H_7^{2-}$, $B_{10}H_{10}^{2-}$, несмотря на соответствие, [27–29]. Среди кластеров B_nH_{n+4} [30–32] наиболее устойчивой является структура с симметрией C_{2v} [33]. Среди кластеров B_nH_{n+6} [34] структура с симметрией C_{2v} [35] несколько выигрывает по энергии у структуры с симметрией C_s [14] (табл. 1). Среди кластеров B_nH_{n+8} (12) структура с симметрией C_{2v} на 1 ккал/моль выгоднее, чем структура с симметрией C_s [33]. Среди кластеров B_nH_{n+10} (12) структура с симметрией C_{2v} на 2 ккал/моль выгоднее, чем структура с симметрией C_s [36]. Среди кластеров B_nH_{n+12} (12) структура с симметрией C_{2v} на 3 ккал/моль выгоднее, чем структура с симметрией C_s [37]. Среди кластеров B_nH_{n+14} (12) структура с симметрией C_{2v} на 4 ккал/моль выгоднее, чем структура с симметрией C_s [38]. Среди кластеров B_nH_{n+16} (12) структура с симметрией C_{2v} на 5 ккал/моль выгоднее, чем структура с симметрией C_s [39]. Среди кластеров B_nH_{n+18} (12) структура с симметрией C_{2v} на 6 ккал/моль выгоднее, чем структура с симметрией C_s [40]. Среди кластеров B_nH_{n+20} (12) структура с симметрией C_{2v} на 7 ккал/моль выгоднее, чем структура с симметрией C_s [41].

Заключение

Среди кластеров B_nH_{n+4} (12) структура с симметрией C_{2v} на 1 ккал/моль выгоднее, чем структура с симметрией C_s [42]. Среди кластеров B_nH_{n+6} (12) структура с симметрией C_{2v} на 2 ккал/моль выгоднее, чем структура с симметрией C_s [43]. Среди кластеров B_nH_{n+8} (12) структура с симметрией C_{2v} на 3 ккал/моль выгоднее, чем структура с симметрией C_s [44]. Среди кластеров B_nH_{n+10} (12) структура с симметрией C_{2v} на 4 ккал/моль выгоднее, чем структура с симметрией C_s [45]. Среди кластеров B_nH_{n+12} (12) структура с симметрией C_{2v} на 5 ккал/моль выгоднее, чем структура с симметрией C_s [46]. Среди кластеров B_nH_{n+14} (12) структура с симметрией C_{2v} на 6 ккал/моль выгоднее, чем структура с симметрией C_s [47]. Среди кластеров B_nH_{n+16} (12) структура с симметрией C_{2v} на 7 ккал/моль выгоднее, чем структура с симметрией C_s [48]. Среди кластеров B_nH_{n+18} (12) структура с симметрией C_{2v} на 8 ккал/моль выгоднее, чем структура с симметрией C_s [49]. Среди кластеров B_nH_{n+20} (12) структура с симметрией C_{2v} на 9 ккал/моль выгоднее, чем структура с симметрией C_s [50].

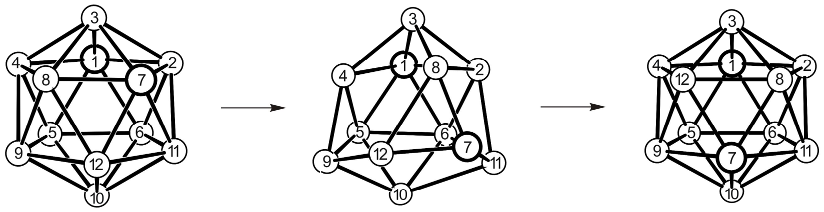
Список литературы

1. Wade K. // Chem. Commun. 1971. P. 792.
2. Mingos D.M.P. // Nature. 1972. V. 236. P. 99.
3. Williams R.E. // Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 210.
4. Williams R.E. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1976. V. 18. P. 67.
5. Rudolph R.W. // Acc. Chem. Res. 1976. V. 9. P. 446.
6. Rudolph R.W., Pretzer W.R. // Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 1974.
7. Rudolph R.W., Pretzer W.R. // Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 1966.
8. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
9. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
10. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
11. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
12. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
13. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
14. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
15. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
16. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
17. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
18. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
19. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
20. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
21. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
22. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
23. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
24. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
25. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
26. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
27. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
28. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
29. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
30. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
31. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
32. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
33. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
34. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
35. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
36. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
37. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
38. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
39. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
40. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
41. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
42. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
43. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
44. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
45. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
46. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
47. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
48. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
49. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.
50. Rudolph R.W., Harmon A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2107.



(1)

V VIII-ПС VI



(2)

VI IX-ПС VII

[illegible] 2. [illegible] (12) [illegible]: (1) – [illegible] (12) [illegible] (12); (2) – [illegible] (12) [illegible] (12). [illegible]

[illegible] (ΔE, [illegible]), [illegible] (ΔH, [illegible]) [illegible] (ΔG, [illegible]) [illegible] (12) ([illegible] V). [illegible] 298 [illegible].

[illegible]	B3LYP/6-311+G(d,p)				M062X/6-311+G(d,p)			
	ΔE	ΔG	ΔH	ν, [illegible]$^{-1}$	ΔE	ΔG	ΔH	ν, [illegible]$^{-1}$
V	0	0	0	-	0	0	0	-
VI	-68.2	-66.5	-67.7	-	-70.5	-68.3	-69.6	-
VII	-80.3	-78.0	-77.5	-	-82.3	-80.4	-79.9	-
VIII-ПС	241.1	227.6	218.2	-201.7	308.4	294.9	284.6	-289.0
IX-ПС	316.2	301.6	290.5	-234.3	364.7	349.8	340.5	-243.0
X-ПС	247.1	235.5	228.6	-308.5	310.9	298.7	291.2	-296.6
ПС [illegible]	241.1	227.6	218.2	-201.7	320.4	306.5	296.9	-198.4
VIII-ПС*	-	220.9	228.8	-	-	-	-	-
IX-ПС*	-	293.8	303.3	-	-	-	-	-

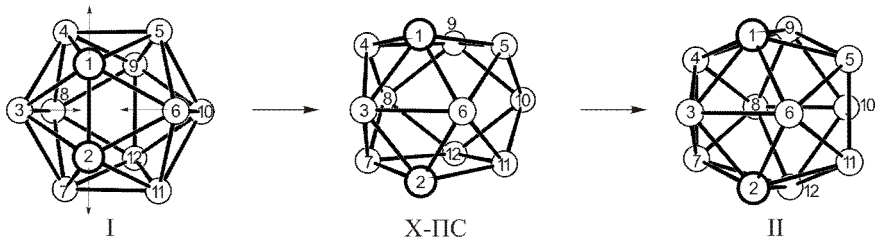
*[illegible] B3LYP/6-31G(2d,p)/ B3LYP/6-31G(d) [35].

[illegible] 2-7-3 ([illegible] 2), [illegible] VIII-ПС. [illegible]

[illegible] (12) [illegible] ([illegible] 3). [illegible] C1–C2, B3–B8, B4–B5, B6–B10, B7–B11, B9–B12, [illegible] 6 [illegible]

[illegible] C_{2v}. [illegible] [14], [illegible] 60°, [illegible] 120°. [illegible] ([illegible] 1 (I)) [illegible] 241.12 [illegible]

[illegible] ([illegible] 1 (II, III, IV)), [illegible] (12). [illegible]



I X-ПС II

Рис. 3. Изомеризация 7,8-Ph$_2$-7,8-*nido*-C$_2$B$_9$H$_{11}$ (I) в 1,2-Ph$_2$-1,2-*closo*-C$_2$B$_{10}$H$_{10}$ (II) через переходное состояние X-ПС.

Список литературы:

1. Grafstein D., Dvorak J. Neocarboranes, a new family of stable organoboranes isomeric with the carboranes // Inorg. Chem. 1963. V. 2. P. 1128–1133.
2. Papetti S., Heying T.L. *p*-Carborane [1,12-dicarbaclovododecaborane(12)] // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 2295.
3. Grimes R.N. Carboranes. 2nd ed. – Academic Press, Elsevier Inc., 2011. 1139 p.
4. Kaczmarczyk A., Dobrott R.D., Lipscomb W.N. Reactions of $B_{10}H_{10}^{2-}$ ion // Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 1962. V. 48. P. 729–733.
5. Hoffmann R., Lipscomb W.N. Intramolecular isomerization and transformations in carboranes and substituted polyhedral molecules // Inorg. Chem. 1963. V. 2. P. 231–232.
6. Lipscomb W.N. Framework rearrangement in boranes and carboranes // Science. 1966. V. 153. P. 373–378.
7. Kaesz H.D., Bau R., Beall H.A., Lipscomb W.N. Rearrangements in the icosahedral carboranes // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 4218–4220.
8. Wong H.S., Lipscomb W.N. Studies on the thermal rearrangements of chlorophosphacarboranes. Molecular and crystal structure of 9,10-dichlorophosphacarborane // Inorg. Chem. 1975. V. 14. P. 1350–1357.
9. Muetterties E.L. Topological representation of stereoisomerism I. Polytopal rearrangements // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 1636–1643.
10. Roberts Y.V., Johnson B.F.G. Dicarbadodecaborane rearrangements: An appraisal of rotational mechanisms // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1994. V. 5. P. 759–766.
11. Hart H.V., Lipscomb W.N. Thermal rearrangements of icosahedral carboranes. Molecular and crystal structure of 5,12-dichloro-l,7-dimethyl-l,7dicarba-*closo*-dodecaborane(12) // Inorg. Chem. 1973. V. 12. P. 2644–2649.
12. Hart H.V., Lipscomb W.N. Rearrangements of icosahedral monohalo-*m*-carboranes // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 771–772.
13. Edvenson G.M., Gaines D.F. Thermal isomerization of regiospecifically $_{10}$B-labeled icosahedral carboranes // Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 1210–1216.
14. Wu H., Jones, Jr. M. The mechanism of rearrangement of the icosahedral carboranes // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 5373–5384.
15. Roberts Y.V., Johnson B.F.G. Dicarbadodecaborane rearrangements: An appraisal of rotational mechanisms // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1994. V. 5. P. 759–766.
16. Garrioch R.M., Kuballa P., Low K.S., Rosair G.M., Welch A.J. The ó1,2 to 1,2ô cage carbon isomerisation in bisphosphine carbanickelaboranes: Synthesis and spectroscopic and crystallographic characterization of 1,2-Ph$_2$-4,4-(PMe$_2$Ph)$_2$-4,1,2-*closo*-NiC$_2$B$_9$H$_9$, 1,2-Ph$_2$-4,4-(PEt$_3$)$_2$-4,1,2-*closo*-NiC$_2$B$_9$H$_9$ and 1,2-Ph$_2$-4-(dppe)-4,1,2-*closo*-NiC$_2$B$_9$H$_9$ // J. Organometallic Chem. 1999. V. 575. P. 57–62.
17. Robertson S., Ellis D., Rosair G.M., Welch A.J. Platination of [3-X-7,8-Ph$_2$-7,8-*nido*-C$_2$B$_9$H$_8$]$^{2-}$ (X = Et, F). Synthesis and characterization of slipped and 1,2 Ÿ 1,7 isomerised products // J. Organometallic Chem. 2003. V. 680. P. 286–293.
18. Robertson S., Garrioch R.M., Ellis D., McGrath Th.D., Hodson B.E., Rosair G.M., Welch A.J. Towards the mechanism of heteroborane isomerisation: 1,2 Ÿ 1,2 and 1,2 Ÿ 1,7 low-temperature isomerizations from metallations of [5-I-7,8-Ph$_2$-7,8-*nido*-C$_2$B$_9$H$_8$]$^{2-}$ // Inorganica Chim. Acta. 2005. V. 358. P. 1485–1493.
19. Ellis D., Garrioch R.M., Rosair G.M., Welch A.J. Isomerization following the platination of [7,8-Ph$_2$-9,11-I$_2$-7,8-*nido*-C$_2$B$_9$H$_7$]$^{2-}$ // Polyhedron. 2006. V. 25. P. 915–922.
20. Welch A.J., Weller A.S. Synthesis and reactivity of 79-diphenyl-*nido*-carbaundecaboranes: Rearrangement processes in carbaplatinaboranes revisited // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1997. P. 1205–1212.
21. Perekalin D.S., Holub J., Golovanov D.G., Lyssenko K.A., Petrovskii P.V., Čížbr B., Kudinov A.R. Ferra- and ruthenatricarbollides CpFeC$_3$B$_8$H$_{11}$ and CpRuC$_3$B$_8$H$_{11}$ // Organometallics. 2005. V. 24. P. 4387–4392.
22. King R.B. Chemical applications of topology and group theory. 11. Degenerate edges as a source of inherent fluxionality in deltahedra // Inorganica Chim. Acta. 1981. V. 49. P. 231–240.

23. Wales D.J., Bone R.G.A. *Ab initio* studies of fundamental cluster rearrangement mechanisms // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 5399ï 5406.

24. Wales D.J., Stone A.J. theoretical study of rearrangement in boranes // Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 3845ï 3850.

25. Gimarc B.M., Ott J.J. Isomers of $C_2B_3H_5$ and the diamond-square-diamond rearrangement mechanism // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 83ï 85.

26. Gimarc B.M., Ott J.J. Possible mechanisms for the isomerization of $B_9H_9^{2-}$ and $C_2B_7H_9$ // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 2708ï 2711.

27. Ott J.J., Brown C.A., Gimarc B.M. Diamond-square-diamond isomerization of $C_2B_5H_7$ // Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 4269ï 4273.

28. Gimarc B.M., Ott J.J. Isomerization of carboranes $C_2B_6H_8$, $C_2B_8H_{10}$ and $C_2B_9H_{11}$ by the diamond-square-diamond rearrangement // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 1388ï 1392.

29. Gimarc B.M., Dai B., Warren D.S., Ott J.J. Isomers and isomerizations of $C_2B_9H_{11}$ and a comparison of relative isomer stabilities // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 2591ï 2601.

30. Wales D.J., Mingos D.M.P., Zhenyang L. Skeletal rearrangements in clusters. 2. // Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 2154ï 2164.

31. Wales D.J., Mingos D.M.P. Skeletal rearrangements in clusters. III. Application of vibrational symmetry analyses // Polyhedron. 1989. V. 8. P. 1933ï 1938.

32. Wales D.J. Rearrangement mechanisms of $B_{12}H_{12}^{2-}$ and $C_2B_{10}H_{12}$ // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 1557ï 1567.

33. Salinger R.M., Frye C.L. Facile polyhedral rearrangement of icosahedral silylcarboranes // Inorg. Chem. 1965. V. 4. P. 1815ï 1816.

34. Gimarc B.M., Warren D.S., Ott J.J., Brown C. Calculations for various structural forms of $B_{12}H_{12}^{2-}$ as clues to the possible mechanisms for the isomerizations of $C_2B_{10}H_{12}$ // Inorg. Chem.. 1991. V. 30. P. 1598ï 1605.

35. Brown C.A., McKee M.L. Rearrangements in icosahedral boranes and carboranes revisited // J. Mol. Model. 2006. V. 12. P. 653ï 664.

36. 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. ï Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

37. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648ï 5652.

38. Zhao Y., Truhlar D. G. Comparative DFT study of van der Waals complexes: Rare-gas dimers, alkaline-earth dimers, zinc dimer, and zinc-rare-gas dimmers // J. Phys. Chem. 2006. V. 110. P. 5121ï 5129.

39. Sousa S.F., Fernandes P.A., Ramos M.J. General performance of density functionals // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 10439ï 10452.

40. Csonka G.I., Perdew J.P., Ruzsinszky A. Global hybrid functionals: A look at the engine under the hood // J. Chem. Theory Comput. 2010. V. 6. P. 3688ï 3703.

41. Zhao Y., Truhlar D.G. Density functionals with broad applicability in chemistry // Accounts Chem. Res. 2008. V. 41. ¯ 2. P. 157ï 167.

42. Jacquemin D., Perpete E.A., Ciofini I., Adamo C., Valero R., Zhao Y., Truhlar D.G. On the Performances of the M06 Family of Density Functionals for Electronic Excitation Energies // J. Chem. Theory Comput. 2010. V. 6. P. 2071ï 2085.

43. Zhao Y., Truhlar D.G. Density Functional Theory for Reaction Energies: Test of Meta and Hybrid Meta Functionals, Range-Separated Functionals, and Other High-Performance Functionals // J. Chem. Theory Comput. 2011. V. 7. P. 669ï 676.

Ljfhs dqf ʃ ʁ ʊмʊ, 2013, ls. 8, ¯ 1

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF CARBORANE(12) REARRANGEMENT MECHANISMS

A.Yu. Shkulipa[@], S.P. Knyazev, E.G. Gordeev, A.D. Kirilin

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: antoninashkulipa@gmail.com

The search and analysis of the ground state, intermediate and transition states of carborane(12) thermal isomerization was performed by means of quantum-chemistry methods using B3LYP/6-311+G(d,p) and M062X/6-311+G(d,p) functionals. The framework rearrangement mechanisms such as the triangular face rotation, the pentagonal pyramid rotation, as well as mechanisms via cubeoctahedral and anticubeoctahedral transition states were studied.

Key words: *carboranes(12), deltahedron, thermal isomerization, rearrangements, quantum-chemistry calculations.*