

УДК 541.571.8

Теоретический дизайн плоских молекул с девяти- и десятикоординированным центральным атомом

Б. Б. Аверкиев, А. И. Болдырев

БОРИС БОРИСОВИЧ АВЕРКИЕВ — аспирант, Department of Chemistry and Biochemistry, Utah State University. (Факультет химии и биохимии, Государственный университет штата Юта). Область научных интересов: квантовохимическое исследование кластеров.

E-mail baverkie@cc.usu.edu

АЛЕКСАНДР ИВАНОВИЧ БОЛДЫРЕВ — профессор, Department of Chemistry and Biochemistry, Utah State University (Факультет химии и биохимии, Государственный университет штата Юта). Область научных интересов: разработка моделей химической связи в кластерах.

0300 Old Main Hill, Logan, Utah, 84322-0300, USA, тел. 1-435 797-1630, E-mail boldyrev@cc.usu.edu

Введение

За последние 20 лет квантовая химия достигла такого уровня развития, когда стало возможным предсказывать новые молекулы. Одним из таких примеров является успешное квантовохимическое предсказание в 1991 году серии плоских пятиатомных кластеров с четырехкоординированным атомом углерода в центре: *цис*- CSi_2Al_2 , *транс*- CSi_2Al_2 , *цис*- CSi_2Ga_2 , *транс*- CSi_2Ga_2 , *цис*- CGe_2Al_2 и *транс*- CGe_2Al_2 [1]. Эти молекулы необычны: они содержат плоский четырехкоординированный атом углерода, несмотря на то, что со времен Вант Гоффа и Ле Беля (1874 г.) считалось, что атом углерода с четырьмя связями всегда имеет тетраэдрическое окружение. В 1970 году Хоффманн (Hoffmann), Альдер (Alder) и Уилкоккс (Wilcox) опубликовали основополагающую работу, в которой они предложили несколько вариантов построения молекул с плоским четырехкоординированным атомом углерода [2]. Однако даже эти исследователи выразили скептицизм о возможности существования пятиатомных молекул с четырехкоординированным плоским атомом углерода. В частности, по их мнению, было бы слишком оптимистично надеяться, что в простом соединении углерод предпочтет плоскую структуру тетраэдрической. Поэтому теоретическое предсказание указанных выше молекул было встречено с большим скептицизмом.

В 1999 году в совместном теоретическом и экспериментальном исследовании было показано, что отрицательно заряженный ион CAI_4^- имеет структуру плоского квадрата с атомом углерода в центре [3]. В следующем году те же исследователи продемонстрировали, что и отрицательные ионы CAI_3Si^- и CAI_3Ge^- и соответствующие нейтральные молекулы CAI_3Si и CAI_3Ge также содержат четырехкоординированный плоский атом углерода [4]. Все пятиатомные молекулы, перечисленные выше, являются плоскими, поскольку они имеют полностью связывающую лиганд-лиганд высшую занятую молекулярную орбиталь (подробнее см. в [1, 3, 4]). Это успешное предсказание необычных плоских молекул способствовало дальнейшему теоретическому дизайну других необычных мо-

лекул с еще большим координационным числом атома углерода и других атомов элементов главных групп в плоских молекулах [5—21]. В частности, Экснер (Exner) и Шлеер (Schleyer) предсказали плоские молекулы с шестикоординированным атомом углерода [5], а Ванг (Wang) и Шлеер предсказали плоские молекулы с пяти- и семикоординированным атомом углерода [6]. В.И. Минкин и сотр. на основании квантовохимических расчетов предложили плоские молекулы, содержащие семикоординированный атом углерода или азота [11]. Они предсказали также серию плоских молекул: CB_8 , SiB_8 и PB_8^+ с восьмикоординированным атомом углерода, кремния и фосфора [9]. В совместном теоретическом и экспериментальном исследовании [19, 20] было показано, что B_8^{2-} и B_9^- являются плоскими структурами, содержащими семи- и восьмикоординированный центральный атом бора. К настоящему времени в молекулярных пучках были получены плоские молекулы с максимальным координационным числом центрального атома, равным восьми.

В данной работе мы представляем квантовохимическое исследование возможности существования плоских молекул с координационным числом центрального атома, равным 9 и 10. В качестве потенциальных кандидатов были выбраны нейтральная молекула AlB_9 и катион AlB_{10}^+ . Эти системы, согласно модели химической связи, разработанной для кластеров бора [21, 22], являются дважды ароматическими структурами с кольцом из двухэлектронных двухцентровых ($2e-2c$) связей В—В (образованы *sp*-гибридными орбиталями). Первая из этих молекул (AlB_9) имеет 30 валентных электронов, из них 18 электронов идут на образование девяти $2e-2c$ связей В—В внешнего кольца, 6 электронов принимают участие в делокализованной π -связи центрального атома алюминия с кольцом, а оставшиеся 6 электронов формируют делокализованную σ -связь центрального атома алюминия с кольцом. Аналогичный анализ для AlB_{10}^+ показывает, что этот катион должен иметь десять $2e-2c$ связей В—В внешнего кольца, 6 делокализованных π - и 6 делокализованных σ -электронов. Шесть делокализо-

ванных π - и σ -электронов соответствуют правилу Хюккеля ($4n+2$), что делает обе молекулы дважды ароматическими, и поэтому можно было бы ожидать, что они будут плоскими 9- и 10-угольниками.

Методика и результаты расчетов молекулярных систем с девяти- и десятикоординированным центральным атомом

Первоначально мы провели поиск глобального энергетического минимума для молекулы AlB_9 с помощью программы генетического алгоритма (GEGA), разработанной в нашей группе А. Н. Александровой [23, 24]. Для расчетов энергии, градиентов и силовых постоянных был использован гибридный метод теории функционала плотности, известный как B3LYP, и малый базисный набор 3-21G. Наименее пять изомеров, найденные программой GEGA, были переоптимизированы с последующим расчетом колебательных частот методом B3LYP/6-311+G*. Полные энергии этих изомеров были пересчитаны методом CCSD(T)/6-311+G(2df) при геометрии, полученной методом B3LYP/6-311+G*.

Для катиона AlB_{10}^+ мы ограничились расчетами двух изомеров. Геометрические параметры и колебательные частоты этих изомеров рассчитаны методом B3LYP/6-311+G*. Полные энергии изомеров были пересчитаны методом CCSD(T)/6-311+G(2df) при геометрии, полученной методом B3LYP/6-311+G*.

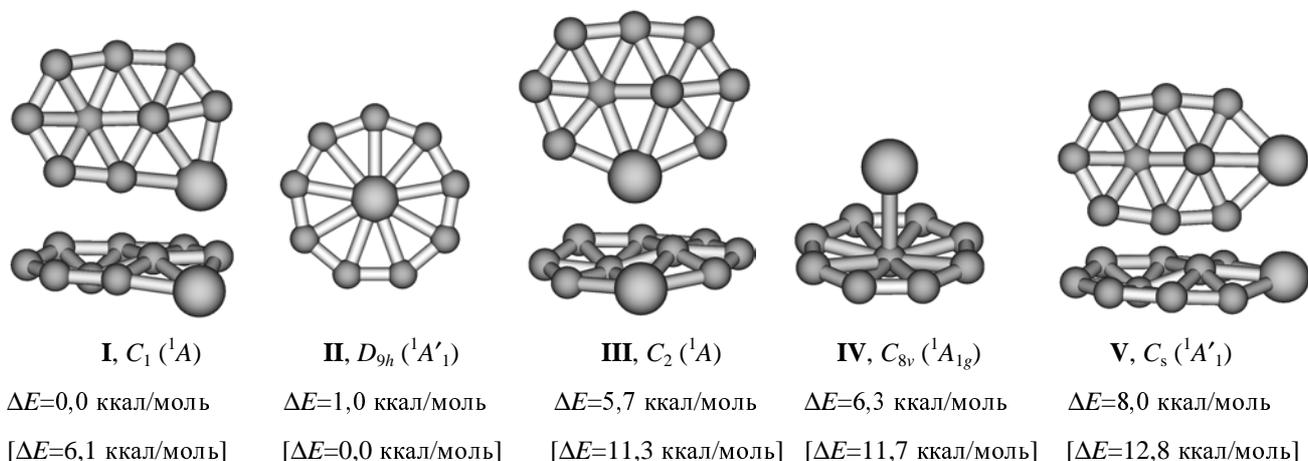
Расчеты выполнены по программе Gaussian03 [25]. Структуры изомеров и молекулярные орбитали построены с помощью программы MOLDEN3.4 [26].

Пять наименее изомеров молекулы AlB_9 , найденные генетическим алгоритмом, приведены на рис. 1а. Изомер II с девятикоординированным атомом алюминия в центре соответствует глобальному минимуму на ППЭ рассчитанной методом B3LYP/6-311+G*.

Изомер I, который можно рассматривать как структуру, полученную замещением одного периферийного атома бора атомом алюминия в квазиплоской структуре глобального минимума кластера B_{10} [21, 22], на 6,1 ккал/моль выше по энергии, чем изомер II, рассчитанный на уровне теории B3LYP/6-311+G*. Однако в случае использования метода CCSD(T)/6-311+G(2df) при геометрии, полученной методом B3LYP/6-311+G*, изомер I становится глобальным минимумом. Изомер II на этом уровне теории только на 1,0 ккал/моль выше по энергии, чем изомер I. Поэтому на основании проведенных расчетов нельзя с уверенностью сказать, какой из этих двух изомеров отвечает глобальному минимуму. Можно считать эти два изомера энергетически вырожденными.

Изомеры III и V также являются производными структуры, соответствующей глобальному минимуму кластера B_{10} , в которой замещены периферийные атомы бора в двух других возможных позициях. Оба этих изомера лежат значительно выше по энергии,

а



б

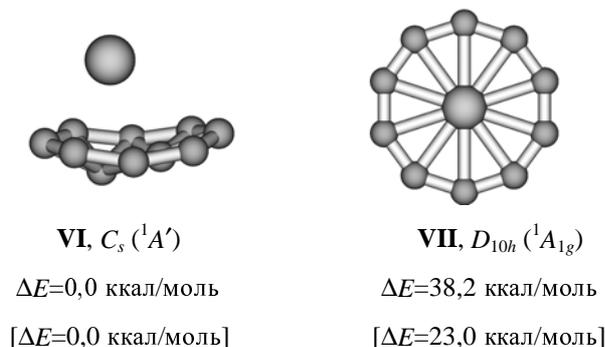


Рис. 1. Молекулярные системы AlB_9 (а) и AlB_{10}^+ (б) с девяти- и десятикоординированным центральным атомом

чем изомеры I и II. Оптимизация геометрии структуры, в которой один из двух центральных атомов бора в кластере B_{10} замещен на атом алюминия, приводит к структуре IV, в которой между ионом Al^{+} и кластером B_9^{-} формируется ионная связь.

Для кластера AlB_{10}^{+} мы сравнили только две структуры, представленные на рис. 1б. Изомер VII с десятикоординированным плоским алюминиевым центром лежит значительно выше по энергии, чем изомер VI, который можно рассматривать как комплекс Al^{+} с кластером B_{10} . Хотя структура глобального минимума для кластера AlB_{10}^{+} неизвестна, тот факт, что изомер VII существенно выше по энергии, чем изомер VI, позволяет исключить изомер VII как возможный кандидат на структуру с десятикоординированным плоским атомом.

Таким образом, из наших расчетов следует, что девять — максимальное координационное число центрального атома в плоской молекуле, в которой центральный атом окружен кольцом из атомов бора. Структура VII для кластера AlB_{10}^{+} , хотя и является локальным минимумом, имеет слишком высокую энергию, чтобы эта структура могла быть практически реализована в каком-нибудь химическом соединении. Разница энергий также слишком велика для того, чтобы изомер VII мог образоваться в сколько-нибудь заметном количестве в экспериментах с молекулярными пучками или в условиях матричной изоляции.

Наш выбор кластеров AlB_9 и AlB_{10}^{+} как возможных кандидатов в молекулы с девяти- и с десятикоординированным атомом в плоской структуре обусловлен уникальной химической связью в кластерах бора. Несмотря на то, что кристаллическая решетка бора обра-

зована из трехмерных фрагментов (икосаэдров), изолированные кластеры бора, по крайней мере содержащие до 15 атомов, являются либо плоскими, либо квазиплоскими [21, 22]. Плоская или квазиплоская структура в кластерах бора обусловлена присутствием в них внешнего кольца из $2e-2c$ связей B—B. Дополнительное связывание в кластерах бора осуществляется через делокализованные σ - и π -связи. Кластеры, в которых число делокализованных σ - и π -электронов соответствует $4n+2$, являются дважды ароматическими и поэтому имеют высокую симметрию, что делает их подходящими кандидатами для плоских молекул с большим координационным числом центрального атома.

Атом алюминия был выбран в качестве центрального атома как имеющий меньшую электроотрицательность, чем атом бора. Это важно, поскольку центральный атом участвует только в делокализованной связи с периферийными атомами, тогда как атомы кольца дополнительно участвуют в образовании $2e-2c$ связей кольца, поэтому более электроотрицательные атомы будут предпочитать позицию в кольце, а не в центре молекулы.

Молекулярные орбитали кластеров AlB_9 и AlB_{10}^{+} (рис. 2) показывают такую же природу связи, как в чистых кластерах бора.

Молекулярные орбитали ВЗМО-4—ВЗМО-8 в AlB_9 могут быть локализованы методом натуральных связевых орбиталей (NBO) в двухцентровые связи B—B с эффективными числами заполнения 1,95 эл. ед., что очень близко к классическому числу 2 для $2e-2c$ связи. Анализ NBO показал sp -гибридизацию для периферийных атомов бора в этих связях. Молекулярные

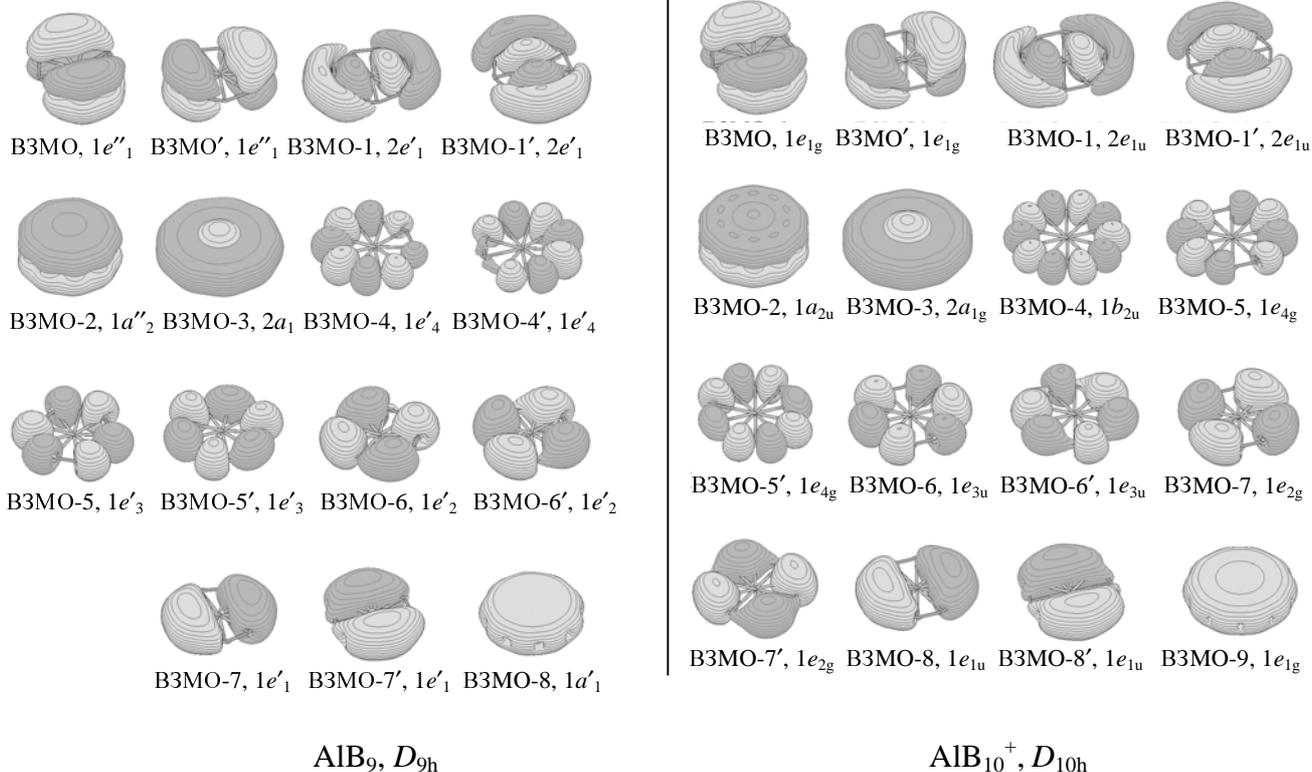


Рис. 2. Молекулярные орбитали кластеров AlB_9 и AlB_{10}^{+}

орбитали ВЗМО — ВЗМО-3 не могут быть локализованы, т.е. они отвечают за делокализованную связь между центральным атомом алюминия и периферийным кольцом. ВЗМО и ВЗМО-2 являются π -орбиталями (их структура сходна со структурой π -орбиталей бензола), т.е. они обуславливают π -ароматичность молекулы. Молекулярные орбитали ВЗМО-1 и ВЗМО-3 являются σ -орбиталями, и они обеспечивают σ -ароматичность кластера.

ВЗМО-4— ВЗМО-9 в AlB_{10}^+ могут быть локализованы методом NBO в двухцентровые связи В—В с эффективными числами заполнения 1,96 *e*. Анализ NBO показал *sp*-гибридизацию для периферийных атомов бора в этих связях. ВЗМО— ВЗМО-3 не могут быть локализованы, т.е. они отвечают за делокализованную связь между центральным атомом алюминия и периферийным кольцом. ВЗМО и ВЗМО-2 в AlB_{10}^+ являются π -орбиталями, т.е. они делают молекулу π -ароматической. ВЗМО-1 и ВЗМО-3 — это σ -орбитали, ответственные за σ -ароматичность кластера.

Описанная выше химическая связь в кластерах AlB_9 и AlB_{10}^+ объясняет причину плоского строения и высокой симметрии изомеров II и VII. Изомер VII кластера AlB_{10}^+ существенно менее стабилен, чем изомер VI, поскольку внешнее кольцо атомов бора имеет слишком большой радиус для того, чтобы один центральный атом поддерживал 12 делокализованных электронов. Замещение атома алюминия на атом галлия или индия в центре кольца не приводит к существенной стабилизации десятикоординированной структуры, несмотря на больший атомный радиус галлия и индия.

Заключение

На основании модели химической связи, разработанной для плоских кластеров бора, теоретически проверена возможность существования плоских молекул с координационными числами 9 и 10. Выбранные для исследования кластеры AlB_9 и AlB_{10}^+ имеют локальные энергетические минимумы, отвечающие высокосимметричным D_{9h} и D_{10h} структурам.

Высокосимметричная структура молекулы AlB_9 является глобальным минимумом или низколежащим изомером, поэтому представляет потенциальный интерес как новый лиганд в координационной химии. Для катиона AlB_{10}^+ высокосимметричная структура с координационным числом 10 имеет слишком высокую энергию и вряд ли может представлять интерес для синтетической химии. Таким образом, на сегодняшний день число 9 является максимальным координационным числом атома в плоской молекуле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schleyer P.v.R., Boldyrev A.I. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991, p. 1536—1538.
2. Hoffmann R, Alder R.W., Wilcox C.F.Jr. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 4992—4993.
3. Li X., Wang L.S., Boldyrev A.I., Simons J. Ibid., 1999, v. 121, p. 6033—6038.
4. Wang L.S., Boldyrev A.I., Li X., Simons J. Ibid., 2000, v. 122, p. 7681—7687.
5. Exner K., Schleyer P.v.R. Science, 2000, v. 290, p. 1937—1940.
6. Wang Z.-X., Schleyer P.v.R. Ibid., 2001, v. 292, p. 2465—2469.
7. Erhardt S., Frenking G., Chen Z., Schleyer P.v.R. Angew. Chem. Int. Ed., 2005, v. 44, p. 1078—1082.
8. Ito K., Chen Z., Corminboeuf C., Wannere C.S., Zhang X.H., Li Q.S., Schleyer P.v.R. J. Am. Chem. Soc., 2007, v. 129, p. 1510—1511.
9. Minyaev R.M., Griбанова T.N., Starikov A.G., Minkin V.I. Mendeleev Comm., 2001, v. 11, p. 213—214.
10. Грибанова T.H., Миняев P.M., Минкин B.И. Ж. неорганической химии, 2001, т. 46, с. 1340—1343.
11. Миняев P.M., Грибанова T.H., Стариков A.G., Минкин B.И. Докл. РАН (сер. хим.), 2002, т. 382, с. 785—789.
12. Minkin V.I., Minyaev R.M. Mendeleev Comm., 2004, v. 14, p. 43—46.
13. Havenith R.W.A., Fowler P.W., Steiner E. Chem. Eur. J., 2002, v. 8, p. 1068—1073.
14. Li S.-D., Miao C.-Q., Guo J.-C., Ren G.-M. J. Am. Chem. Soc., 2004, v. 126, p. 16227—16231.
15. Li S.-D., Miao C.-Q., Ren G.-M. Eur. J. Inorg. Chem., 2004, p. 2232—2234.
16. Li S.-D., Guo J.-C., Miao C.-Q., Ren G.-M. J. Phys. Chem. A, 2005, v. 109, p. 4133—4136.
17. Li S.-D., Miao C.-Q. Ibid., 2005, v. 109, p. 7594—7597.
18. Li S.-D., Miao C.-Q., Ren G.-M., Guo J.-C. Eur. J. Inorg. Chem., 2006, p. 2567—2571.
19. Zhai H.-J., Alexandrova A.N., Birch K.A., Boldyrev A.I., Wang L.S. Angew. Chem. Int. Ed., 2003, v. 42, p. 6004—6008.
20. Alexandrova A.N., Zhai H.-J., Wang L.S., Boldyrev A.I. Inorg. Chem., 2004, v. 43, p. 3552—3554.
21. Alexandrova A.N., Boldyrev A.I., Zhai H.-J., Wang L.S. Coord. Chem. Rev., 2006, v. 250, p. 2811—2866.
22. Zubarev D.Yu., Boldyrev A.I. J. Comput. Chem., 2007, v. 28, p. 251—268.
23. Alexandrova A.N., Boldyrev A.I., Fu Y.-J., Wang X.-B., Wang L.S. J. Chem. Phys., 2004, v. 121, p. 5709—5719.
24. Alexandrova A.N., Boldyrev A.I. J. Chem. Theory and Comput., 2005, v. 1, p. 566—580.
25. Frisch M.J. e. a. GAUSSIAN 03 (Gaussian, Pittsburgh), Revision C. 02, 2003.
26. Schaftenaar G. MOLDEN3.4, CAOS/CAMM Center, the Netherlands, 1998.