



На правах рукописи

Гапуренко Ольга Александровна

**ГИПЕРКООРДИНАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ II ПЕРИОДА
В ОРГАНИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ**

02.00.04 – физическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Ростов-на-Дону – 2007

Работа выполнена в НИИ физической и органической химии
Южного федерального университета

Южный научный центр РАН

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Миняев Руслан Михайлович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Харабаев Николай Николаевич

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Исаев Александр Николаевич

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии РАН им.
Н.С. Курнакова

Защита диссертации состоится 6 апреля 2007 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.208.14 при Южном федеральном университете по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, НИИ ФОХ ЮФУ, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Южного федерального университета по адресу: 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Пушкинская, 148.

Автореферат разослан 2 марта 2007 года

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук



Г.А. Душенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Химические соединения с неклассической стереохимией и гиперкоординационными центрами в настоящее время привлекают внимание все большего числа исследовательских групп. Увеличению интереса к таким системам способствовало, во-первых, принципиальное решение проблемы стабилизации плоского тетракоординированного углерода и, во-вторых, интенсивное исследование эндофуллеренов, систем с различными атомами в полости фуллеренов. В зависимости от размера полости взаимодействие центрального атома с атомами фуллерена может варьироваться от ковалентного до ван-дер-ваальсового и центральный атом в полости фуллерена малого размера может проявлять свойства гиперкоординации. Таким образом, актуальным становится не только выяснение условий стабилизации гиперкоординационных центров и максимально возможного количества лигандов, но и направленный поиск неклассических структур, содержащих такие центры.

Целью работы являлся поиск с помощью расчетов современными квантово-химическими методами новых неклассических систем с гиперкоординированными центрами (элементами II периода), изучение их структурных и электронных характеристик, а также анализ факторов стабилизации таких систем. Для исследования были выбраны металлорганические и неорганические кластеры, сэндвичевые структуры и эндоэдральные комплексы. Поставленная задача решалась посредством локализации энергетических минимумов на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) соответствующих соединений, проведения молекулярно-орбитального и NBO-анализов, а также анализа топологии электронной плотности по Бейдеру (AIM-анализ) исследуемых неклассических систем.

Научная новизна. В данной работе впервые представлены новые типы неклассических систем с гиперкоординированными элементами II периода и изучено их пространственное и электронное строение с помощью расчетов методами теории функционала плотности (DFT) и *ab initio* высокого уровня. С помощью AIM-анализа сделан прогноз о возможности существования гиперкоординации элементов главных групп в представленных системах.

Практическая значимость. Полученные данные расширяют представления о гиперкоординации элементов II периода, а следовательно и теории валентности, и могут быть использованы для развития структурной теории неклассических соединений, в молекулярном моделировании и при создании новых технологий и материалов. Обнаруженные закономерности могут быть использованы для направленного поиска неклассических систем с необычной стереохимией и гиперкоординацией.

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертации были представлены на следующих конференциях и симпозиумах:

- III Международной конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов для изучения окружающей среды, включая секции молодых ученых НОЦ России, Ростов-на-Дону, 2005;

- 4-й Всероссийской конференции «Молекулярное моделирование», Москва, 2005;
- 4-й Международной конференции молодых ученых «Современные тенденции в органическом синтезе и проблемы химического образования», Санкт-Петербург, 2005;
- 1-ой ежегодной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр южного научного центра РАН, Ростов-на-Дону, 2005;
- 1-ой Всероссийской конференции-школе «Высокорреакционные интермедиаты химических реакций», Москва, 2006;
- 2-ой ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр южного научного центра РАН, Ростов-на-Дону, 2006;
- Международном симпозиуме и летней школе «Ядерный магнитный резонанс в конденсированных средах (NMRCM 2006), 3-я сессия «ЯМР в гетерогенных системах», Санкт-Петербург, 2006;
- VIII Международном семинаре по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология), Ростов-на-Дону, 2006.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в российских журналах.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. В первой главе обобщены литературные сведения о гиперкоординированных соединениях II периода. Вторая, третья и четвертая главы содержат результаты собственных исследований автора.

Работа изложена на 103 страницах машинописного текста, содержит 28 рисунков и 8 таблиц. Библиография насчитывает 119 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Октакоординация углерода и азота в изоэлектронных системах

1.1. Октакоординированный углерод в ортокарбонатах

M_4CO_4 ($M=Li, Na, K$)

Исследуемые ортокарбонаты являются солями гипотетической ортоугольной кислоты H_4CO_4 . Проведенные нами расчеты (MP2(full)/6-311+G** и V3LYP/6-311+G**, далее MP2 и DFT соответственно) показали, что ортоугольная кислота H_4CO_4 симметрии S_4 и соответствующий ей ортокарбонат-анион CO_4^{4-} симметрии T_d отвечают энергетическим минимумам ($\lambda=0$, здесь и далее λ обозначает число отрицательных собственных значений матрицы Гессе в этой точке) на ППЭ.

Ортокарбонаты M_4CO_4 1 ($M=Li$ (a), Na (b), K (c)), согласно проведенным расчетам, имеют T_d -симметрию и соответствуют энергетическим минимумам ($\lambda=0$) на ППЭ (рис. 1). Структурные характеристики этих солей указывают на возможную октакоординацию атома углерода: величины длин связей C-M

находятся в пределах ковалентных значений. Неклассическую структуру солей 1 с октакоординированным углеродом подтверждает проведенный нами АИМ-анализ: наряду со связывающими путями между атомами углерода и кислорода, молекулярные графы этих систем содержат связывающие пути между атомами углерода и металлов. В солях 1b и 1c наблюдается также тетракоординация кислорода (рис. 2).

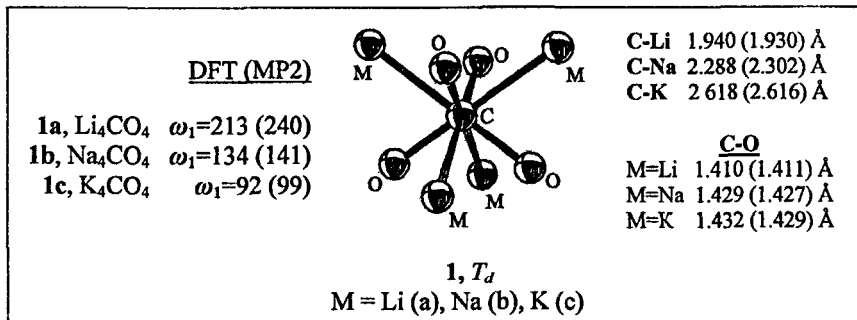


Рис. 1. Основные характеристики ортокарбонатов 1 (здесь и далее ω_1 – величина наименьшей гармонической колебательной частоты, в см⁻¹).

Рассчитанные энергии образования ортокарбонатов 1 уменьшаются в ряду M=Li, Na, K и составляют соответственно 1423.8, 1298.7, 1216.4 ккал·моль⁻¹ (MP2) и 1424.5, 1305.6, 1215.8 ккал·моль⁻¹ (DFT).

Как показал молекулярно-орбитальный анализ, стабилизация систем 1 обусловлена донированием электронной плотности с заполненных орбиталей связей C-O и орбиталей неподеленных электронных пар кислородных центров на вакантные s-орбитали катионов щелочного металла (рис. 3).

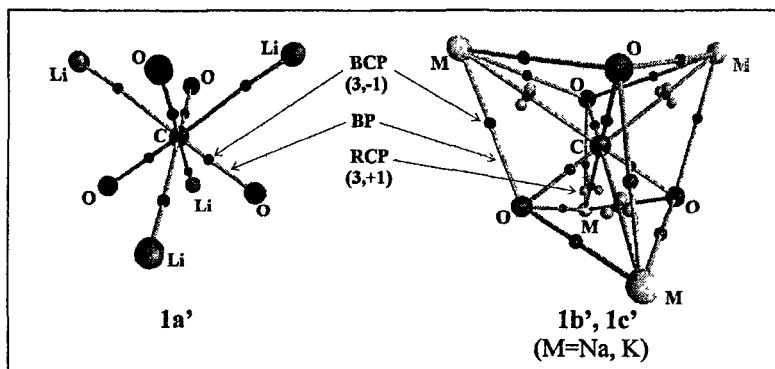


Рис. 2. Молекулярные графы структур 1. Здесь и далее BP обозначает связевой путь (Bond Path), BCP (3, -1) – критическая точка связи (Bond Critical Point), RCP (3, +1) – критическая точка кольца (Ring Critical Point).

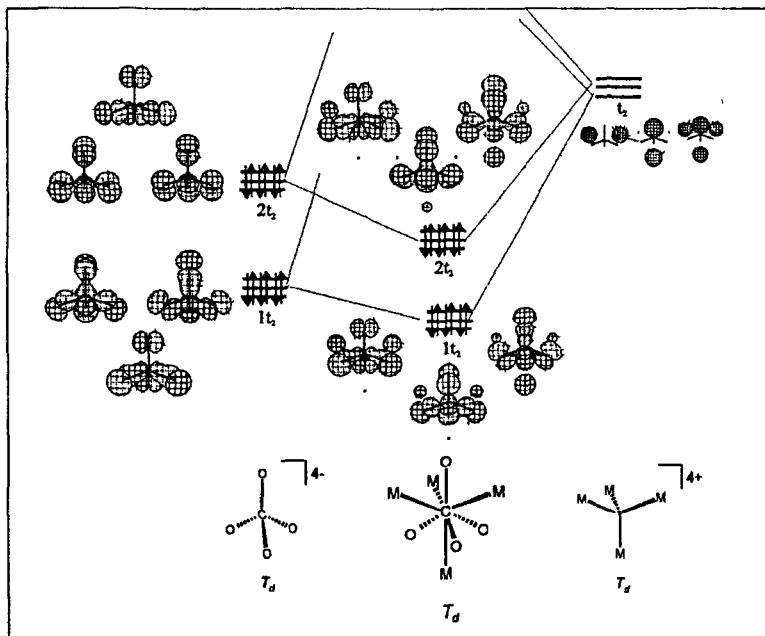


Рис. 3. Схема формирования основных стабилизированных молекулярных орбиталей систем 1 из фрагментных молекулярных орбиталей аниона CO_4^{4-} и групповых орбиталей 4M^+ .

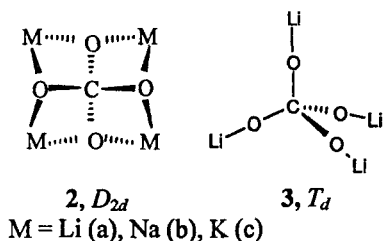
Повышение энергетического уровня валентных s-орбиталей в ряду $\text{M}=\text{Li}$, Na , K приводит к увеличению энергетической щели между взаимодействующими орбиталями фрагментов и ослаблению орбитального взаимодействия в этом ряду, что коррелирует с тенденцией уменьшения энергий образования соответствующих систем. Увеличение размера катиона в ряду $\text{M}=\text{Li}$, Na , K , усиливающее стерическое напряжение в каркасной системе и препятствующее эффективному перекрыванию орбиталей, также является фактором, ослабляющим орбитальное взаимодействие. Таким образом, наиболее благоприятные структурные и орбитальные условия взаимодействия ортокарбонат-аниона и катионов реализуются в случае ортокарбоната лития 1а, что подтверждается наибольшей энергией образования литиевого производного. Калий, напротив, оказывается наименее стабилизирующим производным.

Молекулярно-орбитальный анализ подтверждает и анализ распределения электронной плотности в системах 1. Согласно результатам расчетов, перенос электронной плотности с аниона на каждый катион металла уменьшается в ряду Li , Na , K и составляет 0.65, 0.17 и 0.00 (MP2) и 0.78, 0.34 и 0.03 e (DFT) соответственно.

Были получены также изомерные формы ортокарбонатов 2, содержащие тетраэдрический углерод, трикоординированные атомы кислорода и плоский

фрагмент M_4 . Энергетически изомеры **1a** и **2a** ($\lambda=0$) отличаются очень незначительно: по данным метода MP2 изомер **1a** на ~ 1 ккал·моль $^{-1}$ устойчивее **2a**; по данным метода DFT, наоборот, изомер **2a** на 3.4 ккал·моль $^{-1}$ более стабилен, чем изомер **1a**.

Системы **2b,c** ($M=Na, K$) представляют собой переходные состояния ($\lambda=1$)



политонной перегруппировки $1 \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 1'$, связанной с инверсией и одновременным поворотом тетраэдрического узла CM_4 вокруг оси 2-го порядка. Барьер этой перегруппировки для ортокарбоната натрия составляет 28.0 (DFT) и 33.6 (MP2) ккал·моль $^{-1}$, для соли калия он выше: 33.5 (DFT) и 41.8 (MP2) ккал·моль $^{-1}$.

Согласно результатам расчетов, кроме указанных изомеров, на ППЭ Li_4CO_4 имеется еще один энергетический минимум ($\lambda=0$) соответствующий классическому изомеру **3** симметрии T_d , который, однако, на ~ 100 ккал·моль $^{-1}$ энергетически менее выгоден, чем изомер **1a**. Аналогичных структуре **3** классических систем с $M=Na, K$ на соответствующих ППЭ не обнаружено.

Таким образом, структуры **1** представляют собой новый тип нейтральных устойчивых неклассических соединений с октакоординированным углеродным центром, а в случае солей **1b,c** – и с тетракоординированными атомами кислорода.

1.2. Октакоординированный азот в солях $M_4NO_4^+$ ($M=Li, Na, K$)

В отличие от гипотетического ортокарбонат-аниона CO_4^{4-} , изоэлектронный ему ортонитрат-анион NO_4^{3-} экспериментально зарегистрирован в кристаллах Na_3NO_4 и других ортонитратах. Проведенные расчеты показали, что ортонитрат-анион NO_4^{3-} T_d -симметрии и протонированная форма ортоазотной кислоты $H_4NO_4^+$ D_{2d} -симметрии соответствуют энергетическим минимумам ($\lambda=0$) на ППЭ.

Изоэлектронные ортокарбонатам **1** соли $M_4NO_4^+$ ($M=Li, Na, K$) **4**, согласно проведенным расчетам, имеют тетраэдрическую структуру и являются энергетическими минимумами ($\lambda=0$) на ППЭ. Рассчитанные энергии образования систем **4** уменьшаются в ряду Li, Na, K и с учетом энергии нулевых колебаний составляют соответственно 965.1, 888.6, 822.2 (DFT) и 967.9, 887.4, 827.4 (MP2) ккал·моль $^{-1}$.

Расстояния $N...M$ в **4a,b** более чем на ~ 0.1 Å больше сумм ковалентных радиусов атомов N и M , а в **4c** практически совпадают с суммой ковалентных радиусов атомов азота и калия (рис. 4). Несмотря на указанные геометрические характеристики, AIM-анализ показал наличие октакоординированного атома азота в солях **4** (рис.5). Все неклассические системы **4**, в отличие от ортокарбонатов, содержат также тетракоординированные атомы кислорода.

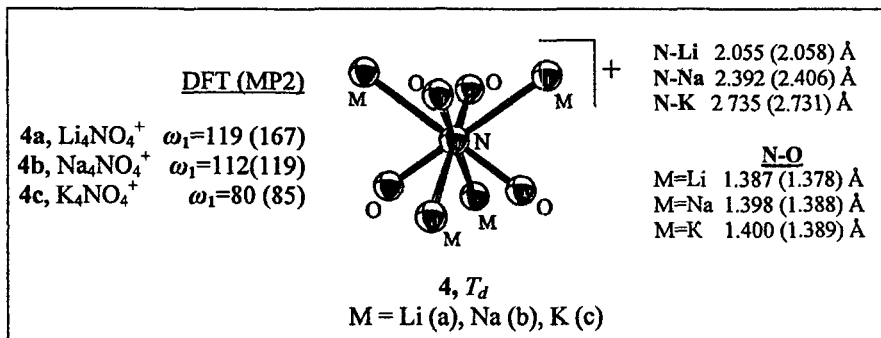


Рис. 4. Основные характеристики солей 4.

Проведенный NBO-анализ указывает на преимущественно ионный характер связывания в системах 4. Стабилизация систем 4 осуществляется за счет донирования электронной плотности с неподеленных электронных пар атомов кислорода, а также с заполненных орбиталей σ -связей N-O, на вакантные s -орбитали атомов металлов. Энергия этого взаимодействия понижается в ряду Li, Na, K, что коррелирует с энергией образования этих соединений.

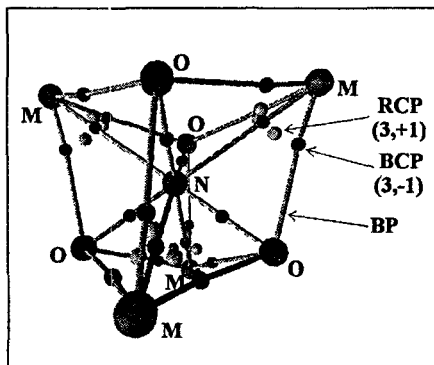
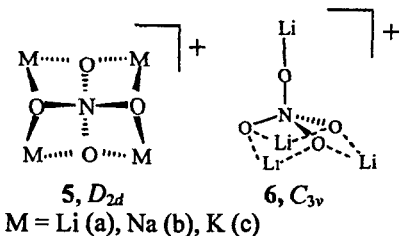


Рис. 5. Молекулярный граф структур 4.

Среди классических систем 5 только изомер Li_4NO_4^+ 5a соответствует энергетическому минимуму ($\lambda=0$) на ППЭ, а 5b,c (M=Na, K) представляют собой переходные состояния ($\lambda=1$). Среди изомеров Li_4NO_4^+ классический изомер 5a энергетически более выгоден (на 10.6 – DFT и 6.8 - MP2 ккал-моль⁻¹), чем неклассический 4a.



Устойчивых T_d -форм M_4NO_4^+ типа 3 не обнаружено. В случае Li_4NO_4^+ структура 6 C_{3v} -симметрии ($\lambda=0$ DFT, $\lambda=2$ MP2), на ~1 ккал-моль⁻¹ менее устойчива, чем 4a. По данным расчетов DFT, подобные структуры в случае M=Na, K представляют собой точки второго порядка ($\lambda=2$).

Таким образом, структуры 4 представляют собой новый тип устойчивых неклассических соединений с октакоординированным азотным центром и тетракоординированными атомами кислорода.

1.3. Октакоординированный углерод в тетра(металламино)метанах M_4CN_4 ($M=Be, Mg, Ca$)

Изоэлектронные ортокарбонатам 1 тетра(металламино)метаны M_4CN_4 ($M=Be, Mg, Ca$) 7 имеют структуру T_d -симметрии и представляют собой энергетические минимумы ($\lambda=0$) на соответствующих ППЭ (рис. 6). Рассчитанные длины связей C-M в системах 7 меньше сумм ковалентных радиусов атомов C и M, что говорит о возможном существовании связей C-M. Октакоординацию углерода в соединениях 7 подтвердил AIM-анализ, согласно результатам которого молекулярные графы систем 7 содержат восемь связывающих путей, соединяющих атом углерода с атомами азота и металлов (рис. 7). Интересной особенностью распределения электронной плотности в системе 7c является дикоординация катиона кальция и атомов азота, что отличает 7c от других аналогичных структур.

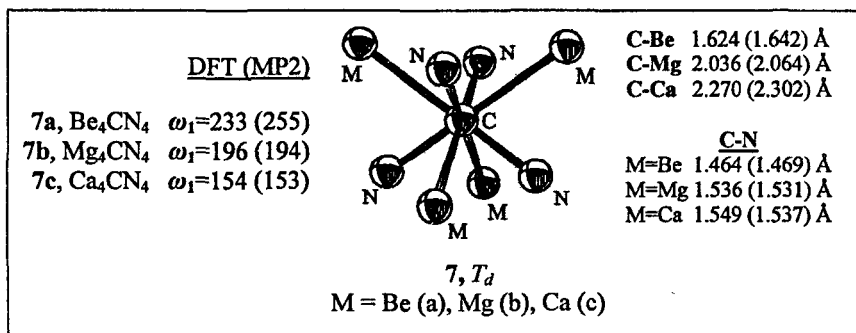


Рис. 6. Основные характеристики тетра(металламино)метанов 7.

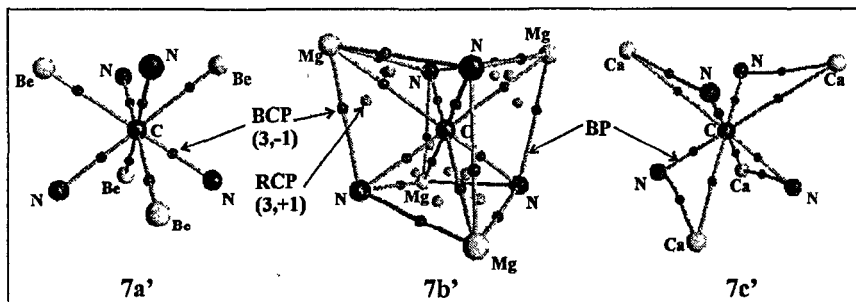
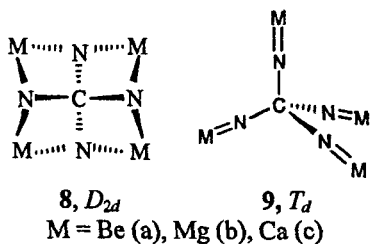


Рис. 7. Молекулярные графы структур 7.

Среди классических систем 8 только 8a, b ($M=Be, Mg$) представляют собой устойчивые структуры ($\lambda=0$) на соответствующих ППЭ, а 8c ($M=Ca$) является переходным состоянием ($\lambda=1$) перегруппировки $7c \rightleftharpoons 8c \rightleftharpoons 7c'$, связанной с миграцией атомов Ca вокруг тетраэдрического узла CN_4 . Барьер

этой перегруппировки составляет 65.7 (DFT) и 67.8 (MP2) ккал-моль⁻¹. Как и в случае изомеров ортокарбоната лития, среди изомеров Be_4CN_4 классическая структура **8a** энергетически значительно более выгодна, чем неклассический изомер **7a**, на 102.6 (DFT) и 86.1 (MP2) ккал-моль⁻¹. Напротив, среди изомеров Mg_4CN_4 неклассическая система **7b** на ~30 ккал-моль⁻¹ более устойчива, чем **8b**, по данным обоих методов.

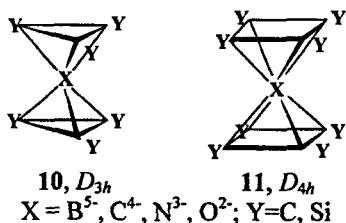


Классический изомер **9** обнаружен только для Be_4CN_4 и, согласно результатам расчетов, представляет собой энергетический минимум ($\lambda=0$) на ППЭ, но эта структура энергетически значительно менее выгодна, чем неклассический изомер **7a**: на 173.5 (DFT) и 181.6 (MP2) ккал-моль⁻¹.

Таким образом, как и щелочные металлы, щелочно-земельные металлы могут быть использованы для моделирования новых типов неклассических систем. Рассмотренные в настоящем разделе структуры $7 \text{M}_4\text{CN}_4$ ($M=\text{Be, Mg, Ca}$) представляют собой новый тип нейтральных устойчивых неклассических соединений с октакоординированным углеродным центром.

2. Гиперкоординация элементов II периода в сэндвичевых системах

Сэндвичевые системы **10** и **11**, согласно данным DFT расчетов, неустойчивы; эти структуры отвечают на ППЭ точкам второго и более высокого порядков ($\lambda \geq 2$). Поиск точек минимумов привел к разрушению сэндвичевых структур. Неустойчивость систем **10** и 11 можно объяснить их достаточно высоким отрицательным зарядом, что приводит к сильным межлигандным электростатическим отталкиваниям. Однако, нейтрализация заряда путем добавление противоионов (например, катионов лития) может стабилизировать эти системы.



2.1. Сэндвичевые системы с трехчленными углеродными кольцами

Введение в систему **10** ($Y=\text{C}$) катионов лития приводит к стабилизации структур с $X=\text{C}^{4-}$ (a), N^{3-} (b). Согласно проведенным расчетам, системы **12** соответствуют достаточно глубоким энергетическим минимумам на ППЭ ($\lambda=0$) по данным обоих, DFT и MP2, методов.

Длины C-C связей колец в структурах **12** лежат в пределах длин одинарных C-C связей (рис. 8). Напротив, связи X-C несколько удлинены по сравнению с суммами соответствующих ковалентных радиусов атомов.

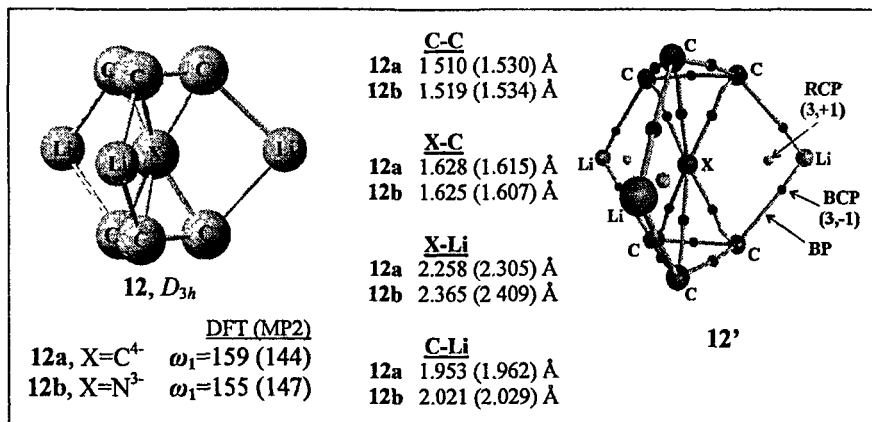


Рис. 8. Основные характеристики и молекулярный граф (справа) систем 12.

Несмотря на это, AIM-анализ показал наличие шести связывающих путей между центральным атомом и атомами углерода колец в системах 12 (рис. 8). Таким образом, сэндвичевые соединения 12 содержат гексакоординированные атомы углерода и азота. Добавление еще одного катиона лития к 12a приводит к устойчивой нейтральной системе $C(C_3)_2Li_4$, также содержащей гексакоординированный центральный атом углерода.

Как показали проведенные NBO- и молекулярно-орбитальный анализы, в системах 12 осуществляется донорно-акцепторное взаимодействие, основанное на донировании электронной плотности с заполненных р-орбиталей центрального атома на свободные π -орбитали колец (рис. 9).

2.2. Сэндвичевые системы с трехчленными кремниевыми кольцами

Как показали проведенные расчеты, стабилизация системы 10 ($Y=Si$) катионами лития приводит к ионным кластерам 13 и 14, которые представляют собой энергетические минимумы ($\lambda=0$) на ППЭ. Структуры 13 и 14 термодинамически менее стабильны по сравнению с системами 12. Однако, в отличие от углеродных, кремниевые сэндвичевые соединения обнаружены для всего ряда $X = B^5-, C^4-, N^3-, O^2-$ (рис. 10).

В системах 12 расстояния X-Si больше сумм соответствующих ковалентных радиусов на $\sim 0.1-0.3$ Å, а расстояния X-Li больше сумм соответствующих ковалентных радиусов на $\sim 0.1-0.2$ Å. В ряду кремниевых структур 13 и 14 не наблюдается предпочтительной координации противоионов, поэтому, по данному AIM-анализа, системы 13a,b содержат неонакоординированные атомы бора и углерода (катионы лития координированы на грани кремниевых призм), а системы 14 содержат гексакоординированные атомы азота и кислорода (катионы лития координированы на ребра

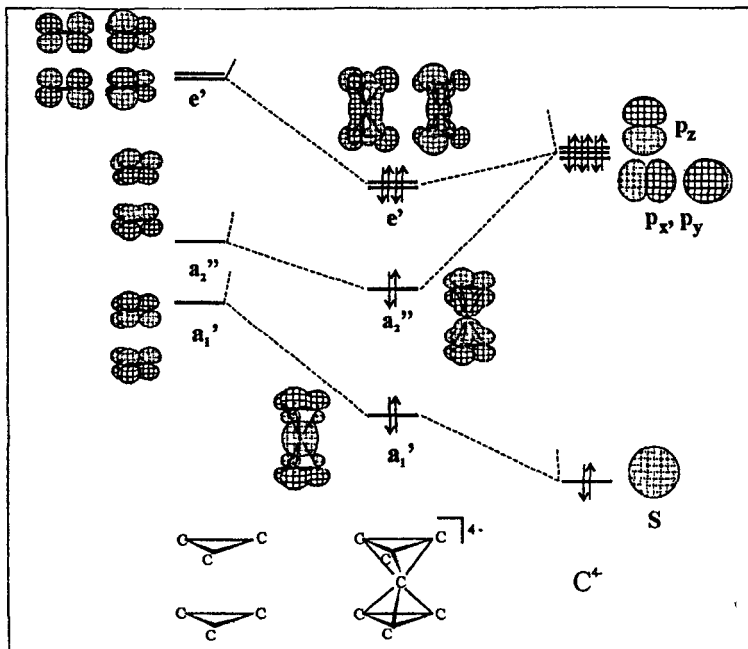


Рис. 9. Схема формирования основных связывающих молекулярных орбиталей сэндвичевого остова системы 12а из орбиталей фрагментов.

	13, D_{3h}		14, D_{3h}	
	DFT (MP2)		DFT (MP2)	
13a, X=B ⁵⁻	$\omega_1=70$ (33)	14a, X=N ³⁻	$\omega_1=76$ (60)	
13b, X=C ⁴⁺	$\omega_1=62$ ($\lambda=2$)	14b, X=O ²⁻	$\omega_1=70$ (68)	
13c, X=N ³⁻	$\omega_1=85$ (104)			
	<u>Si-Si</u>	<u>X-Si</u>	<u>X-Li</u>	<u>Si-Li</u>
13a	2.416 (2.437) Å	2.216 (2.172) Å	2.211 (2.238) Å	2.591 (2.565) Å
13b	2.394 (2.414) Å	2.152 (2.121) Å	2.229 (2.259) Å	2.553 (2.540) Å
13c	2.386 (2.402) Å	2.189 (2.179) Å	2.102 (2.099) Å	2.575 (2.589) Å
14a	2.346 (2.347) Å	2.062 (2.069) Å	3.395 (3.309) Å	2.485 (2.478) Å
14b	2.377 (2.369) Å	2.121 (2.094) Å	3.378 (3.384) Å	2.576 (2.565) Å

Рис. 10. Основные характеристики систем 13 и 14.

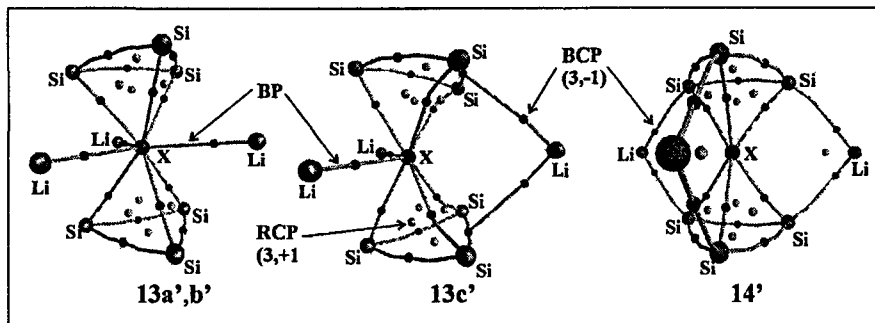


Рис. 11. Молекулярные графы структур 13 и 14.

кремниевых призм) (рис. 11). Структура 13с из-за искажения (C_{2v} -симметрия) содержит октакоординированный атом азота.

Согласно проведенному НБО-анализу, системы 13 и 14 стабилизируются в основном путем донирования электронной плотности со связывающих орбиталей связей X-Si на вакантные орбитали атомов Si другого кольца.

Устойчивыми оказались некоторые системы с большим числом противоионов ($B(Si_3)_2Li_4^-$, $C(Si_3)_2Li_4$, $C(Si_3)_2Li_5^+$), гиперкоординация центрального атома в которых сохраняется.

2.3. Сэндвичевые системы с четырехчленными кольцами

Стабилизация систем 11 ($Y=C, Si$) катионами лития приводит к ионным кластерам 15-18 с $X=B^5, C^4$, которые, согласно расчетам DFT, представляют собой энергетические минимумы ($\lambda=0$) на ППЭ (рис. 12, 14). В ряду структур 15-18 реализуется оба варианта координации атомов лития: на ребра призм (15а, б, 17а, 18а) и на грани (16, 17б). Среди изомеров $C(C_4)_2Li_4$ энергетически более выгодна структура 15б с координацией Li на ребра (на 21.1 (DFT) и 14.3 ккал-моль⁻¹ (MP2)) по сравнению с 16. Среди изомеров $B(C_4)_2Li_5$ система 17а с координацией Li на ребра выгоднее изомера 17б на 9.6 ккал-моль⁻¹ (DFT).

В системах 15-17 расстояния X-Si несколько удлинены (на $\sim 0.03-0.12 \text{ \AA}$) по сравнению с суммами соответствующих ковалентных радиусов. Однако, проведенный AIM-анализ свидетельствует о существовании связывающих путей, соединяющих центральные атомы с атомами кремния (рис. 13). Таким образом, сэндвичевые соединения 15-17 содержат октакоординированные атомы бора и углерода.

Согласно проведенному НБО-анализу, связывание в системе 15а имеет преимущественно ионный характер. Стабилизация системы 15а осуществляется за счет переноса электронной плотности со связывающих орбиталей колец на свободные орбитали центрального атома В. Напротив, в системах 15б и 16 преобладает ковалентное взаимодействие внутри сэндвичевого остова, основанное на переносе электронной плотности со связывающих орбиталей связей $C_{\text{центр}}-C$ на свободные орбитали другого кольца.

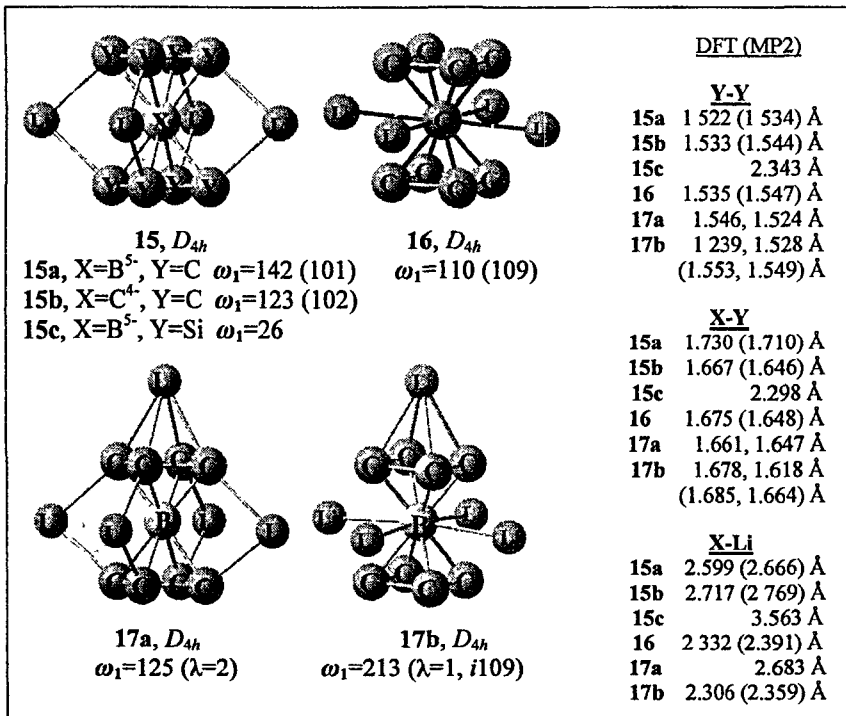


Рис. 12. Основные характеристики систем 15-17.

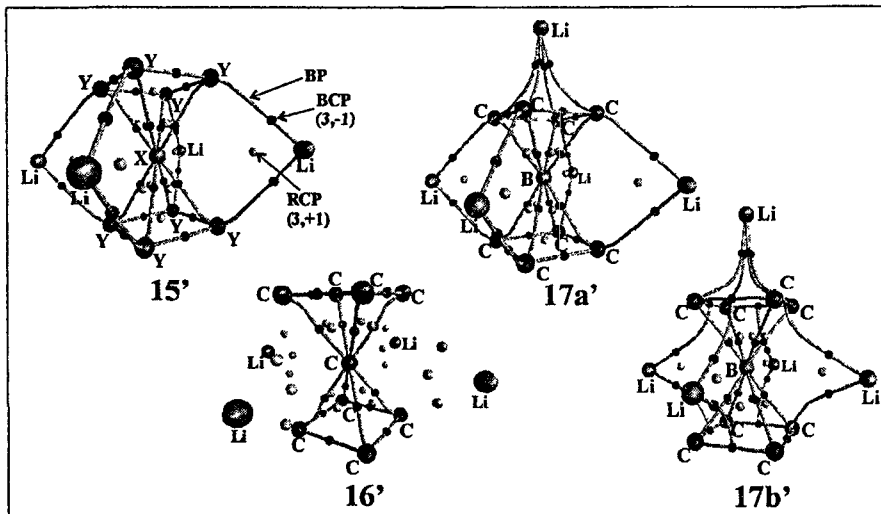


Рис. 13. Молекулярные графы структур 15-17.

Удалось стабилизировать только две кремниевые структуры с четырехчленными кольцами **15c** и **18** с понижением исходной симметрии. Система **15c** имеет устойчивую структуру D_4 -симметрии, в которой кольца повернуты друг относительно друга на 4.5° (рис. 12). Система **18** стабильна в C_{2v} -симметрии с неэкваториальным расположением катионов лития и потерей сэндвичевой структуры, но с сохранением гиперкоординированного центра (рис. 14). Проведенный АИМ-анализ показал, что **15c** содержит октакоординированный атом бора, а в **18** присутствует гексакоординированный углерод (рис. 13, 14).

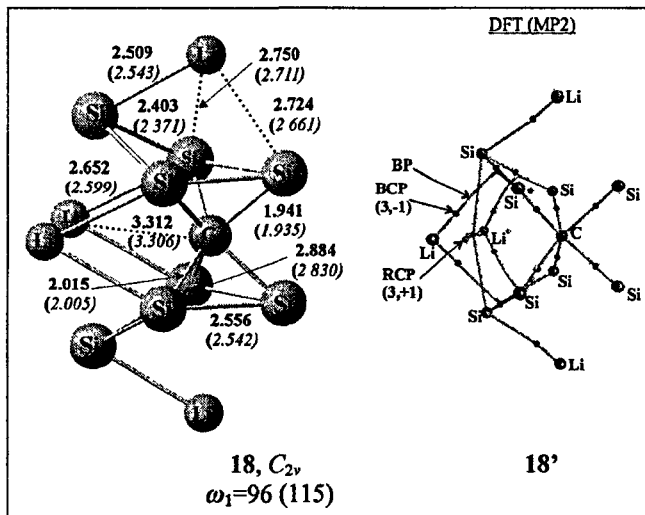


Рис. 14. Основные характеристики и молекулярный граф системы **18**.

Таким образом, рассмотренные в настоящем разделе системы **12-18** представляют собой новые примеры устойчивых неклассических соединений с гиперкоординированными атомами В, С, N и О.

3. Гиперкоординация элементов II периода в эндоздральных комплексах

3.1. Гекса- и октакоординированный углерод в боруглеродных каркасах

Системы с различными частицами в полости полиэдров привлекают к себе все больше внимания. Рассмотрение эндоздральных систем мы начали с небольших каркасных структур. Например, тетраэдрическая система **19**, отвечающая энергетическому минимуму ($\lambda=0$) на ППЭ, согласно геометрическим характеристикам, содержит октакоординированный центральный углерод (рис. 15). Центральный атом углерода в системе **19** связан с четырьмя периферическими атомами углерода и четырьмя атомами бора одинарными связями, длины которых близки к соответствующим стандартным значениям. Другой интересной особенностью системы **19** является

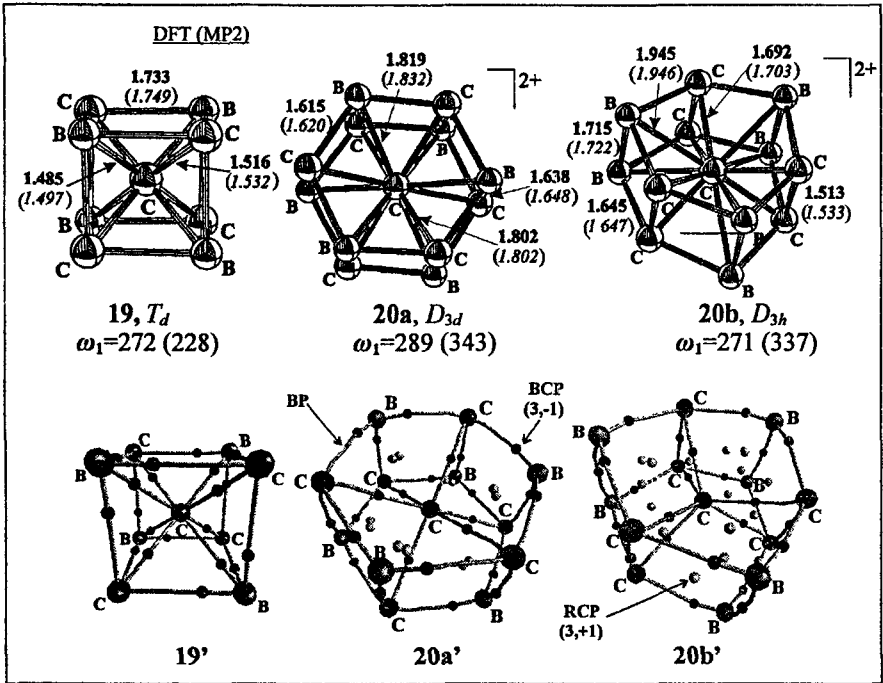
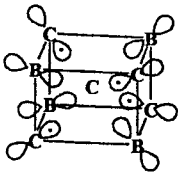


Рис. 15. Основные характеристики и молекулярные графы систем 19, 20 (длины связей даны в ангстремах).

нестандартная стереохимия лигандного каркаса, сформированного из борных и углеродных атомов, имеющих зонтичную конфигурацию связей. Длины связей В-С в «кубическом» каркасе находятся в диапазоне обычных одинарных связей в карборанах.

Согласно топологическому анализу Бейдера, в системе 19 центральный атом соединен связевыми путями со всеми каркасными атомами (рис. 15), что указывает на наличие соответствующих химических связей между центральным атомом и лигандами. Таким образом, можно заключить, что центральный углеродный атом в системе 19 является октакоординированным.

Как показывает молекулярно-орбитальный анализ, каркасные атомы углерода в системе 19 характеризуются наличием негибризованной р-орбитали с одним электроном (схема 21), что обеспечивает реализацию валентных взаимодействий периферических углеродных атомов с центральным углеродом. Связывание с борными лигандами осуществляется посредством донирования электронной плотности с образующихся связей С-С на вакантные орбитали борных атомов, ориентированные по направлению к центру (рис. 16).



21

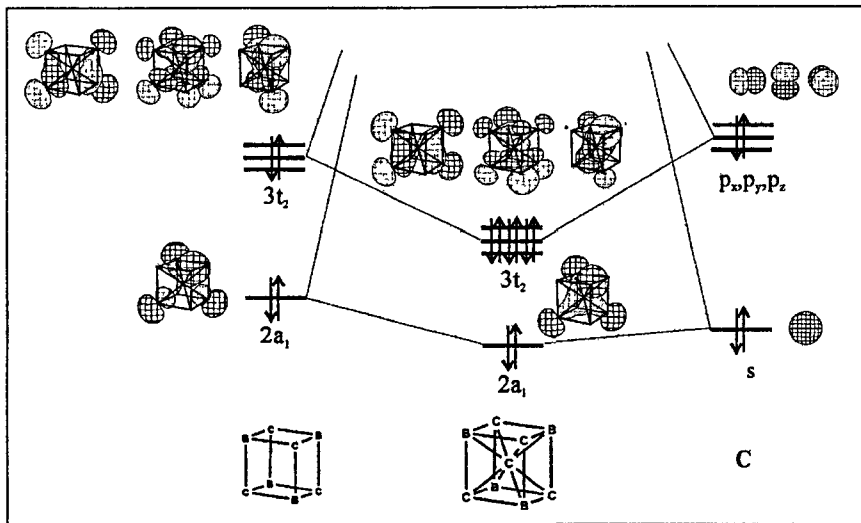
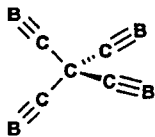


Рис. 16. Схема формирования основных связывающих молекулярных орбиталей системы 19 из орбиталей фрагментов.



22, T_d

Возможный классический изомер 22 молекулы $C(CB)_4$, характеризующийся тетраэдрической конфигурацией связей центрального углерода, соответствует минимуму ($\lambda=0$) на ППЭ, но на $279 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ (MP2) менее устойчив, чем неклассический изомер 19.

Расширение боруглеродного каркаса, вопреки ожиданиям, привело к понижению координационного числа центрального атома. Так, изомерные системы 20 (энергетические минимумы ($\lambda=0$) на ППЭ) содержат лишь гексакоординированные центральные атомы углерода по данным AIM-анализа (рис. 15). Изомер 20a на $\sim 16 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ более устойчив, чем изомер 20b. Связи C-C и C-B центрального углерода с лигандами в изомерах 20 значительно удлинены по сравнению с системой 19, и достигают предельных значений стандартных величин соответствующих связей. Эти структурные изменения и отражает топологический анализ Бейдера, согласно которому центральный атом углерода в системах 20 формирует связевые пути только с углеродными лигандами и является гексакоординированным.

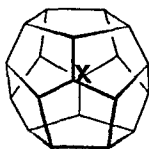
Расширение лигандного каркаса в системах 20 приводит к ослаблению донорно-акцепторных взаимодействий углерод-бор по сравнению с системой 19. Другим фактором, препятствующим взаимодействию центрального атома с борными лигандами, является менее благоприятная ориентация взаимодействующих орбиталей фрагментов, обусловленная понижением

симметрии системы **20** относительно **19**, что и приводит к понижению координационного числа гипервалентного центра.

Таким образом, согласно проведенным расчетам, системы **19** и **20** представляют собой новый структурный тип боруглеродных кластеров, содержащих окта- и гексакоординированный атом углерода в боруглеродном окружении, исследование путей стабилизации которых может служить основой для развития новых направлений дизайна неклассических систем с нестандартной стереохимией и координацией.

3.2. Суперкоординация элементов II периода в эндодральных комплексах додекаэдра

Определение максимально возможного количества лигандов является важной проблемой химии гиперкоординационных соединений. В связи с этим, с помощью квантово-химических расчетов методом ВЗLYP в валентно-расщеплённых базисах 6-311G(d,p), 6-311+G(d,p) и 6-311G(df,p) нами были исследованы структурные и энергетические характеристики эндодральных комплексов додекаэдра с элементами второго периода $X@C_{20}H_{20}$ ($X=C^+$, N^3- , O^2- , F, Ne) **23**. В случае анионных систем было изучено также влияние противоионов. Как показали результаты расчетов, все исследуемые системы **23** ($X=C^+$, N^3- , O^2- , F, Ne) I_h - симметрии отвечают энергетическим минимумам ($\lambda=0$) на ППЭ. Структурные и электронные характеристики систем **23**, полученные на трех уровнях расчета, хорошо согласуются друг с другом.



23, I_h
($X=C^+$, N^3- , O^2- , F, Ne)

Рассчитанные межатомные расстояния между центральными атомами и каркасными атомами углерода в комплексах **23** существенно превышают соответствующие длины одинарных ковалентных связей (рис. 17). И хотя вопрос о реализации химической связи между двумя атомами углерода, находящимися на расстоянии больше двух ангстрем, является дискуссионным, проведен-

ный AIM-анализ показал наличие двадцати связевых путей, соединяющих центральный атом с атомами углерода каркаса во всех системах **23** (рис. 17). Таким образом, центральный атом в системах **23** формирует химические связи со всеми каркасными углеродными атомами, являясь двадцатикординированным.

Формирование донорно-акцепторных связей между центральным атомом и каркасными атомами углерода подтверждается данными NBO-анализа, согласно которым взаимодействие между центральным атомом и углеводородным каркасом в системах **23** осуществляется путем переноса электронной плотности с заполненных р-орбиталей центрального атома на вакантные разрыхляющие орбитали связей $C\dot{H}$ (σ^*_{CH}). По данным расчетов, энергия этого взаимодействия максимальна в случае комплекса углерода **23a** и далее она уменьшается в ряду $X=N^3-$, O^2- , F, Ne, что обусловлено

прогрессивным понижением энергетических уровней р-орбиталей центрального атома (увеличением электроотрицательности), приводящим к расширению энергетической щели между взаимодействующими орбиталями фрагментов (рис. 18).

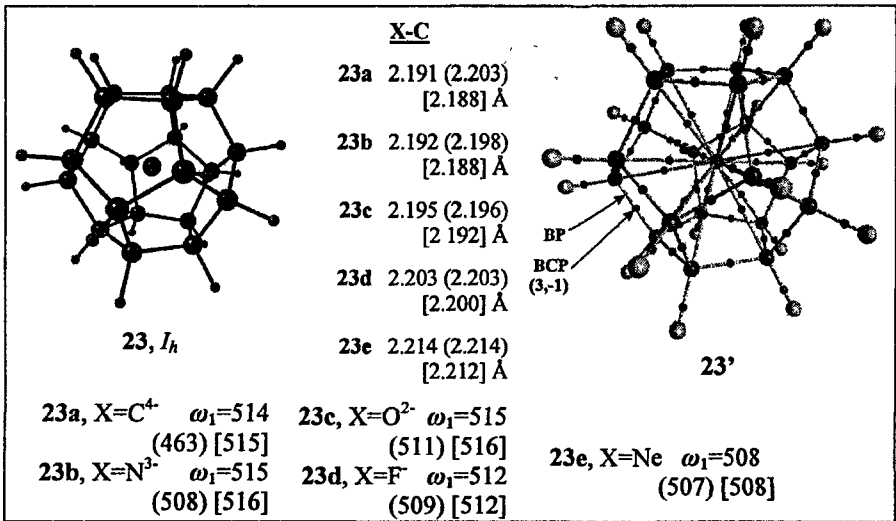


Рис. 17. Основные характеристики систем 23, рассчитанные методом V3LYP в базисах 6-311G(d,p), 6-311+G(d,p) (в круглых скобках) и 6-311G(df,p) (в квадратных скобках). В правом верхнем углу - молекулярный граф систем 23.

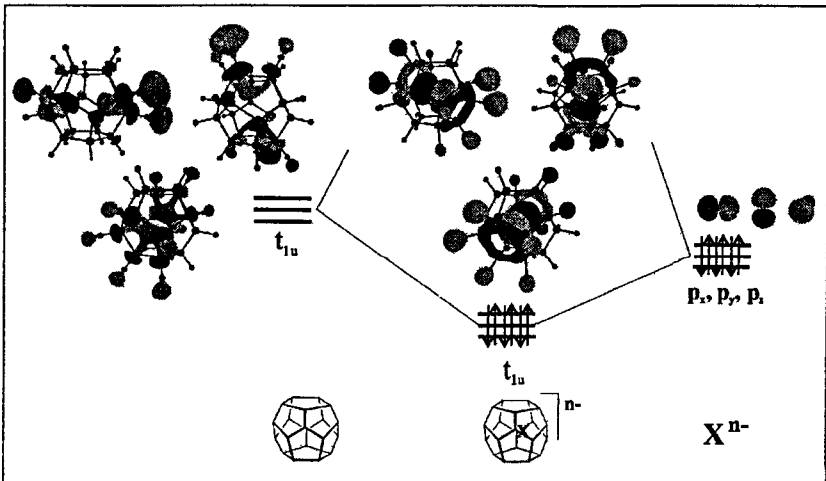
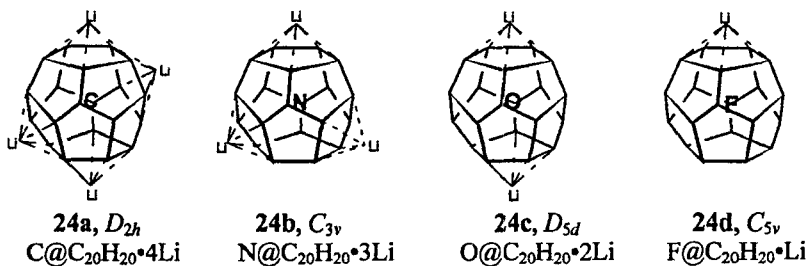


Рис. 18. Схема формирования основных связывающих молекулярных орбиталей систем 23 из орбиталей фрагментов.

Добавление катионов лития к системам **23** ($X = C^4, N^3, O^2, F^-$) приводит к формированию нейтральных комплексов **24** $X@C_{20}H_{20} \cdot nLi$.



Согласно результатам топологического анализа электронной плотности, центральные атомы в литиевых комплексах **24**, как и в системах **23**, являются двадцатиординированными, т.е. включение противоионов сохраняет координационные особенности исходных анионных систем (рис. 19).

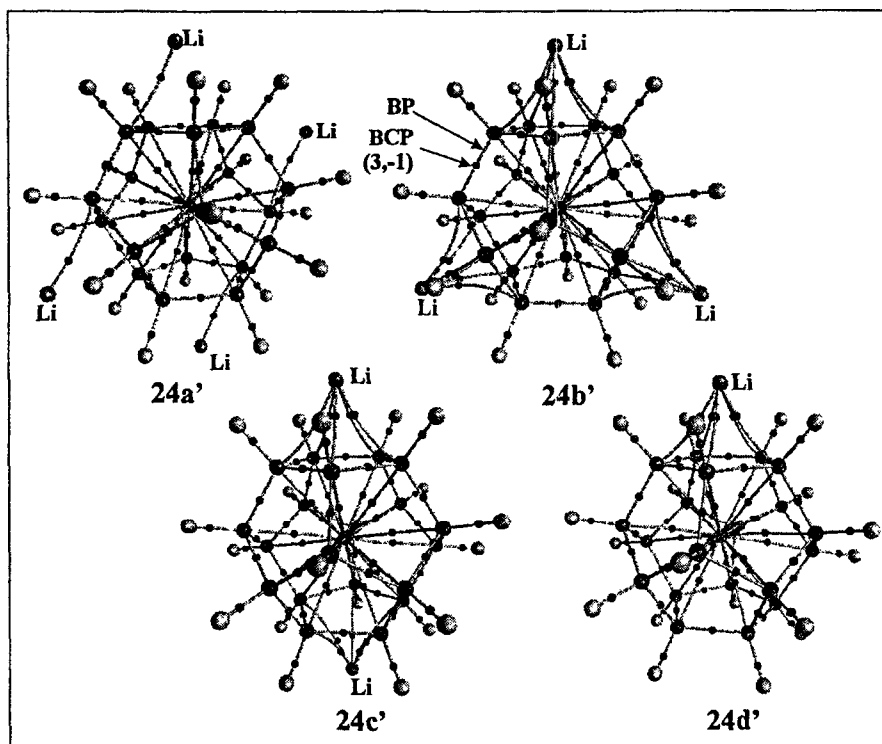


Рис. 19. Молекулярные графы структур **24**.

Таким образом, проведенные расчеты свидетельствуют о возможности реализации суперкоординации в полиэдрических каркасных системах при условии формирования замкнутой 8-электронной оболочки центрального атома и достаточном объеме молекулярного каркаса. Изученные в данной работе системы 23 и 24 являются первыми теоретически предсказанными примерами устойчивых соединений с двадцатикординированными элементами второго периода.

ВЫВОДЫ

1. С помощью квантово-химических расчетов высокого уровня впервые исследована пространственная и электронная структура ряда металлсодержащих изоэлектронных систем на основе ортокарбонатов щелочных металлов. Показано, что ортокарбонаты M_4CO_4 ($M=Li, Na, K$) и тетра(металламино)метаны M_4CN_4 ($M=Be, Mg, Ca$) содержат октакоординированные углеродные центры, а соли $M_4NO_4^+$ ($M=Li, Na, K$) содержат октакоординированные атомы азота. В большинстве систем присутствуют также тетракоординированные атомы кислорода.

2. Сравнение классических и неклассических изомерных форм систем M_4CO_4 ($M=Li, Na, K$), M_4CN_4 ($M=Be, Mg, Ca$) и $M_4NO_4^+$ ($M=Li, Na, K$) выявило, что в подавляющем большинстве случаев энергетически более выгодными оказываются неклассические изомеры с гиперкоординированными центральными атомами по сравнению с соответствующими классическими структурами. Рассчитанные энергии образования для всех систем снижаются в исследованных рядах в зависимости от M и определяются стереоэлектронными факторами.

3. С помощью квантово-химических расчетов высокого уровня впервые исследована пространственная и электронная структура ряда новых сэндвичевых структур элементов II периода с трех- и четырехчленными углеродными и кремниевыми кольцами. Показано, что присоединение противоионов, катионов лития, значительно стабилизирует эти системы. При этом углеродные соединения являются термодинамически более стабильными, чем кремниевые.

4. Показано, что в сэндвичевых системах $C(C_3)_2 \cdot Li_3^-$, $C(C_3)_2 \cdot Li_4$, $C(Si_3)_2 \cdot Li_4$, $C(Si_3)_2 \cdot Li_5^+$, $C(Si_4)_2 \cdot Li_4$, $N(C_3)_2 \cdot Li_3$, $N(Si_3)_2 \cdot Li_3$, $O(Si_3)_2 \cdot Li_3^+$ центральные атомы углерода, азота и кислорода имеют гексакоординацию, а в соединениях $B(C_4)_2 \cdot Li_4^-$, $B(C_4)_2 \cdot Li_5$, $B(Si_4)_2 \cdot Li_4^-$, $C(C_4)_2 \cdot Li_4$ и $N(Si_3)_2 \cdot Li_3$ центральные атомы бора, углерода и азота являются октакоординированными. Впервые продемонстрировано, что атомы бора в системах $B(Si_3)_2 \cdot Li_3^{2-}$, $B(Si_3)_2 \cdot Li_4^-$ и углерода в системе $C(Si_3)_2 \cdot Li_3^-$ являются нонакоординированными.

5. Исследована гиперкоординация углерода в небольших борууглеродных каркасах. Показано, что в системе $C(CB)_4$ формируется октакоординированный эндоэдральный углеродный центр. Увеличение каркаса в системе $C(CB)_6^{2+}$ приводит к ослаблению донорно-акцепторных взаимодействий углерод-бор и

понижению координационного числа углеродного центра до шести (гексакоординированный углерод).

6. Исследованы структурные и электронные характеристики эндоэдральных комплексов додекаэдра $X@C_{20}H_{20}$ ($X = C^+, N^{3-}, O^{2-}, F, Ne$), содержащих центральные атомы с замкнутой 8-электронной оболочкой. Показано, что в этих системах формируются двадцатикоординированные эндоэдральные узлы. Прочность комплексов прогрессивно уменьшается при увеличении электроотрицательности центрального атома и коррелирует с уменьшением энергий орбитального взаимодействия. Включение противоионов сохраняет координационные особенности исходных анионных систем.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Грибанова Т.Н., Гапуренко О.А., Миняев Р.М., Минкин В.И. Стабилизация октакоординированного углеродного центра в металлсодержащих производных ортоугольной кислоты // Изв. АН. Сер. хим., 2005, № 9, с. 1929-1938.
2. Миняев Р.М., Грибанова Т.Н., Стариков А.Г., Гапуренко О.А., Минкин В.И. Октакоординированный углерод в бороуглеродном каркасе // Докл. АН, 2005, т.404, № 5, с. 632-637.
3. Миняев Р.М., Минкин В.И., Грибанова Т.Н., Стариков А.Г., Гапуренко О.А. Суперкоординированный углерод в эндоэдральных углеводородных каркасных комплексах $C@C_{20}H_{20}^{4-}$ и $C@C_{20}H_{20}Li_4$ // Докл. АН, 2006, т.407, № 5, с. 626-629.
4. Гапуренко О.А., Грибанова Т.Н., Миняев Р.М., Минкин В.И. Октакоординированный углерод в тетра(металламино)метанах CN_4M_4 ($M=Be, Mg, Ca$): квантово-химическое исследование // ЖОрХ., в печати.
5. Гапуренко О.А., Грибанова Т.Н., Миняев Р.М., Минкин В.И. Суперкоординация элементов второго периода в эндоэдральных комплексах додекаэдра // Изв. АН. Сер. хим., в печати.
6. Грибанова Т.Н., Гапуренко О.А., Миняев Р.М., Минкин В.И. Квантово-химическое моделирование систем с гиперкоординированным углеродным центром // Материалы III Международной конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов (ядерный магнитный резонанс, хроматография/масс-спектрометрия, ИК-Фурье спектроскопия и их комбинации) для изучения окружающей среды, включая секции молодых ученых Научно-образовательных центров России, 2005, Ростов-на-Дону, с.45.
7. Грибанова Т.Н., Гапуренко О.А., Миняев Р.М., Минкин В.И. Квантово-химическое моделирование систем с гиперкоординированным углеродным центром // Материалы 4-й Всероссийской конференции «Молекулярное моделирование», 2005, Москва, с.61.

