

**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

УДК 541.49

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СТАБИЛЬНОСТИ
КОМПЛЕКСОВ ДОДЕКААЛАНОВОГО АНИОНА $Al_{12}H_{12}^{2-}$ С МОЛЕКУЛАМИ
БОРАНА, АЛАНА, ДИБОРАНА И ДИАЛАНА**

© 2019 г. О. П. Чаркин¹, *

¹Институт проблем химической физики РАН, пр-т Академика Семенова, 1,
Черноголовка, Московской обл., 142432 Россия

*e-mail: charkin@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 02.08.2018 г.

После доработки 11.09.2018 г.

Принята к публикации 17.09.2018 г.

В рамках метода функционала плотности выполнены расчеты структурных, энергетических и спектроскопических характеристик комплексных анионов состава $Al_{12}H_{12}(L)_n$ с икосаэдрическим дианионом $Al_{12}H_{12}^{2-}$, последовательно “сольватированным” молекулами борана, алана, диборана и диалана ($L = BH_3, AlH_3, B_2H_6$ и Al_2H_6). Показано, что при вхождении в координационную сферу дианиона молекулы BH_3 и B_2H_6 трансформируются и координируются как бидентатные лиганды BH_4 и B_2H_7 , а их алановые аналоги – как монодентатные группы AlH_4 и Al_2H_7 с образованием тетрагидроборанатных и тетрагидроаланатных комплексов типа $Al_{12}H_{12-n}(BH_4)_n^{2-}$ и $Al_{12}H_{12-n}(AlH_4)_n^{2-}$ соответственно. Гидроборанатные комплексы энергетически стабильны к распаду с отщеплением молекулы диборана в пределах ~ 15 – 17 ккал/моль во всем интервале изменения $n = 1$ – 12 . Их аланатные аналоги $Al_{12}H_{12-n}(AlH_4)_n^{2-}$ более слабо связаны, но первые члены серии ($n = 2$ – 4) также характеризуются ошутимой стабильностью к отщеплению молекулы диалана в пределах ~ 7 – 10 ккал/моль. Предсказана принципиальная возможность существования наиболее стабильных из рассматриваемых комплексов в изолированном состоянии или в условиях матричной изоляции. Результаты могут быть полезны при квантово-химическом моделировании структуры и стабильности наноразмерных алюмоборогидридных соединений с высоким содержанием водорода.

Ключевые слова: DFT-моделирование, комплексы аниона $Al_{12}H_{12}^{2-}$, возможность существования

DOI: 10.1134/S0044457X19040056

ВВЕДЕНИЕ

Гидриды алюминия и их производные, играющие важную роль в производстве высокоэффективного топлива, в качестве восстанавливающих агентов, накопителей водорода, источников водорода для топливных элементов и т.д., являются предметом интенсивных исследований последние 60 лет (см., например, обзоры [1–5] и библиографию в них). В отличие от многочисленных гидридов бора, исследования гидридов алюминия долгое время ограничивались узким кругом соединений типа алана AlH_3 , диалана Al_2H_6 и аланатов щелочных металлов LAH_4 . Благодаря развитию методов молекулярных пучков, масс-спектрометрии, фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС), колебательной спектроскопии в инертных матрицах в сочетании с использованием квантово-химических расчетных методов были обнаружены десятки новых изолированных кла-

стеров и молекулярных ионов гидридов алюминия различного состава и рассчитаны их равновесные структурные, энергетические и колебательные характеристики.

Особенно информативными оказались результаты ФЭС-исследований отрицательных ионов в сочетании с расчетами в рамках метода функционала плотности (DFT) [6–13]. В работе [6] с помощью DFT-расчетов сравнивали структуры и относительную стабильность линейных и циклических форм серии полимерных кластеров $(AlH_3)_n$ ($n = 3$ – 7). В работах [7, 8] проведены ФЭС-исследования ионов серии $Al_nH_m^-$ ($4 < n < 8$, $0 < m < 10$). Рассчитанные тетраэдрическая (T_d) структура нейтральной молекулы Al_4H_4 и возмущенно-тетраэдрическая (D_{2d}) структура Al_4H_6 интерпретированы в рамках теории полиэдральных скелетных электронных пар. Авторы [9] установи-

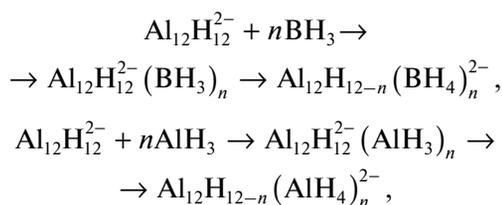
ли, что ион Al_4H_7^- обладает высокой стабильностью, и предположили, что его соединения с щелочными металлами типа LAl_4H_7 могут представлять интерес в качестве суператомов или строительных блоков для кластерной сборки более сложных гидридов алюминия. В работе [10] исследованы ионы $\text{Al}_n\text{H}_{3n+1}^-$ ($n = 5-8$) с цепочечной и (или) бициклической структурой и обнаружен ион $\text{Al}_4\text{H}_{14}^-$ с высоким содержанием водорода. На основании DFT-расчетов олигомеров $(\text{AlH}_3)_n$ в интервале $n = 1-8$ авторы [11] нашли, что при увеличении $n > 4$ у этих систем предпочтительными становятся структуры с шестикоординационными атомами алюминия. Кластер Al_6H_{18} , обладающий повышенной стабильностью и напоминающий элементарную ячейку кристаллической модификации гидрида $\gamma\text{-AlH}_3$, был интерпретирован в [11] как “baby-crystal”. В работе [12] измерены ФЭС простых гидридных ионов AlH_n^- ($n = 2, 3$), Al_2H_6^- , Al_3H_9^- и $\text{Al}_4\text{H}_{12}^-$ и оценены значения вертикального сродства к электрону их нейтральных аналогов. В работе [13] исследованы ФЭС ионов смешанных бороалюмогидридов $\text{B}_x\text{Al}_y\text{H}_z^-$ и проанализированы изменения структуры при замещении алюминия бором. Не вызывает сомнений, что дальнейшие исследования в этой области позволят существенно расширить наши представления о разнообразии состава, структуры и стабильности молекул, радикалов и ионов алюмогидридов и их производных в газовой фазе.

Не менее интересны исследования полиатомных металлических кластеров M_n и их “покрытых” производных M_nR_m , в которых внутренний металлический каркас M_n выполняет роль суператома, а его поверхность покрыта объемными лигандами R типа $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{Si}(\text{t-Bu})_3$, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, C_5H_5 и др., защищающими кластеры от “слипания” и препятствующими их ассоциации в более крупные частицы. Покрытые кластеры могут служить строительными блоками для кластерной сборки более сложных систем с различными полезными свойствами, зависящими от размеров каркаса M_n и характера объемных лигандов R [14, 15]. В работах [16, 17] были синтезированы и исследованы структуры покрытых алюминиевых кластеров Al_nR_m ($n = 7, 12, 14, 18, 20, 69, 77$; $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$) и, в частности, показано, что кластерам стехиометрического состава $\text{Al}_{22}\text{X}_{20} \cdot 12\text{L}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ и Br ; $\text{L} = \text{ТНР}$ – тетрагидрофуран) отвечает равновесная структура $\text{Al}_{12}(\text{AlX}_2\text{ТНР})_{10}$ с правильным полым икосаэдром (суператомом) Al_{12} , окруженным десятью замещенными алановыми группами $\text{AlX}_2\text{ТНР}$.

Для полиядерных наноразмерных и субнаноразмерных алюмогидридов, где эксперименталь-

ные подходы на молекулярном уровне сталкиваются с трудностями, аналогичная информация получена в основном с помощью квантово-химических расчетов. Ранее в [18–20] были выполнены DFT-расчеты структурных, энергетических и спектроскопических характеристик дианиона $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, его нейтральных солей $\text{L}_2\text{Al}_{12}\text{H}_{12}$ с щелочными металлами L во внешней и внутренней сферах икосаэдрического каркаса и эндоэдральных дианионов $\text{Ng@Al}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ с атомами инертных газов в центре каркаса.

В настоящем сообщении аналогичные DFT-расчеты выполнены для двух серий ранее не изучавшихся комплексных анионов формального состава $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}^{2-}(\text{BH}_3)_n$ и $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}^{2-}(\text{AlH}_3)_n$ с анионом $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, к которому последовательно присоединяются n молекул борана BH_3 и алана AlH_3 :



где число лигандов n возрастает в интервале 1–12. Расчеты показали, что при вхождении в координационную сферу дианиона молекулы BH_3 и AlH_3 трансформируются и координируются как тетрагидроборатные и тетрагидроаланатные лиганды (ниже используются также их короткие синонимы “боратные и аланатные лиганды”) с образованием комплексов типа $\text{Al}_{12}\text{H}_{12-n}(\text{BH}_4)_n^{2-}$ и $\text{Al}_{12}\text{H}_{12-n}(\text{AlH}_4)_n^{2-}$, в которых поверхность голого алюминиевого каркаса (суператома) Al_{12} частично или полностью покрыта бидентатными BH_4 - или монодентатными AlH_4 -группами. Можно полагать, что эти тетраэдрические лиганды, как и группы $\text{AlX}_2\text{ТНР}$ в комплексах $\text{Al}_{12}(\text{AlX}_2\text{ТНР})_{10}$ [16, 17], тоже будут препятствовать ассоциации кластеров и что наиболее стабильные из рассматриваемых комплексов (например, симметричный $\text{Al}_{12}(\text{BH}_4)_{12}^{2-}$) могут служить строительными блоками для кластерной сборки сложных частиц с большим содержанием водорода.

Целью работы является (помимо традиционных расчетов равновесной геометрии и частот нормальных колебаний) оценка энергий последовательного присоединения молекул BH_3 и AlH_3 к дианиону с увеличением n , оценка энергетической стабильности комплексов к распаду (в том числе с отщеплением диборана B_2H_6 у $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}^{2-}(\text{BH}_3)_n$ и диалана Al_2H_6 у $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}^{2-}(\text{AlH}_3)_n$) и принципиальной возможности существования комплексов в изо-

Таблица 1. Рассчитанные характеристики тетрагидроборатных комплексов $Al_{12}H_{12-n}(BH_4)_n^{2-}$

$Al_{12}H_{12-n}(BH_4)_n^{2-}$	E nBH_3	\bar{E} $2BH_3$	R_1 AlAl	R_2 AlB	R_3 BH_b	R_4 AlH_b	φ	ν_1 $(BH_t)_2$	ν_2 $(BH_b)_2$
1-1 , $Al_{12}H_{12}^{2-}$									
1-2 , $Al_{12}H_{11}(BH_4)^{2-}$	19		2.68–2.70	2.31	1.245	1.89	65	2508–2568	2252–2276
1-3 , $Al_{12}H_{10}(BH_4)_2^{2-}$	44	44	2.68–2.72	2.30	1.247	1.89	65.5	2512–2574	2245–2274
1-4 , $Al_{12}H_9(BH_4)_3^{2-}$	70	49	2.65–2.73	2.29	1.247–1.248	1.88	66	2516–2581	2235–2572
1-5 , $Al_{12}H_8(BH_4)_4^{2-}$	93	49	2.70–2.73	2.28	1.247	1.88	66	2520–2523	2232–2267
1-6A , $Al_{12}H_7(BH_4)_5^{2-}$	141	48	2.67–2.75	2.28	1.248	1.87	67	2530–2596	2220–2260
1-6B , $Al_{12}H_6(BH_4)_6^{2-}$	140		2.68–2.77	2.28	1.250–1.253	1.87	67	2530–2604	2210–2258
1-7n , $Al_{12}H_6(BH_4)_6$	–	–	2.71–2.85	2.20		1.79	70	2531–2584	2049–2150
1-8 , $Al_{12}H_4(BH_4)_8^{2-}$	188	47	2.65–2.75	2.27	1.251–1.254	1.85	67	2534–2606	22206–2254
1-9 , $Al_{12}H_3(BH_4)_9^{2-}$	210		2.70–2.74	2.25		1.85	67	2536–2612	2196–2261
1-10 , $Al_{12}H_2(BH_4)_{10}^{2-}$	233	45	2.70	2.26	1.252–1.254	1.88	66	2541–2614	2190–2249
1-11 , $Al_{12}H(BH_4)_{11}^{2-}$	256	46	2.61–2.76	2.25		1.85	67	2542–2618	2190–2248
1-12 , $Al_{12}(BH_4)_{12}^{2-}$	276	46	2.63–2.78	2.25	1.2521.255	1.85	68	2545–2621	2182–2246
1-12n , $Al_{12}(BH_4)_{12}$	–	–	2.60–2.78	2.20		1.76	71	2595–2636	2070–2253

Примечание. Энергии E , расстояния и угол $\varphi = \varphi(H_bAlH_b)$ выражены в ккал/моль, ангстремах и градусах. Обозначения:

$E(nBH_3)$ – усредненная энергия отрыва n молекул BH_3 от комплекса $Al_{12}H_{12-n}(BH_4)_n^{2-}$ с n лигандами. Расстояния $R_1(AlAl)$, $R_2(AlB)$ и $R_3(AlH_b)$ отвечают связям атома Al с соседними атомами Al, B и мостиковым H_b . Частоты $\nu_1(BH_t)_2$, $\nu_2(BH_b)_2$ и $\nu_3(AlH)$ соответствуют валентным колебаниям терминального и мостикового фрагментов ортоборатного аниона и двухцентровой связи Al–H соответственно. Для расстояния $R(AlAl)$ и частот ν приведены интервалы Δ изменений между их минимальными и максимальными значениями. У систем **1-7n** и **1-12n** данные относятся к нейтральным кластерам $Al_{12}H_6(BH_4)_6$ и $Al_{12}(BH_4)_{12}$. Оптимизированные структуры **1-1–1-12** изображены на рис. 1.

лированном состоянии или в условиях матричной изоляции. С той же целью аналогичные DFT-расчеты были распространены нами еще на две серии более сложных аналогов формального состава $Al_{12}H_{12}^{2-}(B_2H_6)_m$ и $Al_{12}H_{12}^{2-}(Al_2H_6)_m$ с небольшим числом m внешнесферных диборановых и диалановых лигандов. Особый интерес представляет анализ отличий в структуре и стабильности у гидроборановых и гидроалановых комплексов.

Оптимизация геометрии изомеров и расчеты частот их нормальных колебаний выполнены с использованием программы GAUSSIAN-9 [21] в рамках приближения V3LYP [22, 23] со стандартным базисом 6-31G*. Энергетические характеристики везде уточняли с расширенным базисом 6-311+G* с учетом энергий нулевых колебаний (ZPE), рассчитанных на уровне V3LYP/6-31G*.

Каждому комплексу с фиксированным значением n может отвечать множество перестановочных изомеров с разным расположением внешнесферных лигандов. В поисках предпочтительного изомера для каждого значения n мы ограничились оптимизацией группы из 5–6 интуитивно наиболее выгодных изомеров и выборкой того из них, которому отвечает самая низкая полная энергия. На рис. 1 изображены равновесные структуры **1-1–1-12** предпочтительных изомеров боранового семейства, а в табл. 1 приведены их рассчитанные геометрические, энергетические и колебательные характеристики. На рис. 2 и в табл. 2 даны аналогичные структуры **2-1–2-5** и молекулярные характеристики их алановых аналогов. На рис. 3 и 4 изображены структуры **3-1–3-3** и **4-1–4-3** предпочтительных изомеров диборатных и диаланатных комплексов $Al_{12}H_{12-m}(B_2H_6)_m^{2-}$

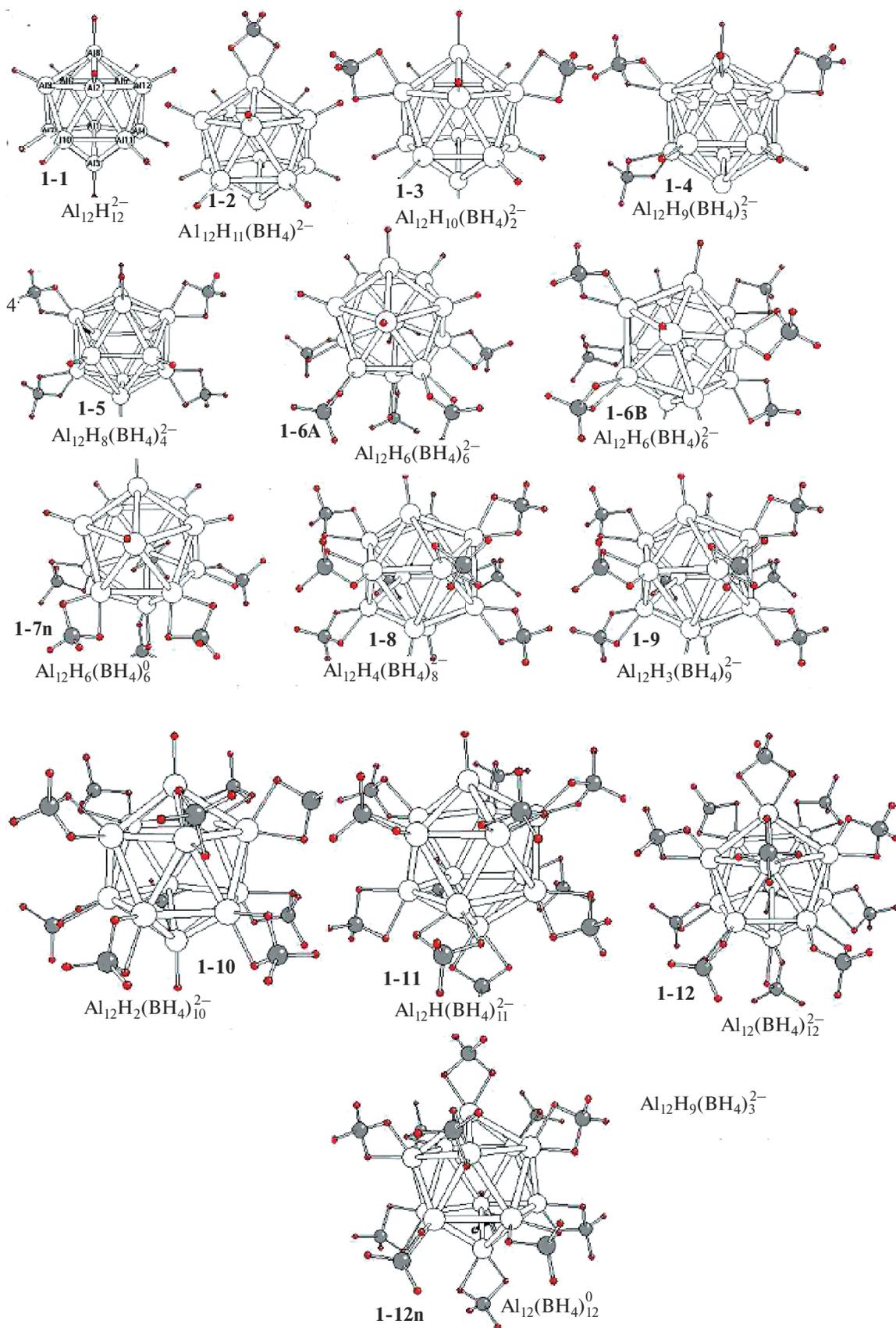


Рис. 1. Структуры гидроборатных комплексов $\text{Al}_{12}\text{H}_{12-n}(\text{BH}_4)_n^{2-}$.

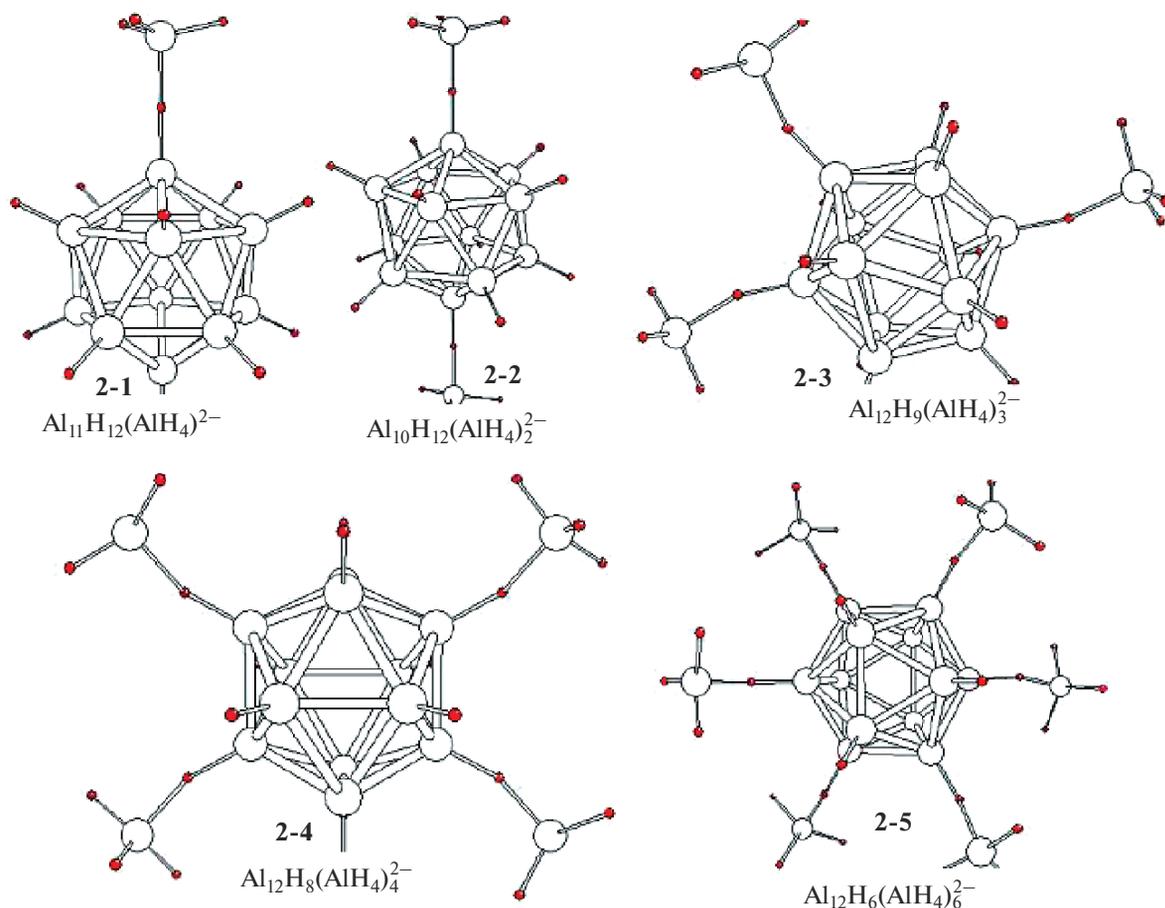


Рис. 2. Структуры гидроаланатных комплексов $\text{Al}_{12}\text{H}_{12-2n}(\text{AlH}_4)_n^{2-}$.

и $\text{Al}_{12}\text{H}_{12-m}(\text{Al}'_2\text{H}_6)_m^{2-}$ вместе с равновесными значениями геометрических параметров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Тетрагидроборатные комплексы $\text{Al}_{12}\text{H}_{12-n}(\text{BH}_4)_n^{2-}$

Согласно расчетам, у равновесных структур изомеров 1-1–1-12 (рис. 1) все внешнесферные лиганды имеют форму бораната BH_4 , каждый из которых связан с ближайшим атомом алюминиевого каркаса двумя водородными мостиками $\text{B}-\text{H}_b-\text{Al}$. Монодентатные структуры с плоскими внешнесферными молекулами BH_3 , координированными одним мостиком $\text{H}_3\text{B}-(\text{H}_b)-\text{Al}$, не отвечают особым точкам поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и в процессе оптимизации без барьера трансформируются в бидентатно-координированные структуры $\text{Al}_{12}\text{H}_{12-n}(\text{BH}_4)_n^{2-}$ с выигранным энергией, пропорциональным числу лигандов n . Эти трансформации сопровождаются сравнительно слабыми деформациями икосаэдра Al_{12} . Адекватное описание таких комплексов

можно получить с помощью боранатных структур $\text{Al}_{12}\text{H}_{12-n}(\text{BH}_4)_n^{2-}$. Последний член этой серии (с $n = 12$) может рассматриваться как комплекс полого металлического кластера Al_{12} с двенадцатью внешнесферными боратными группами $\text{Al}_{12}(\text{BH}_4)_{12}^{2-}$ (1-12). Геометрические параметры и частоты валентных колебаний терминальных и мостиковых связей внешних фрагментов $\text{H}_2\text{B}-(\text{H}_b)_2-\text{Al}$ приведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что равновесные параметры мостиков $\text{H}_2\text{B}-(\text{H}_b)_2-\text{Al}$ у кластеров $\text{Al}_{12}\text{H}_{12-n}(\text{BH}_4)_n^{2-}$ близки к соответствующим параметрам мостиков свободной молекулы $\text{AlBH}_4(\text{b})$ с бидентатной координацией ортоборатного аниона (наш расчет). Различия их длин связей и валентных углов не превышают 0.02 \AA и 5° . Столь же отчетливое соответствие отмечается и у частот валентных колебаний группы BH_4 . Частоты асимметричного и симметричного колебаний терминальных связей $\nu_{\text{вал}}(\text{B}-\text{H}_t)$ у всего семейства кластеров ($n = 1-12$) лежат в области спектра

~2510–2635 см⁻¹ с разницей между верхним и нижним значениями частот $\Delta\nu \sim 125$ см⁻¹. У каждого члена семейства его индивидуальный интервал $\Delta\nu_n$ медленно и монотонно уменьшается с увеличением числа BH_4 -групп от ~60 см⁻¹ при $n = 1$ до ~40 см⁻¹ при $n = 12$ симбатно укорочению длины связи $R(\text{BH}_i)$ на ~0.01 Å в том же ряду. Указанные частоты $\nu_{\text{вал}}(\text{B}-\text{H}_i)$ (~2510–2635 см⁻¹) систематически занижены на ~60–100 см⁻¹ по сравнению с частотами колебаний B_2 (~2610 см⁻¹) и A_1 (~2625 см⁻¹) у молекулы $\text{AlBH}_4(\text{b})$. Для мостиковых связей, частоты $\nu_{\text{вал}}(\text{B}-\text{H}_b)$ которых лежат в интервале ~2070–2250 см⁻¹, характерны противоположные тенденции. Их частоты $\nu_{\text{вал}}(\text{B}-\text{H}_b)$ систематически завышены по сравнению с частотами B_1 (~2000 см⁻¹) и A_1 (~2160 см⁻¹) молекулы $\text{AlBH}_4(\text{b})$. Их индивидуальные частотные интервалы $\Delta\nu_n$ монотонно возрастают с увеличением n от ~20 см⁻¹ при $n = 1$ до ~180 см⁻¹ при $n = 12$ симбатно удлинению длины связи $R(\text{BH}_i)$ на ~0.01 Å в том же ряду. Расстояние $R(\text{AlB})$ и длина мостиковой связи $R(\text{AlH}_b)$ укорачиваются с ростом n на ~0.06 и ~0.04 Å. Еще одно различие состоит в том, что у кластеров бидентатная координация BH_4 -групп отвечает локальному минимуму ППЭ, в то время как у свободной молекулы $\text{AlBH}_4(\text{b})$ она имеет мнимую частоту B_1 и соответствует переходному состоянию на пути миграции катиона Al с грани на грань через ребро с барьером ~6 ккал/моль (наш расчет). Заметим также, что у последнего члена ряда $\text{Al}_{12}(\text{BH}_4)_{12}^{2-}$ (1-12) борогидридные группы имеют отрицательный, а алюминиевый каркас — положительный эффективные заряды $Z(\text{BH}_4) \sim -0.20 e$ и $Z(\text{Al}_{12}) \sim +0.36 e$ соответственно. Согласно данным анализа заселенностей, присоединение 12 молекул BH_3 к $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ сопровождается переносом ~0.40 e с каркаса на лиганды.

Для оценки влияния взаимного расположения BH_4 -групп мы оптимизировали несколько групп перестановочных изомеров у кластеров $\text{Al}_{12}\text{H}_{10}(\text{BH}_4)_2^{2-}$, $\text{Al}_{12}\text{H}_9(\text{BH}_4)_3^{2-}$ и $\text{Al}_{12}\text{H}_6(\text{BH}_4)_6^{2-}$. У первого кластера все структуры, в которых лиганды координированы к общему ребру или разделены одним или двумя промежуточными атомами Al , квазивырождены в пределах ~1 ккал/моль. Структурные различия их фрагментов $\text{H}_2\text{B}-(\text{H}_b)_2-\text{Al}$ малоощутимы. Аналогичная картина имеет место у системы $\text{Al}_{12}\text{H}_9(\text{BH}_4)_3^{2-}$ с тремя BH_4 -группами.

У кластера $\text{Al}_{12}\text{H}_6(\text{BH}_4)_6^{2-}$ симметричная структура **1-6a** (рис. 1) с тремя парами BH_4 -групп, координированных к противоположным вершинам икосаэдра Al_{12} , лежит на ~1 ккал/моль выше несимметричного изомера **1-6b**, в котором все

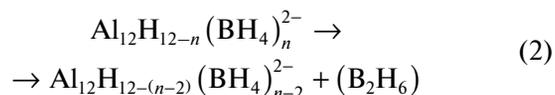
шесть BH_4 -групп координированы к общему “полушарию” икосаэдра. Учитывая малую величину этих неаддитивных эффектов, мы полагаем, что последовательное присоединение молекул BH_3 к аниону $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ имеет характер, близкий стохастическому, и что взаимное расположение боратных групп не сказывается существенно на энергиях образования комплексов, (за возможным исключением последних членов ряда). Для кластеров с $n = 7-12$ мы ограничились оптимизацией структур **1-7-1-12** с тесным расположением BH_4 -групп.

На рис. 1 помимо дианионов изображены структуры двух изомеров, соответствующих нейтральным комплексам $\text{Al}_{12}\text{H}_6(\text{BH}_4)_6$ (**7n**) и $\text{Al}_{12}(\text{BH}_4)_{12}$ (**12n**). Они отвечают локальным минимумам ППЭ и имеют только действительные частоты колебаний. Их равновесная геометрия не очень сильно деформируется по сравнению с геометрией дианионов $\text{Al}_{12}\text{H}_6(\text{BH}_4)_6^{2-}$ (**6a**) и $\text{Al}_{12}(\text{BH}_4)_{12}^{2-}$ (**12**). Для обоих интермедиатов характерны высокие значения сродства к присоединению пары электронов (~6.8 эВ у $\text{Al}_{12}\text{H}_6(\text{BH}_4)_6$ (**7n**) и ~5.5 эВ $\text{Al}_{12}(\text{BH}_4)_{12}$ (**12n**)) с образованием дианионов.

Во второй и третьей колонках табл. 1 приведены рассчитанные суммарные энергии $E(n\text{BH}_3)$ распада боратных комплексов на компоненты

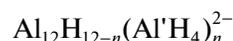


и усредненные парные энергии $\bar{E}(2\text{BH}_3)$, соответствующие отрыву пары BH_3 -групп. Из табл. 1 видно, что энергия $\bar{E}(2\text{BH}_3)$ весьма умеренно зависит от n и медленно уменьшается от 48–49 ккал/моль в первой половине серии до 45–46 ккал/моль во второй ее половине. Поскольку энергия димеризации борана в диборан ($2\text{BH}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6$) составляет ~32.5 ккал/моль (наш расчет в приближении $\text{B3LYP/6-311+G}^* + \text{ZPE}$, экспериментальная оценка 35 ± 4 ккал/моль [24]), результаты табл. 1 позволяют предсказать, что боратные комплексы будут энергетически стабильными к распаду с отщеплением молекулы диборана:



и могут существовать и быть обнаружены экспериментально при умеренных или пониженных температурах и в условиях матричной изоляции.

Тетрагидроаланатные комплексы состава



При переходе к аланатным комплексам картина существенно меняется. При сравнении струк-

Таблица 2. Рассчитанные характеристики тетрагидроаланатных комплексов $\text{Al}_{12}\text{H}_{12-n}(\text{Al}'\text{H}_4)_n^{2-a}$

$\text{Al}_{12}\text{H}_{12-n}(\text{Al}'\text{H}_4)_n^{2-}$	E $n\text{Al}'\text{H}_3$	\bar{E} $2\text{Al}'\text{H}_3$	R_1 AlAl	R_2 AlH_b	R_3 $\text{Al}'\text{H}_b$	Φ_1	Φ_2	ν_1	ν_2
2-1 , $\text{Al}_{12}\text{H}_{11}(\text{Al}'\text{H}_4)^{2-}$	16.7		2.67–2.73	1.66	1.76	180	115	1820–1857	632
2-2 , $\text{Al}_{12}\text{H}_{10}(\text{Al}'\text{H}_4)_2^{2-}$	39.1	39.1	2.67–2.73	1.65	1.77	180	116	1831–1871	6656–713
2-3 , $\text{Al}_{12}\text{H}_9(\text{Al}'\text{H}_4)_3^{2-}$	57.6	40.9	2.68–2.73	1.65	1.79	160, 166	116	1833–1886	646–683
2-4 , $\text{Al}_{12}\text{H}_8(\text{Al}'\text{H}_4)_4^{2-}$	74.3	35.2	2.67–2.72	1.64	1.79	160	116	1842–1901	660–1678
2-6 , $\text{Al}_{12}\text{H}_6(\text{Al}'\text{H}_4)_6^{2-}$	87.0	36.1	2.65–2.71	1.63	1.82	150	117	1910–1963	681–730
$\text{Al}_{12}\text{H}_4(\text{Al}'\text{H}_4)_8^{2-}$	106.8	19.8	2.66–2.72	1.62	1.84	142	118	1913–1955	
$\text{Al}_{12}\text{H}_2(\text{Al}'\text{H}_4)_{10}^{2-}$	128.8	22.0	2.66–2.71	1.62	1.84	140	118	1909–1955	
$\text{Al}_{12}(\text{Al}'\text{H}_4)_{12}^{2-}$	156		2.68–2.71	1.61	1.86	135	118	1927	

Примечание. См. примечания к табл. 1. Атомы Al (без штриха) относятся к икосаэдрическому каркасу Al_{12} , атомы Al' (со штрихом) – к алановым лигандам. $E(n\text{Al}'\text{H}_3)$ обозначает суммарную энергию отрыва n молекул $\text{Al}'\text{H}_3$ от комплекса $\text{Al}_{12}\text{H}_{12-n}(\text{Al}'\text{H}_4)_n^{2-}$. Расстояние $R_1(\text{AlAl})$ отвечает связям между каркасными атомами Al, а $R_2(\text{AlH}_b)$ и $R_3(\text{Al}'\text{H}_b)$ – связям атомов Al' и Al с мостиковым атомом H_b . Углы $\Phi_1 = \Phi(\text{AlH}_b\text{Al}')$ и $\Phi_2 = \Phi(\text{Al}'\text{H}_b\text{Al}')$. Частота ν_1 соответствует в основном валентным колебаниям терминальных связей $\text{Al}-\text{H}$, а ν_2 – колебаниям $\text{AlH}_b\text{Al}'$ со смещениями атома H_b в направлениях, перпендикулярных линиям $\text{Al}-\text{Al}'$. Для расстояния $R(\text{AlAl})$ и частот ν приведены интервалы Δ их изменений между минимальными и максимальными значениями. Оптимизированные структуры **2-1–2-5** изображены на рис. 2.

тур, изображенных на рис. 1 и 2, видно, что, в отличие от бидентатно координированных гидроборанатов, внешнесферная группа $\text{Al}'\text{H}_3$ связывается с каркасным атомом Al посредством одного несимметричного мостика $\text{Al}-\text{H}_b-\text{Al}'$ с более коротким расстоянием $R(\text{AlH}_b)$ и более длинным $R(\text{Al}'\text{H}_b)$ и образует группу $\text{Al}'\text{H}_4$. (Здесь и ниже атомы Al относятся к каркасу Al_{12} , а атомы Al' – к алановым группам). У начальных членов серии **2-1** и **2-2** эту группу удобно рассматривать как монодентатный аланатный лиганд (подобно бидентатной группе BH_4 у боратов), однако у следующих членов серии такой подход является ограниченным и упрощенным из-за особенностей радиальной жесткости мостика $\text{Al}-\text{H}_b-\text{Al}'$. По мере увеличения числа лигандов n короткое расстояние $R(\text{AlH}_b)$ монотонно укорачивается, а длинное $R(\text{Al}'\text{H}_b)$ удлиняется, вследствие чего разница в длинах мостиковых фрагментов $R(\text{AlH}_b)-R(\text{Al}'\text{H}_b)$ возрастает почти вдвое. Иными словами, с увеличением n мостиковый атом H_b возвращается к каркасу, упрочняя связь $\text{Al}-\text{H}_b$, и удаляется от координированной группы AlH_3 , ослабляя связь H_b-AlH_3 . Тот же вывод следует из анализа частот колебаний аланатных комплексов (табл. 2), хотя их подробная интерпретация осложнена из-за смешанного характера колебаний. У первого члена ряда (**2-1**) верхние значения частоты $\nu_2(\text{AlH})$ в основном отвечают симметричному колебанию группы $\text{Al}'\text{H}_4$, так что у комплекса (**2-1**) адекват-

ной может считаться аланатная структура $\text{Al}_{12}\text{H}_{11}(\text{Al}'\text{H}_4)^{2-}$. Напротив, у комплекса (**2-5**) и следующих членов ряда с $n > 6$ верхние значения $\nu_2(\text{AlH})$ соответствуют симметричному колебанию каркасных связей $\text{Al}-\text{H}_b$, и у таких комплексов более адекватными становятся структуры $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}(\text{Al}'\text{H}_3)_n^{2-}$. В ряду комплексов от **2-1** до **2-5** происходит непрерывная трансформация ортоаланатной структуры $\text{Al}_{12}\text{H}_{11}(\text{Al}'\text{H}_4)^{2-}$ в структуру слабосвязанного молекулярного комплекса $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}(\text{Al}'\text{H}_3)_2^{2-}$.

Как и следовало ожидать, у аланатных комплексов стабильность к распаду значительно ниже, чем у боранатных. Из табл. 2 следует, что энергия $E(2\text{Al}'\text{H}_3)$, необходимая для отрыва двух групп $\text{Al}'\text{H}_3$ от комплекса $\text{Al}_{12}\text{H}_{10}(\text{Al}'\text{H}_4)_2^{2-}$ (**2-2**), составляет ~ 39 ккал/моль. Эта величина на 7–10 ккал/моль больше энергии димеризации двух молекул $\text{Al}'\text{H}_3$ в диалан $\text{Al}'_2\text{H}_6$, рассчитанной нами в приближениях $\text{B3LYP}/6-311+\text{G}^*+\text{ZPE}$ и $\text{CCSD(T)}/6-311++\text{G}^{**}$ (29 и 32 ккал/моль соответственно). У комплекса $\text{Al}_{12}\text{H}_8(\text{Al}'\text{H}_4)_4^{2-}$ (**2-4**) энергия $E(2\text{Al}'\text{H}_3)$ остается примерно на том же уровне (~ 37 ккал/моль), но уже у $\text{Al}_{12}\text{H}_6(\text{Al}'\text{H}_3)_6^{2-}$ (**2-5**) с шестью лигандами она уменьшается до ~ 29 ккал/моль, приближаясь к энергии димеризации алана, и продолжает сни-

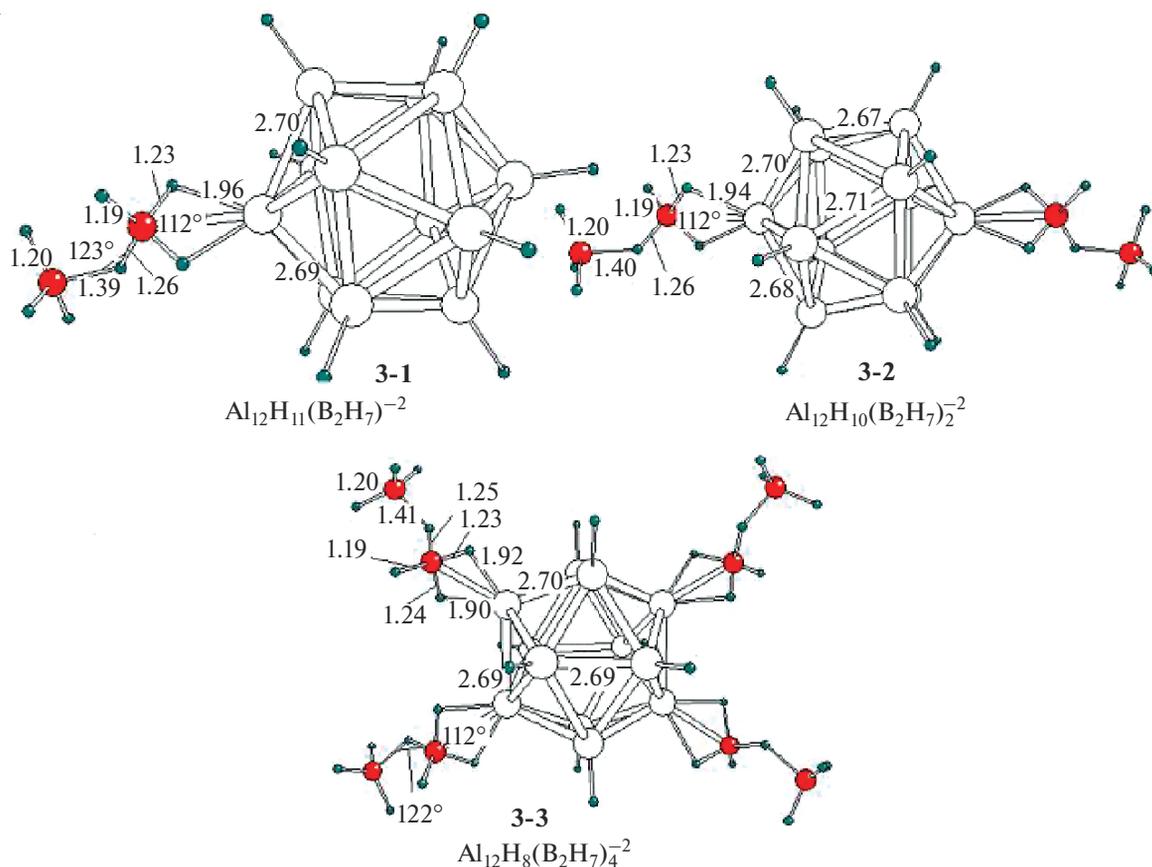


Рис. 3. Структуры комплексов $\text{Al}_{12}\text{H}_{12-2n}(\text{B}_2\text{H}_7)^{2-}$ с дибораном.

жаться с ростом n . Можно надеяться, что аланатные комплексы типа **2-2** и **2-4** с небольшим числом AlH_4 -групп могут быть стабильными к распаду с отрывом диалана и обнаружены экспериментально в условиях пониженных температур и матричной изоляции. Следующие члены ряда с $n > 6$ должны быть энергетически нестабильными к отрыву Al_2H_6 .

Диборановые комплексы $\text{Al}_{12}\text{H}_{12-n}(\text{B}_2\text{H}_7)_n^{2-}$

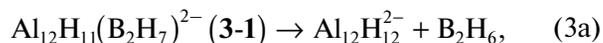
До сих пор рассматривались комплексы с моноядерными лигандами BH_4 и AlH_4 . В качестве следующего шага нами были оптимизированы структуры диборановых и диалановых комплексов $\text{Al}_{12}\text{H}_{12-n}(\text{B}_2\text{H}_7)_n^{2-}$ и $\text{Al}_{12}\text{H}_{12-n}(\text{B}_2\text{H}_6)_n^{2-}$ с биядерными лигандами B_2H_6 и Al_2H_6 .

Стартовая структура комплекса $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}(\text{B}_2\text{H}_6)_n^{2-}$ с внешнесферной молекулой B_2H_6 тоже не отвечает локальной точке ППЭ и при оптимизации без барьера трансформируется в равновесную структуру **3-1** (рис. 3) с лигандом B_2H_7 . Для адекватного описания **3-1** более удобно использовать

формулу $\text{Al}_{12}\text{H}_{11}(\text{B}_2\text{H}_7)^{2-}$. В ходе трансформации разрывается внутренний мостик $\text{B}-\text{H}_b-\text{B}$ в диборане и образуются два внешних мостика $\text{Al}-\text{H}_b-\text{B}$. В результате группа BH_4 в лиганде B_2H_7 оказывается бидентатно координированной к атому Al и связанной с внешней молекулой BH_3 .

По сравнению с изолированным анионом B_2H_7^- , имеющим симметрию C_2 (наш расчет), координированный лиганд B_2H_7 характеризуется уменьшением эффективного заряда $Z(\text{B}_2\text{H}_7)$ до $\sim -0.45 e$ и значительной геометрической деформацией. Его внутренний мостик $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ становится асимметричным с длинами фрагментов $R(\text{B}-\text{H}) \sim 1.26 \text{ \AA}$ и $R(\text{H}-\text{B}) \sim 1.39 \text{ \AA}$, угол $\phi(\text{BHB})$ уменьшается на $\sim 20^\circ$, частоты колебаний терминальных связей $\nu_{\text{вал}}(\text{BH}_i)$ сдвигаются в коротковолновую область на $\sim 100-120 \text{ см}^{-1}$.

Энергия, необходимая для распада комплекса **3-1** с отщеплением диборана:



составляет ~ 8 ккал/моль. Эта величина почти вдвое меньше энергии распада $\text{Al}_{12}\text{H}_{10}(\text{BH}_4)_2^{2-} \rightarrow$

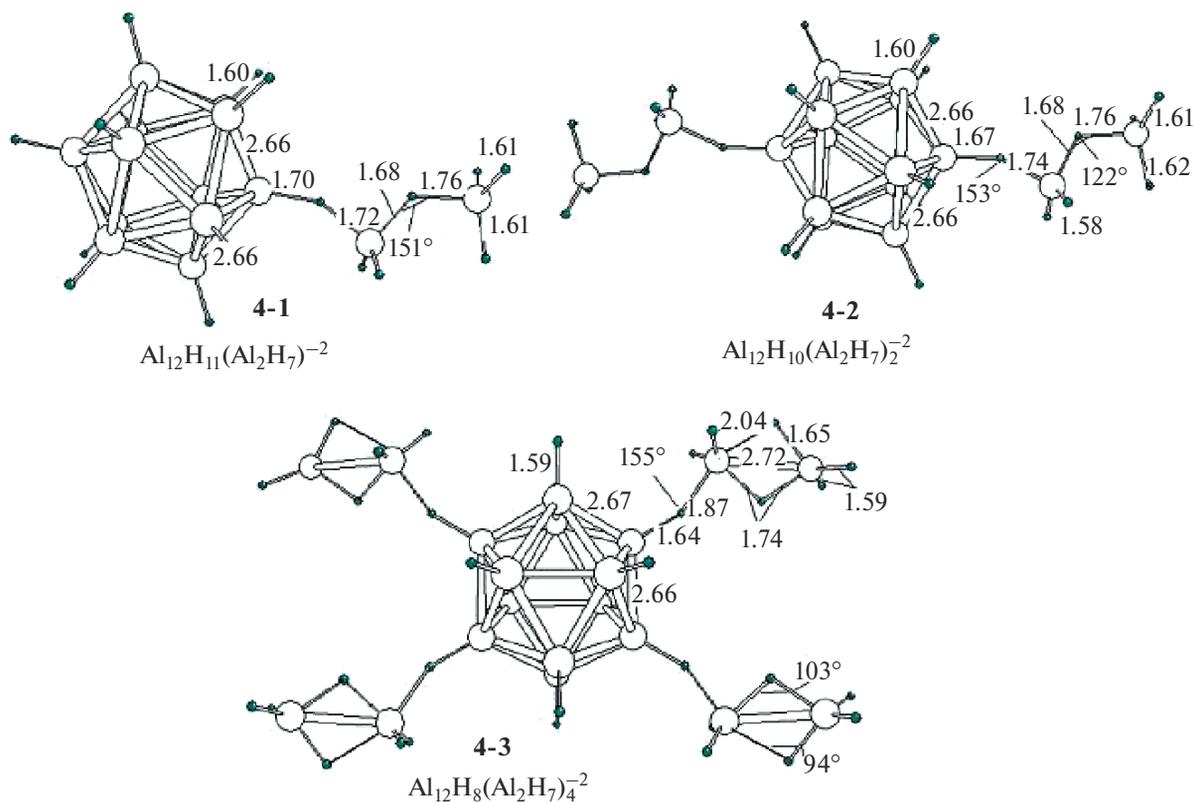
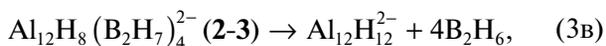
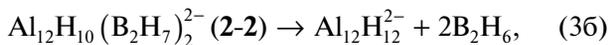


Рис. 4. Структуры комплексов $Al_{12}H_{12-2n}(Al_2H_7)_n^{2-}$ с диаланом.

$\rightarrow Al_{12}H_{12}^{2-} + B_2H_6$, так что состояние $Al_{12}H_{10}(BH_4)_2^{2-}$ (1-2) с двумя ортоборатными лигандами энергетически более стабильно по сравнению с состоянием $Al_{12}H_{11}(B_2H_7)^{2-}$ (3-1) с одним биядерным лигандом B_2H_7 .

Оптимизированные структуры 3-2 и 3-3 комплексов с двумя и четырьмя биядерными лигандами изображены на рис. 3, из которого видно, что при увеличении n от 1 до 4 геометрия групп B_2H_7 меняется слабо. Расстояние $R(AlH_b)$ укорачивается от 1.96 до 1.90 Å, $R(BH'_b)$ удлиняется на 0.02 Å, а изменения остальных расстояний и валентных углов не превышают 0.01 Å и 1°. Рассчитанные энергии распада



равны ~13.7 и ~16.2 ккал/моль соответственно, так что энергия присоединения второй молекулы B_2H_6 к комплексу $Al_{12}H_{11}(B_2H_7)^{2-}$ (2-1) снижается до ~5.6 ккал/моль, а эффект присоединения третьей и четвертой молекул диборана уменьшается до ~2.5 ккал/моль. Однако энергия присоеди-

нения первой молекулы диборана к $Al_{12}H_{12}^{2-}$ представляется ощутимой, и можно надеяться, что диборановый комплекс 2-1 также может быть обнаружен экспериментально.

Диалановые комплексы $Al_{12}H_{12-n}(Al'_2H_7)_n^{2-}$

Стартовая структура комплекса $Al_{12}H_{12}(Al'_2H_6)^{2-}$ с внешнесферной молекулой Al'_2H_6 тоже не отвечает локальной точке ППЭ и при оптимизации без барьера трансформируется в равновесную структуру 4-1, которая лучше всего описывается формулой $Al_{12}H_{11}(Al'_2H_7)^{2-}$ с лигандом Al'_2H_7 . В отличие от бидентатного аналога B_2H_7 , лиганд Al'_2H_7 координируется монодентатно. В нем группа $Al'H_4$ связана одним асимметричным внешним мостиком $Al-H-Al'$ с каркасным атомом Al и одним внутренним мостиком $Al-H-Al'$ с молекулой $Al'H_3$. По сравнению с изолированным анионом $Al'_2H_7^-$, имеющим симметрию D_{3d} (наш расчет), координированный лиганд Al'_2H_7 имеет эффективный заряд $Z(Al'_2H_7) \sim -0.41 e$ и асимметричный мостик $Al'-H-Al'$ с длинами

фрагментов ~ 1.68 и ~ 1.769 Å, у которого внутренний угол $\phi(\text{Al}'\text{NAI}')$ уменьшается на $\sim 50^\circ$.

Еще одно отличие между диборановым и диалановым аналогами проявляется в том, что комплекс $\text{Al}_{12}\text{H}_{11}(\text{B}_2\text{H}_7)^{2-}$ (**3-1**) на ~ 12 ккал/моль менее выгоден, чем $\text{Al}_{12}\text{H}_{10}(\text{BH}_4)_2^{2-}$ (**1-3**) с двумя группами BH_4 , в то время как комплекс **4-1** на ~ 3 ккал/моль более выгоден, чем **2-2** с двумя группами AlH_4 . Энергия распада комплекса **4-1** с отщеплением молекулы диалана ($\text{Al}_{12}\text{H}_{11}(\text{Al}_2\text{H}_7)^{2-} \rightarrow \text{Al}_{12}\text{H}_{12}^{2-} + \text{Al}_2\text{H}_6$) оценивается в ~ 17 ккал/моль, что на ~ 3.5 ккал/моль больше энергии отрыва молекулы AlH_3 от лиганда $\text{Al}_2\text{H}_7(\text{Al}_{12}\text{H}_{11}(\text{Al}_2\text{H}_7)^{2-} \rightarrow \text{Al}_{12}\text{H}_{11}(\text{AlH}_4)^{2-} + \text{AlH}_3)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно расчетам, энергии отрыва молекул диборана и диалана невелики. Из-за приближенного характера метода ВЗЛР абсолютные величины этих энергий следует рассматривать как оценки с погрешностями порядка нескольких ккал/моль. Попытки уточнить результаты в рамках метода связанных кластеров CCSD(t)/6-311+G** оказались безуспешными из-за ограниченных возможностей нашего компьютера. Тем не менее можно надеяться, что эти погрешности не изменят качественные выводы настоящего сообщения, в том числе предсказания о принципиальной возможности существования и экспериментального обнаружения наиболее стабильных из рассмотренных комплексов. На наш взгляд, полученные результаты могут быть полезными при квантово-химическом моделировании и прогнозировании структуры и стабильности более сложных наноразмерных алюмоборгидридных соединений с высоким содержанием водорода.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках госзадания № 0089-2019-0007 при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-01156а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Graetz J., Reilly J.J., Yartys V.A. et al.* // J. Alloys Compd. 2011. V. 509(S2). P. S517.
2. *Francombe T.J.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 2164.
3. *Lai Q., Paskevicius M., Sheppard D.A. et al.* // ChemSusChem. 2015. V. 8. P. 2789. doi 10.1002/cssc.201500231
4. *Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В.* // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. № 6. С. 5.
5. *Андреевский П.А.* // Успехи физ. наук. 2007. Т. 177. № 7. С. 721.
6. *Kawamura H., Kumar V., Sun Q., Kawazoe Y.* // Phys. Rev. A. 2003. V. 67. P. 063205.
7. *Li X., Grubisic A., Stokes S.T. et al.* // Science. 2007. V. 315. P. 356. 10126/science/1133767
8. *Grubisic A., Li X., Stokes S.T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 5969. doi 10.1021/ja0700404CCC
9. *Roach P.J., Reber A.C., Hoodward W.H. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. US. 2007. V. 104. № 37. P. 14565. doi 10.1073/PNAS.07066113104
10. *Li X., Grubisic A., Bowen K.H. et al.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. № 24. P. 241103. doi 10.1063/1.3458912
11. *Kiran B., Kandalam A.K., Xu J. et al.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. № 13. P. 134303. doi 10.1063/1.4754506
12. *Zhang X., Wang H., Collins E. et al.* // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. № 12. P. 124303. doi 10.1063/1.4796200
13. *Wang H., Zhang X., Ko Y. et al.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. № 16. P. 164317. doi 10.1063/1.4871884
14. *Corbett J.D.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. P. 5178.
15. *Seo D.K., Corbett J.D.* // Science. 2001. V. 291. P. 841.
16. *Schnepf A., Stosser G., Koppe R., Schnoekel H.* // Chem. Int. Ed. Engl. 2000. V. 39. P. 1637.
17. *Schnepf A., Schnoekel H.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2001. V. 40. P. 712.
18. *Charkin O.P., Klimenko N.M., Charkin D.O., Mebel A.M.* // Faraday Discuss. 2003. V. 124. P. 215.
19. *Charkin O.P., Klimenko N.M., Moran D. et al.* // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 6913.
20. *Charkin O.P., Klimenko N.M., Moran D. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 11594.
21. *Frisch M.J. et al.* GAUSSIAN-03, Revision B.03 (Gaussian, Inc., Pittsburg, PA. 2003).
22. *Becke A.D.J.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
23. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B: Condens. Mater. 1998. V. 37. P. 785.
24. *Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др.* Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.