

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.621

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СТАБИЛЬНОСТИ
КОМПЛЕКСОВ ИКОСАЭДРИЧЕСКОГО ИОНА Al_{13}^-
С МОЛЕКУЛАМИ БОРАНА И АЛАНА

© 2019 г. О. П. Чаркин*

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

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

Поступила в редакцию 24.09.2018 г.

После доработки 11.10.2018 г.

Принята к публикации 22.10.2018 г.

В рамках метода функционала плотности (МФП/DFT) выполнены расчеты структурных, энергетических и спектроскопических характеристик комплексов $Al_{13}(BH_3)_n^-$ и $Al_{13}(AlH_3)_n^-$ с центрированным икосаэдрическим алюминиевым кластером Al_{13}^- , последовательно “сольватированным” молекулами борана и алана с $n = 1-16$. Согласно расчетам, в первой половине борановой серии $Al_{13}(BH_3)_n^-$ молекулы BH_3 координируются к ребрам каркаса Al_{13} и связываются с ними двумя связями B–Al и водородным мостиком B–H_b–Al. По мере увеличения числа лигандов n в поверхностной области комплексов появляются мостики B–H_b–B' между лигандами с образованием биядерных фрагментов B_2H_m с $m = 3-5$. Предсказана энергетическая стабильность борановых комплексов к распаду с отрывом молекулы диборана и возможность их существования в изолированном состоянии. У начальных членов алановой серии $Al_{13}(AlH_3)_n^-$ лиганды также связываются с каркасом двумя связями Al–Al' и водородным мостиком, а с увеличением n для них еще более, чем для боранов, характерно образование H-мостиков между лигандами и биядерных поверхностных фрагментов Al_2H_m . При $n > 10$ внутренний каркас сильно деформируется и раскрывается, а в конце серии он меняет свой состав за счет перехода нескольких атомов Al в поверхностную область. Алановые комплексы связаны слабее борановых, однако для систем второй половине серии $Al_{13}(AlH_3)_n^-$ расчеты предсказывают ощутимую стабильность к распаду с отрывом молекулы диалана. Прослеживаются тенденции в изменениях структурных и энергетических характеристик комплексов при увеличении n . Результаты представляют интерес для моделирования структуры и стабильности более сложных наноразмерных алюмоборгидридов и алюмогидридов с высоким содержанием водорода

Ключевые слова: DFT, анион Al_{13}^- , боран, алан, комплексы, возможность существования

DOI: 10.1134/S0044457X19050040

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых гидридов алюминия и их производных с высоким содержанием водорода остается важной проблемой современной химии из-за перспектив их возможного использования в качестве эффективных накопителей водорода, источников водорода для топливных элементов, восстанавливающих агентов и т.д. [1–7]. Благодаря развитию методов молекулярных пучков, масс-спектрометрии, фотоэлектронной спектроскопии, колебательной спектроскопии в инертных матрицах и др. [8–15] в сочетании с использованием квантово-химических расчетных методов [16–19] было обнаружено более двухсот новых

изолированных кластеров и молекулярных ионов гидридов алюминия различного состава и рассчитаны их молекулярные характеристики. Эти результаты существенно обогащают (и будут далее расширять) представления о структурной химии и стабильности этого класса соединений в газовой фазе.

Одно из перспективных направлений связано с поиском и исследованиями полиатомных алюминиевых кластеров Al_n и их “покрытых” производных Al_nR_m , в которых внутренний каркас Al_n выполняет роль “суператома”, а его поверхность покрыта объемными лигандами R-типа, защищающими кластеры от “слипания” и препятствующими их ас-

социации в более крупные частицы. “Покрытые” кластеры могут служить строительными блоками для кластерной сборки более сложных систем с различными полезными свойствами, зависящими от размеров каркаса Al_n и характера объемных лигандов R [20]. В работах [21, 22] синтезированы и исследованы структуры “покрытых” алюминиевых кластеров Al_nR_m ($n = 7, 12, 14, 18, 20, 69$ и 77 ; $R = N(SiMe_3)_2$) и, в частности, показано, что кластерам стехиометрического состава $Al_{22}X_{20} \cdot 12L$ ($X = Cl$ и Br ; $L = THP$ тетрагидрофуран) отвечает равновесная структура $Al_{12}(AlX_2THP)_{10}(THP)_2$ с правильным полым икосаэдром Al_{12} , окруженным десятью замещенными алановыми группами AlX_2THP .

В работе [23] в рамках приближения теории функционала плотности (ТФП/DFT) выполнены расчеты двух серий “покрытых” кластеров формального состава $Al_{12}H_{12}^{2-}(BH_3)_n$ и $Al_{12}H_{12}^{2-}(AlH_3)_n$, в которых дианион $Al_{12}H_{12}^{2-}$ последовательно сольватирован молекулами борана и алана с числом n , варьирующим в интервале от 1 до 12. Согласно расчетам, молекулы BH_3 и AlH_3 при координации к $Al_{12}H_{12}^{2-}$ трансформируются в бидентатные тетрагидроборатные и монодентатные тетрагидроаланатные группы BH_4 и AlH_4 , а равновесные структуры этих комплексов адекватно описываются формулами $Al_{12}H_{12-n}(BH_4)_n^{2-}$ и $Al_{12}H_{12-n}(AlH_4)_{ni}^{2-}$ соответственно с внутренним полым икосаэдром Al_{12} , частично или полностью закрытым лигандами BH_4 или AlH_4 . В [23] предсказано, что боратные комплексы $Al_{12}H_{12-n}(BH_4)_n^{2-}$ энергетически стабильны к распаду с отрывом молекул диборана B_2H_6 во всем интервале изменения $n = 1-12$ и могут существовать в условиях обычных или умеренно пониженных температур или в инертных матрицах. Высказано предположение, что координационно-насыщенный анион $Al_{12}(BH_4)_{12}^{2-}$ в составе его солей с щелочными металлами может представлять интерес в качестве строительного блока для кластерной сборки более крупных наноразмерных частиц. Аланаты $Al_{12}H_{12-n}(AlH_4)_{ni}^{2-}$ менее стабильны, чем их боратные аналоги, но несколько начальных членов аланатной серии тоже могут считаться энергетически стабильными к отрыву молекул диалана Al_2H_6 .

Настоящее исследование является продолжением работы [23] и посвящено аналогичным DFT-расчетам двух серий комплексных анионов состава $Al_{13}(BH_3)_n^-$ и $Al_{13}(AlH_3)_n^-$ с центрированным икосаэдрическим анионом Al_{13}^- , поверхность которого последовательно “сольватирована” молекулами борана и алана с числом n , варьируемым в

интервале 1–17. Как и в [23], целью исследования (помимо расчетов равновесных геометрических структур и частот нормальных колебаний этих комплексов; оценки энергий последовательного присоединения молекул BH_3 и AlH_3 к аниону Al_{13}^- ; оценки энергетической стабильности комплексов к распаду с отщеплением молекул диборана и диалана и возможности их существования в изолированном состоянии) является анализ тенденций поведения структурных и энергетических характеристик при увеличении числа лигандов n . У рассматриваемых систем эти тенденции должны существенно отличаться от тенденций, найденных в [23] для дианионов $Al_{12}H_{12-n}^{2-}(BH_4)_n^{2-}$ и $Al_{12}H_{12-n}(AlH_4)_{ni}^{2-}$. У последних комплексов каркас Al_{12} при всех своих деформациях сохраняет *клозо*-структуру замкнутого икосаэдра, а лиганды BH_4 и AlH_4 – тетраэдрическую структуру и способы координации во всем интервале $n = 1-12$. Как показано ниже, у анионов $Al_{13}(BH_3)_n^-$ и $Al_{13}(AlH_3)_n^-$ увеличение n сопровождается образованием водородных мостиков между лигандами и появлением на поверхности каркаса биядерных гидридных фрагментов типа B_2H_m и Al_2H_m . При больших n каркас Al_{13} раскрывается и теряет икосаэдрическую форму с одновременным изменением состава за счет выхода нескольких атомов в поверхностную область. Знание этих тенденций может быть полезным при моделировании образования и поведения биядерных алюмогидридных фрагментов типа Al_2H_m на поверхности более крупных гидрированных алюминиевых наночастиц.

Как и в [23], оптимизация геометрии изомеров и расчеты частот нормальных колебаний выполнены с использованием программы GAUSSIAN-9 [24] в рамках приближения V3LYP [25, 26] со стандартным базисом 6-31G*, а энергетические характеристики уточнены с расширенным базисом 6-311+G*. Ранее [23, 24] на примере нескольких десятков молекул и ионов боратных и аланатных солей легких металлов было показано, что это приближение неплохо (в пределах нескольких ккал/моль) воспроизводит энергетические характеристики, рассчитанные параллельно в рамках более точного приближения связанных кластеров CCSD(T)/6-311+G*. Как и в предыдущих работах [27, 28], мы фокусируемся не столько на абсолютных значениях рассчитанных характеристик, сколько на их относительных изменениях и тенденциях поведения в рядах родственных соединений. Поскольку все члены каждого ряда рассчитываются в рамках одного и того же приближения, точность расчетов для относительных величин должна быть выше, чем для абсолютных значений.

Таблица 1. Рассчитанные характеристики боратных комплексов $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_n^-$

$\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_n^-$	$E(n\text{BH}_3)$	$E(2\text{BH}_3)$	$R_1(\text{AlAl})$	$R_2(\text{AlB})$	$R_3(\text{BH}_b)$	$R_4(\text{AlH}_b)$	φ	$\nu_1(\text{BH}_b)$	$\nu_2(\text{AlH}_b)$	$\nu_3(\text{B(H)}_2)$
1-1, $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)^-$	17		2.58	2.30	1.26	1.93	89	2132	1207	434
1-2, $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_2^-$	38	38	2.62	2.25	1.25	1.91	88	2185–2251	1215–1224	409–426
1-3, $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_3^-$	61	44	2.62–2.68	2.21–2.27	1.24–1.26	1.90–1.98	73–75	2.175–2298	1169–1222	439–472
1-4, $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_4^-$	91	53	2.70	2.20	1.21	1.94	85	2171–2296	1192–1245	432–483
1-5, $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_5^-$	112	51	2.59–2.73	2.20–2.35	2.24–2.26	1.95–1.97	73–77	2070–2271	1204–1256	453–484
1-6, $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_6^-$	136	46	2.55–2.95	2.15–2.26	1.23–1.25	1.99–1.98	75–85	2122–2385	1136–1258	451–500
1-7, $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_8^-$	192	56	2.55–2.80	2.15–2.29	1.23–1.26	1.87–2.10	75–86	2122–2492	1162–1247	456–480
1-8, $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_{10}^-$	268	77	2.55–2.75	2.11–2.27	1.21–1.24	1.87–2.25	74–78	2264–2495	1165–1244	456–476
1-9, $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_{12}^-$	314	46	2.55–2.75	2.10–2.25	1.20–1.22	1.90–2.25	71–78	2236–2495	1169–1247	430–475
1-10, $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_{14}^-$	367	53	2.55–3.20	2.10–2.25	1.20–1.25	1.95–2.37	72–78	2241–2461	1172–1266	425–453
1-11, $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_{16}^-$	427	427	2.55–3.05	2.10–2.25	1.20–1.25	2.00–2.60	75–85			
1-12, $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_{17}^-$	391	391	2.55–3.55	2.10–2.60	1.20–1.25		77–104	2046–2386	1200–1315	450–480

Примечание: Энергии E , межъядерные расстояния R и валентный угол $\varphi = \varphi(\text{BH}_b\text{A})$ выражены в ккал/моль, ангстремах и градусах соответственно. Обозначения: $E(n\text{BH}_3)$ и $E(2\text{BH}_3)$ – энергии отрыва всех (n) и двух молекул BH_3 от комплекса $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_n^-$. Расстояния $R_1(\text{AlAl})$, $R_2(\text{AlB})$, $R_3(\text{AlH}_b)$ и $R_4(\text{BH}_b)$ отвечают связям между атомами Al, B и мостиковым атомом H_b . Частоты колебаний $\nu_1(\text{BH}_b)$, $\nu_2(\text{AlH}_b)$ и $\nu_3(\text{BH})_2$ соответствуют валентным колебаниям мостиковых фрагментов BH_b и AlH_b и терминального фрагмента B(H)_2 соответственно. Для геометрических параметров и частот ν приведены интервалы между их минимальными и максимальными значениями. Оптимизированные структуры **1-1–1-12** борановых комплексов $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_n^-$ изображены на рис. 1.

Каждому из обсуждаемых комплексов, так же как и для комплексов $\text{Al}_{12}\text{H}_{12-n}(\text{BH}_4)_n^{2-}$ и $\text{Al}_{12}\text{H}_{12-n}(\text{AlH}_4)_n^{2-}$, рассмотренных в [23], может отвечать большое число альтернативных изомеров с различным расположением внешнесферных лигандов. Систематическое исследование множества перестановочных изомеров выходит за рамки настоящего сообщения, и мы ограничились оптимизацией нескольких (5–6) низколежащих структур для каждого значения n и выборкой из них наиболее предпочтительного изомера, которому отвечает самая низкая полная энергия. На рис. 1 изображены равновесные структуры предпочтительных изомеров борановых комплексов $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_n^-$, а в табл. 1 даны рассчитанные энергии их распада, а также наиболее интересные геометрические и колебательные характеристики. На рис. 2 и в табл. 2 приведены структуры и характеристики предпочтительных изомеров алановых аналогов $\text{Al}_{13}(\text{AlH}_3)_n^-$. Все структуры на рис. 1 и 2 отвечают локальным минимумам поверхности потенци-

альной энергии (ППЭ), все их колебательные частоты действительны.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Борановые комплексы $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_n^-$. Согласно расчетам, у структур **1-1–1-12** боранового семейства (рис. 1) внешнесферные лиганды BH_3 чаще всего координируются к ребрам алюминиевого каркаса Al_{13} и образуют группы Al_2BH_3 с трехчленными циклами BAl_2 , в которых расстояния $R(\text{BAl})$ и $R(\text{AlAl})$ варьируют в интервалах ~ 2.10 – 2.30 и ~ 2.60 – 2.70 Å. Каждый атом бора, помимо пары связей B–Al , связывается с одним из атомов Al асимметричным водородным мостиком $\text{B–H}_b\text{–Al}$ с длинами фрагментов $R(\text{BH}_b) \sim 1.24$ – 1.28 и $R(\text{H}_b\text{Al}) \sim 1.80$ – 1.95 Å и валентным углом $\varphi(\text{BH}_b\text{Al}) \sim 80^\circ$ – 90° . Две терминальные связи B–H_t борановых групп сохраняют стандартные значения $R(\text{BH}_t) \sim 1.19$ – 1.20 Å. Параметры циклов BAl_2 и мостиков $\text{B–H}_b\text{–Al}$ зависят от числа n координированных групп BH_3 и деформаций со-

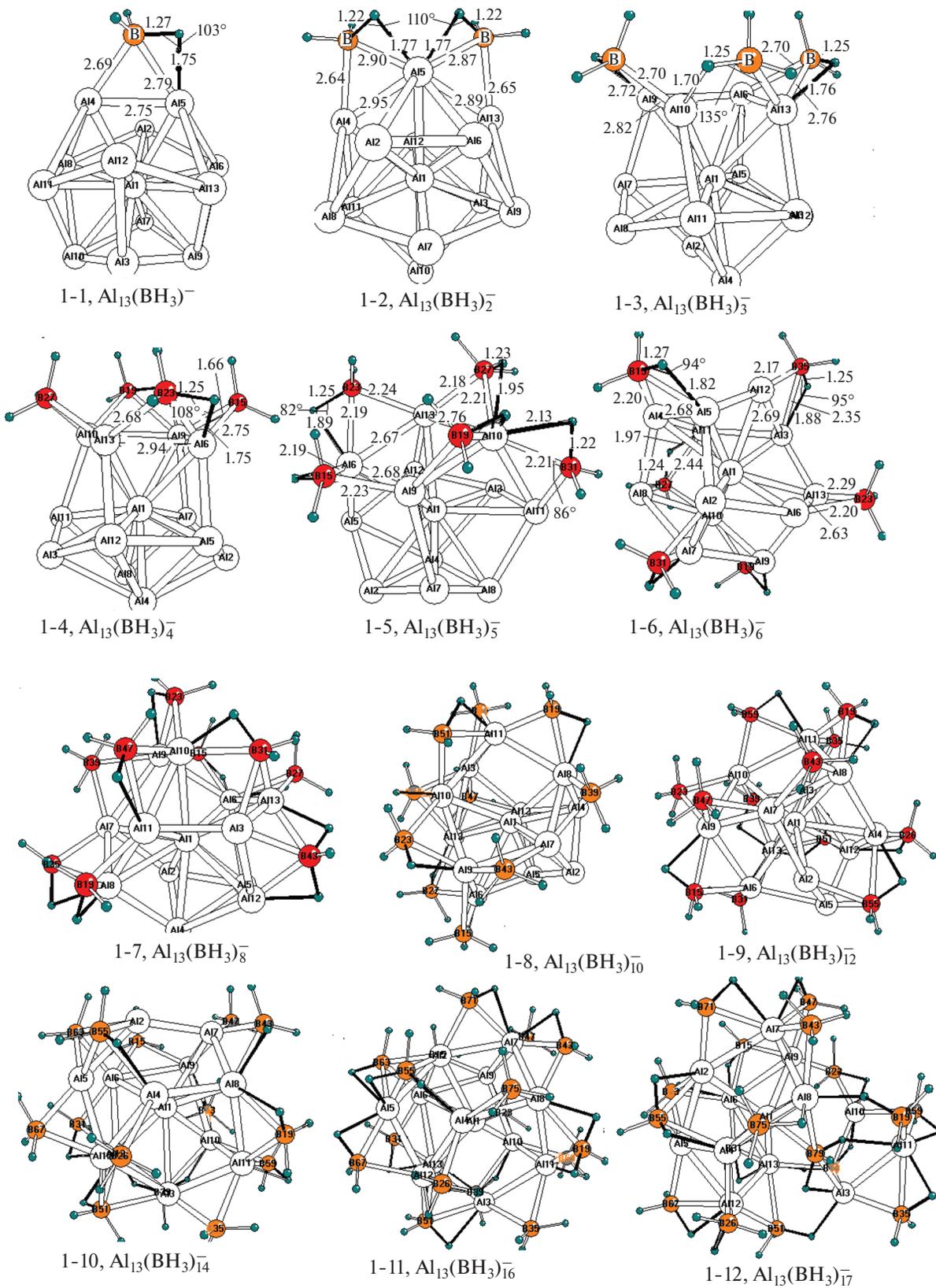


Рис. 1. Структуры предпочтительных изомеров борановых комплексов $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_n^-$.

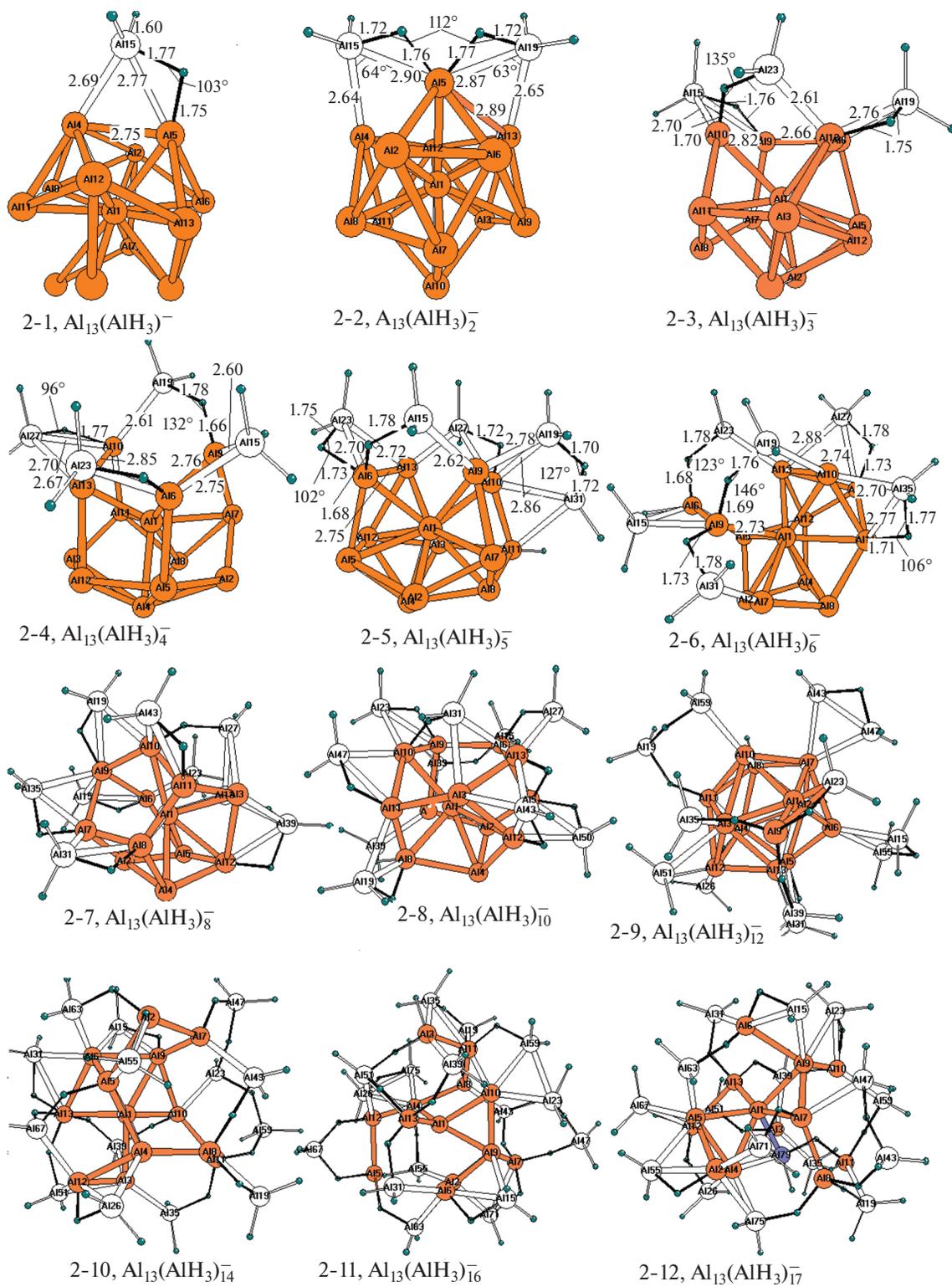


Рис. 2. Структуры предпочтительных изомеров алановых комплексов $\text{Al}_{13}(\text{AlH}_3)_n^-$.

Таблица 2. Рассчитанные характеристики алановых комплексов $\text{Al}_{13}(\text{Al}'\text{H}_3)_n^-$

$\text{Al}_{13}(\text{AlH}_3)_n^-$	$E(n\text{AlH}_3)$	$R_1(\text{AlAl})$	$R_2(\text{AlAl})'$	$R_3(\text{AlH}_b)$	$R_4(\text{Al}'\text{H}_b)$	φ	$\nu_{\parallel}(\text{AlH}_b\text{Al}')$	$\nu_{\perp}(\text{Al}'\text{H}_b\text{Al}')$	$\nu(\text{AlAl}')$
2-1, $\text{Al}_{13}(\text{Al}'\text{H}_3)^-$	19	2.75	2.69	1.77	1.75	105	1326	1175	355
2-2, $\text{Al}_{13}(\text{Al}'\text{H}_3)_2^-$	35	2.87–2.90	2.64–2.90	1.72	1.77	110 112	1417 1633	1107 1167	355
2-3, $\text{Al}_{13}(\text{Al}'\text{H}_3)_3^-$	47	2.80 3.74	2.63 3.17	1.72 1.77	1.67 1.78	102 134	1378 1760	944 1234	389 394
2-4, $\text{Al}_{13}(\text{Al}'\text{H}_3)_4^-$	64	2.75 2.95	2.65 2.85	1.73 1.78	1.74 1.78	108 132	1395 1768	979 1269	~370
2-5, $\text{Al}_{13}(\text{Al}'\text{H}_3)_5^-$	85	2.64 2.92	2.60 2.90	1.74 1.77	1.78	112	1410 1757	991 1253	~380
2-6, $\text{Al}_{13}(\text{Al}'\text{H}_3)_6^-$	107	~2.78	2.60 2.92	~1.78	1.71 1.78	95 120	1395 1775	835 1242	~410
2-7, $\text{Al}_{13}(\text{Al}'\text{H}_3)_8^-$	140	2.65 2.78	2.61 2.82	1.72 1.77	1.71 1.75	101 132	1324 1745	949 1218	~390
2-8, $\text{Al}_{13}(\text{Al}'\text{H}_3)_{10}^-$	186	2.55 2.73	2.61 2.78	1.66 1.78	1.65 1.75	101 132	1403 1765	890 1248	~375
2-9, $\text{Al}_{13}(\text{Al}'\text{H}_3)_{12}^-$	250	2.60 2.71	2.60 2.76	1.67 1.82	1.66 1.78	98 150	1423 1791	805 1315	~403
2-10, $\text{Al}_{13}(\text{Al}'\text{H}_3)_{14}^-$	270	2.60 2.70	2.60 2.74	1.70 1.76	1.70 1.75	100 164	1484 1810	750 1470	~390
2-11, $\text{Al}_{13}(\text{Al}'\text{H}_3)_{16}^-$	300	2.61 2.76	2.66 2.78	1.73 1.82	1.70 1.86	116 166	1445 1850	771 1256	~400

Примечание. Энергии E , межъядерные расстояния R и валентный угол $\varphi = \varphi(\text{AlH}_b\text{Al}')$ выражены в ккал/моль, ангстремах и градусах соответственно. $E(n\text{AlH}_3)$ – энергия распада комплекса $\text{Al}_{13}(\text{Al}'\text{H}_3)_n^-$ с отрывом всех (n) молекул AlH_3 . Расстояния $R_1(\text{AlAl})$, $R_2(\text{AlAl})'$, $R_3(\text{AlH}_b)$ и $R_4(\text{Al}'\text{H}_b)$ характеризуют связи между атомами Al, Al' и мостиковым атомом H_b . Частоты $\nu_{\parallel}(\text{AlH}_b\text{Al}')$ и $\nu_{\perp}(\text{AlH}_b\text{Al}')$ отвечают валентным колебаниям мостиков $\text{AlH}_b\text{Al}'$ со смещениями атома H_b вдоль и перпендикулярно линии $\text{Al}-\text{Al}'$, а частота $\nu(\text{AlAl}')$ – колебаниям связей $\text{Al}-\text{Al}'$ в координированных внешних фрагментах $\text{Al}-\text{Al}'\text{H}_2$ и $2\text{Al}-\text{Al}'\text{H}_2$ соответственно. Для геометрических параметров и колебательных частот приведены интервалы между их минимальными и максимальными значениями. В случае частот эти величины имеют приближенный характер из-за смешанного характера колебаний. Оптимизированные структуры **2-1–2-11** предпочтительных изомеров алановых комплексов изображены на рис. 2.

седней области каркаса Al_{13} и, как правило, варьируют в вышеуказанных пределах.

Эта простая картина доминирует в первой половине серии $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_n^-$ с $n = 1-7$, где все BH_3 -группы координируются к ребрам Al_{13} . Во второй половине серии она усложняется и становится более разнообразной. С помощью рис. 1 можно проследить эволюцию структурных изменений боратных комплексов $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_n^-$ с увеличением числа BH_3 -групп.

Наиболее сильные изменения касаются способов присоединения борановых групп. Например, уже при $n = 8$ (структура **1-7**) две BH_3 -группы координируются к граням каркаса и несимметрично связываются с ними двумя Н-мостиками. У структур **1-8**, **1-9** и **1-10** с $n = 10, 12$ и 14 имеются уплощенно-пирамидальные группы BH_3 , связанные с ребром двумя связями $\text{B}-\text{Al}$ без участия Н-мостиков, так что все три связи $\text{B}-\text{H}$ остаются

терминальными и направленными во внешнюю сферу комплексов. У структуры **1-11** ($n = 16$) группа BH_3 сохраняет лишь одну терминальную связь $\text{B}-\text{H}$, а две остальные оказываются включенными в Н-мостики. Параллельно нарастают деформации каркаса Al_{13}^- . При $n = 10$ (структура **1-8**) несколько связей $\text{Al}-\text{Al}$ сильно растягиваются или разрываются, в результате чего в каркасе Al_{13} открывается пятиугольное “окно”. При $n = 12$ (структура **1-9**) три BH_3 -группы координируются к граням, а пятиугольное “окно” расширяется до шестиугольного. При $n = 14$ и 16 (структуры **1-10** и **1-11**) уже четыре BH_3 -группы координируются к граням и в каркасе открываются несколько больших “окон”. Наконец, при $n = 17$ в одном из изомеров (структура **1-12**) семнадцатая BH_3 -группа с атомом $\text{B}_{(75)}$ не координируется во внешней сфере, а внедряется в его внутреннюю полость и образует связь с центральным атомом

Таблица 3. Сравнение рассчитанных энергий распада комплексов $\text{Al}_{13}(\text{LH}_3)_n^-$ и $\text{Al}_{12}\text{H}_{12-n}(\text{LH}_4)_n^{2-}$

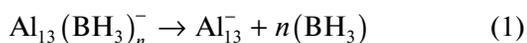
$\text{Al}_{13}(\text{LH}_3)_n^-$					$\text{Al}_{12}\text{H}_{12-n}(\text{LH}_4)_n^{2-}$				
n	$\bar{E}(\text{BH}_3)$	$E(2\text{BH}_3)$	$\bar{E}(\text{AlH}_3)$	$E(2\text{AlH}_3)$	n	$\bar{E}(\text{BH}_3)$	$E(2\text{BH}_3)$	$\bar{E}(\text{AlH}_3)$	$E(2\text{AlH}_3)$
1	17	—	19	—	1	19	—	17	—
2	19	38	17	35	2	22	44	20	39
3	20	44	18	28	3	23	49	19	41
4	23	53	16	29	4	23	49	19	35
6	23	45	17	43	6	24	48	15	36
8	24	56	18	34	8	24	47	13	20
10	27	63	19	46	10	23	45	13	22
12	26	52	21	45	12	23	46	13	27
14	26	53	20	47					
16	27	60	19	31					

Примечание. $\bar{E}(\text{LH}_3) = (1/n)E(n\text{LH}_3)$ – средние энергии отрыва лиганда LH_3 , $E(2\text{LH}_3) = E(n\text{LH}_3) - \bar{E}((n-2)\text{LH}_3) + 2\text{LH}_3$ – энергии отрыва пары лигандов 2LH_3 у комплексов $\text{Al}_{13}(\text{LH}_3)_n^-$ и $\text{Al}_{12}\text{H}_{12-n}(\text{LH}_4)_n^{2-}$ при разных значениях n . Данные для комплексов $\text{Al}_{12}\text{H}_{12-n}(\text{LH}_4)_n^{2-}$ взяты из [23].

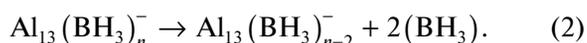
$\text{Al}_{(1)}-\text{BH}_3$ с длиной $\sim 2.15 \text{ \AA}$ и частотой валентного колебания $\sim 506 \text{ см}^{-1}$.

С помощью данных рис. 1 и табл. 1 можно проследить также характер и быстрое нарастание несимметричных деформаций связей $\text{Al}-\text{Al}$ и мостиков $\text{Al}-\text{H}_b-\text{B}$ с ростом n . Разница в длинах каркасных связей $R(\text{AlAl})$, которая не превышает нескольких сотых долей ангстрема в начале серии, увеличивается до $\sim 0.2-0.4$ при $n > 6$ и до $\sim 0.5-0.6 \text{ \AA}$ при $n > 12$, а водородные мостики $\text{B}-\text{H}_b-\text{Al}$, неэквивалентные даже при одном и том же фиксированном значении n , становятся все более асимметричными. При увеличении n фрагменты $\text{B}-\text{H}_b$ монотонно укорачиваются от ~ 1.26 до $\sim 1.20 \text{ \AA}$, а соответствующие им колебательные частоты $\nu_1(\text{BH}_b)$ увеличиваются от 2100 до $2250-2500 \text{ см}^{-1}$. Соответственно, фрагменты $\text{Al}-\text{H}_b$, меняющиеся в более узких пределах, следуют противоположной тенденции с увеличением их длины $R(\text{Al}-\text{H}_b)$ и уменьшением частоты $\nu_2(\text{AlH}_b)$, что свидетельствует о некотором усилении взаимодействия $\text{B}-\text{H}_b$ и ослаблении взаимодействия $\text{Al}-\text{H}_b$ в мостиках $\text{Al}-\text{H}_b-\text{B}$ при увеличении n .

В табл. 1 приведены энергии $E(n\text{BH}_3)$ полного распада ионов $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_n^-$ на фрагменты



с отщеплением всех лигандов при последовательно возрастающих значениях n . В табл. 3 даны усредненные энергии $\bar{E}(\text{BH}_3) = (1/n)E(n\text{BH}_3)$, относящиеся к одной группе BH_3 , и энергии $E(2\text{BH}_3)$, отвечающие отрыву двух молекул BH_3 ,



Из табл. 3 следует, что энергии $E(2\text{BH}_3)$ имеют общую тенденцию к увеличению с ростом n и лежат в интервале $\sim 40-60$ ккал/моль. Эти величины на $\sim 10-30$ ккал/моль больше энергии димеризации борана в диборан $2\text{BH}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6$ (~ 32.5 ккал/моль (наш расчет), экспериментальная оценка 35 ± 4 ккал/моль [29]). На этом основании можно заключить, что все борановые комплексы типа $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_n^-$ в интервале $n = 2-16$ должны быть энергетически стабильными к распаду с отщеплением молекулы диборана



и могут существовать в свободном состоянии при обычных температурах или в условиях матричной изоляции. Отклонения от монотонного характера в поведении $E(2\text{BH}_3)$ с ростом n , возможно, связаны с тем, что некоторые из структур, приведенных на рис. 1, могут отвечать не глобальному, а соседнему низколежащему, но несколько менее выгодному локальному минимуму ППЭ. В таких случаях данные для $E(n\text{BH}_3)$ и $\bar{E}(\text{BH}_3)$, приведенные в табл. 1 и 3, следует рассматривать как нижние границы этих энергий.

Следует отметить, что “сольватация” не останавливается на комплексе $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_{12}^-$ (**1-9**) с двенадцатью лигандами, но остается столь же энергетически выгодной у суперсольватированных ионов $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_{14}^-$ (**1-10**) и $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_{16}^-$ (**1-11**). Согласно данным табл. 3, при увеличении $n > 12$ средняя энергия $\bar{E}(\text{BH}_3)$ отрыва молекулы BH_3

продолжает медленно возрастать параллельно с увеличением числа водородных связей между лигандами и образованием новых внешнесферных биядерных фрагментов типа B_2H_3 , B_2H_5 и B_2H_6 , также связанных с каркасом водородными мостиками. К сожалению, оценить предел насыщения “сольватации” и указать максимальное значение n_{\max} пока не представляется возможным по техническим причинам. При распространении ВЗЛУР-расчетов на аналоги с $n > 16$ возникают серьезные проблемы оптимизационной процедуры, которая не достигала пороговой сходимости даже после нескольких сотен оптимизационных циклов при очень медленном понижении полной энергии, и мы были вынуждены прервать систематические расчеты из-за несоизмерно больших затрат машинного времени. Здесь можно лишь кратко отметить результаты для нескольких структур, оптимизацию которых удалось завершить, хотя они не представляют полной картины и рассматриваются как предварительные. Расчеты систем с $n = 17$ и 18 свидетельствуют о присутствии у каждой из них нескольких изомеров с близкими энергиями и разными структурами, о дальнейшем (по сравнению с $n = 14$ и 15) увеличении числа диборановых и появлении триборановых фрагментов в поверхностной области, а также о тенденции к дальнейшему уменьшению стабильности комплексов с ростом n (в частности, уже изомер $Al_{13}(BH_3)_{17}^-$ (1-12) предсказывается малостабильным к отрыву диборана). Вместе с тем нельзя исключать, что в этих случаях локализованные изомеры не являются самыми предпочтительными. Для поиска последних и для окончательных выводов необходимы дальнейшие исследования “суперсольватированных” комплексов с включением более широкого круга альтернативных структур.

Алановые комплексы $Al_{13}(Al'H_3)_n^-$. Алановые комплексы серии $Al_{13}(Al'H_3)_n^-$ отличаются от борановых аналогов большим разнообразием способов координации и ассоциаций внешнесферных алановых групп, значительно более сильными деформациями каркаса Al_{13} (особенно во второй половине серии) и меньшей стабильностью к распаду с отщеплением диалана.

Анализ структур 2-1–2-11, изображенных на рис. 2, и данных табл. 2 свидетельствует, что у алановых анионов начала серии лиганды $Al'H_3$ тоже координируются к ребрам каркаса Al_{13} и образуют группы $Al_2Al'H_3$ с трехчленными циклами Al_2Al' , в которых расстояния $R(AlAl)$, $R(AlAl')$ и валентный угол $\varphi(AlAl'Al)$ лежат в интервалах ~ 2.80 – 2.90 , ~ 2.60 – 2.90 Å и 60° – 65° . (Здесь и ниже символы Al и Al' соответствуют атомам алюминия, принадлежащим каркасу Al_{13} и алановым группам соответственно. На рис. 2 каркасные

атомы Al и связи между ними выделены красным цветом). Каждый атом Al' (помимо пары связей Al'–Al) связан с одним из атомов Al каркасного ребра почти симметричным водородным мостиком $Al'–H_b–Al$ с длинами фрагментов $R(Al'H_b) \sim 1.68$ – 1.74 Å, $R(H_bAl) \sim 1.72$ – 1.78 Å и валентным углом $\varphi(Al'H_bAl) \sim 100^\circ$ – 110° . В отличие от

$Al_{13}(BH_3)_n^-$, у которых этот способ координации сохраняется во всей первой половине серии с $n = 1$ – 7 , у алановых аналогов он реализуется только у первых двух начальных членов серии. Уже в интервале $n = 3$ – 5 у них разрывается одно ребро, а при $n = 6$ разрываются два ребра Al–Al, каркас теряет *клозо*-форму, а угол $\varphi(Al'H_bAl)$ в мостике увеличивается от $\sim 100^\circ$ – 110° до 125° – 130° и более. У борановых комплексов с ростом $n > 8$ увеличивается число BH_3 -групп, координированных к граням каркаса Al_{13} . Напротив, координация $Al'H_3$ -групп к граням не характерна, и структурная эволюция у алановых аналогов следует более изощренным путем. Так, у комплекса $Al_{13}(Al'H_3)_{10}^-$ (2-8) появляется внешняя ортоаланатная группа $Al'H_4$, связанная двумя H-мостиками с разделенными атомами Al' соседних ребер, разрываются несколько каркасных связей Al–Al и в каркасе образуются большие “окна”. Во внешней сфере кластера $Al_{13}(Al'H_3)_{12}^-$ (2-9) появляется биядерный одномостиковый фрагмент Al'_2H_6 , а центральный атом $Al_{(1)}$, который у предыдущих членов серии находился во внутренней полости каркаса, смещается из центра на поверхность и одновременно выталкивает наружу соседний атом $Al_{(9)}$, который связывается с каркасом тремя мостиками. При этом каркас меняет состав ($Al_{13} \rightarrow Al_{12}$) и становится полым, а внешнесферные $Al'H_3$ -группы ассоциируют и образуют одномостиковые диалановые лиганды типа Al'_2H_3 , Al'_2H_5 , и Al'_2H_6 . Число H-мостиков и биядерных лигандов возрастает далее у $Al_{13}(Al'H_3)_{14}^-$ (2-10) и $Al_{13}(Al'H_3)_{16}^-$ (2-11) параллельно с увеличением размеров “окон” в каркасе, который полностью раскрывается и уже ничем не напоминает исходный центрированный икосаэдр.

У следующего члена серии $Al_{13}(Al'H_3)_{17}^-$ (2-12) два атома $Al_{(11)}$ и $Al_{(13)}$ отделяются от каркаса и связываются с ним только H-мостиками. Различия между атомами Al каркаса и алановых групп начинают размываться, а структура комплекса, в котором внешняя (поверхностная) сетка водородных связей “обволакивает” внутренний каркас, становится все более бесформенной.

Из табл. 3 видно, что в отличие от борановых систем, у которых усредненные энергии одной и двух молекул борана $E(BH_3)$ и $E(2BH_3)$ монотонно увеличиваются с ростом n от в интервалах ~ 17 – 27 и ~ 35 – 55 ккал/моль, у алановых ком-

плексов эти энергии отрыва одной и двух молекул алана проявляют более слабую зависимость от n и лежат в более узких интервалах $\sim 17-20$ и $\sim 35-40$ ккал/моль соответственно. Энергия димеризации алана $E_{\text{димер}}(\text{AlH}_3)$, рассчитанная в рамках приближений B3LYP/6-311+G* и CCSD(T)/6-311++G** с учетом энергий нулевых колебаний, составляет 29 и 32 ккал/моль и близка к величине 33 ккал/моль, рассчитанной в [30]. Алановые комплексы значительно менее стабильны к распаду с отщеплением молекулы Al_2H_6 :



нежели борановые аналоги к распаду с отрывом диборана B_2H_6 . Согласно данным табл. 3, комплексы начала серии, у которых энергии $E(2\text{AlH}_3)$ близки к $E_{\text{димер}}(\text{AlH}_3)$ в пределах нескольких ккал/моль, должны быть энергетически малостабильными. Напротив, комплексы второй половины серии (с $n \geq 6$), у которых энергии $E(2\text{AlH}_3)$ на 10–15 ккал/моль больше, чем $E_{\text{димер}}(\text{AlH}_3)$, более стабильны и могут быть обнаружены экспериментально методами фотоэлектронной спектроскопии и масс-спектрометрии или матричной ИК-спектроскопии.

Уместно сравнить стабильность к распаду с отрывом диборана у борановых анионов $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_n$ и боранатных дианионов $\text{Al}_{12}\text{H}_{12-n}^{2-}(\text{BH}_4)_n$ [23]. Данные табл. 3 свидетельствуют, что у первого семейства, у которых лиганды BH_3 координируются посредством связей Al–B и H-мостиков, начальные члены серии (с $n = 2$ и 3) на несколько ккал/моль менее стабильны, а последующие аналоги (с $n \geq 4$) на $\sim 5-10$ ккал/моль более стабильны по сравнению с дианионами второго семейства, у которых каждый лиганд BH_4 координируется посредством пары H-мостиков. У стабильных боранатов максимальное число координированных лигандов равно 12, в то время как у анионов $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_n$ это число возрастает до 14–16 за счет образования дополнительных H-мостиков между лигандами и внешнесферных ассоциатов типа B_2H_5 и B_2H_6 .

Алановые комплексы обоих семейств, как правило, менее стабильны по сравнению с борановыми аналогами. Отличия между анионами $\text{Al}_{13}(\text{AlH}_3)_n$ и дианионами $\text{Al}_{12}\text{H}_{12-n}(\text{AlH}_4)_n^{2-}$ проявляются иначе, чем отличия между $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_n$ и $\text{Al}_{12}\text{H}_{12-n}(\text{BH}_4)_n^{2-}$. У аланатов стабильность к распаду с отщеплением диалана быстро падает с увеличением n и энергетически стабильными могут считаться лишь начальные члены их серии. Для алановых комплексов характерна противоположная тенденция: их стабильность растет с ростом n и оказывается наибольшей во второй половине серии $\text{Al}_{13}(\text{AlH}_3)_n$ в интервале $n = 6-14$, также за

счет новых H-мостиков между лигандами и образования внешнесферных ассоциатов типа Al_2H_3 , Al_2H_5 и Al_2H_6 .

На наш взгляд, полученные результаты и качественные выводы могут быть полезными при квантово-химическом моделировании и прогнозировании структуры и стабильности более сложных наноразмерных алюмоборгидридных и алюмогидридных соединений с высоким содержанием водорода.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках госзадания № 0089-2019-0007 при поддержке РФФИ (№ 18-03-01156а)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jeon K.J., Moon H.R., Ruminski A.M. et al. // Nature Mat. 2011. V. 10. P. 286. doi 10.1038/NMAT2978
2. Francombe T.J. // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 2164.
3. Graetz J., Reilly J.J., Yartys V.A. et al. // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 5517. doi 10.1016/j.jallcom.2010.11.115
4. Lai Q., Paskevicius M., Sheppard D.A. et al. // Chem. Sus. Chem. 2015. V. 8. P. 2789. doi 10.1002/cssc.201500231
5. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. № 6. С. 5.
6. Андриевский П.А. // Успехи физ. наук. 2007. Т. 177. № 7. С. 721.
7. Li X., Grubisic A., Stokes S.T. et al. // Science. 2007. V. 315. P. 356. doi 10.1126/science.1133767
8. Charkin O.P., Klimenko N.M., Charkin D.O., Mebel A.M. // Faraday Discuss. 2003. V. 124. P. 215.
9. Kawamura H., Kumar V., Sun Q., Kawazoe Y. // Phys. Rev. A. 2003. V. 67. P. 063205.
10. Grubisic A., Li X., Stokes S.T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 5969. doi 10.1021/ja0700404CCC
11. Roach P.J., Reber A.C., Woodward W.H. et al. // Proc. Natl Acad. Sci. US. 2007. V. 104. № 37. P. 14565. doi 10.1073/PNAS.07066113104
12. Zhang X., Wang H., Collins E. et al. // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. P. 124303. doi 10.1063/1.47962000
13. Wang H., Zhang X., Ko Y. et al. // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. № 16. P. 164317. doi 10.1063/1.4871884
14. Andrews L., Wang X. // J. Phys. Chem. A. 2004. P. 4202.
15. Rienstra-Kirakofe J.C., Tschumper G.S., Schaefer H.F. et al. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 231.
16. Koyashi K., Akutsu M., Atobe J. et al. // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 421. P. 534.
17. Jung J., Han Y.-K. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 064306.
18. Goldberg A., Yarovsky I. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 195403.
19. Constanzo F., Hemert M.C., Kroes G.-J. // J. Phys. Chem. 2013. V. 118. № 1. P. 513.
20. Pandey K.K. // J. Mol. Struct. Theochem. 2008. V. 855. P. 18.
21. Seo D.K., Corbett J.D. // Science. 2001. V. 291. P. 841.

22. *Schnepf A., Stosser G., Koppe Schnokel H.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2000. V. 39. P. 1637.
23. *Schnepf A., Schnoekel H.* // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 712 2001. V. 40. P. 712.
24. *Чаркин О.П.* // *Журн. неорган. химии.* 2019. Т. 64. № 4. С. 379. [*Charkin O.P.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 4.]
25. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* GAUSSIAN-03, Revision B.03 (Gaussian, Inc., Pittsburg, PA. 2003).
26. *Becke A. D.J.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648.
27. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 37. P. 785.
28. *Charkin O.P.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2007. V. 51. № 11. P. 1746. [*Чаркин О.П.* // *Журн. неорган. химии.* 2007. Т. 51. № 11. С. 1856.]
29. *Charkin O.P.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2007. V. 51. № 12. P. 1925. [*Чаркин О.П.* // *Журн. неорган. химии.* 2007. Т. 51. № 12. С. 2033.]
30. *Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др.* Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. Кондратьева В.Н. М.: Наука, 1974. 351 с.
31. *Goebert D.J., Hernandez H., Francisco J.S. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 137. P. 16694.