

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<sub>b</sub>–Al. По мере увеличения числа лигандов  $n$  в поверхностной области комплексов появляются мостики B–H<sub>b</sub>–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  $Al_{13}(BH_3)_n^-$ 

$Al_{13}(BH_3)_n^-$	$E(nBH_3)$	$E(2BH_3)$	$R_1(AlAl)$	$R_2(AlB)$	$R_3(BH_b)$	$R_4(AlH_b)$	$\varphi$	$\nu_1(BH_b)$	$\nu_2(AlH_b)$	$\nu_3(B(H_t)_2)$
1-1, $Al_{13}(BH_3)^-$	17		2.58	2.30	1.26	1.93	89	2132	1207	434
1-2, $Al_{13}(BH_3)_2^-$	38	38	2.62	2.25	1.25	1.91	88	2185–2251	1215–1224	409–426
1-3, $Al_{13}(BH_3)_3^-$	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, $Al_{13}(BH_3)_4^-$	91	53	2.70	2.20	1.21	1.94	85	2171–2296	1192–1245	432–483
1-5, $Al_{13}(BH_3)_5^-$	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, $Al_{13}(BH_3)_6^-$	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, $Al_{13}(BH_3)_8^-$	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, $Al_{13}(BH_3)_{10}^-$	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, $Al_{13}(BH_3)_{12}^-$	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, $Al_{13}(BH_3)_{14}^-$	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, $Al_{13}(BH_3)_{16}^-$	427	427	2.55–3.05	2.10–2.25	1.20–1.25	2.00–2.60	75–85			
1-12, $Al_{13}(BH_3)_{17}^-$	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  $\varphi = \varphi(BH_bA)$  выражены в ккал/моль, ангстремах и градусах соответственно. Обозначения:  $E(nBH_3)$  и  $E(2BH_3)$  – энергии отрыва всех ( $n$ ) и двух молекул  $BH_3$  от комплекса  $Al_{13}(BH_3)_n^-$ . Расстояния  $R_1(AlAl)$ ,  $R_2(AlB)$ ,  $R_3(AlH_b)$  и  $R_4(BH_b)$  отвечают связям между атомами Al, B и мостиковым атомом  $H_b$ . Частоты колебаний  $\nu_1(BH_b)$ ,  $\nu_2(AlH_b)$  и  $\nu_3(BH)_2$  соответствуют валентным колебаниям мостиковых фрагментов  $BH_b$  и  $AlH_b$  и терминального фрагмента  $B(H_t)_2$  соответственно. Для геометрических параметров и частот  $\nu$  приведены интервалы между их минимальными и максимальными значениями. Оптимизированные структуры **1-1–1-12** борановых комплексов  $Al_{13}(BH_3)_n^-$  изображены на рис. 1.

Каждому из обсуждаемых комплексов, так же как и для комплексов  $Al_{12}H_{12-n}(BH_4)_n^{2-}$  и  $Al_{12}H_{12-n}(AlH_4)_n^{2-}$ , 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  $Al_{13}(BH_3)_n^-$ , 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  $Al_{13}(Al'H_3)_n^-$ . 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  $Al_{13}(BH_3)_n^-$ .** 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  $BA_2$ , в которых расстояния  $R(BAl)$  и  $R(AlAl)$  варьируют в интервалах  $\sim 2.10$ – $2.30$  и  $\sim 2.60$ – $2.70$  Å. Каждый атом бора, помимо пары связей  $B-Al$ , связывается с одним из атомов Al асимметричным водородным мостиком  $B-H_b-Al$  с длинами фрагментов  $R(BH_b) \sim 1.24$ – $1.28$  и  $R(H_bAl) \sim 1.80$ – $1.95$  Å и валентным углом  $\varphi(BH_bAl) \sim 80^\circ$ – $90^\circ$ . Две терминальные связи  $B-H_t$  борановых групп сохраняют стандартные значения  $R(BH_t) \sim 1.19$ – $1.20$  Å. Параметры циклов  $BA_2$  и мостиков  $B-H_b-Al$  зависят от числа  $n$  координированных групп  $BH_3$  и деформаций со-

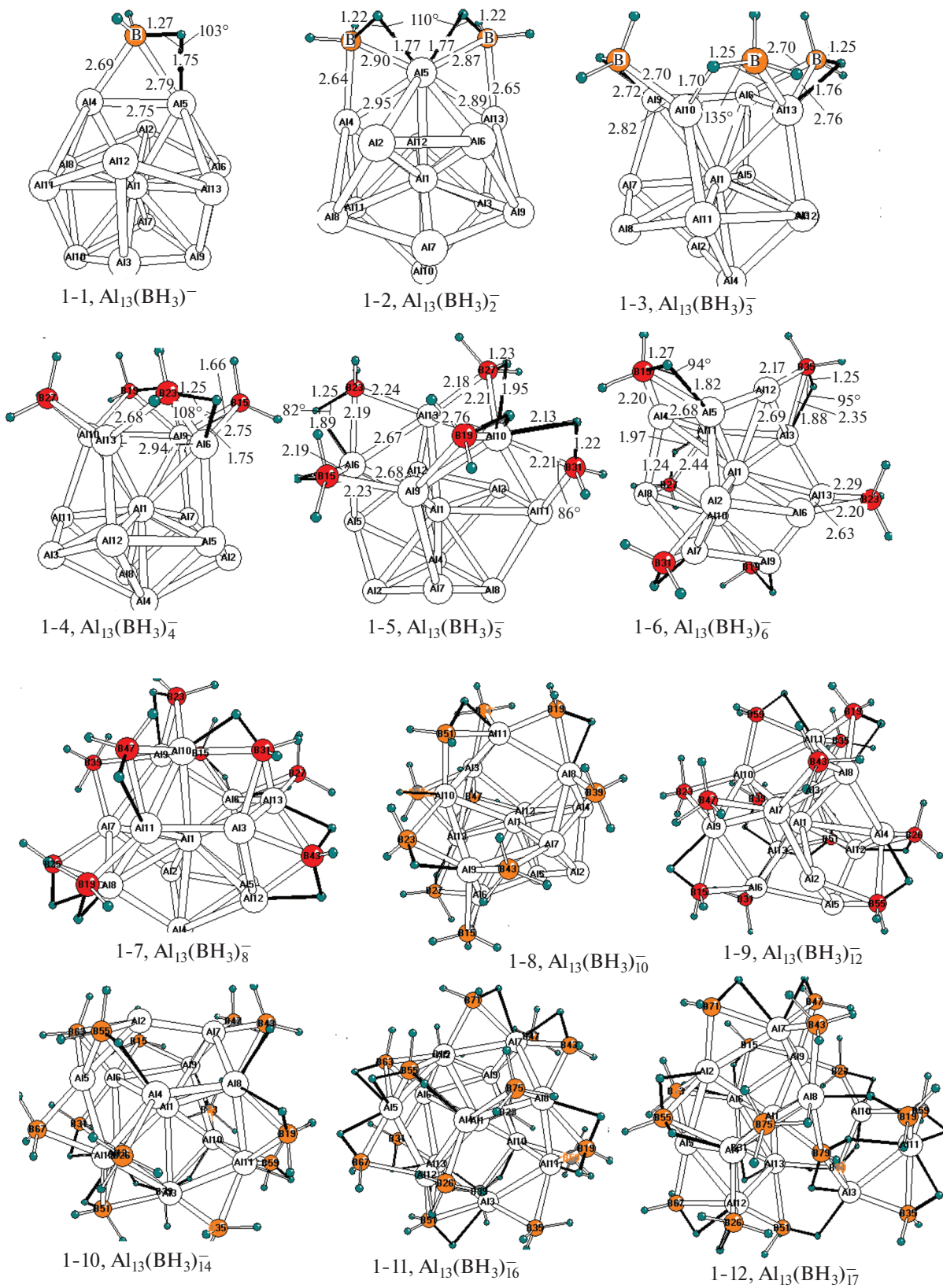


Рис. 1. Структуры предпочтительных изомеров борановых комплексов  $\text{Al}_{13}(\text{BH}_3)_n^-$ .

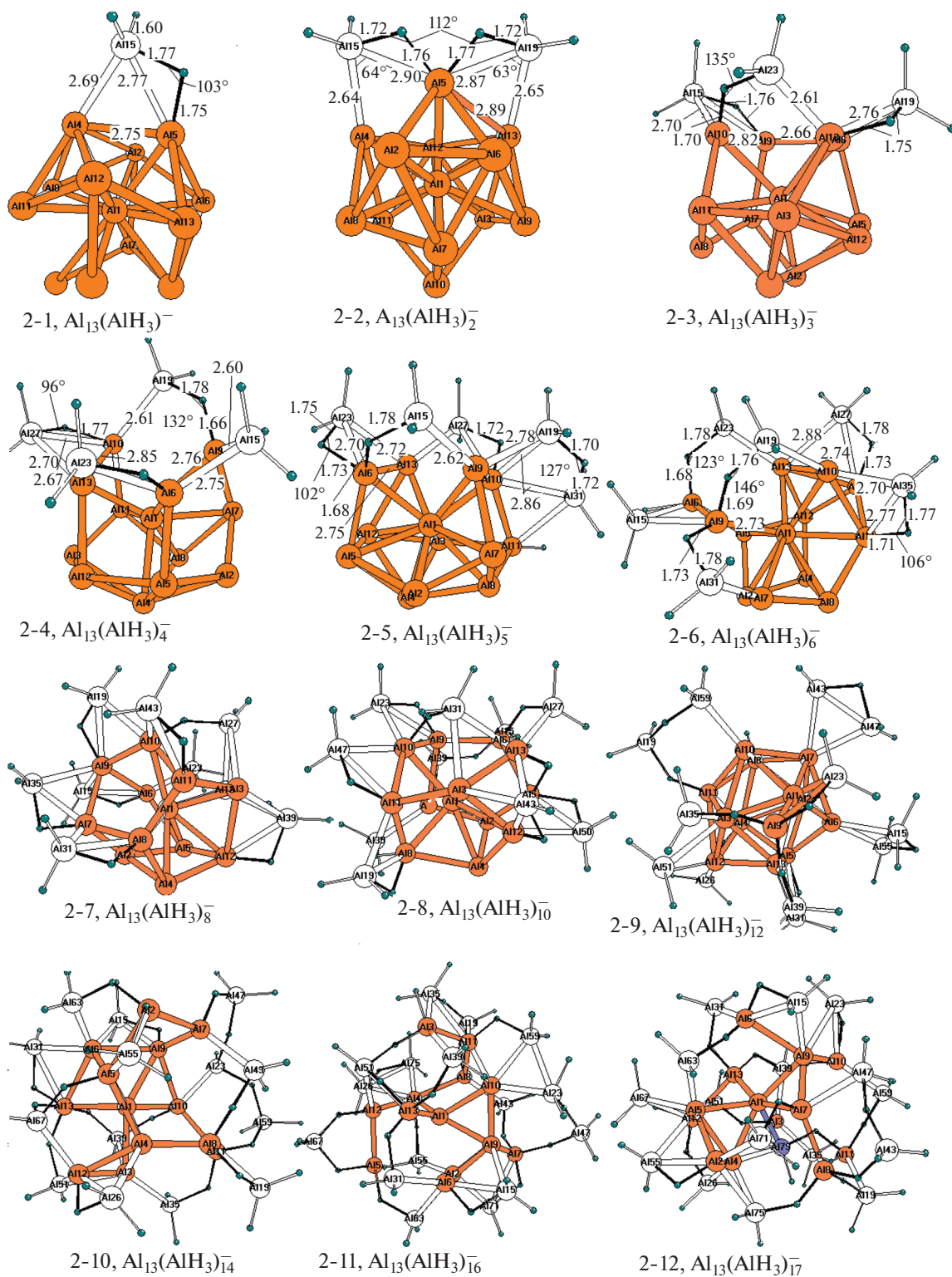


Рис. 2. Структуры предпочтительных изомеров алановых комплексов  $\text{Al}_{13}(\text{AlH}_3)_n^-$ .

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

$\text{Al}_3(\text{AlH}_3)_n^-$	$E(n\text{AlH}_3)$	$R_1(\text{AlAl})$	$R_2(\text{AlAl})'$	$R_3(\text{AlH}_b)$	$R_4(\text{Al}'\text{H}_b)$	$\varphi$	$\nu_{\parallel}(\text{AlH}_b\text{Al}')$	$\nu_{\perp}(\text{Al}'\text{H}_b\text{Al}')$	$\nu(\text{AlAl}')$
2-1, $\text{Al}_3(\text{Al}'\text{H}_3)^-$	19	2.75	2.69	1.77	1.75	105	1326	1175	355
2-2, $\text{Al}_3(\text{Al}'\text{H}_3)_2^-$	35	2.87–2.90	2.64–2.90	1.72	1.77	110 112	1417 1633	1107 1167	355
2-3, $\text{Al}_3(\text{Al}'\text{H}_3)_3^-$	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, $\text{Al}_3(\text{Al}'\text{H}_3)_4^-$	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, $\text{Al}_3(\text{Al}'\text{H}_3)_5^-$	85	2.64 2.92	2.60 2.90	1.74 1.77	1.78	112	1410 1757	991 1253	~380
2-6, $\text{Al}_3(\text{Al}'\text{H}_3)_6^-$	107	~2.78	2.60 2.92	~1.78	1.71 1.78	95 120	1395 1775	835 1242	~410
2-7, $\text{Al}_3(\text{Al}'\text{H}_3)_8^-$	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, $\text{Al}_3(\text{Al}'\text{H}_3)_{10}^-$	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, $\text{Al}_3(\text{Al}'\text{H}_3)_{12}^-$	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, $\text{Al}_3(\text{Al}'\text{H}_3)_{14}^-$	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, $\text{Al}_3(\text{Al}'\text{H}_3)_{16}^-$	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  $\text{Al}_3(\text{Al}'\text{H}_3)_n^-$  с отрывом всех ( $n$ ) молекул  $\text{AlH}_3$ . 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  $\text{H}_b$ . 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  $\text{H}_b$  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  $\text{Al}_3$  и, как правило, варьируют в вышеуказанных пределах.

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

Наиболее сильные изменения касаются способов присоединения борановых групп. Например, уже при  $n = 8$  (структура **1-7**) две  $\text{BH}_3$ -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  $\text{BH}_3$ , 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  $\text{BH}_3$  сохраняет лишь одну терминальную связь  $\text{B}-\text{H}$ , а две остальные оказываются включенными в Н-мостики. Параллельно нарастают деформации каркаса  $\text{Al}_3^-$ . При  $n = 10$  (структура **1-8**) несколько связей  $\text{Al}-\text{Al}$  сильно растягиваются или разрываются, в результате чего в каркасе  $\text{Al}_3$  открывается пятиугольное “окно”. При  $n = 12$  (структура **1-9**) три  $\text{BH}_3$ -группы координируются к граням, а пятиугольное “окно” расширяется до шестиугольного. При  $n = 14$  и  $16$  (структуры **1-10** и **1-11**) уже четыре  $\text{BH}_3$ -группы координируются к граням и в каркасе открываются несколько больших “окон”. Наконец, при  $n = 17$  в одном из изомеров (структура **1-12**) семнадцатая  $\text{BH}_3$ -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  $\text{Al}_{12}\text{H}_{12-n}(\text{LH}_4)_n^{2-}$ 

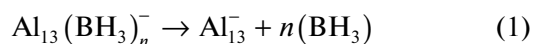
$\text{Al}_{13}(\text{LH}_3)_n^-$					$\text{Al}_{12}\text{H}_{12-n}(\text{LH}_4)_n^{2-}$				
$n$	$\bar{E}(\text{BH}_3)$	$E(2\text{BH}_3)$	$\bar{E}(\text{AlH}_3)$	$E(2\text{AlH}_3)$	$n$	$\bar{E}(\text{BH}_3)$	$E(2\text{BH}_3)$	$\bar{E}(\text{AlH}_3)$	$E(2\text{AlH}_3)$
1	17	—	19	—	1	19	—	17	—
2	19	38	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  $\text{LH}_3$ ,  $E(2\text{LH}_3) = E(n\text{LH}_3) - \bar{E}((n-2)\text{LH}_3) + 2\text{LH}_3$  – энергии отрыва пары лигандов  $2\text{LH}_3$  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].

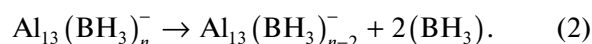
$\text{Al}_{(1)}-\text{BH}_3$  с длиной  $\sim 2.15 \text{ \AA}$  и частотой валентного колебания  $\sim 506 \text{ см}^{-1}$ .

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  $\sim 1.26$  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  $\text{BH}_3$ , и энергии  $E(2\text{BH}_3)$ , отвечающие отрыву двух молекул  $\text{BH}_3$ ,



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  $2\text{BH}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6$  ( $\sim 32.5$  ккал/моль (наш расчет), экспериментальная оценка  $35 \pm 4$  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  $\text{BH}_3$

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  $\sim 2.80$ – $2.90$ ,  $\sim 2.60$ – $2.90$  Å и  $60^\circ$ – $65^\circ$ . (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<sub>b</sub>–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  $\varphi(Al'H_bAl) \sim 100^\circ$ – $110^\circ$ . 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  $\sim 100^\circ$ – $110^\circ$  до  $125^\circ$ – $130^\circ$  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  $\sim 17$ – $27$  и  $\sim 35$ – $55$  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  $\text{Al}_2\text{H}_6$ :



нежели борановые аналоги к распаду с отрывом диборана  $\text{B}_2\text{H}_6$ . 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  $\text{BH}_3$  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  $\text{BH}_4$  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  $\text{B}_2\text{H}_5$  и  $\text{B}_2\text{H}_6$ .

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  $\text{Al}_2\text{H}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{H}_5$  и  $\text{Al}_2\text{H}_6$ .

На наш взгляд, полученные результаты и качественные выводы могут быть полезными при квантово-химическом моделировании и прогнозировании структуры и стабильности более сложных наноразмерных алюмоборогидридных 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.