STRUKTURNÍ CHEMIE BOROVÝCH KLASTRŮ V ŘEŽI U PRAHY. DOKONČENÝ PŘÍBĚH JEDNÉ REAKCE

DRAHOMÍR HNYK a JOSEF HOLUB

Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., čp. 1001, 250 68 Husinec-Řež
hnyk@iic.cas.cz

Došlo 3.10.07, přepracováno 28.1.08, přijato 20.2.08.

Klíčová slova: borové klastry, molekulová geometrie, optimalizace geometrie, výpočty ^{11}B NMR spekter

Tento článek věnujeme zakladatelům chemie boru v bývalém Československu, a to dnes již zesnulému doc. Ing. Stanislavu Heřmánkovi, CSc., dále stále vitálnímu a laboratorně výkonnému „osmdesátníku“ doc. dr. Ing. Jaromíru Pleškovi, CSc, a Ing. Bohumilu Štíbrovi, DrSc.

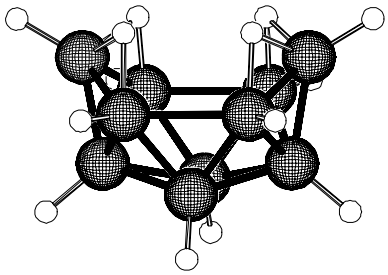
Úvod

Dekaboran, *nido*-$B_{10}H_{14}$, (obr. 1) a *o*-karboran, *closo*-1,2-$C_2B_{10}H_{12}$, (obr. 2) představují již po několik desetiletí základní látky pro získávání nových borových klastrů v Oddělení syntéz Ústavu anorganické chemie AV ČR, v.v.i.

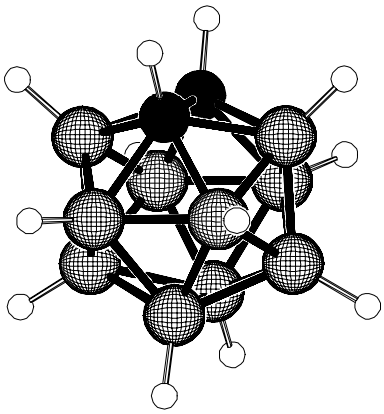
Oba systémy patří do stejné bodové grupy symetrie (C_{2v}) a podléhají mnoha reakcím, mezi něž patří např. jejich odbourávání. Odbourávání dekaboranu je proces, který probíhá v sedmi stupních přes neutrální či záporně nabité monokarborany a končí na šestivrcholovém karboranu *nido*-2-CB_5H_9 (cit.[1]). Počáteční mezistupeň představuje tzv. *arachno*-4-CB_8H_{14}, (obr. 3), který lze získat i odbourávaním *o*-karboranu[2].

Tato látka je naprosto zásadním prekurzorem pro přípravu tzv. slabě koordinujících aniontů[3]. Všechny izolovatelné meziprodukty vznikající jak při odbourávání dekaboranu, tak i *o*-karboranu, byly strukturně charakterizovány výpočetně pomocí tzv. *ab initio* (či DFT)/IGLO (nebo) GIAO/ NMR metody zvláště aplikovatelné na případy sloučenin, které svojí povahou vylučují využití experimentálních strukturních metod (anionty v případě elektronové difrakce v plynné fázi (princip této metody je shrnut v cit.[4], její recentní aplikace v oblasti borových klastrů v cit.[5]); „disorder“ monokrystalů v případě klasické difrakce paprsků X). Výjimkou je jeden z meziproduktů naší reakce, odbourávání *o*-karboranu, 9-Me_2S-μ-6,9-[(HO)(BCH_2)]-*arachno*-6-CB_9H_{11}, tzv. „košíček“ (obr. 4), jehož vnitřní souřadnice nejsou doposud známy, a to v žádném skupenství a ani z výpočetního hlediska. Z obrázků 3 a 4 je patrné, že eliminací fragmentu B(9)-[SMe_2]-CH_2-B(OH) z „košíčku“ dospějeme k *arachno*-4-CB_8H_{14} (eleminace je prováděna hydrolýzou).

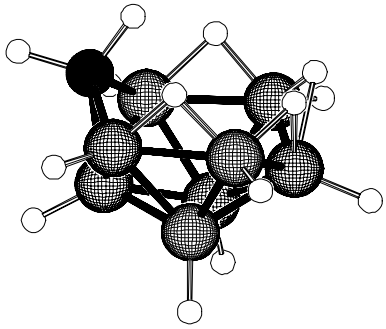
Poznamenejme, že číslování borových klastrů je specifické jednak pro každou skupinu těchto látek (*closo*-, *nido*-, *arachno*-, *hypho*-), jednak i pro klastrovou dimenzi. Tato klasifikace deltahedrálních klastrů ja založena na



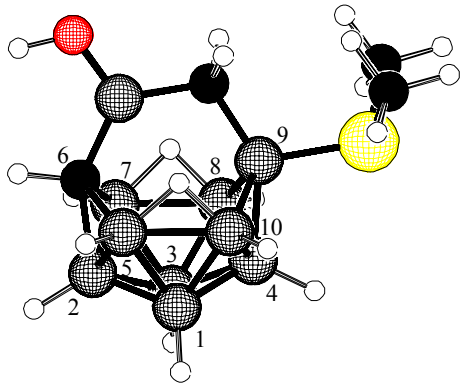
Obr. 1. **Zoptimalizovaná struktura dekaboranu na úrovni RMP2/6-31G***



Obr. 2. **Zoptimalizovaná struktura *o*-karboranu na úrovni RMP2/6-31G*.** Přítomnost dvou uhlíkových atomů snižuje symetrii tohoto ikosahedronu vzhledem k mateřskému *closo*-$[B_{12}H_{12}]^{2-}$, který je nejsymetričtějším útvarem vůbec (bodová grupa I_h)



Obr. 3. **Zoptimalizovaná struktura *arachno*-4-CB_8H_{14} na úrovni RMP2/6-31G***



Obr. 4. **Zoptimalizovaná struktura 9-Me_2S-μ-6,9-[(HO)BC(H_2)]-*arachno*-6-CB_9H_{11}, „košíčku“, na úrovni RMP2/6-31G*.** Vybrané interní souřadnice (separace mezi sousedními atomy v pm, úhly ve º) zahrnují: B-O 137.5, C(6)-B(5) 172.4, C(CH_2)-B(OH) 157.7, C(CH_2)-B(9) 161.4, B(9)-S 193.2, B(8)-B(9) 187.3, B(5)-B(10) 185.4, B(5)-C(6)-B(7) 112.7, B(8)-B(9)-B(10) 104.9, C(6)-B(OH)-C(H_2) 124.3, B(OH)-C(H_2)-B(9) 113.4

tom, zda jsou kompletní (*closo*), či s jedním, dvěma, třemi chybějícími vrcholy (*nido*-, *arachno*-, *hypho*-). Tato reduktivní sekvence se pak odráží v množství valenčních elektronů.

Abychom vyplnili mezeru ve strukturních datech meziproduktů odbourávání dekaboranu a *o*-karboranu, provedli jsme tak strukturní analýzu „košíčku“ pomocí tzv. GIAO-MP2/II'//MP2/6-31G* výpočetního protokolu – jedné z možností *ab initio*/GIAO/NMR přístupu (viz níže).

Použitá metoda

Povaha metody

Výpočetní metoda *ab initio* (či DFT)/IGLO (či GIAO)/NMR se opírá o navržení architektury nově připravené látky pomocí *experimentálního* měření ^{11}B NMR spektra (popř. spektra isotopu ^{13}C v případě karboranů) s využitím různých technik (decoupling, dvourozměrná NMR spektroskopie, jako např. *CO*realated *S*pectroscop*Y*). Empirické zkušenosti vyplývající z mnoha a mnoha připravených látek jsou v tomto ohledu též velmi cenné. Výsledky spekter v ppm jsou kvantifikovány vzhledem ke standardu $BF_3.OEt_2$ (jako primární standard se používá 16,6 ppm naměřených v ^{11}B NMR spektru diboranu, B_2H_6, který vykazuje, vzhledem k symetrii D_{2h}, pouze jeden signál. V dalším stupni se u takto navržené látky zoptimalizuje její geometrie, v závislosti na velikosti a symetrii buď metodami *ab initio*, a to v první fázi na úrovni SCF a ve finální fázi se zahrnutím korelační energie (např. MP2) či velmi populárními metodami DFT (DFT metody šetří výpočetní čas i paměť a vzhledem ke své povaze *de facto* zahrnují korelační energii též, příslušné orbitaly jsou však funkcí pouze jedné proměnné – elektronové hustoty jednotlivých atomů, na rozdíl od orbitalů v *ab initio* výpočtech, které jsou funkcí *x*, *y*, *z*, tj. třech proměnných každého atomu). Takto vypočtená geometrie slouží pak jako vstupní soubor při výpočtu stínícího tensoru metodami GIAO (gauge including atomic orbitals), IGLO (individual gauge for localized orbitals) atd[6]. Opět jako při optimalizaci geometrií, tyto procedury probíhají na úrovních HF, MP2, či DFT. Při řešení struktur boranů, karboranů a dalších tzv. heteroboranů obsahujících pouze prvky hlavních skupin (nejčastěji jsou přítomné C, N, S, P, vodíky mohou být substituovány methylem, fenylem, *terc*-butylem a jinými substituenty) je velmi osvědčenou metodou GIAO-MP2/II//RMP2/6-31G*, tj. výpočet stínícího tensoru pomocí metody GIAO na úrovni MP2 využitím báze TZP podle Huzinagy (notace jako II) na základě geometrie vypočtené s Popleovskou bází 6-31G* a využitím korelační energie MP2. K ušetření CPU a hlavně paměti (z hlediska vůbec možné realizace výpočtu) se občas pro výpočet stínícího tensoru používá báze II', která je identická s bází II, ale pro vodíkové atomy se používá báze DZ místo TZP. Pro velké systémy, kde je výpočet GIAO-MP2 z hlediska požadavků na paměť a CPU nemožný, je dostačující teoreticky vypočtené spektrum pomocí GIAO-DFT/II//RMP2/6-31G* (povaha nejvýhodnějšího funkcionálu závisí na typu klastru), popř. GIAO-HF/II//RMP2/6-31G*. Tento přístup se liší pouze způsobem výpočtu stínícího tensoru, tj. místo úrovně MP2 se provádí na úrovni DFT či HF. Pro heteroborany obsahující kovy, tj. tzv. metalaborany, je situace komplikovanější*. Míra souhlasu mezi vypočteným a naměřeným spektrem je pak současně kritériem pro posouzení kvality vypočtené geometrie, odchylka 2–3 ppm (v závislosti na metodě výpočtu a i povaze sloučeniny) je pak „dobrá“. Použitá báze není většinou rozhodující, pro „spolehlivé“ geometrie je nutno zahrnout korelační energii, popř. použít metodu DFT.

Výpočetní část

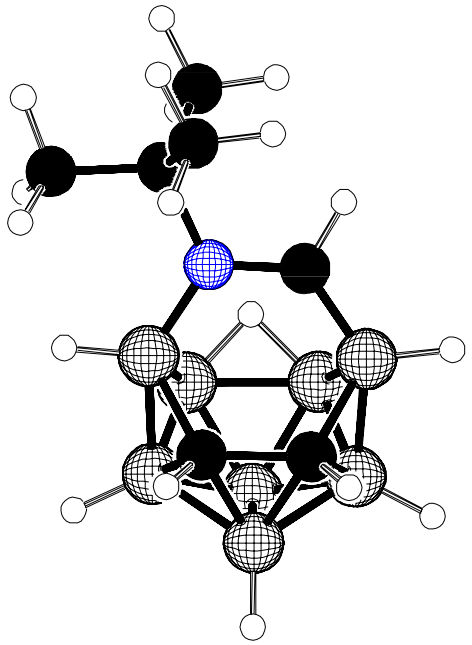
Molekula „košíčku“ byla předoptimalizována na úrovni RHF/6-31G* v C_s symetrii. Stejná modelová chemie byla použita pro výpočet analytických frekvencí, skutečnost, že se neobjevila žádná imaginární frekvence pak potvrdila, že navržená struktura je minimum na hyperploše

* V závislosti na typu kovu se používá jednak báze pro všechny elektrony a nebo jen pro elektrony valenční , vnitřní jsou pak aproximovány relativistickými pseudopotenciály), a to jak pro optimalizaci geometrie, tak i pro výpočet stínícího tensoru. Nečastěji se používá přístup GIAO-DFT/báze//DFT/báze. DFT metodu představují nejčastěji osvědčené funkcionály B3LYP, BP86, poslední aplikace např.: Bühl M., Hnyk D., Macháček J.: Chem. Eur. J., 4109 (2005), Bühl M., Holub J., Hnyk D., Macháček J.: Organometallics *25*, 2173 (2006).

Tabulka I
Vypočtené a naměřené hodnoty ^{11}B NMR spektra 9-Me_2S-μ-6,9-[(HO)BC(H_2)]-*arachno*-6-CB_9H_{11} (vzhledem k $BF_3.OEt_2$, v ppm)

	B(1,3)	B(8,10)	B(5,7)	B(9)	B(2)	B(4)	B(-OH)
GIAO[a]	–32,2	–22,7	–10,8	–11,4	–2,5	10,0	49,9
Exp.[b]	–33,2	–22,4	–10,6	–7,6	–5,6	5,7	47,5

[a] GIAO-MP2/II//RMP2/6-31G*. [b] Měřeno v $CDCl_3$.



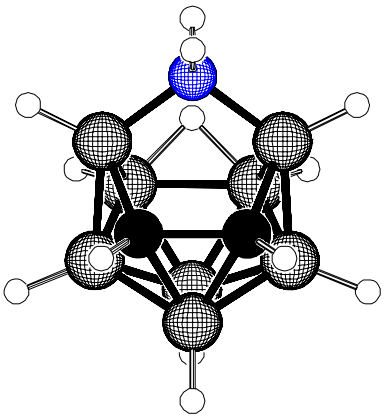
Obr. 5. **Zoptimalizovaná struktura μ-6,9-[(N(*t*-Bu)-CH]--*arachno*-5,10-$C_2B_8H_{11}$ na úrovni RMP2/6-31G***

potenciální energie a ne sedlovým bodem. Konečná optimalizace zahrnovala korelační energii na úrovni MP2 se stejnou bází (RMP2/6-31G*). Výpočet stínícího tensoru byl proveden na úrovni GIAO-MP2, výsledek takového výpočtu zahrnuje i stínící konstanty na úrovni GIAO-HF. Jak optimalizace geometrie, tak i výpočet stínícího tensoru byly provedeny použitím programového balíku Gaussian03 (cit.[7]).

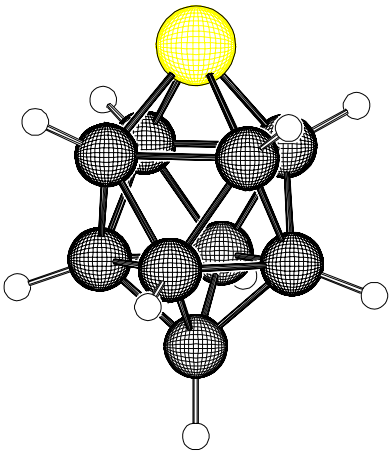
Výsledky a diskuse

Velikosti separací sousedních atomů (centrum elektronových hustot leží u tohoto typu sloučenin uvnitř příslušných trojúhelníků, ze kterých se klastry skládají a tak je možná zavádějící používat pojem vazebné délky) se nijak neodlišují o všeobecně známých hodnot cca 170 až 190 pm (obr. 4) získaných na této výpočetní úrovni. Atom C(6) je oproti atomu B(9) více vnořen ke „dnu“ šestičlenné vaničky C(6)B(5)B(4)B(9)B(8)B(7), což má za následek zvětšení úhlu o cca 8° B(5)C(6)B(7) vzhledem k úhlu B(8)B(9)B(10).

Z tab. I lze vyčíst velmi dobrý souhlas mezi vypočtenými spektry a hodnotami naměřenými, tj. vnitřní souřadnice „košíčku“ zoptimalizované na úrovni MP2/6-31G*



Obr. 6. **Zoptimalizovaná struktura μ-6,9-NH_2-*arachno*-5,10--$C_2B_8H_{11}$ na úrovni RMP2/6-31G*.** Analogická sloučenina, ve které je NH_2 nahrazen O též existuje a to v podobě aniontu[10]



Obr. 7. **Zoptimalizovaná struktura *closo*-1-SB_9H_9 na úrovni RMP2/6-31G***

představují spolehlivou reprezentaci molekulové geometrie této látky v roztoku.

„Košíček“ se svým tvarem podobá jiným skeletům, které však mají „rukojeti“ postavené na jiném základě, a to jednak v podobě jednoduché vazby, jako např. CH-N-^{t}Bu (cit.[8]), obr. 5, tak i jednoho atomu, jako např. NH_2 (cit.[9]), obr. 6. U posledně zmíněné látky může být jeden z vodíků na dusíku nahrazen jak methylem, tak i *terc*-butylem, což má za následek existenci vždy dvou isomerů (*syn* a *anti*), které se liší polohou těchto radikálů vzhledem k C-C separaci skeletu.

^{11}B NMR spektrum „košíčku“ (viz tab. I) vykazuje velmi široké rozpětí hodnot a jen málo se liší od rozpětí hodnot naměřených pro celou škálu boranů a heteroboranů, cca −55 ppm až +75 ppm (cit.[11]), přičemž takto vysoká hodnota posunu do nízkého pole je známa pouze u jediné látky, a sice *closo*-1-SB_9H_9 (obr. 7)**. Poznamenejme, že jádro ^{11}B má spin 3/2, tj. lineární kombinací všech osmi možných trojic spinových funkcí α a β (s vlastními hodnotami 1/2 resp. −1/2) lze toto jádro charakterizovat čtyřmi spinovými funkcemi o vlastních hodnotách +3/2, +1/2, −1/2, −3/2.

Pokusy o inserci dalších „rukojetí“ do desetivrcholového skeletu založeném na struktuře dekaboranu jsou v běhu.

Náš dík patří Ing. Zbyňku Janouškovi, CSc. (ÚACH AV ČR, v.v.i.) a Prof. Larry G. Sneddonovi (Department of Chemistry, University of Pennsylvania, Philadelphia, USA) za pomoc a rady při syntetické části práce, jakož i Prof. Paul von Ragué Schleyerovi (Computational Chemistry Annex, The University of Georgia, Athens, USA) a Dr. M. Bühlovi (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, Německo) za uvedení a pomoc v problematice „computational chemistry“. Poděkování patří též Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy ČR (projekt č.LC523) za finanční podporu.

LITERATURA

1. Bakardjiev M., Holub J., Hnyk D., Štíbr B.: *14*, 6529 (2008).
2. Wille A. E. , Plešek J., Holub J., Štíbr B., Carroll P., Sneddon L.: Inorg. Chem. *35*, 5342 (1996).
3. Např. $[CB_6H_7]^-$: Štíbr B., Tok O. L., Milius W., Bakardjiev M., Holub J., Hnyk D., Wrackmeyer B.: Angew. Chem. Intl. Ed. Engl . *41*, 2126 (2002), $[CB_8H_9]^-$: Jelínek T., Štíbr B., Holub J., Bakardjiev M., Hnyk D., Ormsby D. L., Kilner C. A., Thornton-Pett M., Schanz H.-J., Wrackmeyer B., Kennedy J. D.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. *2001*, 1756.
4. Hnyk D.: Chem. Listy *82*, 480 (1988).
5. Hnyk D., Holub J., Hayes S. A., Robinson M. F., Wann D. A., Mackie I. D., Robertson H. E., Rankin D. W. H.: Inorg. Chem. *45*, 8442, (2006); Hnyk D., Bühl M., Holub J., Hayes S. A. Wann D. A., Mackie I. D., Borisenko K. B., Robertson H. E., Rankin D. W. H.: Inorg. Chem. *45*, 6014 (2006).
6. GIAO: Ditchfield R: Mol. Phys. *27*, 789 (1974); J. Gauss: J. Chem. Phys. *99*, 3629 (1993). IGLO: Kutzelnigg W., Fleischer U., Schindler M.: *NMR Basic Principles and Progress.* Springer, Berlin 1990.
7. Frisch M. J., Trucks G. W, Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A., Jr., Vreven T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., Pople J. A.: Gaussian 03, Revision B.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA 2003.
8. Holub J., Bakardjiev M., Hnyk D., Císařová I., Štíbr B.: Inorg. Chem. *47*, 760 (2008).
9. Janoušek Z., Dostál R., Macháček J., Hnyk, D., Štíbr B.: Dalton Trans. *2006*, 4664.
10. Hnyk D., Holub J.: Dalton Trans. *2006*, 2620.
11. Např.: Heřmánek S.: Chem. Rev. *92*, 325 (1992).

D. Hnyk and J. Holub *(Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Husinec-Řež):* **Structural Chemistry of Boron Clusters at Řež near Prague. The Finalized Story of a Reaction**

This article is an example of how the modern computational methods, such as the *ab initio*/GIAO/NMR method, have been successfully used in boron cluster chemistry. The computational protocol was used in order to elucidate the molecular structure of an *arachno*-borane cluster, hitherto not structurally characterized. The obtained results are discussed and compared with *arachno* clusters of similar dimensions.

** Atom boru ležící na diagonále S…B Archimédova antiprismatu vykazuje v ^{11}B NMR spektru intenzívní posun do nízkého pole, 74,5 ppm, tato hodnota je výtečně reprodukována výpočtem GIAO-MP2/II//MP2(fu)/6-311G*: 74.3 ppm; při použití experimentální geometrie získané elektronovou difrakcí v plynné fázi (a stejnou metodou pro výpočet stínícího tensoru) je tato hodnota 74.6 ppm., Hnyk D., Wann D. A., Holub J., Bühl M., Samdal S., Rankin D. W. H.: Inorg. Chem., rukopis v přípravě.