

## ПЕРЕГРУППИРОВКИ В РЯДУ ДИКАРБА-НИДО-УНДЕКАБОРАТОВ

С. П. Князев, Е. Г. Гордеев, А. Ю. Костюкович

*Московская Государственная академия тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова*

В приближениях ВЗLYP/6-311+G\*\*, MP2/6-311+G\*\*, РСМ//ВЗLYP/6-311+G\*\*, G2 проведены расчеты энергий изомеров анионов дикарба-нидо-ундекаборатов. Установленные ряды уменьшения термодинамической стабильности, полученные в этих приближениях, согласуются между собой. Например, в приближении ВЗLYP/6-311+G\*\* получены следующие значения энергий дианионов: 7,9-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>11</sub><sup>2-</sup> (0 ккал/моль), 7,8 (16.5), 2,9 (27.4), 2,8 (29.6), 1,7 (33.7), 2,7 (43.5), 2,4 (58.5), 1,2 (76.3); и моноанионов ундекаборатов: 7,9-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>12</sub><sup>-</sup> (0 ккал/моль) 7,8 (16.2), 2,8 (25.4), 2,9 (26.3), 1,7 (28.7), 2,7 (38.1) 2,4 (54.5) 2,3 (65.0) 1,2 (69.3). Минимум на поверхности потенциальной энергии, соответствующий дианиону 2,3-изомера не был найден: в результате его оптимизации образуется структура 7,8-изомера. Данный факт свидетельствует о том, что потенциальный барьер перегруппировки 2,3-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>11</sub><sup>2-</sup> → 7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>11</sub><sup>2-</sup> близок к нулю.

В рамках исследования кинетической стабильности в реакциях изомеризации, рассмотрены все возможные термические и химически инициируемые термические перегруппировки дикарба-нидо-ундекаборатов и в приближении ВЗLYP/6-31G\*\* найдены их потенциальные барьеры. Так термическая перегруппировка 7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>11</sub><sup>2-</sup> в 7,9-изомер проходит по схеме 7,8 → 2,7 → 7,9. Максимальный потенциальный барьер соответствует стадии 7,8 → 2,7 и составляет 40.5 ккал/моль. Другие реакции проходят по следующим схемам (в скобках приведены значения максимальных потенциальных барьеров в ккал/моль): 2,9 → 1,7 → 2,8 → 7,9 (47.6); 1,7 → 2,8 → 7,9 (26.0); 2,4 → 1,7 → 2,8 → 7,9 (14.5); 2,8 → 7,9 (13.1); 1,2 → 2,7 → 7,9 (11.2); 2,7 → 7,9 (10.5); 2,3 → 7,8 (≈0).

Другие результаты были получены для химически инициируемых термических перегруппировок моноаниона 7,8-изомера. Максимальный потенциальный барьер в этом случае соответствует стадии 2,7 → 7,9 и составляет 21.2 ккал/моль, что почти вдвое меньше аналогичного параметра термической перегруппировки. Такое снижение потенциального барьера согласуется с экспериментальными данными по температурам этих процессов.