

АНАЛИЗ ТОПОЛОГИИ ФУНКЦИИ ПОЛНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В МОЛЕКУЛАХ ДИКАРБА-НИДО-УНДЕКАБОРАТОВ(2-)

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

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

Дикарба-нидо-ундекабораты являются полиэдрическими дианионами с молекулярной структурой фрагментов икосаэдрических двенадцативершинных карборанов(12). Дикарба-нидо-ундекабораты могут образовывать девять изомеров, отличающихся друг от друга положением атомов углерода. Наибольший интерес представляют 7,8- и 7,9-дикарба-нидо-ундекабораты, и в особенности 7,8-изомер, имеющий большое значение для получения дикарболлильных комплексов переходных металлов. Способность к комплексообразованию для этих соединений напрямую связана с распределением электронной плотности (ЭП) в области открытой грани.

В приближении MP2(full)/6-311++G(2d,p) проведен расчет распределения полной ЭП в 7,8- и 7,9-дикарба-нидо-ундекаборатах(2-) и его анализ в рамках теории «Атомов в молекулах» Р. Бейдера. Для 7,8-изомера показано отсутствие связевых путей между атомами В(9)-В(4) и В(2)-В(11), что, возможно, объясняет высокую подвижность атомов В(9) и В(11) в ходе перегруппировок. Для 7,9-изомера отсутствуют связевые пути между парами атомов В(4)-В(10) и В(6)-В(11).

Для обоих изомеров характерны высокие значения эллиптичностей связей полиэдрического каркаса (от 0.24 до 3.92 для 7,8-изомера). Во всех циклических критических точках (к.т.), кроме к.т. цикла открытой грани, Лапласиан ЭП ($\nabla^2\rho$) имеет отрицательные значения, лежащие в диапазоне от (-0.015) до (-0.037) для 7,8-изомера, и от (-0.020) до (-0.050) для 7,9-изомера. В циклической к.т. цикла открытой грани $\nabla^2\rho$ составляет (+0.124) и (+0.127) для 7,8- и 7,9-изомера соответственно.

Установлено, что в пространстве над открытой гранью расположены области концентрирования ЭП, идущие вдоль всей длины связевых путей открытой грани. Таким образом, над открытой гранью происходит накопление ЭП, причем область накопления ЭП состоит не из дискретных фрагментов, а представляет собой непрерывную кольцевую область концентрирования заряда (с разрывом между атомами углерода в 7,8-изомере).