

TARTU ÜLIKOOL
Füüsika-keemiateaduskond
Keemilise füüsika instituut

LAURI LIPPING

**Karboraanidel baseeruvad superhapped ja nõrgalt
koordineeruvad anioonid**

Magistritöö

Juhendaja: prof., keemiadr. ILMAR KOPPEL
prof. Ph.D. Ivo Leito
teadur, Ph.D. Ivar Koppel

Tartu 2006

1 Sisukord

1	Sisukord.....	2
2	Sissejuhatus	3
3	Kirjanduslik osa.....	4
3.1	Superhapped ja nõrgalt koordineeruvad anioonid	4
3.1.1	Superhapped	4
3.1.1.1	Uued tugevad Brønsted'i happed.....	5
3.1.2	Nõrgalt koordineeruvad anioonid	7
3.1.2.1	Anioonide koordineeruvuse järjestamine	9
3.1.2.2	Karboraananioon ja suured katioonid	10
3.1.2.3	Lewise hapereagendid. Hõbehalogeniidi metateesi piirid	10
3.1.2.4	Katioonsete katalüsaatorite vastasioonid	11
3.1.2.5	Uued tugevad üheelektroonsed oksüdeerijad	11
3.1.3	Süsinik boorikeras	12
3.1.4	Superhapete ja nõrgalt koordineeruvate anioonide disaini ja uurimise meetodid	12
3.2	Kvantkeemilised arvutusmeetodid	14
3.2.1	Poolempiirilised meetodid	14
3.2.2	Tihedusfunktsionaali teooria	16
3.2.2.1	Hübriidmeetodid	16
3.2.2.2	DFT meetodite kasutamine.....	17
4	Praktiline osa	17
4.1	Töö käik.....	17
4.2	Kasutatud meetodid	18
5	Tulemused ja diskussioon.....	19
5.1	Tulemused	19
5.2	Uuritud süsteemide struktuurilised omapärad	20
5.2.1	$\text{CB}_4\text{X}_n\text{H}_{5-n}\text{H}$ ($\text{X} = \text{F}; \text{Cl}; \text{CF}_3$) põhinevad DFT B3LYP 6-311+G** baasiga arvutatud süsteemid (1:3:1)	22
5.2.2	$\text{CB}_5\text{X}_n\text{H}_{6-n}\text{H}$ ($\text{X} = \text{F}; \text{Cl}; \text{CF}_3$) põhinevad DFT B3LYP 6-311+G** baasiga arvutatud süsteemid (1:4:1)	22
5.3	Uuritud "suured" süsteemid.....	23
5.3.1	$\text{CB}_{17}\text{H}_{18}^-$ põhinevad poolempiirilise meetodiga, PM3 arvutatud süsteemid (1:4:8:4:1)	23
5.3.2	$\text{CB}_{21}\text{H}_{22}^-$ põhinevad poolempiirilise meetodiga, PM3 arvutatud süsteemid (1:5:10:5:1)	23
5.3.3	$\text{CB}_{31}\text{H}_{32}^-$ põhinevad poolempiirilise meetodiga, PM3 arvutatud süsteemid (1:5:10:10:5:1) ..	24
5.3.4	$\text{CB}_{41}\text{H}_{42}^-$ põhinevad poolempiirilise meetodiga, PM3 arvutatud süsteemid (1:5:10:10:10:5:1) .	24
5.4	Arutelu.....	25
5.4.1	Karboraan-happed üldises superhapete skaalas	26
5.4.2	Karboraan-hapete struktuuri ja happelisuse sõltuvus	26
5.4.3	Karboraan-anioonide eelistatud protoneerumistsentrid	27
6	Kokkuvõte	28
7	Summary.....	29
8	Kasutatud kirjandus	30
9	Pildid hapetest ja nende konjugeeritud anioonidest.....	32
10	Lisad	39

2 Sissejuhatus

Nõrgalt koordineeruvad anioonid on olnud juba mõnda aega tähelepanu all seoses katioonide kasutamisega mitmesugustes keemilistes ja elektrokeemilistes protsessides. St räägitakse küll Li^+ juhtivusest liitiumpatareide või katioonsest reaktsioonitsentrist mitmesuguste katalüütiliste reaktsioonide puhul, kuid süsteemi teine pool on anioon, mis peab tagama, et tema vastasioon saaks osaleda protsessis võimalikult efektiivselt või siis sellise efektiivsusega, nagu parajasti vaja on. Soovitavalt peaks anioon olema võimalikult inertne, et vältida selle lagunemist ekstreemsetes tingimustes. Üheks ühendite klassiks, mille üsna mitmed derivaadid sobivad nendesse raamidesse, on erineva suuruse ja asendusrühmadega karboraanid.

Käesoleva töö eesmärgiks oli:

- Uurida erinevate asendusrühmade mõju aniooni aluselisusele ning struktuurile enne ja pärast vesinikiooni lisamist.
- Uurida eelistatud protoneerimistsentreid anioonidel ning protoneerimise mõju aniooni struktuurile ja stabiilsusele.
- Otsida seoseid karboraananiooni kuju, suuruse, asendajate arvu, protoneerimistsentri asukoha ja konjugeeritud hapete happelisuse ning stabiilsuse vahel.
- Hinnata erineva suurusega baaside adekvaatsust käesolevate süsteemide käsitlemisel DFT B3LYP meetodiga.
- Disainida võimalikult nõrgalt koordineeruv anioon.

3 Kirjanduslik osa

3.1 Superhapped ja nõrgalt koordineeruvad anioonid

3.1.1 Superhapped

Superhapped on süsteemid, mis on happelisemad, kui harilikud tugevad Brønsted'i happed. Vastavalt Gillespie mõneti suvaliselt kehtestatud, kuid laialdaselt aktsepteeritud definitsioonile [1] ületab superhapete happelisus 100% väävelhappe happelisuse ($H_0 < -12$).

Nime "superhappe" kasutas esimesena J. B. Conant 1927. aastal traditsioonilistest mineraalhapestest happelisemate süsteemide jaoks [2, 3].

On loodud erinevaid vedelaid ja tahkeid superhappeid (Brønsted'i ja Lewise superhappeid või konjugeeritud Brønsted-Lewise superhappeid [3]) Mõned neist süsteemidest, eriti konjugeeritud Brønsted-Lewise superhapped (HF-SBF_5 , $\text{FSO}_3\text{SBF}_5\text{H}$ jne.) on oma happelisuse poolest ($H_0 < -30$) rohkem kui 10^{18} korda happelisemad 100% H_2SO_4 'st. Enamik erinevatest superhappelistest süsteemidest ja nende derivaatidest omavad suurt tähtsust orgaanilises sünteesis ja petrokeemilistes rakendustes, elektrokeemilistes tehnoloogiates (kütuselemendid, liitiumpatareid, elektrilise kaksikihi superkondensaatorid), jne [1, 4].

Tasakaaluliste gaasifaasiliste hapete happelisuste skaala, kus ΔG° iseloomustab mitmete neutraalsete Brønsted'i hapete vesinikioonide ülekande tasakaalusid, hõlmas rohkem kui 700 nõrka, mõõdukalt tugevat ja suhteliselt tugevat hapet, mille ΔG° väärtus varieerus vahemikus 415 kcal/mol kuni 315 kcal/mol (st. rohkem kui 70 pK_a ühikut) [5].

Mõni aeg tagasi [1] seda skaalat laiendati $\Delta G^\circ = 318$ kcal/mol'lt $\Delta G = 284$ kcal/mol'ni, kaasates sinna mitmeid tugevaid erineva struktuuri ja asendusrühmadega Brønsted'i happeid.

Mitmed uurimistulemused viitasid kolmele põhilisele asendusrühmadega seotud efektile:

1. Välja- / induktiivne efekt
2. π -elektronaktseptoorse resonantsi ja negatiivse (anioonse) hüperkonjugatsiooni efektid
3. Asendusrühma polariseeritavuse efekt

Need määravad neutraalsete Brønsted'i superhapete gaasifaasilised happelisused. Kõigi kolme mõjufaktori puhul on AH hapete happelisuste tõusud tingitud palju tugevamatele asendajate stabiliseerivatele interaktsioonidele deprotoneeritud A^- protoneerimistsentriga (O^- , N^- , C^- , jne), kui protoneeritud reaktsioonitsentriga neutraalses happes AH (OH, NH, CH, jne).

Järelikult lihtsaimaks strateegiaks happelisemate superhappeliste süsteemide loomiseks on sünteesida molekule, mis koos happelisustsentriga (C—H, O—H, N—H, S—H, jne) hõlmavad (mitmeid) tugevalt dipolaarseid superaktseptoreid ja tugevalt polariseeritavaid asendajaid, mis moodustavad ulatuslikke, tugevalt konjugeeritud süsteeme anioonse polarisatsiooni-protonisatsioonitsentriga A^- .

Siiski pole võimalik luua lihtsat mudelit mainitud kolme põhilisema asendusefekti rakendamiseks neutraalsete Brønsted'i hapete happelisuse muutmisel tänu välja / induktiivse, polariseeritavuse, resonants- ja negatiivse hüperkonjugatsiooni efektide üksteisest sõltuvusele tugevate elektrone tõmbavate aktseptor-asendusrühmade puhul. Näiteks π -elektronaktseptorefekti suurendamine võib vähendada polariseeritavust ja välja / induktiivseid efekte antud asendusrühma jaoks tänu anioonse tsentri negatiivse laengu delokalisatsioonile. Samas võib oluliselt vähendada resonantsefekte steeriline tõukumine ja anti-koplanaarsuse efektid (*non-coplanarity effects*). Kõik taolised asjaolud viivad (sageli märkimisväärselt) happelisuste vähenemiseni, mida eeldati additiivsusest lähtuvalt asendajate lisamisel.

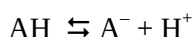
Lähtudes eelmainitud printsiipidest, on võimalik ennustada mitmeid uusi ülitugevate Brønsted'i hapete perekondi. Erilist tähelepanu peaks pöörama derivaatidele koos uue ülitugevate elektrone tõmbavate asendajate perekonnaga, mis on genereeritud vastavalt Jagupolskii printsiibile [6, 7, 1, 4, 8, 9], asendades $=\text{NSO}_2\text{CF}_3$ rühma koos sp^2 -hapniku aatomi või aatomitega, mis on seostatud väävli, fosfori või joodiga.

Eksperimentaalselt on uuritud ainult üksikuid taoliste uudsete ühendite füüsikalisi ja keemilisi omadusi ning nende elektronstruktuuri, reaktiivsuse ja kasutusvõimaluste teoreetilised uuringud praktiliselt puuduvad. Hüpervalentsete fragmentide (CF_3SO_2 , FSO_2 , Cl^{VII} , jne) tõttu on tavalisemate superhapete $\{(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CH}$, $(\text{FSO}_2)_3\text{CH}$, HClO_4 , FSO_3H , jne} struktuuri ja reaktsioonivõimelisuse teoreetiline uurimine igati omal kohal [9].

Vedelate Brønsted'i või konjugeeritud Brønsted-Lewise superhappeliste süsteemide happelisused on saadud või hinnatud, kasutades erinevaid eksperimentaalseid tehnikaid (UV-Vis, NMR, kineetilised meetodid, jne).

Eksperimentaalsete ja teoreetiliste raskuste tõttu pole saadaval tugevalt happeliste hapete (FSO_3H , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, H_2SO_4 , HClO_4 , HBF_4 , jne) hästi defineeritud pK_a väärtused vesilahuste jaoks ja mõnedel juhtudel mainitud väärtuste määramatused ületavad mitmeid 10-astmeid.

Situatsioon on mõnevõrra parem mittevesilahuste (DMSO, CH_3CN) või gaasifaasi, kui taoliste mõõtmiste standardolukorra jaoks. Neutraalse happe HA gaasifasilised happelisused (GA) ja anioonse aluse A^- protonafiinsused ($\text{PA}(\text{A}^-)$) viitavad järgnevale tasakaalule:



kus $\Delta G_{\text{acid}} \equiv \text{GA} \equiv \Delta G$ ja $\Delta H_{\text{acid}} \equiv \text{PA}(\text{A}^-) \equiv \Delta H$. Definitsiooni kohaselt on neutraalse happe HA gaasifaasiline happelisus võrdne konjugeeritud aniooni A^- gaasifaasilise aluseliseusega vesinikiooni suhtes. Need suurused omavad fundamentaalset tähtsust ja annavad väärtuslikku informatsiooni hapetele omase (*intrinsic*) solvendist sõltumatute omaduste kohta. Mõni aeg tagasi loodi ulatuslik, mitmeid väga tugevaid Brønsted'i happeid hõlmav gaasifaasiliste happesuste skaala [1], kasutades FT-ICR tehnikat. Mainitud skaala reastab muu hulgas rohkem kui 20 CH-, NH- ja OH-happe happelisused, mis on oma absoluutväärtuselt suuremad H_2SO_4 omast. Samas kustuva järelhelenduse tehnika (*flowing afterglow technique*) on teinud mõõdetavaks HPO_3 , H_2SO_4 ja FSO_3H gaasifaasilised happelisused. Kasutades ioonvoolutoru on võimalik mõõta lisaks veel $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ gaasifaasilise happelisuse väärtust ($\Delta G_{\text{acid}} = 298.8$ kcal/mol [10] ja $\Delta G_{\text{acid}} = 299.5$ kcal/mol [1]) Siiski paljud tähtsad küsimused on veel vastuseta.

Eksperimentaalsete probleemide tõttu pole suudetud mõõta perkloorhappe ja kloorväävelhappe happelisusi gaasifaasis [4]. Hilisemad arvutused G2 ja G2(MP2) tasemel ennustavad HClO_4 gaasifaasilist happelisust kuskile vahemikus 295.0 kcal/mol juurde [4]. Väärtus, mida eelistatakse NIST tabelites on 281 ± 15 kcal/mol. ClSO_3H happelisuse mõõtmise katsed FT-ICR'ga on senimaani ebaõnnestunud. Ühes töös [11] on selle deprotoneerimisenergia hinnatud olema (DFT/6-31+G* (292.7 kcal/mol), MP2/6-311++G**/6-31+G* (296.6 kcal/mol)) 295 ± 3 kcal/mol, mis tähendab, et ClSO_3H on arvatavasti gaasifaasis tugevam hape, kui FSO_3H . Samuti on pikalt õhus püsinud küsimus, kas FSO_3H ja $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ on gaasifaasis tugevamad või nõrgemad happed võrreldes perkloorhappega. Puhta FSO_3H H_0 -funktsioon on -15.1 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ -14.1 , puhta ClSO_3H -13.8 ja puhta HClO_4 jaoks -13.0 . Ab initio (MP2/6-311++G**//3-21G*) ja DFT (B88-LYP/DNP, 6-31+G* baasiga) uurimused pakuvad, et FSO_3H , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ja HClO_4 happed on sarnase tugevusega: nende DFT/DNP deprotoneerimisenergiad on antud üsna kitsas vahemikus 296.6 (FSO_3H) kuni 301.8 (HClO_4) kcal/mol [4] (vastavad G2 ja G2(MP2) tulemused: $\Delta G_{\text{hape}} = 293.3$ ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), $\Delta G_{\text{hape}} = 295.0$ (HClO_4), $\Delta G_{\text{hape}} = 295.4$ kcal/mol (FSO_3H)). DFT/DNP (B88-LYP/DNP) meetodiga on määratud trifluorometaanväävelhappe ΔG_{acid} väärtus ($\Delta G_{\text{hape}} = 291.0$ kcal/mol) [11]. Saadavalolevate eksperimentaalsete gaasifaasiliste happelisuste andmete kohaselt on juba mainitud mainitud happe happelisus ($\Delta G_{\text{hape}} = 299.5$ kcal/mol [1]) umbes samas suuruses, kui fluoroväävelhappel ($\Delta G_{\text{hape}} = 299.8$).

Vastavalt hinnangulisele [4] ja osalt kaudsele eksperimentaalsele infole, mitmed polütsüanosüsihapped (tsüanoform, $(\text{CN})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{CH}(\text{CN})_2$, pentatsüanotsüklopentadien, jne.) on arvatavasti isegi tugevamate happeliste omadustega, kui klassikalised supertugevad mineraalhapped. Siiski senini on ebaõnnestunud nende gaasifaasiliste happelisuste määramine. On avaldatud hinnangud vesilahuste jaoks, mille kohaselt happelisus ulatub nii kõrgele, kui <-11 pK_a ühikut (≥ 27 pK_a ühikut happelisem, kui asendamata tsüklopentadien ($\text{pK}_a = 16.0$) vesilahuses). Enamgi veel. Leiti, et pentatsüanopentadienanioon on nii nõrk alus, et seda ei suudeta protoneerida isegi "Maagilises Happes" [12, 13].

3.1.1.1 Uued tugevad Brønsted'i happed

Uue aniooni süntees loob võimaluse valmistada uus konjugeeritud hape. Solvateerimata karboraananiioonile vastav Brønsted'i hape (konjugeeritud hape), H(karboraan) on huvitav sünteesieesmärk, kuna ta võib osutada

kasulikuks kristalseks superhappeks või omada mitteoksüdeerivat aniooni. Tavaliselt kasutatavatel superhapatel on redutseeritavad anioonid, mis piirab nende kasutusvõimalusi.

Ikosaeedriliste boorikerade stabiilsust tugevate hapete suhtes märgati juba varakult. Knoth [14] tegi mitmeid vesilahuselisi happeid booridianioonidest. Monoanioonsete monokarboraanidega on õnnestunud isoleerida mitmeid huvitavaid Brønsted'i happeid.

Üks fundamentaalselt tähtsamaid neist on $[H_9O_4][CB_{11}H_6Br_6]$, esimene näide mingitel tingimustel stabiilsest hüdrooniumiooni sisaldavast soolast [14]. Katiooni struktuur on sarnane trihüdraaditud H_3O^+ ioonile, mis usutakse domineerivat ka prootoni ümber vees. Katiooni dimensioonid on väga lähedased *ab initio* meetoditega arvutatule, viidates sellele, et kristalli pakkejõud ja interaktsioonid aniooniga on struktuuris vähemtähtsad, mis on ka osutunud üldiselt tõeseks karboraansoolade struktuuri analüüsil. Suurtel anioonidel delokaliseeritud laeng kaldub tegema neid peaaegu ideaalseiks, väga väikese lagunemisvõimalusega inertseteks ioonideks.

Üllatavalt vähe on informatsiooni taoliste protoneeritud vormide struktuuri kohta orgaanilistes solventides, hoolimata laialdastest andmekogumitest happelisuste kohta atsetonitriilis, dimetüülsulfoksiidis jne. Solvateeritud prootoni $H(solvent)_x^+$ [15], nõrgalt aluselise aniooni soolana peaks heitma valgust mainitud katioonide struktuuridele ja x väärtustele. $[H(OEt_2)_2][Ag_3(CB_{11}H_6Br_6)_4]$ röntgenstruktuuranalüüs näitab kahe dietüüleetri hapniku aatomi lähenemist umbes 2.4 Å kaugusele. See viitab väga tugevale, sümmeetrilisele ja arvutatavasti lineaarsele vesiniksidestumisele $Et_2O-H-OEt_2^+$ ioonis [14]. Niisiis pole mingi juhus, et dietüüleetrist kristallitud hapetel, nagu $[H(OEt_2)_2][B(C_6F_5)_4]$, on valemis kaks solvendi molekuli, mis viitab, et domineerib mainitud struktuur.

Heksahalokarboraananioonidel on suurem stabiilsus hapete suhtes, võrreldes tetraarüülboraatidega. Ülalmainitud hapete vastasioonidena on nad stabiilsed toatemperatuuril, samas vastavad fluorineeritud tetraarüülboraatide, $B(C_6F_5)_4^-$ ja $F_{20}BPh_4^-$ soolad lagunevad üle boor-ariüülsideme lõhestumise [14].

Mainitud tugevate hapete üks omadusi on, et nad võimaldavad ligipääsu protoneeritud ühenditele, mida muidu ei saa uurida traditsioonilises superhappelises keskkonnas tänu aniooni nukleofiilsusele. Huvipunktis on esimese protoneeritud silanooli eraldamine $[t-Bu_3SiOH_2][CB_{11}H_6Br_6]^-$'s. Superhappelise keskkonna oksü- ja fluoroanioonid asendavad vee ning koordineeruvad. Lisanäide on protoneeritud μ -oksoraud(III)tetrafenüülporfüriini dimeer, $[(TPP)Fe-OH-Fe(TPP)]^+$, harv juht, kus hapnik protoneeritakse ilma rehübrideerimiseta.

Üks kaugeleulatuvamaid avastusi on, et protoneeritud benseeni on võimalik eraldada teatud tingimustel stabiilse kristalse soolana, mille anioonina kasutatakse $CB_{11}H_6Cl_6^-$ [14]. Benseeni protoneerimiseks on vaja superhapet, mis on ca. 10^5 korda happelisem, kui 100% väävelhape, et täielikult protoneeritud benseen kvalifitseeruks superhappena. Nii on $[C_6H_7^+][CB_{11}H_6Cl_6^-]$ harv näide puhtast, kindlaks määratud stõhhiomeetrilise koosseisuga, kristalsest, kaalutatavast superhapest, mis on väidetavalt stabiilne kuni 180°C [16]. Enne seda on benseeniumiooni jälgitud ainult lahustes või madalatel temperatuuridel matriitsides. Sellist struktuuri nimetatakse Whelandi vaheolekuks elektrofiilse aromaatses asenduses. (Tegelikult taolise σ -kompleksstruktuuri väljapakumise au kuulub hoopis Pfeifferile ja Wizingerile, mitte Whelandile) [16]. Isegi tähtsam on mitteoksüdeeriva ja mittenukleofiilse aniooni olemasolu tekkinud ühendis ning fakt, et ta pole segu Lewise ja Brønsted'i superhapatest. Traditsioonilised superhapped, nagu HF/SbF_5 , on selle poolest üsna piiratud. Nad lagundavad benseeni toatemperatuuril üle kompleksoksüdeerimisprotsessi, kuna süsteemi anioon on redutseeriv ($Sb^V \rightarrow Sb^{III}$). Protoneeritud benseeni stabiilsus karboraanvastasiooniga viitab sellele, et reagentid, nagu $[H(solvent)_x^+][CB_{11}H_6Cl_6^-]$ võivad mängida olulist rolli protoneerimise, elektronilekande ja nukleofiili eraldamisprotsesside üldises kirjelduses.

Hiljuti õnnestus C. Reedi grupil valmistada nn "unistuste hape" [17]: solvateerimata, protoneeritud vorm nõrgalt koordineeruvatest anioonidest, $H(CB_{11}H_6X_6^-)$. Loodud hape on nii tugev, et protoneeris täielikult o-diklorobenseeni nagu ka mitmed teised ühendid, olles samas nii "õrn" (anioon on mitteoksüdeeriv ja mittenukleofiilne), et protoneeris C_{60} , andes $[C_{60}H^+][CB_{11}H_6Cl_6^-]$ stabiilse, kristalse, isoleeritava soolana.

Uued karboraanhapped pakuvad palju uusi võimalusi, et isoleerida tööstuslikult ja bioloogiliselt olulisi hapekatalüüsitud reaktsioonide vaheühendeid ning uurida seni ligipääsmatuid protoneerimisreaktsioone.

3.1.2 Nõrgalt koordineeruvad anioonid

Praktilised nõudmised, nagu püüded valmistada ebastabiilseid katioone, ülitugevaid oksüdante, on tekitanud vajaduse väga madala nukleofiilsusega anioonide järele, nt tetrafenüülboraat, perfluorotetrafenüülboraat, tetrakis(3,5-bis(trifluorometüül)fenüül)boraat, OTeF_5^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, 1-karba-*closo*-dodekaboraatiooni derivaadid ja eriti selle 7,8,9,10,11,12-heksahalogenoderivaadid $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{X}_6^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Samuti on uurimisel $\text{CB}_9\text{H}_{10}^-$ derivaadid [4].

Nõrgalt koordineeruvad anioonid on süsteimid, mis seostuvad katiooniga (Li^+ , H^+ jt) võimalikult nõrgalt, et mõjutada katiooni struktuuri ja sekkuda selle keemiliste protsesside läbiviimisesse võimalikult vähe [18]. Kuna keemikud on seadnud sihi valmistada katioone, mis on võimalikult reaktiivsed, peavad loodavad vastasioonid olema selleks võimalikult inertsed.

Nõrgalt koordineeruvad anioonid on leidnud kommertsiaalset tähelepanu olefiinide polümerisatsioonil ja tõenäoliselt saabuvas liitumpatareide tehnoloogia revolutsioonis [14]. Mainitud rakendused on kasvanud välja kahe dekaadi jooksul süsivesinikke ja fluorsüsinikke sisaldavate anioonide seas nende omaduste kohta tehtud baasuuringutest. Lisaks on ka triflaat ($\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$) näide anioonist, kus erakordsed omadused, nagu madal nukleofiilsus, keemiline inertsus, lahustuvus, lahkuva rühma labiilsus ja nõrk koordineeruv võime on viinud rakendusteni läbi orgaanilise ja anorgaanilise keemia. Taolised süsteimid on üsnagi kasulikud üliaktiivsete katioonide stabiliseerimisel [19] ja katioonsete Lewise hape-katalüsaatorite vastasioonidena elektrofiilide keemias.

Ülalkirjeldatud anioonidele lisandunud erakordselt stabiilsel “boorikobaral” põhineval uuel vähealuseliste anioonide klassil on senini leitud süsteemidest ühed parimad eeldused olla kõige vähem koordineeruvate anioonide allikaks [14]. Nad on umbes 1nm van der Waalsi raadiusega, suhteliselt korrapärased ruumilised struktuurid, mida saab sobitada uutesse elektrofiilsuse ja oksüdatiivse reaktiivsuse ekstreemsustesse. Lihtsaim viis mõista karboraanide keemiat, on kasutada analoogiat benseeniga [20]. Benseen on 2D π -aromaatne süsteem, mis säilib selle reaktiivsuses. Karboraanidel on 3D σ -aromaatsus ja kuna σ -sidemed on palju tugevamad π -sidemetest, siis on ka sellel põhinevad ikosaedrilsed süsteimid palju stabiilsemad.

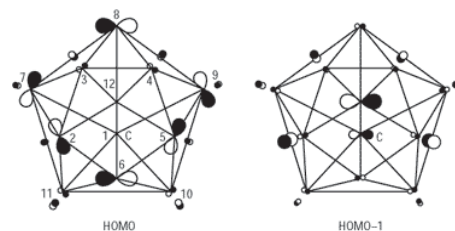
1980ndatel aastatel ilmusid laiema avalikkuse ette esimesed uurimused karboraanidest. Leiti, et leelismetallide soolad *closo*-boraatanioonidega tungisid vabalt inimorganismi ja olid umbes NaCl toksilisusega [14]. Lisaks sellele ei sisaldanud mainitud anioonid vabu elektronpaare ega π -elektrone — väga harvaesinev omadus anioonide juures. Oletati, et just sellest tuleneb anioonide väga madala nukleofiilsuse ning nõrga koordineeruvuse olemasolu.

Umbes samal ajal püüti valmistada koordinatiivselt küllastamata katioone, nagu $\text{Fe}(\text{TPP})^+$ (TPP = tetrafenüülporpürinaat) ja $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3^+$ [14]. Tuli välja, et tolleaegsed nn mittekoordineeruvad anioonid, nagu SbF_6^- ja tetrafenüülboraat, koordineeruvad või lagunevad kokkupuutumisel ülireaktiivsete katioonidega nagu $\text{Fe}(\text{TPP})^+$. Paljud nõrgalt koordineeruvad anioonid ise on Lewise hape/aluse kõrgema nukleofiili konjugaadid ($\text{SbF}_6^- \rightarrow \text{SbF}_5 + \text{F}^-$). Nende võime käituda inertsete vastasioonidena on alati limiteeritud vastava nukleofiili (F^-) võistleva reaktsiooniga, mistõttu $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ ikosaedrilsed raamistik terviklikkus tundub üsna atraktiivseks.

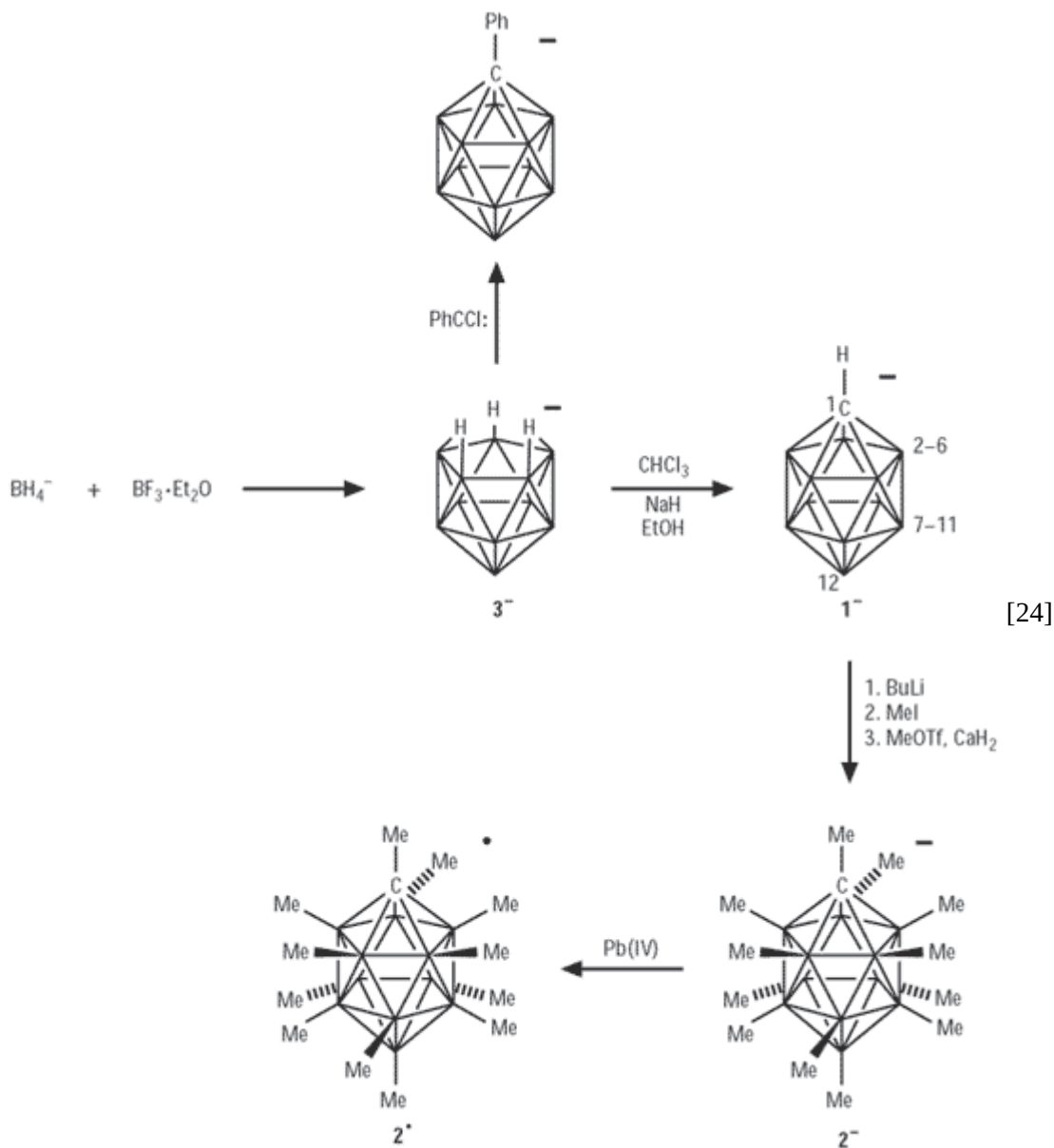
Esimest korda sünteesiti $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ 1960ndatel Knothi poolt [14], meetodit täiendati hiljem Tšehhoslovakkia keemikute poolt. Sellest hoolimata ühendi vastu paari dekaadi jooksul eriti huvi ei tuntud. Ainus märkimisväärsem tunnistus *closo*-boraataniooni nõrgast koordineeruvusest oli Zakharova töö, kes kasutas dianioone Ni(II) ja Pd(II) labiilsete soolade valmistamiseks [14]. Mainitud meetod karboraanide sünteesiks on ka rahaliselt üsna kallis (1g ca 20000 krooni). Hiljuti aga tuli grupp teadlasi välja uue, märksa lihtsama ja odavama võimalusega [21]. Selle skeem on ära toodud allpool.

Boorikeemia ikosaedriline B_{12} võib tänu “puuri” lõhkumiseks vajalikule suurele energiale, olla üks stabiilsemaid süsteeme üldiselt. Piki puutujat (tangentsiaalselt) delokaliseeritud σ -sidemed (σ -aromaatsus) ja nende tugevus teevad HOMO–LUMO vahe $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ puhul eriti suureks — palju suuremaks, kui π -aromaatsetel süsteemidel [14, 21].

Hoolimata suurest stabiilsusest või isegi selle tõttu, on väljaulatuvad B–H sidemed vastuvõtlikud elektrofiilsele asendusele, mõneti sarnaselt benseenile. Näiteks tugevad elektrofiilid, nagu halogeenid,



tekitavad heksahaloderivaate $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{X}_6^-$, isegi kuni X_{12} 'ni. CB_{11} -võrestik on polariseeritud nii, et asendused toimuvad eelistatult süsiniku suhtes (antipodaalses) vastasasendis. Asend 12 (süsiniku suhtes antipodaalne) asendatakse tavaliselt esimesena, millele järgneb “alumise” pentagonaalse vöö vesinike asendamine (positsioonides 7-11). Täielik dodekaasendamine on õnnestunud metüültriflaadiga, mis andis $\text{CB}_{11}\text{Me}_{12}^-$ ning seejärel on võimalik undekakloorimine kloori liia puhul, kui C—H side on metüülitud.



Kui B—H sidemed on mõneti elektrofiilsed, siis C—H side on happeline ja seda saab litieerida butüüllitiumiga. Saadud ühendi töötlemisel alküülhaliididega toimub C-alküülimine ning saadakse 1-R- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}^-$ derivaat [14]. Taoline derivatiseerimine leiab sama hästi aset ka siis, kui karboraan on heksahalogeenitud, näidates sellega, kui kergesti C- ja B-derivatiseerimist saab ühendada. Sünteesipotentsiaali, kus varieeritakse erinevaid karboraananioonide ehitust ja omadusi, pole veel kaugeltki täielikult ära kasutatud.

Lisaks 12-tipulistele $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ süsteemil baseeruvatele ioonidele on olemas sarnased anioonide klassid, mis baseeruvad 10-sõlmelisel $\text{CB}_9\text{H}_{10}^-$ ioonil nagu ka M^{3+} bisdikarbolliidid $\{\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_{11}\text{H}_9)_2\}^-$. Need anioonid tunduvad olevat mõnevõrra vähem vastupidavad võrreldes $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ st tuletatutega ning on saanud sellevõrra vähem tähelepanu. Mainitud süsteemide erinevad lahustuvusomadused võivad siiski osutada kasulikuks [14].

3.1.2.1 Anioonide koordineeruvuse järjestamine

Arusaam, et pole olemas mittekoordineeruvat aniooni (või solventi), on olnud aeglane juurduma. Seda on kiirendanud suuresti keskendumine kõige vähem koordineeruva aniooni otsingutele, mis oli nõ pühaks graaliks 1980ndatel aastatel. Nüüdseks on aru saadud, et ükski anioon pole piisavalt hea kõikideks rakendusteks. Vajalik on luua võimalikult suur valik erinevaid nõrgalt koordineeruvaid anioone. Ideaalsel supernõrgal anioonil peaks olema ühekordne negatiivne laeng delokaliseeritud üle suure pinna nii, et negatiivse laengu tseenter ei saaks kunagi sattuda liiga lähedale katiooni positiivse laengu tseentrile. Lisaks peavad aniooni pinnal olema väga nõrgalt interakteeruvad rühmad, vesiniku või halogeeni aatomid või metüülrühmad [18].

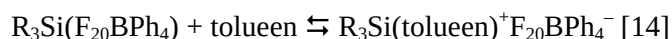
Muutuvat raua aatomi tasandist väljaasetumist aniooni suunas, tetrafenüülporhüriini kompleksis Fe(TPP)[anioon], on kasutatud aniooni koordineeruvuse tugevuse mõõduna [14]. Algselt oli $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ struktuuriliselt kõige vähem koordineeruv anioon näiliselt mittesaavutatava "lagendiku" Fe(TPP)^+ osa suunas. Kuid hiljem on seda varjutanud vähemkoordineeruvad heksahalogeenitud karboraanid, mille puhul muutub võistlevaks juba areen-lahusti koordineeruvus. Praegused kõige vähem koordineeruvad mitmesuguste kationidega koordineeruvad anioonid omavad umbes sama nukleofiilsust, kui tolueen [14]. Kuigi limiteeritud vähemkoordineeruvate anioonide määramise kriteeriumina Fe(TPP)Y ühendites, mis annavad üksikuid kristalle, on Fe(TPP)^+ osa leidnud kasutust nõrgalt koordineeruvate anioonide ligandide väga tundliku väljatugevuse määrajana. Mainitud omadus ei pruugi alati korreleeruda koordineeriva jõuga. Selles uudses "magnetokeemilises" reas, mis vastab tuttavamale spektrokeemilisele reale, on karboraanid teadaolevalt nõrgimad väljaligandid.

On loodud anioonide suhtelise koordineeruvuse võime järjestusi, mis nagu kõigi Lewis aluste tugevuse mõõtmise katsete puhul, on sõltuvad referentsina kasutatava Lewis happe valikust. Seetõttu on vältimatud, kuid samas ka soovitud mõnevõrra erinevad järjestused.

Üleminekumetallidel baseeruv rida on anioonse ligandi Y^- funktsiooni, $\text{FeCp(CO)}_2\text{Y}$ keskmine karbonüüli venitav sagedus. Kasvav νCO korreleerub kahanenud π -sidemega (π back-bonding), mis vastusena viitab suurenevale katioonsusele $\text{FeCp(CO)}_2^{\delta+}$ osas. Selles skaalas on kõige vähemkoordineeruvaks aniooniks heksabromokarboraan, $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6^-$ [14]. Võib veel märkida, et ligandidena on permetüleeritud karboraananiooni $\text{CB}_{11}\text{Me}_{12}^-$ küllastatud C—H sidemed veidi rohkem elektronevabastavad võrreldes $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6^-$ broomi aatomitega. Siduv paar σ -kompleksis võib tegelikult olla parem elektroni doonor kui traditsiooniline ioonpaar. See on samaväärne järeldusele, et bromometaani metüülrühm on parem laengudoonor, kui broomi aatom.

Jäigemate, paarühma Lewis hapete järjestus baseerub $i\text{-Pr}_3\text{SiY}$ tüüpi räniühendite räniaatomi keemilise nihke mõõtmisel. Selle kriteeriumi järgi on vähimkoordineeruv anioon heksaklorokarboraan, natuke parem, kui eriti inertne perfluoreeritud tetrafenüülboraatioon, $\text{F}_{20}\text{BPh}_4^-$ [14]. Antud skaalasse ei saa panna tetrakis(3,5-bis-(trifluorometüül)fenüül)boraati (BAr_4^{F}) nõrkuse tõttu fluoriidiooni eraldumisel ja boor-fenüülsideme lagunemisel.

Anioonide puhul, mille aluselisus on võrreldav tolueeni omaga, on tõenäoline konkurents aniooni ja solvendi vahel, mida peab arvestama. See on hästi tõestatud Fe(TPP)^+ ja $\text{R}_3\text{Si(tolueen)}^+$ juhu jaoks perfluorotetrafenüülboraadiga vastasioonina.



Tasakaal on vähem paremale nihutatud, kui anioon on heksabromo- või heksaklorokarboraan, kuigi mainitud anioonid on vähem koordineeruvad $\delta(\text{Si})$ skaalas. See meenutab, et tasakaalukonstant on iseloomuliku sidemetugevuse ja solvatatsioonienergia faktorite kooslus. Ilmselt on vaba $\text{F}_{20}\text{BPh}_4^-$ ioon paremini solvateeritud, kui heksahalokarboraanid tolueenis, kuni piirini, et tugevam räni-anioon side on paremini dissotsieeruv.

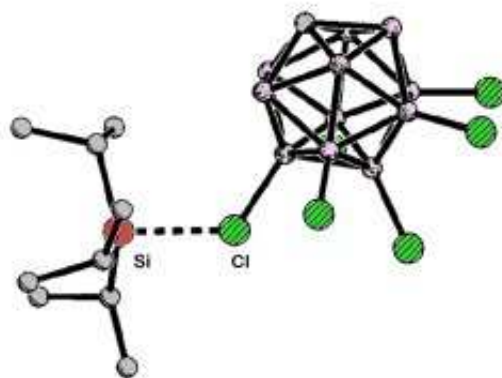
Fe(TPP)^+ juht karboraananioonidega on osaliselt sarnane. Esimene vastasioon, mis lubas Fe(TPP)^+ ioniseerumist areensolvendis ei olnud $\text{F}_{20}\text{BPh}_4^-$ ega heksahalokarboraan. Pigem oli see isegi vähem koordineeruv anioon, kompleksioon, mis oli valmistatud kahest heksahalokarboraani anioonist: $[\text{Ag}(\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6)_2]^-$. Sünteesikeskkonnas oli hõbeda sool ning kompleksanioon tekkis iseeneslikult. Võttes aluseks kõige vähem koordineeruva aniooni ja poolitades komplekseerimisega selle üldise laengu, väheneb elektrostaatiline külgetõmme kationide suhtes, mis on kontseptuaalselt tähtis võimalusena alandada

anioonide koordineerivust [14]. See on meenutus, kuidas SbF_6^- moodustab Lewise hape/alus-ühendeid SbF_5 'ga vähemkoordineeruvates, oligomeersetes anioonides nagu $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ ja $\text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$.

On koostatud hulk teisi anioonide koordineeriva võime järjestusi. Enamik neist baseerub spektroskoopilisel sondil (*spectroscopic probe*) [22, 23], mis näitab sideme tugevust või elektrontihedust, kuid mõned anioonse nukleofiilsuse seeriad on saadud ka kineetilistest mõõtmistest. Elektrokeemilised järjestused ja termokeemilistel andmetel põhinevad uurimused on eriti olulised, sest nad annavad olulist informatsiooni solvatatsioonientalpiaate osas.

3.1.2.2 Karboraananioon ja suured katioonid

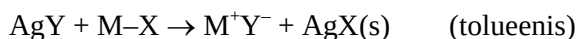
$i\text{-Pr}_3\text{Si}(\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6)$ on hetkel lähim süsteem kauaotsitud trialküülsilüüliumioonile. Keskmise C—Si—C nurk on $117,3^\circ$, umbes 75% kovalentsest sp^3 'st 120° ioonse sp^2 -hübriidse ränini [14]. See on pannud vaatlema räniühendeid, kui kontinuumi kovalentse ja ioonilise ideaali vahel. Taoliste ühendite viidatakse kui ioonilaadsetele ning kirjutatakse $i\text{-Pr}_3\text{Si}^{\delta+}(\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6)^{\delta-}$. Nad reageerivad nagu silüüliionid.



Üks $i\text{-Pr}_3\text{Si}^{\delta+}(\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6)^{\delta-}$ struktuuri huvitav omadus on viis, kuidas karboraan on koordineeritud räni aatomi suhtes. Lähendunud on pigem kloori aatom karboraani 7. kui 12. positsioonis, mis oli ootamatu, kuna kõik senised kogemused viitavad 12., süsiniku suhtes antipodaalsele asendile [14]. Ligipäas negatiivsele osalaengule on ilmselt tõkestatud halogeenasendajate poolt 7.-11. positsioonis, mis suunab suured katioonid pentagonaalsele vööle. See on erandlik algse $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ iooni suhtes, mis eelistatult koordineerub läbi B—H sideme 12. positsioonis.

3.1.2.3 Lewise hapereagendid. Hõbehalogeniidi metateesi piirid

Hõbeda(I) ja talliumi(I) soolad nõrgalt koordineeruvate anioonidega on kasulikud reagendid haliidi eemaldamise reaktsioonides. Juba koordinatsioonikeemia algusaegadel eksisteeris ootus, et labiilsed metall-haliidsidemed saavad olema lihtsaks viisiks haliidi eemaldamisel hõbehaliidi sadestamise abil.



Hõbeda soolade vahetusreaktsioonide uurimine karboraanvastasioonidega on toonud välja ootamatud termodünaamilised piirid. Näiteks labiilne kloriid Vaska ühendis, $\text{IrCl}(\text{CO})\text{PPh}_3)_2$, täielikult eemaldunud (*readily abstracted*) hõbeperklooraadiga, on inertne hõbekarboraanreagentide suhtes [14]. Selle asemel moodustuvad Lewise hape-aluskompleksid (*adducts*). Veelgi enam, hõbeda lähenemine ei toimu mitte kloriidligandile vaid hoopis iriidiumile.

Teine näide jodiidiga on mõnevõrra intuitiivsem. $\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{I}$ töötlemisel hõbekarboraansooladega tolueenis tekitab alguses Lewise hape/aluskompleksi hõbeda lähenemise jodiidile: $\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{I} \rightarrow \text{Ag}(\text{karboraan})$. Alles mitme tunni pärast võib täheldada metateesi jätkumist. Teistel juhtudel haliidi eraldumine, mis toimub hõbe perklooraadiga, ebaõnnestub, aniooni vahetamisega karboraaniks, täielikult. Antud efekt võib olla kineetilist või termodünaamilist päritolu, kuigi silüülhaliidide näide on viidanud termodünaamilistele põhjustele.

Kolmas peatatud hõbehaliidi metateesi (vahetus)reaktsiooni variant on $\text{Ag}(\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6)$ osaline reaktsioon HCl 'ga dietüüleetris. Reaktsiooni ei saa panna jätkuma rohkem kui 25% ulatuses, tänu topeltsoola $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Ag}_3(\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6)_4]$ väljasadenemisele. Karboraani anioonid käituvad sillastavate ligandidena hõbeda ioonidele, moodustades polümeerse ahelstruktuuri, mille lahustuvus on nii madal, et lülitab välja metateesi [14]. Uus karboraanreagent, Ti^+ -sool võib lahendada selle probleemi.

Kõige kasulikud nõrgalt koordineeruvate anioonide Lewise hapereagendid on nende tritüülsoolad [14]. Hüdriideemaldamine on tuttav ja mugav viis labiilsete katioonide ja katioonilaadsete süsteemide tekitamiseks. Paljudel juhtudel on juhtiv jõud märksa tugevam, kui hõbeda sooladega. Kineetiline piir hüdriideemaldamisel saavutatakse trimesitüülsilaaniga, mis ilmselt pole reaktsioonivõimeline tritüüliiooni

suhtes steerilistel põhjustel. Arvatavasti on seal samuti termodünaamilised piirid. Tehti katse valmistada tugevam hüdriideemaldav reagent Ph_2HC^+ 's, kuid karboraansool polnud eraldamiseks piisavalt stabiilne [14].

3.1.2.4 Katioonsete katalüsaatorite vastasioonid

Nõrgalt koordineeruvad anioonid, nagu $\text{F}_{20}\text{BPh}_4^-$ ja $\text{BAr}_4^{\text{F}-}$, on vastasioonid katioonsetele katalüsaatoritele kasvavas hulgas orgaaniliste ja väikeste molekulide reaktsioonides. See hõlmab ka grupp 4 metallotseene homogeenes olefiinpolümerisatsioonis, lantanoidide triflaate [19] $[\text{La}^{3+}(\text{CF}_3\text{SiO}_3^-)_3]$, pallaadiumkomplekse olefiin/CO kopolümerisatsioonis, boori enantioselektiivses sünteesis, naatriumi asokondensatsioonis jne. On põhjust arvata, et karboraanid on võrdväärsed või paremad mainitud rakendustes [14].

Karboraanvastasioonide kasutamine grupp 4 metallotseenide katioonide jaoks olefiinpolümerisatsiooni katalüüsis patenteeriti esmakordselt 1988. astal Exxoni poolt. Turneri grupp avaldas seejärel mõned mainitud avastustest avatud publikatsioonides ja Jordanil oli mõningane edu, uurides $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ kasutamist tsirkoonkatalüsaatoritega. Katalüütilise käitumise optimeerimisest karboraananiooni funktsioonina pole veel teatatud [14]. Grieco on avastanud, et koobaltbisdikarbolliidanioon on väga efektiivne vastasioon konjugeeritud liitumistes silüülketeenatsetaalidega ja allüülsete atsetaatide nukleofiilses asenduses liitiumkatalüüsiga. Karboraananioonide kommertsiaalne mittekättesaadavus, isegi väikestes kogustes, on takistanud nende kasutamisevõimaluste kiiremat uurimist.

3.1.2.5 Uued tugevad üheelektroonsed oksüdeerijad

$\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{X}_6^-$ heksahalokarboraanide stabiilsus happe suhtes on seostunud samavõrd muljetavaldava stabiilsusega oksüdeerimise suhtes. Elektrokeemiliselt on need anioonid inertsed oksüdatsioonile läbi diklorometaani anoodse akna (ca. 2.0 V vs ferrotseen/ferrotseenium plaatinal) [14]. See on tekitanud vajaduse valmistada uusi elektrone eemaldavaid reagente, mis toimiksid samaväärselt kontrollitud potentsiaaliga elektrokeemilisele oksüdeerimisele. Fullereeni katiooni isoleerimise sünteetiline meetod on selle hea illustratsioon.

Põhiliseks probleemiks fullereeni oksüdeerimisel fullereenkatiooniks oli piisavalt tugeva, puhta, üheelektroonse oksüdeerija leidmine. Lisatingimusena ei tohtinud see tuua kaasa reageerivat nukleofiili ning solvent ja saadus pidid olema inertsed. Mainitud tingimustele vastas väljatöötatud radikaalkatsoon tris(2,4-dibromofenüül)amiin, $\text{Ar}_3\text{N}^{\bullet+}$, kui oksüdeerija [14]. Peaaegu planaarne amiin on nukleofiilina märkimisväärselt inertne steerilistel ja elektroonsetel põhjustel. Seostatuna heksabromokarboraananiooniga diklorobenseenis või 1,1',2,2'-tetrakloroetaanis, omab radikaalkatsoon potentsiaali suurusjärgus 1.15 V, mis on suhteliselt adekvaatne C_{76} oksüdeerimiseks $\text{C}_{76}^{+\bullet}$ ks. Sama reaktsioon SbCl_6^- oksüdeerija soolaga andis samuti C_{76}^+ , kuid lahused olid stabiilsed ainult mõne tunni jooksul, võrrelduna nädalatega karboraanide puhul, mis viitab SbCl_6^- kõrgemale nukleofiilsusele ja kergusele, millega ta annab ära haliidiooni. Samu printsiipe on püütud laiendada veelgi tugevamatele "elektronaugu" oksüdeerijatele. Hea meetod C_{60}^+ (ca. 1.3 V vs ferrotseen) tootmiseks peaks avama uue tee kontrollitavamale C_{60} funktsionaliseerimisele.

Uudne avastus boorikeemias on üheelektroonne permetüleeritud karboraananiooni, $\text{CB}_{11}\text{Me}_{12}$ oksüdeerimine stabiilseks radikaaliks [21, 14]. Potentsiaaliga, mis on väga sarnane eelpool mainitud triarüülamiiniga, on see samuti suurepärase oksüdeerija. Lisaväärtuseks on lahustuvus madala dielektrilise läbitavusega keskkonnas ja reduktsiooni kõrvalproduktide puudumine. Võrreldes kuue haliidasendajaga oksüdatiivselt inertsetel heksahalokarboraanidel, peavad 12 metüülrühma olema üsna elektronevabastavad. Samal ajal nad justkui kaitsevad võret lagunemise eest küllastatud süsivesiniku kihiga. Just, nagu erinevalt asendatud triarüülamiinide seeriast puhul, on siin arvestatav võimalus reguleerida süsteemi, et luua rida elektrone eemaldavaid reagente erinevate oksüdatsioonipotentsiaalidega. Metall-metall või element-element sidemete oksüdeerimine, kui tee reaktiivsete, koordinatiivselt küllastamata katioonide pole veel täielikult uuritud. Samamoodi loovad ka need reagentid uusi võimalusi radikaalkatsoonide ja ebaharilike elektronsüsteemide sünteesiks, et initsieerida elektronahelreaktsioone ja katalüüsi [14].

3.1.3 Süsinik boorikeras

Erinevate seostumiste hulk, mida võib leida pearühma keemiliste elementide seas on põhjustatud nende omadusest moodustada sidemeid sama tüüpi aatomitega, järgides sel viisil oktetit reeglit. On üldiselt teada, et süsiniku aatomile on omane võime moodustada erakordselt palju erinevaid struktuure. Süsiniku aatomi omadust moodustada pikki ahelühendeid, nimetatakse katenatsiooniks (*catenation*) [25]. Kui süsinik näitab katenatsiooni võimalusi suuremas ulatuses, siis teistel perioodilisuse tabeli elementidel on taoline tendents väiksem. Üks põhjusi, miks süsinik selliselt käitub, on tema valents, mis on täpselt pool oktetist. Nii on süsiniku aatomil üks-ühene seos valentsi ja elektronvajaduse vahel. See võimaldab aatomil moodustada täiuslikke 2c–2e sidemeid teiste temaga sama tüüpi aatomite vahel ning laieneda molekulil erinevates suundades sp^3 -, sp^2 - või sp -hübriidsete orbitaalide abil. Süsiniku katenatsioon esineb mitmetes planaarse mono- või polütsükliilistes süsivesinikes, kus sidemed on täpselt 2c–2e tüüpi planaarse π -elektronide delokalisatsiooniga. Elementid, mis asuvad perioodilisuse tabelis süsinikust vasemal vajavad rohkem naabreid, et rahuldada oktetit reeglit. Nt boor kolme elektroniga vajab lisaks viite elektroni, et saavutada oktet, mis pole võimalik moodustades täiuslikke 2c–2e sidemeid teise booriga. Nii siis leevendabki boor elektrondefitsiiti, moodustades mitmetseentrilisi sidemeid, kus mõned elektronid on delokaliseeritud, et anda stabiilset elektroonset konfiguratsiooni, mis on mõneti sarnane süsivesinike planaarsele delokalisatsioonile. Kuna aga delokaliseeritud struktuur on üks resonantsvorme, mis soodustab tegelikult ainult aromaatses süsivesiniku struktuuri, on kolmedimensionaalne delokalisatsioon mitmetahulistest boraanides unikaalne. Elementidel, mis paiknevad perioodilisustabelis süsinikust paremal, on vastupidine efekt. Kuigi elektroonne vajadus on neil väiksem, on sideme moodustumisel tekkinud ionpaarid probleemiks molekulide lihtsal pakkel kolmedimensionaalses ruumis.

Kui süsiniku katenatsioon esineb ainult tema elektronvajaduse ja valentsi võrdsuse tõttu, siis peaks järelikult ülejäänud 14. grupi elementidel esinema sarnane efekt [25]. Aga kui minna mööda 14. rühma alla, siis s-orbitaalide elementid püsivad inertsetena, kuigi erinevus orbitaalide difuussuses väheneb. Sideme tekkes osalevad ainult p-elektronid, andes nii ionpaare ja sarnaseid efekte, nagu eelpool mainitud.

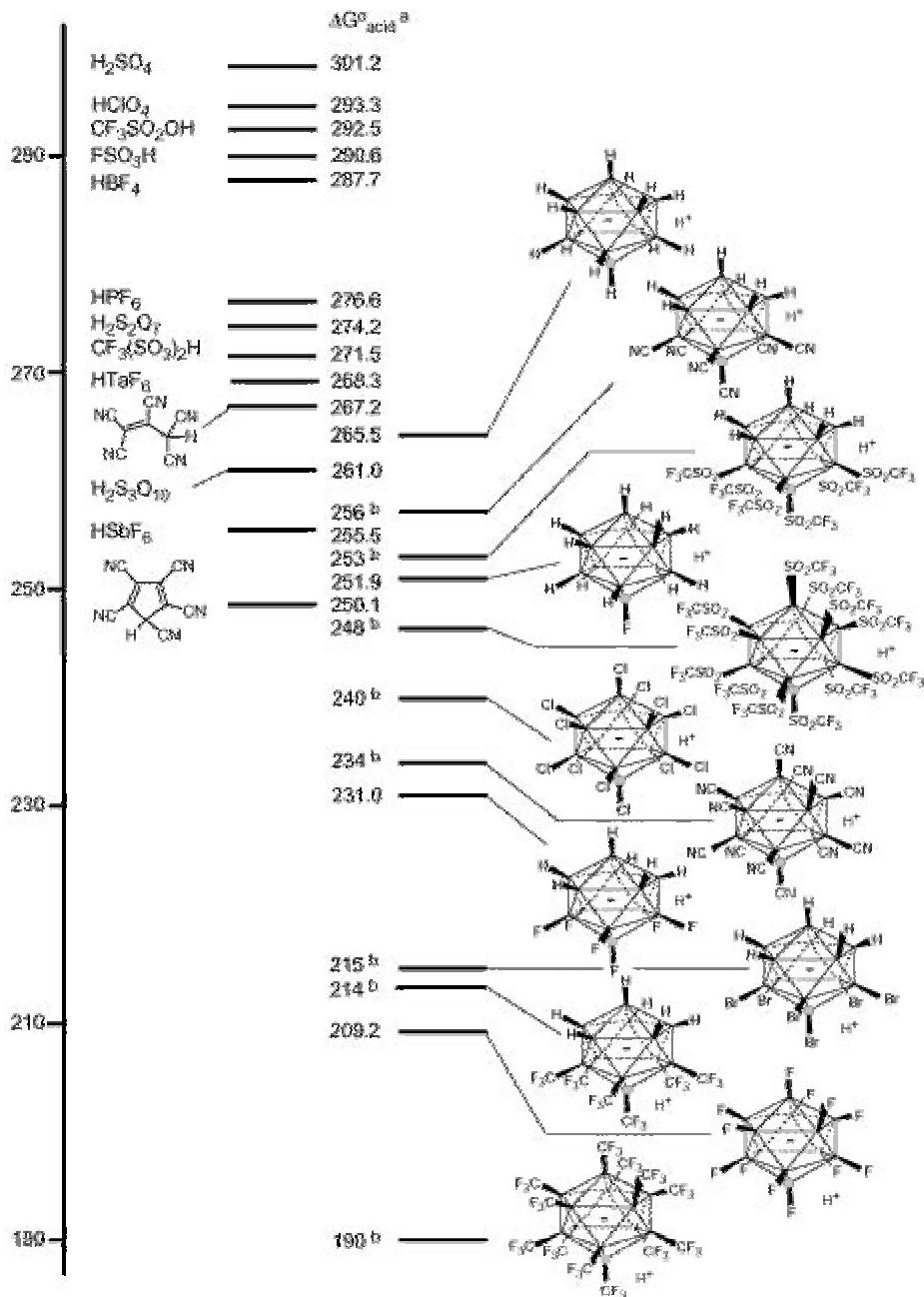
Süsiniku võimega moodustada palju erinevaid ühendeid tänu tema katenatsiooni omadusele, on võrreldav kasvava hulga polüeedriliste boraanühenditega. Vastupidiselt ootustele, boori puhul esinev polüeedriline sidestumine, viib mitmesuguste struktuuri mudeliteni. Monotsükliiline süsivesinik eksisteerib laetud või neutraalse ühendina vastavalt Hückeli reeglile. Laengu hajutamine taolistes ühendites pole võimalik. Võrreldes benseeni ja $B_{12}H_{12}^{2-}$, mis on kaks kõige stabiilsemat vormi kummastki ühendite klassist, saab pildi ühendite hulgast, mis neist pärinevad. Ikosaeeder annab palju võimalusi struktuurideks läbi erinevate modifikatsioonide, samas benseeni puhul võimalused ahenevad. Rudolphi diagramm on lihtsustatud versioon, mis seostab erinevaid polüeedrilise boraani vorme nagu *closo*, *nido*, ja *arachno*. Et saavutada stabiilset elektronstruktuuri on *closo* polüeedriline boraan tavaliselt dianioonne. *Nido* vorm, mis saavutatakse, ühe tipu eemaldamisel, peab kompenseerima elektronide kaotuse laengu tõusuga, kuna siduvate molekulaarorbitaalide arv jääb muutumatuks. Järjestikune operatsiooni kordamine annab *arachno* struktuurid, mis peaks, järgides eelmist argumenti, olema kõrge laenguga. Kuid süsteemid, selle asemel et püsida laetuna (ilmselt ebastabiilsuse tõttu), kipuvad endale hankima puuduvaid elektrone kaasates sillastavaid vesinikke, mis annavad oma elektronid kobarale, vähendades või koguni neutraliseerides süsteemi laengu. Samal eesmärgil võib kasutada ka elektronloodorandajaid, nagu NH_3 , OMe_2 jne, mis moodustavad sidemeid kobaraga.

3.1.4 Superhapete ja nõrgalt koordineeruvate anioonide disaini ja uurimise meetodid

Peamised omadused, mida superhapete ja ülinõrgalt aluselistes anioonide juures uuritakse on hapete happelisus ja anioonide koordineerumisvõime. Vaatamata hiljutisele kiirele arengule, on teadmised antud valdkonnas siiski lapsekingades. Üheks suuremaks probleemiks on happelisuste eksperimentaalne määramine. Nii on siiani happeliseim mõõdetud gaasifaasiline happelisus $\Delta G = 284.1$ kcal/mol $(C_4F_9SO_2)_2NH$ [1]. Vähemalt sama problemaatiline on tahkete superhapete happelisuste mõõtmine. Vähe sellest, et mitmed neist on tugevatoimelised lõhkeained, raske on leida lahustit, mis oleks piisavalt inertne, et olla keskkonnaks superhappele ilma, et hape teda ennast ei protoneeriks. Nt. on erinevate eksperimentaalsete ja teoreetiliste meetodite abil hinnatud tseoliitide happelisust kuskile vahemikku 275–295 kcal/mol [26]. Lisaks esinevad veel tavalised eksperimentaalsed raskused, nagu proovide saastumine segavate mõjutajatega

(õhk, niiskus, solvendid, laguproduktid jne.) ja uuritavate komponentide genereerimine kujul, mis võimaldaks mõõta nende spektreid [1].

Skeem 1. Mõnede karboraanidel baseeruvate superhapete varem publitseeritud arvutuslikud happelisused (a) võrrelduna seniste, nn. klassikaliste superhapete vastavate parameetritega kcal/mol'des [4,26]. “Tavalised” happed ja $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}\text{H}$ on arvutatud DFT B3LYP/6-311+G** tasemel, $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}\text{FH}$, $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{F}_6\text{H}$ ning $\text{CB}_{11}\text{F}_{12}\text{H}$ 6-31+G* baasiga. Ülejäänud ΔH_{acid} väärtused (b) on hinnatud poolempiirilise arvutusmeetodiga PM3 lahutades hinnangulise T Δ S komponendi (7 kcal/mol).



Peamiseks eksperimentaalseks meetodiks superhapete gaasifaasiliste happelisuste mõõtmiseks on FT-ICR/MS (*pulsed Fourier Transform ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*) [27]. Kasutatakse ka kustuva järelhelenduse tehnikat (*flowing afterglow technique*).

3.2 Kvantkeemilised arvutusmeetodid

Tänapäeva loodusteaduste areng põhineb uute omadustega materjalide ja ainete disainimisel ning sünteesimisel. Traditsiooniliste meetodite puhul, lähtudes ainult eksperimendist, toimub see tavaliselt tsüklilise protsessina, kus algselt valmistatakse rida materjale, tehakse kindlaks nende koostis ja struktuur (kui see pole juba teada ja osutub eksperimentaalselt võimalikuks). Edasi püütakse leida seos struktuuri ja huvipakkuvate füüsikaliste, keemiliste ning bioloogiliste omaduste vahel. Lähtudes mainitud seostest, püütakse valmistada uusi ja üha paremaid materjale. Antud meetod on vaevanõudev ja kallis, kuigi sageli omandatakse niimoodi palju huvitavaid fakte ja tehakse rohkem- või vähemkasulikke avastusi.

Kasutades molekulaardünaamika ja kvantmehaanika erinevaid rakendusi on võimalik protsessi oluliselt kiirendada.

Uute materjalide loomise protsessi tsükliline iseloom säilib, kuid kandub üle teoreetilisele tasandile, kust ta väljub eksperimentaalsele tasandile alles siis, kui leitakse mõni (soovitud) huvipakkuv omadus, mida saab rakendada realses elus. Tuleb loomulikult rõhutada, et teoreetilise omaduse prognoosimise edukus sõltub arvutusmodeli korrektsusest. Samas võrreldes traditsioonilise eksperimentaalse keemiaga, saab uurimiseks kasutada märksa laiemat keemiliste objektide ringi, uurida keemilisi probleeme detailsemalt ja odavamalt, genereerida terve müriaadi keemilisi ja füüsikalisi omadusi, nagu stabiilsus (energia), spektrid, laengujaotused. Probleem on ainult selles, et korrektselt läbiviidud eksperimendist saab ainult ühe ja õige tulemuse, arvutuslike meetodite puhul aga tihti terve rea erinevaid tulemusi sõltuvalt meetodist. Lõpuks muidugi modelleerimine ise ei anna mingeid uusi aineid ja materjale vaid ainult spetsifikatsiooni, millised need materjalid oma struktuurilt olema peaksid ja kuna meetodid põhinevad mudelitel, siis ei vasta need kunagi täielikult reaalsusele.

Nii molekulaar- kui ka kvantmehaanika lähtub arvutustes etteantud aatomite koordinaatidest, millest arvutatakse süsteemi energia ja rida teisi parameetreid, samuti on võimalik leida molekuli geomeetria, mis oleks antud tingimustel võimalikult stabiilne.

Molekulaarmehaanikas arvutatakse süsteemi energia, lähtudes sidemepikkuste ja nurkade erinevusest idealiseeritud väärtustest, arvestades parandusliikmeid vastasmõjude ja omavahel mitteseotud aatomite jaoks. Kõik liikmed on arvutatavad empiirilistest parameetritest. Sellised meetod on lihtsad ja suhteliselt kiired, kuid piiratud vajalike parameetrite olemasoluga.

Kvantmehaanikas leitakse süsteemi energia, lähtudes tuumade ja elektronide vahelistest interaktsioonidest, mis on antud Schrödingeri võrrandiga. Lainefunktsiooni ruut annab tõenäosuse leida elektroni mingis ruumiosas, suuruse, mida nimetatakse sagedamini elektrontiheduseks. Elektrontihedus on suurus, mida eksperimentaalselt on võimalik mõõta röntgendifraktsioonimeetoditega.

3.2.1 Poolempiirilised meetodid

Ab initio HF arvutused skaleeruvad formaalselt võrdeliselt baasifunktsioonide neljanda astmega [28, lk. 81], sest nii kasvab Focki maatriksi moodustamiseks vajalike kaheelektronsete integraalide arv. Poolempiiriliste meetodite korral lühendatakse arvutusaega oluliselt sellega, et vähendatakse vajalike integraalide arvu ja arvutamise meetodit.

Esimeseks lihtsustuseks poolempiiriliste meetodite puhul on, et vaadeldakse ainult valentskihi elektrone ja sisekihtide elektrone arvestatakse ainult tuumalaengu vähendamise ja tuumadevahelise tõukumise funktsiooni modifitseerimisel. Lisaks kasutatakse minimaalset arvu funktsioone elektronide paigutuse kirjeldamiseks neutraalses aatomis (vesinikul üks 1s tüüpi baasifunktsioon, süsinikul üks 2s ja kolm 2p tüüpi baasifunktsiooni jne.). Enamus poolempiirilisi meetodeid kasutab ainult s ja p-tüüpi orbitaale ning baasifunktsioonideks on Slateri tüüpi orbitaalid.

Tsentraalseks oletuseks kõigis poolempiirilistes meetodites on nn. nulldiferentsiaalse kattumise lähendus (*Zero Differential Overlap* – ZDO), mis loeb nulliks kõigi sama elektroni kirjeldatavate ja erinevate aatomite juures paiknevate baasifunktsioonide korrutised. Kuna nulliks võetakse korrutis, mitte korrutise integraal, siis kattumiste maatriks S taandub ühikmaatriksiks, üheelektronised integraalid, mis sisaldavad kolme tsentrit (kaks baasifunktsioonidest ja üks operaatorist) muutub nulliks ja kõik kolme- ja neljatsentrilised integraalid (mis on kahetsentriliste hulgas kaugel arvukaimad) on nullid ning ei vaja seega arvutamist.

Tehtud lihtsustuste kompenseerimiseks on ülejäänud integraalid tehtud mudeli parameetriteks ja nende väärtused omistatakse lähtudes eksperimentaalsetest andmetest või *ab initio* arvutustest (parametriseeritakse). See, kui palju integraale parametriseeritakse ja kui palju jäetakse kõrvale, sõltub meetodist.

Kaheaatomilise diferentsiaalse kattumise puudumise lähenduses (*Neglect of Diatomic Differential Overlap* — NDDO) täiendavaid lähendusi eelpooltoodutele ei tehta, kuid vahepealse kaheaatomilise kattumise puudumise lähenduses (*Intermediate Neglect of Differential Overlap* — INDO) loetakse lisaks ZDO lähendusele nulliks ka kõik kahetsentrilised kaheelektroonsed orbitaalid, mis pole kulonilised. Energia invariantse (konstantsuse) tagamiseks koordinaatide süsteemi pööramise suhtes, peavad osad integraalid siin olema orbitaali tüübist (s või p) sõltumatud. Selle tulemusel muutuvad nulliks kõik üheelektroonsed integraalid, mis sisaldavad kahte erinevat orbitaali sama aatomi juures ja operaatorit teise aatomi juures.

Täieliku kaheaatomilise kattumise puudumise lähendus (*complete neglect of differential overlap* — CNDO) jätab alles ainult ühe- ja kahetsentrilised kaheelektroonsed kulonilised integraalid, mis on seejuures sõltumatud orbitaali tüübist. Põhiline erinevus CNDO, INDO ja NDDO meetodite vahel seisnebki kaheelektroonsete integraalide käsitlemises. CNDO ja INDO taandavad need kaheks parameetriks, samas NDDO meetodis jäävad kõik taolised integraalid sisse. Kasutades sp-baasi, on selliseid integraale kokku 27 ja kui lisada ka d funktsioonid, siis üle 500 [28, lk. 83].

Ab initio arvutused minimaalse baasiga annavad harva rohkem kui kvalitatiivse pildi MO-dest, mis on ebaküllaldane kvantitatiivseteks ennustusteks [28, lk. 84]. Kuna ZDO lähendus halvendab tulemust veelgi, siis pole eelpooltoodud lähenduste otsene lahendamine mõistlik. Tegelikult kokkulangevuse parandamiseks asendatakse osad või kõik järgijäänud integraalid parameetritega.

Dewari grupp püüdis 70ndatel aastatel parametriseerida INDO meetodit lähtudes molekulide omadustest [28, lk 85]. Kaks esimest katset ei õnnestunud, kuid kolmas andis esimese üldkasutatava poolempiirilise meetodi MINDO/3 (*Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap*), millega sai ennustada molekulaarseid omadusi suhteliselt väikese arvutaja kuluga. Selles meetodis parametriseeriti kahetsentrilised üheelektroonsed integraalid sõltuvana kaheaatomilistest parameetritest, st iga seotud aatomite paari jaoks on vaja omaette parameetrit. MINDO/3 on parametriseeritud H, B, C, N, O, F, Si, P, S ja Cl jaoks, kuid puuduvad parameetrid mõningate kombinatsioonide jaoks. Antud meetod leiab praegu siiski vähe kasutamist, kuna järgmised sama tüüpi meetodid osutusid paremateks (MNDO, AM1, PM3).

MNDO, AM1 ja MNDO-PM3 meetodid on kõik NDDO mudeli parametrisatsioonid atomaarsete parameetrite tasandil [28, lk. 85], st igale aatomile on leitud komplekt parameetreid, mis on sõltumatud tema naabritest. Kõik kolm meetodit on tuletatud samast lähendusest (NDDO) ja erinevad ainult tüvede (tuum pluss sisekihtide elektronid) tõukumise käsitlemise ja parameetrite ledimise meetodite poolest. Kõigis meetodites kasutatakse ainult valentskihi s- ja p-funktsioone, mis on Slateri orbitaalid.

MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*) meetodis vastavad igale aatomile üheelektroonsed parameetrid, kaheelektroonsed parameetrid orbitaalide eksponendid ning parameeter tüvedevahelise tõukumise kirjeldamiseks. Mõnede kergemate elementide jaoks kasutatakse lihtsustusi. MNDO on parametriseeritud elementide H, B, C, N, O, F, Al, Si, P, Cl, Zn, Ge, Br, Sn, I, Hg, Pb jaoks. Kahetsentrilised parameetrid on saadud aatomite spektritest, ülejäänud aga parametriseeritud molekulaarsetest andmetest. MNDO on piiratud steeriliselt pingestatud (liiga stabiilsed selle meetodi järgi) ja steeriliselt mahukate ühendite arvutamisel. Mitteklassikalised süsteimid on ebastabiilsed. Hapnikuga seotud ühendid ei ole planaarsed, nagu NO₂-rühma sisaldavad ühendid. Seega ei ole MNDO kasutatav nõrkade interaktsioonide puhul, kuna tüvede funktsioon on liiga tugevasti tõukuv.

Parametriseerides ning lisades Gaussi funktsioone täiendati MNDO mudeli tüvede funktsiooni, arendades nii välja AM1 (*Austin Model 1*) meetodi. AM1 ennustab suhteliselt õigete tagajärgedega vesiniksidemete tugevust, kuid geomeetria on tihti ebakorrekne. Samuti pakub meetod oluliselt paremaid aktivatsioonienergiade väärtusi ja korrektsemad hüpervalentsete molekulide arvutusi võrreldes MNDO'ga, mis omavad siiski märkimisväärselt suuremat määramatust võrreldes teiste ühenditüüpide arvutustega. Süstemaatilisel liiga stabiilsed on alküülrühmad (ca 2 kcal/mol CH₂ rühma kohta) ja ebastabiilsed lämmastikühendid, peroksiidsidemed on lühemad ca 0,17 Å [28, lk. 88]. On veel teisi probleeme.

AM1 parametriseeriti üle veelkord automaatselt arvuti poolt. Jäeti alles AM1 mudel tüvefunktsioonide kirjeldamiseks väljaarvatud see, et iga aatomi kohta kasutati ainult kahte Gaussi funktsiooni. Inimene osales

ainult eksperimendi andmete ja kaalufaktorite valikul. Saadi uus meetod — MNDO-PM3 või lihtsalt PM3 (*Parametric Method Number 3*), mis on parametrizeeritud kõiga suurema hulga elementide jaoks. Puuduseks on peaaegu kõigi sp^3 hübridisatsiooniga lämmastiku aatomite püramidaalne kujutamine (vastupidiselt eksperimentaalsetele vaatlustele), vesiniksidemete ca 0,1 Å'line lühenemine, rea ühendite sidemete lühenemine, lämmastiku aatomlaengu ebakorrektsus [28, lk. 88].

Kuna MNDO/AM1/PM3 kasutavad ainult s- ja p-funktsioone, pole mainitud meetodid võimelised käsitlema suurt osa keemilistest elementidest. Lisaks on teada *ab initio* arvutustest, et d-orbitaalid parandavad märkimisväärselt tulemusi ühendite puhul, mis sisaldavad teise rea elemente (eriti hüpervalentsed süsteemid). Sellisteks juhtudeks loodi NDDO mudel, mis hõlmab d-orbitaale MNDO meetodi raames — MNDO/d. Tüüpiline MNDO/d kasutab 15 parameetrit aatomi kohta, ning sisaldab omadusi selliste elementide (lisaks MNDO'st pärituile), nagu Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Br, I, Zn, Cd ja Hg jaoks [28, lk. 90].

3.2.2 Tihedusfunktsionaali teooria

DFT meetodite teooria aluseks on Hohenbergi ja Kohni tõestus, et põhioleku elektroonne energia on täielikult määratud elektrontihedusega.[28, lk. 177] Teisiti öeldes, eksisteerib üks-ühele vastavus süsteemi elektrontiheduse ja energia vahel. Selle tähtsus ilmneb ehk paremini, võrreldes lainefunktsiooni lähenemisega. Lainefunktsioon N-elektronse süsteemi jaoks sisaldab 3N koordinaati, st kolme iga elektroni jaoks (neli kui lisatakse ka spinn). Elektrontihedust väljendatakse, kui lainefunktsiooni ruutu, mis integreerituna üle N-1 elektronkoordinaadi sõltub ainult kolmest koordinaadist, elektronide arvust sõltumatult. Kui lainefunktsiooni keerukus kasvab koos elektronide arvuga, siis elektrontiheduse muutujate arv jääb samaks, sõltumatult süsteemi suurusest. Kuigi on tõestatud, et iga erinev tihedus annab erineva põhioleku energia, siiski neid kahte omadust seostavat funktsionaali* ei tunta. DFT meetodite eesmärk ongi luua funktsionaale, mis ühendavad elektrontihedust energiaga.

Võrreldes DFT meetodite lähenemist lainemehaanika omaga on selge, et energia funktsionaali võib jagada kolmeks: kineetiline energia, tuumade ja elektronide vaheline tõmbumine ja elektron-elektron tõukumine. Tuumade vaheline tõukumine võetakse, vastavalt Born-Oppenheimeri lähendusele, konstantseks. Veelgi enam, lähtudes Hartree-Focki teooriast võib elektronide vahelise tõukumise jagada omakorda kuloniliseks ja vahetusosaks, seejuures on korrelatsioonienergia igasse liikmesse juba sisse arvatud.

Elektronidevahelise tõmbumise ja tõukumise vahetusosa funktsionaale väljendatakse klassikaliste võrranditega, kus elektronide tõukumise vahetusosa funktsionaali faktor võimaldab integreerimist üle kõikide elektronpaaride.

DFT eeliseks on, et umbes sama aeganõudvana, kui HF teooria, on ta oluliselt täpsem. Põhiliseks probleemiks on üks parandusliikme arvutamine, mis sõltub kineetilisest korrelatsioonienergiast, vahetusenergiast ja korrelatsioonilisest potentsiaalsest energiast. Suurim määraja seejuures on vahetusenergia, nt neooni aatomi jaoks on vahetusenergia –12.11 a.u. ja korrelatsioonienergia 0.39 a.u.

3.2.2.1 Hübridmeetodid

Hamiltoniaani ja vahetus-korrelatsioonienergia definitsiooni põhjal võib tuua välja täpse seose vahetus-korrelatsioonienergia ja sellele vastava potentsiaali vahel, mis ühendab mitteinterakteeruvat ja tegelikku süsteemi.[28, lk. 188] Saadud võrrandit nimetatakse adiabaatiliseks ühendusvalemiks (*Adiabatic Connection Formula*) ACF ning sisaldab integreerimist üle parameetri, mis “lülitab sisse” elektron-elektroninterkatsioonid. Jämedas lähenduses on integraal antud kahe punktivahelise keskmisena. Algpunktis, kui parameeter võrdub nulliga, on elektronid mitteinterakteeruvad ning järelikult puudub korrelatsioonienergia, jääb ainult vahetusenergia. Enamgi veel, kuna täpne lainefunktsioon on antud juhul KS orbitaalidest koosnev Slateri

determinant, siis vahetusenergia on täpselt see, mis on leitud HF teooriaga. Kui KS orbitaalid on identsed HF orbitaalidele, siis “täpne” vahetus annab sama energia, mis arvutatud HF lainemehaanika meetoditega.

Mudeleid, mis sisaldavad endas täpset vahetust, nimetatakse tihti hübridseteks meetoditeks (*Adiabatic Connection Model* (ACM) ja *Becke 3 parameter funktsional* (B3) on taoliste hübridmeetodite näiteks.)

3.2.2.2 DFT meetodite kasutamine

DFT meetodi valik tähendab eelkõige sobivate vahetus- ja korrelatsioonienergiate valikut.[28, lk. 188] Põhimõtteliselt võib valida ühe neist LSDA ja teise GGA seast, kuid taoline lähenemine pole kuigi sobiv. LSDA lähenduses antakse vahetusenergia otsesõnu Dirac-Slateri väljenduses ning ainus erinevus on interpolatsioonifunktsioon, mida kasutatakse (väga heade) Monte Carlo tulemuste genereerimiseks korrealsiooni energiale. Kuna VNW (Vosko, Wilk, Nussair) valemit peetakse üldiselt heaks interpoleerimisfunktsiooniks, siis LSDA nimi on praktiliselt saanud võrdseks SVWN lühendiga. GGA meetodid on üsna tihti kasutanud B88 vahetust või B3/ACM hübriidi koos LYP, P86 või PW91 korrelatsiooniga. Vastavad lühendid on BLYP, BP86, BPW91, B3LYP, B3P86, B3PW91.

Gradientkorregeeritud meetodid annavad tavaliselt märksa paremaid tulemusi, kui LSDA. G2-1 andmekomplekti puhul, jättes välja elektronafiinsused, saadakse tunduvalt paremad absoluutsed hälbed.

DFT meetodite võrdlus (kcal/mol)

Meetod	Keskmine absoluutne hälve	Maksimaalne absoluutne hälve
G2	1,6	8,2
G2(MP2)	2,0	10,1
G2(MP2, SVP)	1,9	12,5
SVWN	90,9	228,7
BLYP	7,1	28,4
BPW91	7,9	32,2
B3LYP	3,1	20,1
B3PW91	3,5	21,8

[28, lk. 189]

Tulemuste paranemine, mis saavutatakse gradienttingimuse lisamisega, on muljetavaldav. Hübriidsed meetodid (nagu B3PW91) annavad testi tingimustes peaaegu sama hea tulemuse kui keeruline G2 mudel.

Üldiselt GGA meetodid annavad tihti sama häid või korrektsemaid geomeetriaid ja võnkesagedusi stabiilsetele molekulidele, kui MP2, arvutusmahtude juures, mis on praktiliselt sama suured kui HF. Süsteemide puhul, kus MP2 meetodiga saadud andmed on täiesti ebakorrektsed (süsteemid mis on tundlikud baasifunktsiooni kvaliteedi suhtes), DFT meetodid annavad tihti sama häid tulemusi, kui on saadud CC meetodiga.

Nõrgad interaktsioonid on tänapäevaste funktsionaalide poolt halvasti kirjeldatavad. Nt ennustab LSDA (tänu sidemetugevuse ülehindamisele) interaktsiooni (tõmbumist) inertgaasi aatomite vahel, samas GGA ja hübriidmeetodid ennustavad tõukumist (vähemalt peale BSSE korrektsiooni). Vesinikside see-eest on üsna hästi kirjeldatud.

DFT meetodid ei ole kasutatavad ergastatud olekute arvutamiseks, kui need on sama sümmeetriaga kui põhiolekudki.

Põhjalikum hübriidsete DFT meetodite efektiivsuse võrdlev analüüs gaasifaasiliste happelisuste ja aluselisuste ennustamiseks on toodud viites [29].

4 Praktiline osa

4.1 Töö käik

Hapete uurimine toimus sisuliselt kolmes faasis: kõigepealt modelleeriti vastav anioon ilma elektronaktseptoorsete rühmadeta, kasutades Spartan '02 programmi. Seejärel arvutati aniooni protoneeritud vormid Gaussian 03 programmide süsteemiga, kasutades DFT B3LYP meetodit 6-311+G** tasemel baasiga, paigutades prootoni igale võimalikule tahule. Prooviti ka alasid asendusrühmade vahel ning üksikute rühmade läheduses. Eesmärgiks oli leida stabiilseim (kõige madalama happelisusega) protoneeritud vorm.

Võttes aluseks juba loodud anioonid, asendati arvutuste teises faasis molekulide vesinikrühmad fluori, kloori või CF₃'e laengut siduvate gruppidega kolmel erineval viisil: karboraani kera süsinikuaatomi vastasasendis olev vesinik, kõik vesinikud süsiniku aatomist lähtudes molekuli vastaspoolkeral ja kõige viimasena asendati kõik vesinikrühmad vastava asendajaga. Igale asendatud anioonile leiti juba mainitud põhimõttel vastavad protoneeritud vormid.

Kolmandana kasutati 6-311+G** baasiga leitud geomeetriaid võrdluseks madalama taseme vastavate arvutustega, hindamaks nende adekvaatsust käesolevate süsteemidega töötamiseks. Kasutatud madalama taseme arvutused tehti 6-31+G* ja 3-21+G* baasidega ning arvutused meetodiga PM3 autori bakalaureuse töö raames ning tulemused võeti sealt samast.

Mudelite loomisel lähtuti järgnevatest põhimõtetest:

- Mudelid peavad koosnema “vöödest” või teistest alam moodustistest, mille arvu ja läbimõõdu suurendamine viib lõpuks suurte sfääriliste kujundite modelleerimiseni.
- Mudeli kõigi vööde sõlmpunktides asuvad boori aatomid ja üks kahest üheaatomilisest vööst, milleks aniooni summaarse laengu vähendamiseks kasutati süsinikku.
- Iga tekkinud võre sõlmpunktis oleval aatomil on asendusrühm (-H, -F, Cl, -CF₃).
- Mudelid peavad olema võimalikult sümmeetrilised.

Selliselt modelleeriti anioonid 1:3:1 (CB₄H₅⁻), 1:4:1 (CB₅H₆⁻). Mainitud süsteemid said põhilisteks lähtepunktideks edasistes arvutustes.

Aniooni aluselisuse hindamiseks arvutati iga ühendi HA jaoks protoneerimise vabaenergia kui aniooni ja vastava konjugeeritud happe elektroonsete ja soojuslike vabaenergiate erinevus (võrrand 1).



$$\Delta G_{\text{acid}} = G_{H^+} + G_{A^-} - G_{HA},$$

kus G_{A^-} ja G_{HA} on vastavalt aniooni ja selle konjugeeritud neutraalse happe elektroonsete ja soojuslike vabaenergiate summa 298 K juures. $\Delta G_{\text{acid}} \equiv DG$ on arvutatava süsteemi happelisus kcal/mol'des.

Lisaks väikestele arvutati ka mõnevõrra mahukamaid süsteeme, et saada võrdlusandmeid aniooni pinna suurenemise mõju kohta selle aluselisusele. Kuna kasutada olevad arvutusvõimsused ei lubanud neid ab initio meetoditega arvutada, siis käesoleval juhul kasutati poolempiirilist meetodit PM3. Suurediaameetristest anioonidest käsitleti: 1:4:8:4:1 (CB₁₇H₁₈⁻), 1:5:10:5:1 (CB₂₁H₂₂⁻), 1:5:10:10:5:1 (CB₃₁H₃₂⁻), 1:5:10:10:10:5:1 (CB₄₁H₄₁⁻) ja CB₅₉H₆₀⁻ kera (mida ei õnnestunud küll ka isegi poolempiiriliste arvutusmeetoditega välja arvutada).

Suurte anioonide aluselisuse hindamiseks arvutati PM3 meetodiga iga ühendi HA jaoks deprotoneerimisentalpia (DPE) kui prootoni eraldumise reaktsiooni soojus, mille tagajärjel moodustub konjugeeritud alus (võrrand 2):

$$DPE(HA) = \Delta H_f(H^+) + \Delta H_f(A^-) - \Delta H_f(HA) \quad (2)$$

kus $\Delta H_f(H^+)$, $\Delta H_f(A^-)$ ja $\Delta H_f(HA)$ on prootoni, neutraalse happe ja selle konjugeeritud aniooni tekkesoojused. Arvutustes kasutati arvutusliku prootoni tekkeenergia (353.6 kcal/mol) asemel eksperimentaalset väärtust (365.7 kcal/mol).

4.2 Kasutatud meetodid

Meetodite valiku põhiliseks kriteeriumiks oli fakt, et prof. I. A. Koppeli töögrupis selles valdkonnas eelnevalt tehtud tööd olid tehtud just mainitud meetoditega. Järelikult võrreldavate tulemuste saamiseks oli vajalik liikuda mööda sama rada.

DFT meetodi headusele rääkis kaasa kirjandusest omandatud mulje, et meetod on arvutusaja ja täpsuse suhtes optimaalne ning pole kuigi kapriisne, eriti arvestades fakti, et uuritavad süsteemid on suhteliselt ebaharilikud ja mahukad.

Baasi 3-21+G* kasutati mõnedes käesolevale tööle eelnenud. See-eest mõnevõrra suurem baas 6-31+G* oma difuussete funktsioonidega mittevesinikaatomitel on täpsuse ja arvutusmahu suhte poolest väidetavalt üsna optimaalne ja hea valik antud töös käsitletavate süsteemide happelisuste uurimiseks [4;29]. Väidetavalt on keskmine absoluutne kõrvalekalle süsteemide happelisuste arvutamisel 5.4 kcal/mol juures.

Allpool äratoodud DFT arvutused 3-21+G* ja 6-31+G* tasemel viidi läbi, kasutades Gaussian98 tarkvarapaketti Silicon Graphics Origin 200 tööjaamadel IRIX 6.2 operatsioonisüsteemiga. 6-311+G** tasemel tulemused saadi uuemate 2- ja 4-tuumaliste tööjaamade kasutuselevõtu järel Gaussian 03 programmi abil [31].

Kõikide süsteemidega viidi läbi geomeetria optimeerimised ning sagedusarvutused. Aatomite vaheliste kauguste mõõtmiseks ning "kerade" vaatlemiseks kopeeriti saadud koordinaadid vastava molekuli Spartan '02 programmi *input* faili.

PM3 arvutused tehti PC Spartan SGI v5.0.1 OpenGL programmi abil.

5 Tulemused ja diskussioon

5.1 Tulemused

Käesoleva töö tulemusena saadi kvantkeemiliste arvutuste abil $CB_4X_nH_{5-n}^-$ (1:3:1) ja $CB_5X_nH_{6-n}^-$ (1:4:1) tüüpi karboraanidel põhinevate anioonide (X = F; Cl; CF_3) ning vastavate konjugeeritud hapete koguennergiaid (E, a.u.), entalpiid (H, 298K a.u.), vabaenergiid (G, 298K a.u.), deprotoneerimisentalpiid (ΔH , kcal/mol) (vt. Lisa 1 ja 2 töö lõpus), happelisused (ΔG , kcal/mol). Selle töö seisukohalt on olulisemad konjugeeritud hapete happelisused ja vabaenergiate absoluutväärtused, mis võib leida 6-311+G**'ga arvutatud süsteemide jaoks Tabelis 1. 6-31+G* ja 3-21+G* saadud võrdlustulemused asendamata ja fluorasendatud derivaatide jaoks asuvad vastavalt tabelites 2 ja 3. Ülevaate süsteemide geomeetriaest võib leida järgnevates peatükkides.

Tabel 1. ΔG_{acid} väärtused (kcal/mol) CB_4X_5H' ja CB_5X_6H' põhinevate süsteemide jaoks, arvutatud 6-311+G** baasiga.

1:3:1 hape	ΔG_{acid}	□	1:4:1 hape	ΔG_{acid}
CB_4H_5H	319.6		CB_5H_6H	305.1
$CB_4F_1H_4H$	314.9		$CB_5F_1H_5H$	301.9
$CB_4F_4H_1H$	307.1		$CB_5F_5H_1H$	285.1
CB_4F_5H	301.5		CB_5F_6H	278.6
$CB_4Cl_1H_4H$	308.9		$CB_5Cl_1H_5H$	296.1
$CB_4Cl_4H_1H$	289.6		$CB_5Cl_5H_1H$	268.1
CB_4Cl_5H	284.1		CB_5Cl_6H	262.7
$CB_4(CF_3)_1H_4H$	300.1		$CB_5(CF_3)_1H_5H$	288.8
$CB_4(CF_3)_4H_1H$	257.1		$CB_5(CF_3)_5H_1H$	235.7
$CB_4(CF_3)_5H$	245.7		$CB_5(CF_3)_6H$	227.0

Tabel 2. ΔG_{acid} väärtused (kcal/mol) $\text{CB}_4\text{F}_5\text{H}^-$ ja $\text{CB}_5\text{F}_6\text{H}^-$ põhinevate süsteemide jaoks, arvutatud 6-31+G* baasiga.

1:3:1 hape	ΔG_{acid}	□	1:4:1 hape	ΔG_{acid}
$\text{CB}_4\text{H}_5\text{H}$	318,5		$\text{CB}_5\text{H}_6\text{H}$	304,0
$\text{CB}_4\text{F}_1\text{H}_4\text{H}$	313,8		$\text{CB}_5\text{F}_1\text{H}_5\text{H}$	300,9
$\text{CB}_4\text{F}_4\text{H}_1\text{H}$	305,1		$\text{CB}_5\text{F}_5\text{H}_1\text{H}$	283,5
$\text{CB}_4\text{F}_5\text{H}$	301,8		$\text{CB}_5\text{F}_6\text{H}$	277,9

Tabel 3. ΔG_{acid} väärtused (kcal/mol) $\text{CB}_4\text{F}_5\text{H}^-$ ja $\text{CB}_5\text{F}_6\text{H}^-$ põhinevate süsteemide jaoks, arvutatud 3-21+G* baasiga.

1:3:1 hape	ΔG_{acid}	□	1:4:1 hape	ΔG_{acid}
$\text{CB}_4\text{H}_5\text{H}$	311,9		$\text{CB}_5\text{H}_6\text{H}$	297,9
$\text{CB}_4\text{F}_1\text{H}_4\text{H}$	302,8		$\text{CB}_5\text{F}_1\text{H}_5\text{H}$	290,9
$\text{CB}_4\text{F}_4\text{H}_1\text{H}$	288,5		$\text{CB}_5\text{F}_5\text{H}_1\text{H}$	266,0
$\text{CB}_4\text{F}_5\text{H}$	280,6		$\text{CB}_5\text{F}_6\text{H}$	266,1

Lisaks arvutati suurediaameetriliste anioonide, 1:4:8:4:1 ($\text{CB}_{17}\text{H}_{18}^-$), 1:5:10:5:1 ($\text{CB}_{21}\text{H}_{22}^-$), 1:5:10:10:5:1 ($\text{CB}_{31}\text{H}_{32}^-$), 1:5:10:10:10:5:1 ($\text{CB}_{41}\text{H}_{41}^-$), $\text{CB}_{59}\text{H}_{60}^-$ ja vastavate konjugeeritud hapete tekkeentalpiad (vt Lisad) ning deprotoneerimisenergiad DPE meetodiga PM3 (Tabel 4).

Tabel 4. Happelisuse arvutustulemused
poolempiirilise meetodiga PM3

klassifikatsioon	brutovalem	DPE ^a
1:4:8:4:1	$\text{CB}_{17}\text{H}_{18}\text{H}$	302
1:5:10:5:1	$\text{CB}_{21}\text{H}_{22}\text{H}$	281
	$\text{CB}_{21}\text{FH}_{21}\text{H}$	280
	$\text{CB}_{21}\text{F}_{16}\text{H}_6\text{H}$	242
	$\text{CB}_{21}\text{F}_{22}\text{H}$	217
1:5:10:10:5:1	$\text{CB}_{31}\text{H}_{32}\text{H}$	334
	$\text{CB}_{31}\text{FH}_{31}\text{H}$	271
	$\text{CB}_{31}\text{F}_{16}\text{H}_{16}\text{H}$	250
	$\text{CB}_{31}\text{F}_{32}\text{H}$	225
1:5:10:10:10:5:1	$\text{CB}_{41}\text{H}_{42}\text{H}$	268
	$\text{CB}_{41}\text{FH}_{41}\text{H}$	267
	$\text{CB}_{41}\text{F}_{16}\text{H}_{26}\text{H}$	250
ΔH_{H^+} (kcal/mol)		365,69

^aTulemused on antud kcal/mol

5.2 Uuritud süsteemide struktuurilised omadused

Järgnevalt ära toodud mõningad parameetrid ja kirjeldused väikeste süsteemide kohta, mis pärinevad hübriidse DFT meetodi B3LYP 6-311+G** baasiga läbi viidud arvutustulemustest. Iga 1:3:1 ja 1:4:1 süsteemi puhul katsetati vähemalt nelja protoneerimistsentrit. Peamiselt uuriti protoneerimistsentreid aniooni tahkudel. Protoneerimistsentrid konkreetsetel aatomitel ja asendusrühmadel süstemaatiliselt ei uuritud, kuna

eelarvutustest selgus, et selliselt saadud protoneeritud vormide energiad on tunduvalt kõrgemad, kui tahkudele protoneeritud süsteemidel. Täpsemalt on sellest juttu allpool.

Tabel 5. DFT B3LYP/6-311+G**ga arvutatud anioonide "puuri" siseseid sidemete pikkused

1:3:1 acid	B1 - B2	B2 - B3	C1-B2	1:4:1 acid	B1 - B2	B2 - B3	C1-B2
CB ₄ H ₅ H	1.65	1.79	1.54	CB ₅ H ₆ H	1.73	1.72	1.63
CB ₄ F ₁ H ₄ H	1.66	1.85	1.55	CB ₅ F ₁ H ₅ H	1.72	1.73	1.62
CB ₄ F ₄ H ₁ H	1.67	1.90	1.56	CB ₅ F ₅ H ₁ H	1.73	1.71	1.63
CB ₄ F ₅ H	1.72	1.93	1.52	CB ₅ F ₆ H	1.73	1.72	1.63
CB ₄ Cl ₁ H ₄ H	1.66	1.85	1.55	CB ₅ Cl ₁ H ₅ H	1.72	1.73	1.62
CB ₄ Cl ₄ H ₁ H	1.66	1.86	1.55	CB ₅ Cl ₅ H ₁ H	1.72	1.71	1.62
CB ₄ Cl ₅ H	1.66	1.89	1.55	CB ₅ Cl ₆ H	1.72	1.72	1.63
CB ₄ (CF ₃) ₁ H ₄ H	1.65	1.85	1.55	CB ₅ (CF ₃) ₁ H ₅ H	1.72	1.73	1.62
CB ₄ (CF ₃) ₄ H ₁ H	1.65	1.83	1.55	CB ₅ (CF ₃) ₅ H ₁ H	1.72	1.70	1.62
CB ₄ (CF ₃) ₅ H	1.65	1.84	1.55	CB ₅ (CF ₃) ₆ H	1.71	1.71	1.63

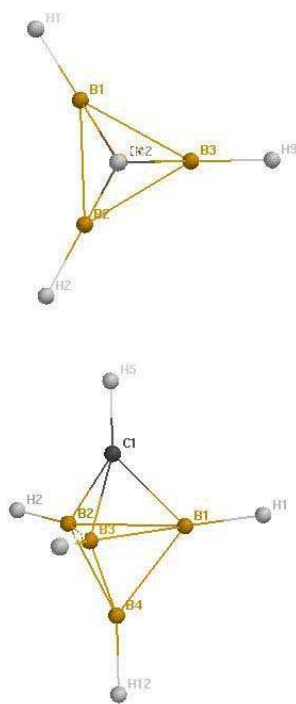
*B1 - B2 süsiniku suhtes vastasboori ja keskmise vöö boori vaheline side, B2 - B3- keskmise vöö booride vaheline side protoneeritava tahu alusel, C1 - B2 süsiniku ja keskmise booridevöö vaheline side.

Tabel 6. DFT B3LYP/6-311+G**ga arvutatud konjugeeritud hapete "puuri" siseseid sidemete pikkused

1:3:1 acid	B1 - B2	B1 - B3	B2 - B3	C1-B2	C1 - B3
CB ₄ H ₅ H	1.71	1.85	2.06	1.61	1.48
CB ₄ F ₁ H ₄ H	1.72	1.64	1.76	1.62	1.57
CB ₄ F ₄ H ₁ H	1.74	1.93	2.24	1.63	1.47
CB ₄ F ₅ H	1.72	1.73	2.23	1.76	1.52
CB ₄ Cl ₁ H ₄ H	1.72	1.88	2.11	1.61	1.47
CB ₄ Cl ₄ H ₁ H	1.74	1.91	2.22	1.61	1.48
CB ₄ Cl ₅ H	1.72	1.80	2.20	1.67	1.49
CB ₄ (CF ₃) ₁ H ₄ H	1.71	1.83	2.08	1.60	1.48
CB ₄ (CF ₃) ₄ H ₁ H	1.71	1.84	2.08	1.61	1.47
CB ₄ (CF ₃) ₅ H	1.71	1.84	2.10	1.62	1.48
1:4:1 acid	B1 - B2	B1 - B3	B2 - B3	C1-B2	C1 - B3
CB ₅ H ₆ H	1.90	1.90	1.87	1.60	1.60
CB ₅ F ₁ H ₅ H	1.98	1.98	1.83	1.60	1.60
CB ₅ F ₅ H ₁ H	2.07	2.07	1.79	1.61	1.61
CB ₅ F ₆ H	2.08	2.08	1.79	1.61	1.61
CB ₅ Cl ₁ H ₅ H	1.96	1.96	1.82	1.61	1.61
CB ₅ Cl ₅ H ₁ H	2.04	2.04	1.81	1.61	1.61
CB ₅ Cl ₆ H	2.03	2.03	1.81	1.62	1.62
CB ₅ (CF ₃) ₁ H ₅ H	1.91	1.91	1.83	1.61	1.61
CB ₅ (CF ₃) ₅ H ₁ H	1.92	1.93	1.84	1.60	1.60
CB ₅ (CF ₃) ₆ H	1.93	1.93	1.83	1.62	1.62

*B1 - B2/B3 on süsiniku suhtes vastasboori ja keskmise vöö boori vaheline side ning B2 - B3 on keskmise vöö booride vaheline side protoneeritava tahu alusel.
C1 - B2/B3 on vastav süsiniku ja keskmise booridevöö vaheline side.

5.2.1 $\text{CB}_4\text{X}_n\text{H}_{5-n}\text{H}$ ($\text{X} = \text{F}; \text{Cl}; \text{CF}_3$) põhinevad DFT B3LYP 6-311+G** baasiga arvutatud süsteimid (1:3:1)

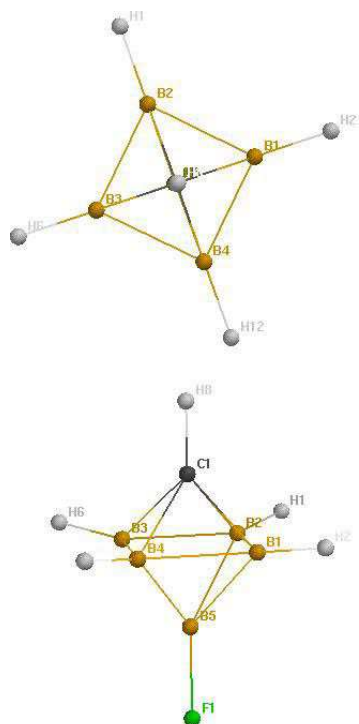


1:3:1 tüüpi anioonil põhinevad süsteimid olid uuritustest väikseimad. Nad koosnevad kahest omavahel põhjapidi kokku pandud korrapärasest tetraeedrist kõrgustega ca 1.14 Å ($\text{C}_1\text{B}_2\text{B}_3\text{B}_4$) ja 1.29 Å ($\text{B}_1\text{B}_2\text{B}_3\text{B}_4$) (vt kõrvalasuvat joonist). $\text{B}_1\text{—B}_2$ vaheliseks kauguseks aniooni keskmisel vööil saadi sõltuvalt asendusrühmade arvust ja tüübist 1.79 – 1.93 Å, $\text{B}_4\text{—B}_1$ 1.65 – 1.72 Å ja C—B sideme pikkus jäi 1.55 Å kanti (Tabel 5). C—H ja B—H sidemete pikkusi hinnati vastavalt 1.08 ja 1.19 Å juurde. Nurk $\text{C}_1\text{—B}$ sidemete vahel oli 71 ° ja $\text{B}_4\text{—B}$ vahel 65.8 °.

Asendusgruppide lisamise mõju 1:3:1 tüüpi anioonidele oli sõltuvalt rühmade tüübist ja arvust erinev põhiliselt ulatuse poolest, millega “puuri” geomeetria muutus. Võrreldes erinevaid anioone ühe asendusrühma lisamise järel asendamata vormiga, siis muutused sideme pikkuses on üsnagi sarnaselt suhteliselt väikesed. Kummagi tetraeedri tipu ja vöö booride vaheline kaugus praktiliselt ei muutunud. Keskmise vöö tippude vahelised kaugused muutusid ca. 0.06 Å. Erinevused asendusrühmade mõjus tekkisid alates teisest arvutatud derivaadist, kui kõik B—H rühmad olid asendatud B—X rühmadega ($\text{X} = \text{F}; \text{Cl}; \text{CF}_3$). Sellisel juhul hakkas eristuma fluori asendusrühma tugevam mõju karboraani kujule, millega seoses protoneeritud külje keskmise vöö B—B side pikenes üle 0.1 Å kloori 0.06 ja CF_3 ’e 0.04 Å vastu. Võrreldes täielikult asendatud anioone $\text{CB}_4\text{X}_4\text{H}_1^-$ ’ga ($\text{X} = \text{F}; \text{Cl}; \text{CF}_3$), oli muutus eelpool mainitud B—B vahekaugustes minimaalne. Üldiselt võib täheldada, et asendusgruppide lisamine muudab “puuri” ühtlaselt

veidi ümaramaks, vähendades süsiniku ja tema suhtes antipodaalse boori vahelist kaugust ning suurendades $\text{B}_2\text{B}_3\text{B}_4$ vöö ümbermõõtu.

Samuti avaldas mõju karboraani kujule protoneerimine, mis prootoni paiknemisest ja ilmselt ka tema ülimalt kontsentreeritud punktlaengust tingituna vähendades sümmeetriat ja suurendades “puuri” tippude vahekaugusi mõneti ebakorrapärasemalt. Protoneeritud küljel toimus süsteemi laienemine, mille käigus $\text{B}_2\text{—B}_3$ vaheline distants suurenes 0.3 Å võrreldes aniooni vastava sidemega (vt. Tabel 6). Pikenesid ka ülejäänud sidemed, kuid seda mitte nii märkimisväärselt (alla 0.1 Å). Vesinikiooni kõige soodsam paiknemine oli B_1H^+ ja B_2H^+ suhtes vastavalt 1.3 ja 1.4 Å. Sama tahu kolmandast boorist jäi prooton sõltuvalt $\text{B}_2\text{—B}_3$ sideme pikenede ulatusest 2.1 - 2.3 Å kaugusele.



5.2.2 $\text{CB}_5\text{X}_n\text{H}_{6-n}\text{H}$ ($\text{X} = \text{F}; \text{Cl}; \text{CF}_3$) põhinevad DFT B3LYP 6-311+G** baasiga arvutatud süsteimid (1:4:1)

CB_5H_6^- põhinevad, kahest nelinurksest püramiidist koosnevad süsteimid olid suuruselt järgmised vaadelduist (vt kõrvalasuvat joonist). Selle aniooni mõõtmed olid järgmised: $\text{C}_1\text{—B}_1$ 1.63 Å, $\text{B}_1\text{—B}_2$ 1.73 Å, $\text{B}_5\text{—B}_1$ 1.72 Å, $\text{C}_1\text{—B}_5$ 2.31 Å, B—H 1.20 Å, $\text{C}_1\text{—H}_6$ 1.09 Å, $\angle\text{C}_1\text{B}_1\text{H}_1$ 131,7°, $\angle\text{B}_1\text{C}_1\text{B}_2$ 63,6°, $\angle\text{B}_1\text{B}_5\text{B}_2$ 59,7°.

Laengut siduvate asendusgruppide lisamine käesoleva aniooni puhul tippude vahelisi kaugusi praktiliselt ei muutnud. Kõik B—B tüüpi sidemed olid ca 1.72 Å ning C—B sidemed 1.62 Å (Tabel 5).

$\text{CB}_5\text{X}_n\text{H}_{6-n}\text{H}$ ($\text{X} = \text{F}; \text{Cl}$) puhul osutus võimalikuks otseselt käsitleda ainult ühte protoneerimistsentrit, kuna arvutuste tulemusel optimeeriti prooton alati samasse kohta $\text{B}_1\text{B}_2\text{B}_3\text{B}_4\text{B}_5$ püramiidi ühe tahu keskpunkti lähedusse.

Protoneerimine mõjutas $\text{CB}_5\text{X}_n\text{H}_{6-n}^-$ aniooni tunduvalt vähem, kui vastavat 1:3:1 varianti. Suuremal määral muutus ainult $\text{B}_5\text{—B}$ sideme pikkus püramiidi tipu ja kummagi keskmise vöö tipu vahel, protoneeritud tahul. Siinkohal avaldus jälle aniooni vormide puhul varjule jäänud fluor-asendajate tugevam mõju süsteemi korrapärasele kujule. Vastava sideme

pikkuste erinevus fluoreeritud vormi aniooni ja konjugeeritud happe vahel oli 0.3-0.4 Å, kloori asendajatega süsteemis 0.3 Å ja CF₃ mõjus jällegi kõige “pehmememalt”, 0.2 Å. Protoni kaugused lähimatest booridest: B₂H⁺ 1.4 Å, B₃H⁺ 1.4 Å (keskmise vöö tipud) ja B₅H⁺ 1.7 Å.

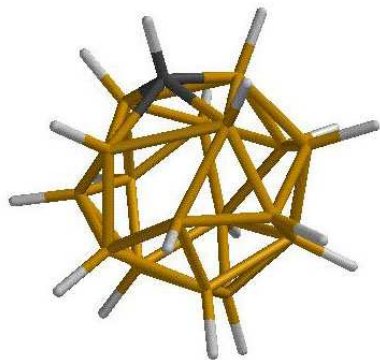
Mõlema süsteemi tüübi, nii 1:3:1 kui ka 1:4:1 puhul kattusid DFT B3LYP/6-311+G** ja 6-31+G* baasidega saadud tulemused üsna hästi. Maksimaalne erinevus ΔG_{acid} väärtustes oli alla 2 kcal/mol.

5.3 Uuritud “suured” süsteemid

Suurteks loeti käesolevas töös süsteeme, mida ei õnnestunud nende aatomite arvu tõttu arvutada DFT meetodiga ja mille puhul pidi leppima esialgsete, poolempiirilistest arvutustest saadud tulemustega. Konkreetsemalt, problemaatilisteks osutusid süsteemid 1:4:8:4:1, 1:5:10:5:1, 1:5:10:10:5:1 ja 1:5:10:10:10:5:1. Esimese puhul ei õnnestunud isegi poolempiirilise meetodiga kõiki vorme korralikult välja arvutada. Ülejäänute puhul esines probleeme täielikult fluoreeritud vormide arvutuste koondumisega.

Samuti võib täheldada ühte erinevust seoses protoneerimistsentritega. Kuna suuremate süsteemide uurimisega alustati ajalises järjestuses tegelikult enne väikseid, siis on uuritud võimalike protoneerimispaikade arv märksa suurem. Sealhulgas on vaadeldud protoneerimist võre tippudele, mis jäi läbi viimata seoses väiksemate süsteemidega. St eelpool toodud happelisused ei pruugi olla omased antud süsteemidele ja tegelikud happelisused on tunduvalt väiksemad.

5.3.1 CB₁₇H₁₈⁻ põhinevad poolempiirilise meetodiga, PM3 arvutatud süsteemid (1:4:8:4:1)

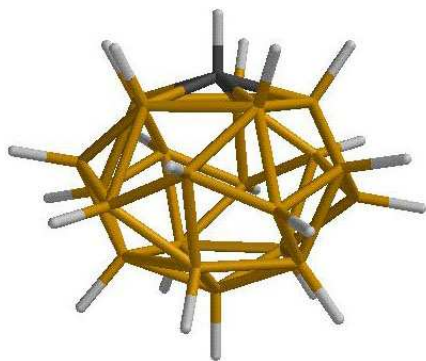


1:4:8:4:1 tüüpi “kerad” olid üleminekusüsteemid väikeste, suhteliselt nurgeliste ja suuremate, sfäärisarnasemate kuuevalentseid aatomeid sisaldavate süsteemide vahel. Käesolevat süsteemi püüti arvutada ka hübriidse DFT meetodi B3LYP 3-21+G* ja 6-31+G* baasidega, kuid see ebaõnnestus, ilmselt tööjaama mälu puuduse tõttu.

Fluoreerimata vormi aniooni olulisemad parameetrid oli järgmised: C—B 1.65 Å, B—B (C.v) 2.13 Å, B—B (8.v) B—B (B.v) 2.05 Å, CB₁₇ 4.37 Å, ∠BC₁B 81.2°, ∠BB₁₇B 74.1°.

Protoneerimisel erinevatele tahkudele saadi suhteliselt lähedased tekkesoojused, erinevus stabiilseima ja vähemstabiilseima vahel oli ainult ca 18 kcal/mol, st süsteemi kuju lähenemisel sfäärilisele arvatavasti jaotub negatiivne laeng üle molekuli ühtlasemalt. Stabiilsemateks vormideks osutusid siiski mitte tahkudele vaid tippudele protoneeritud vormid (va. süsinikule protoneeritud variant), sealjuures polnud aluseliseimaks tsentriks mitte süsiniku suhtes antipodaalsel booril asuv protoneerimistsenter vaid keskmise (suurima tippude arvuga) vöö booril olev (DPE = 302 kcal/mol). Erinevus oli 1 kcal/mol.

5.3.2 CB₂₁H₂₂⁻ põhinevad poolempiirilise meetodiga, PM3 arvutatud süsteemid (1:5:10:5:1)



CB₂₁H₂₂⁻ aniooni iseloomustavad parameetrid olid: C₁—B 1.77 Å, B₂—B₃ 2.00 Å, B₂₂—B 1.79 Å, B₁₇—B₁₈ 1.98 Å, C₁B₂₂ 3.88 Å, B₃B₁₇ (diag.) 4.39 Å, B₈B₁₅ (vöö) 5.03 Å, ∠BC₁B 69,0° ja ∠BB₂₂B 66,9°.

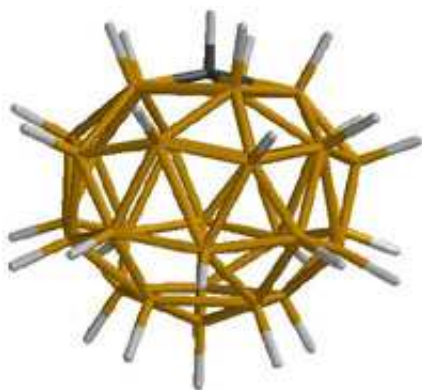
Stabiilsemaks osutus jällegi keskmise vöö [Pildid, Pilt 13], süsinikust kaugemale asetsenud boorile protoneeritud vorm (DPE = 281 kcal/mol). Samuti asus seal samas kõrval ka stabiilseim tahule protoneeritud vorm (DPE = 251 kcal/mol).

Ühekordselt fluoreeritud vormidest osutus stabiilseimaks sarnaselt fluoreerimata vormile, vööle protoneeritud vorm (DPE = 280 kcal/mol).

$\text{CB}_{21}\text{H}_6\text{F}_{16}^-$ süsteemi iseloomustava tekkesoojuse põhjal võib väita, et stabiilsem on keskmisele vööle protoneeritud vorm.

Süsteemi täielik fluoreerimine rikkus mõnevõrra selle korrapära [Pildid, Pilt 14]. Erinevate vormide tekkesoojused jäid 20 kcal/mol sisse. Stabiilseima vormi DPE = 217 kcal/mol.

5.3.3 $\text{CB}_{31}\text{H}_{32}^-$ põhinevad poolempiirilise meetodiga, PM3 arvutatud süsteemid (1:5:10:10:5:1)



$\text{CB}_{31}\text{H}_{32}^-$ aniooni iseloomustavad parameetrid olid: $\text{C}_1\text{—B}$ 1.74 Å, $\text{B}_2\text{—B}_3$ 2.00 Å, $\text{B}_{31}\text{—B}$ 1.76 Å, $\text{B}_{27}\text{—B}_{28}$ 1.98 Å, C_1B_{31} 4.86 Å, BB (diag.) 5.21 Å, BB (vöö) 5.57 Å, $\angle\text{BC}_1\text{B}$ 70,5° ja $\angle\text{BB}_{31}\text{B}$ 68,1°.

Protoneerimine fluoreerimata vormi kujule erilist mõju ei avaldanud. Stabiilsed tulemused saadi protoneerimisel kümnest boorist koosnevale vööle (DPE = 334 kcal/mol). Omapärane oli selle tulemuse juures prootoni paiknemine. Kui muidu nägi protoneerimine välja nii, et kaks vesinikrühma seostuvad võrdsel kaugusel aniooni tipuga, siis antud juhul jäi prooton päris süsteemi pinnale.

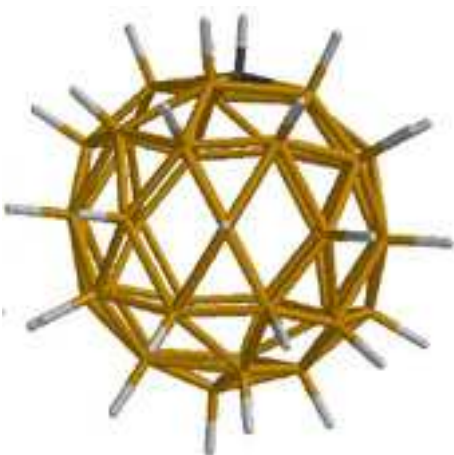
Protoneerides ühekordselt fluoreeritud vormi süsiniku suhtes antipodaalsele boorile, suruti mainitud boor praktiliselt planaarseks ning eraldus H—F (DPE = 238 kcal/mol). Stabiilseimaks vormiks

osutus viie booriga vööle protoneeritud vorm (DPE = 271 kcal/mol). Erinevus kõige vähemstabiilse vormi vahel oli 14 kcal/mol.

$\text{CB}_{31}\text{H}_{16}\text{F}_{16}^-$ anioon oli sellisel tasemel fluoreeritud süsteemidest üks korrapäraseimaid. Selle $\text{C}_1\text{—B}$ 1.76 Å, $\text{B}_2\text{—B}_3$ 2.02 Å, $\text{B}_{31}\text{—B}$ 1.90 Å, $\text{B}_{27}\text{—B}_{28}$ 2.10 Å, C_1B_{31} 5.17 Å, BB (diag.) 5.46 Å, BB (vöö) 5.91 Å, $\angle\text{BC}_1\text{B}$ 70,4° ja $\angle\text{BB}_{31}\text{B}$ 67,3°. Ka protoneerimisel oli antud molekul stabiilsem mitmetest teistest samalaadsetest süsteemidest. Stabiilsem oli ka seekord vorm, kus prooton asetus vööle (DPE = 250 kcal/mol). Vasakpoolsel joonisel oleva süsteemi energia oli 2 kcal/mol võrra kõrgem.

Leitud protoneeritud vormidest oli stabiilsem kümneboorisele vööle protoneeritud vorm (DPE = 225 kcal/mol).

5.3.4 $\text{CB}_{41}\text{H}_{42}^-$ põhinevad poolempiirilise meetodiga, PM3 arvutatud süsteemid (1:5:10:10:10:5:1)



$\text{CB}_{41}\text{H}_{42}^-$ põhinevad süsteemid olid käesolevas töös uuritustest suurimad. Fluoreerimata vormi iseloomulikud parameetrid olid: $\text{C}_1\text{—B}$ 1.72 Å, $\text{B}_2\text{—B}_3$ 1.99 Å, $\text{B}_{41}\text{—B}$ 1.75 Å, $\text{B}_{37}\text{—B}_{38}$ 1.95 Å, C_1B_{41} 6.24 Å, BB (diag.) 6.33 Å, BB (vöö) 6.34 Å, $\angle\text{BC}_1\text{B}$ 70,6° ja $\angle\text{BB}_{41}\text{B}$ 67,8°.

Protoneerides süsiniku suhtes antipodaalsesse asendisse, saadi tulemuseks kas naabervöölt võetud vesinikrühmaga eraldunud H_2 . Stabiilseimaks osutus naabervöö booril asuv tšenter (DPE = 268 kcal/mol). Erinevate protoneeritud vormide tekkesoojused mahtusid 14 kcal/mol sisse.

Ühekordselt fluoreeritud vorm käitus sarnaselt 1:5:10:10:5:1 vastavale süsteemile. Süsiniku suhtes antipodaalsesse asendisse protoneeritud vormi puhul eraldus jällegi H—F ning stabiilsem oli

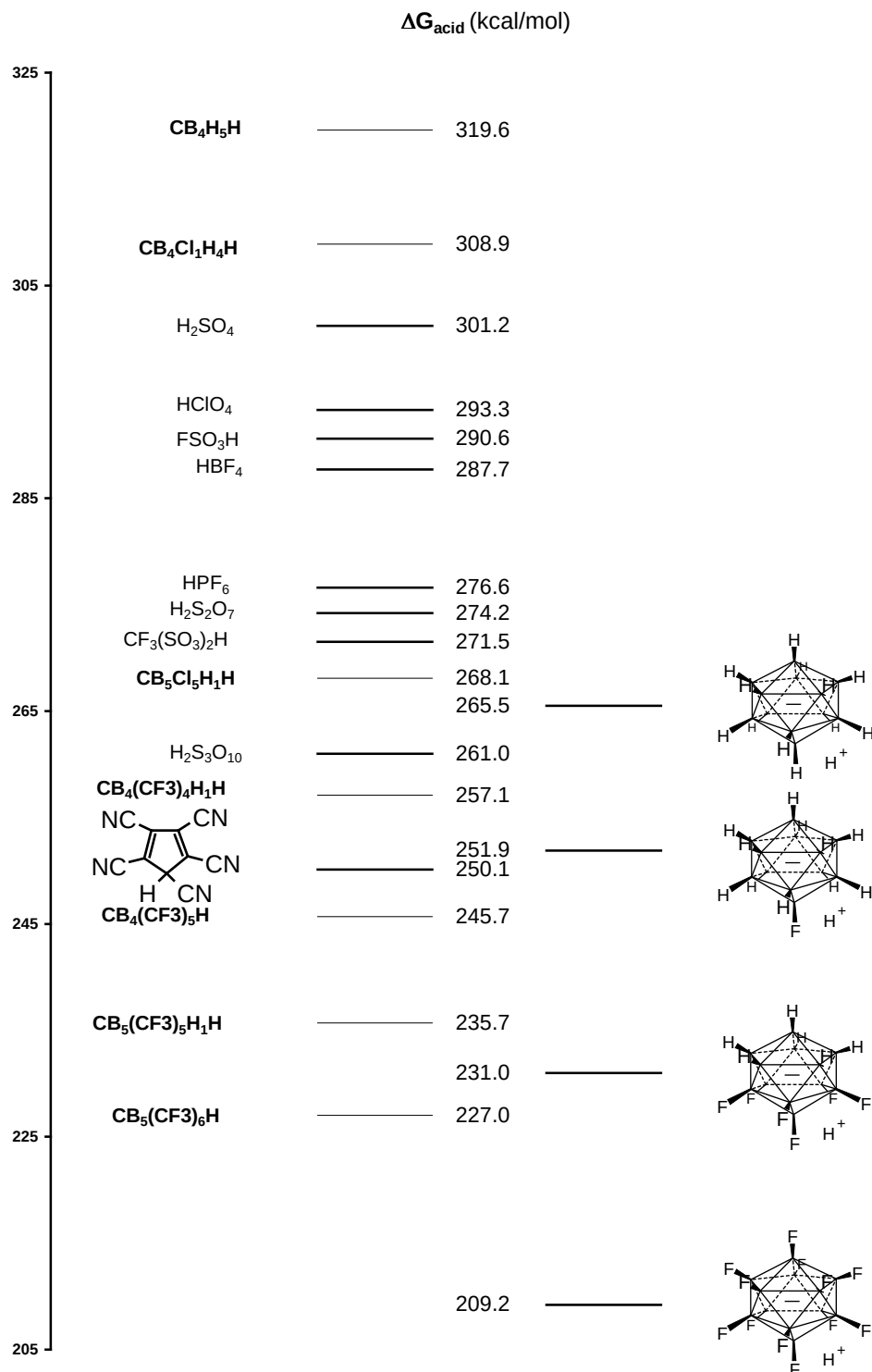
kõrvalasuvale boorile protoneeritud vorm (DPE = 267 kcal/mol).

$\text{CB}_{41}\text{F}_{16}\text{H}_{26}^-$ puhul oli stabiilseimaks keskmisele, esimesele fluoreerimata vööle protoneeritud vorm (DPE = 250 kcal/mol), mille tekkesoojus oli kõigist ülejäänutest madalam vähemalt 23 kcal/mol. Vastava aniooni parameetrid olid: $\text{C}_1\text{—B}$ 1.72 Å, $\text{B}_2\text{—B}_3$ 1.98 Å, $\text{B}_{41}\text{—B}$ 1.87 Å, $\text{B}_{37}\text{—B}_{38}$ 2.10 Å, C_1B_{41} 6.42 Å, BB (diag.) 6.55 Å, BB (vöö) 6.34 Å, $\angle\text{BC}_1\text{B}$ 70,5° ja $\angle\text{BB}_{41}\text{B}$ 68,4°.

Täielikult fluoreeritud vormi arvutused poolempiiriliste meetoditega ei koondunud.

5.4 Arutelu

Skeem 2. Karboraanidel põhinevate süsteemide 6-31+G* ja 6-311+G** baasidega arvutatud gaasifaasilised happelisused võrrelduna teiste superhapestega [4;26]. 6-31+G* on kasutatud 1-carba-*closo*-dodekaboraatide puhul. Ülejäänud on arvutatud kõrgema baasiga. Happelisused on kcal/mol skaalas.



5.4.1 Karboraan-happed üldises superhapete skaalas

Karboraan-happed võivad üldises superhapete skaalas omada kõige erinevamaid happelisusi (vt. eelpool toodud gaasifaasiliste superhappelisuste skaalat). On kasutatud väga erinevaid ja suhteliselt spetsiifilisi meetodeid, et hinnata anioonide ülimalt nõrka koordineerivat võimet ning nukleofiilsust. Väiksemate, kontsentreerituma negatiivse laenguga süsteemide happelisust ennustatakse päris madalale superhapete gaasifaasiliste happelisuste skaalas, kuskile HCl'ga võreldavateks, kuni paljuboorigiliste süsteemideni, mille happelisused, juba ainult vesinikasendajate kasutamisel, ulatuvad DFT B3LYP/6-31+G* tasemel arvutuste andmetel alla 270 kcal/mol [4]. Mitmesuguste elektrofiilsete asendusrühmade kasutamine lisab loomulikult happelisust veelgi, pakkudes mõnede neutraalsete superhapete, nagu dodekatrifluorometüülmonokarboraan $\text{CB}_{11}(\text{CF}_3)_{12}^-$ deprotoneerimisenergiaks suurus alla 200 kcal/mol [26].

Võib täheldada suurt erinevust selles, kuidas PM3 ja DFT meetodid ennustavad fluoreerimata vormide happelisusi [4]. Väiksemate süsteemide puhul jääb erinevus alla 20 kcal/mol, kuid mida suuremaks kasvab süsteem, seda enam alahindab poolempiirilise meetod karboraane. $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}\text{H}$ süsteemi puhul ulatub erinevus juba 32 kcal/mol-ni. Samas fluorasendajate hulga suurenemine süsteemis vähendab "kääre" tunduvalt, kuid ei kaota neid.

Käesolevas töös poolempiirilise meetodiga arvutamisel saadud tulemused näitavad, et booride arvu suurendamine karboraanis hajutab laengut ning muudab aniooni vähemaluseliseks (Tabel 4). Samas asendusrühmade lisamine on süsteemide happelisuse seisukohast mõnevõrra tulemusrikkam.

Võrreldes DFT B3LYP meetodi erinevate baasidega arvutatud tulemusi, võib näha selget sarnasust happelisustes, mis on arvutatud 6-31+G* ja 6-311+G** baasidega asendamata ja fluoridega asendatud süsteemide jaoks (Tabelid 1 ja 2). Tulemused gaasifaasiliste happelisuste väärtustes on 6-311+G** puhul 1-2 kcal/mol suurusjärgus kõrgemad. 3-21+G* baas hoolimata oma märgatavalt väiksemast arvutusaja kulust käesolevate süsteemide uurimisel adekvaatseks ei osutunud, kuna andis fluor-asendusrühmade arvu kasvades suurenevalt >20 kcal/mol erinevusi võrreldes suuremate baasidega (Tabelid 1-3). Võrreldes bakalaureuse töö tulemusi PM3 arvutustest DFT B3LYP meetodiga, siis võib täheldada esimese sobimatust geomeetria optimeerimiseks asendatud karboraanide puhul. Põhjus võib peituda karboraanides eksisteerivates, meetodi eksperimentaalsete parameetrite jaoks mittevastavates struktuurilistes omapärades, nagu hüpervalentsus.

Arvutatud gaasifaasiliste happelisuste absoluutväärtuste poolest ulatusid käsitletud derivaadid nõ "seinast seinale". Kõige vähemhappelisemad neist omasid tulemusi umbes 20 kcal/mol üle H_2SO_4 vastavate väärtuste ning $\text{CB}_5(\text{CF}_3)_6\text{H}$ erinevus ühest kõige happelisemaks peetud superhappest $\text{CB}_{11}\text{F}_{12}\text{H}$ oli alla 18 kcal/mol viimase kasuks [4] (vt Skeem 2).

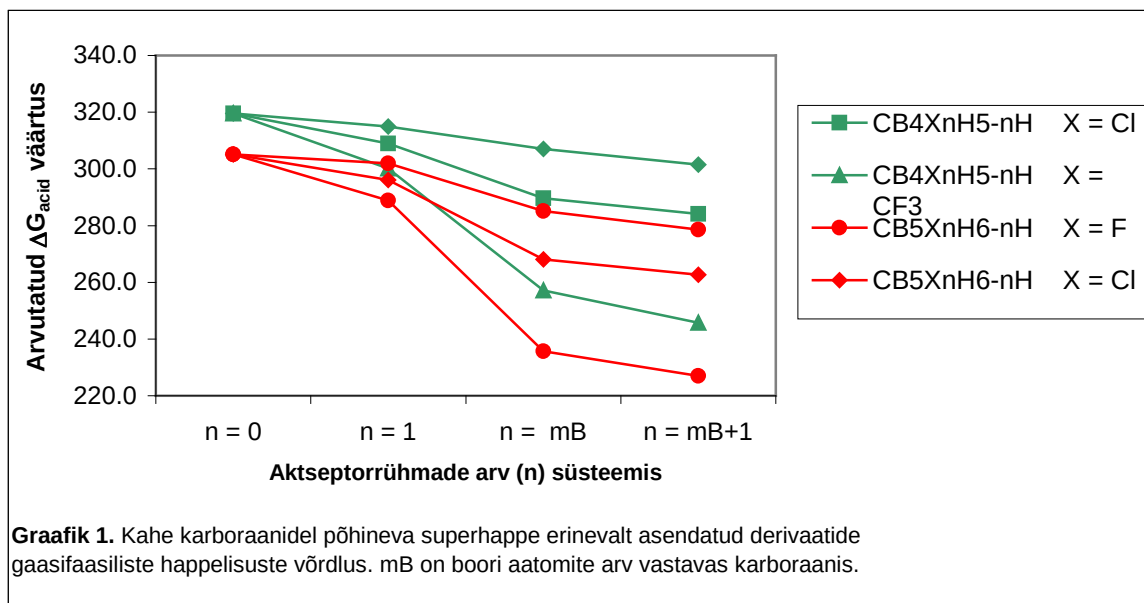
5.4.2 Karboraan-hapete struktuuri ja happelisuse sõltuvus

Kuigi käsitletud on ainult kolme erineva asendusrühmade arvuga vormi, võib tulemustest järeldada, et asendusrühmade lisamise mõju gaasifaasiliste happelisuste tõusule ühe asendusrühma tüübi lõikes on suhteliselt lineaarselt energeetilisi väärtusi kahandav (vt. Lisa, Graafik 2). Erinevused tekivad põhiliselt asendusrühmade tüüpidest ja boori aatomite arvust. Fluoro-asendajate mõju aniooni aluselisele on märgatavalt väiksem kloro-asendajate mõjust, viimased jäävad omakorda alla CF_3 -asendajatele. Graafikul esinev silmatorkav langus ΔG_{acid} väärtustes on tingitud põhiliselt asendusrühmade arvu järsust kasvust. Asendusrühmade arvu muutus $0 \rightarrow 1$ ja mB'st täielikult asendatud vormini teisel juhul kasvatab happelisust mõnevõrra vähem (Tabel 7).

Mõlema aniooni struktuuri juures võib täheldada, et mida tugevama laengu aktseptoriga on tegu, seda suurem on energeetiline erinevus esimese ja viimase asendusrühma lisamise vahel. Samuti on näha tagasihoidlikum happelisuse tõus suuremate süsteemide puhul, mida avaldab ühe asendusrühma lisamine.

Üldine tähendatav tendents molekuli kuju ja happelisuste seostes on, et molekuli pinna suurenedes süsteemi happelisus tõestpoolest kasvab. Käesolevate andmete põhjal küll mitte sellisel määral, nagu esialgu arvatud. DPE langus $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}\text{H} \rightarrow \text{CB}_{41}\text{H}_{42}\text{H}$ jääb 24 kcal/mol juurde [4], vastavate ühekordselt fluoreeritud vormide puhul saadi tulemuseks isegi ainult 1 kcal/mol kasv.

Graafik 1. Kahe karboraanidel põhineva superhappe erinevalt asendatud derivaatide DFT B3LYP/6-311+G** arvutatud gaasifaasiliste happelisuste võrdlus. mB on boori aatomite arv vastavas karboraanis. Happelisused ΔG_{acid} on toodud kcal/mol skaalas.



Elektronegatiivsete rühmade lisamine tõstis süsteemide happelisust, sõltuvalt süsteemi suuruselt. Suuremate süsteemide puhul jäi mõju hoopiski väikseks (1 kcal/mol). Rohkemate fluoriide lisamisel (esimese kümneboorise vööni) ilmnemise suured süsteemide happelisemad omadused, kuna nad lihtsalt mahutavad oma pinnale arvuliselt rohkem elektronegatiivseid rühmi.

Märkima peaks, et $\text{CB}_{31}\text{H}_{16}\text{F}_{16}\text{H}$ ja $\text{CB}_{41}\text{H}_{26}\text{F}_{16}\text{H}$ andsid väga sarnased DPE tulemused, st kerade suuruste erinevused selliste mastaapide juures mängivad märksa vähem rolli võrreldes elektronegatiivsete rühmade arvuga.

Tabel 7. Asendusrühmade hulga ühe võrra tõstmise mõju asendamata ja kõigil boori tippudel asendatud süsteemide jaoks (kcal/mol)

	$\text{CB}_4\text{X}_5\text{H}$	$\text{CB}_5\text{X}_6\text{H}$
$\text{F}_0 \rightarrow \text{F}_1$	4.7	3.2
$\text{F}_{mB} \rightarrow \text{F}_{mB+1}$	5.6	6.5
$\text{Cl}_0 \rightarrow \text{Cl}_1$	10.6	9.0
$\text{Cl}_{mB} \rightarrow \text{Cl}_{mB+1}$	5.5	5.3
$(\text{CF}_3)_0 \rightarrow (\text{CF}_3)_1$	19.5	16.2
$(\text{CF}_3)_{mB} \rightarrow (\text{CF}_3)_{mB+1}$	11.4	8.7

5.4.3 Karboraan-anioonide eelistatud protoneerumistsentrid

Lähtudes eelnevalt avaldatud töödest [4;30;23] võiks arvata, et kõige sobivam paik prootonile on karboraan-aniooni kahe B—X rühma vahel, mis on vastasasendis süsinikule ning kõige vähem sobiv protoneerumistsenter (va kera keskpunkt) on süsiniku ümbruses. Huvitaval kombel käesolevas töös käsitletud süsteemide jaoks saadi teistsuguseid tulemusi.

Lähtegeomeetrias katsetati vesinikiooni asupaigana võimalikult erinevaid kohti, nagu süsiniku suhtes antipodaalne boori tipp ja selle asendaja, keskmise vöö boori tipp ja selle asendaja ning süsiniku aatom ja selle asendaja. Kõigi nende puhul toimus kas vesiniku lahkumine koos asendusrühmaga (põhiliselt, kui

protoneeriti asendusrühmale), saadi väga madal happelisus või “puur” avanes täielikult (kui prooton paiknes “kalasaba” kujuliselt, asendusrühmaga lähedasel kaugusel boori tipust. B—H kaugus ca 1.2 Å).

Realistlikumaid tulemusi andsid protoneeritud vormid, mille lähtegeomeetriaks oli valitud süsteem, milles prooton asus molekulis süsiniku suhtes vastasküljel mõnel tahul. Saadud happelisused olid üle 10 kcal/mol kohta soodsamad süsiniku suhtes antipodaalses asendis olevale boorile “kalasaba” kujuliselt protoneeritud vormi suhtes ja üle 50 kcal/mol kohta asendusrühmadele protoneeritud vormidest. Mainitud protoneerimistsenter oli $\text{CB}_5\text{X}_n\text{H}_{6-n}\text{H}$ ($\text{X} = \text{F}; \text{Cl}; \text{CF}_3$) süsteemide puhul niivõrd soodus, et ka lähtegeomeetrias vastasküljele pandud vesinikioon liikus geomeetria optimeerimise käigus sinna.

Üldjoontes sarnane protoneerimistsentri asupaik 1:3:1 ja 1:4:1 võrdluses siiski vähesel määral erines. Kui 1:3:1 süsteemi puhul oli eelistatud süsinikust antipodaalse ja ühe keskmise vöö boori lähedus (BH^+ kaugused mõlemast tipust 1.3 - 1.4 Å), siis 1:4:1 puhul asus prooton keskmise vöö booride läheduses (BH^+ vaheline kaugus ca 1.35 Å).

Ilmselt vesinikiooni seostumine anioonis ainult ühe tipuga pole energeetiliselt kuigi soodne ning asendusrühmade suhteliselt suure distantsi tõttu (üle 4 Å mõlemal mõlema “puuri” tüübi puhul) ka asendusrühmade vahele paiknedes pole prooton piisavalt stabiliseeritud.

Suurte süsteemide puhul protoneerimistsentrite asupaigas eelpool nähtud korrapära ei täheldatud. Fluoreerimata vormide puhul hakkas protoneerimine toimuma eelistatult ühele kümnebooristest vöödest. Ühekordselt süsiniku suhtes antipodaalsesse asendisse fluoreeritud vormi eelistatud protoneerimistsentrid olid eelistatult süsiniku suhtes molekuli vastaspoolel olevad viieboorilise vöö tipud. Kui asendada vesinikrühmad molekulis alates tipuboorist kuni esimese kümneboorilise vööni, siis võib eelistatud protoneerimistsentri nihkumist jällegi süsteemi ekvaatori ümbrusse fluoreerimata boorile. Täielikult fluoreeritud süsteemide jaoks mingeid seaduspärasusi eelistatud protoneerimistsentrite kohta käesoleva töö raames välja tuua ei saa.

6 Kokkuvõte

Käesolevas töös modelleeriti ja uuriti mõningate vahedega kolme aasta jooksul mitmesuguseid karboraanidel põhinevaid nõrgalt koordineeruvaid anioone ning nende konjugeeritud hapete derivaate. Molekulide tüübid jagunesid “puuri” ehituse järgi laias laastus tüüpideks: 1:3:1 ja 1:4:1 ehk siis brutovalemi järgi vastavalt $\text{CB}_4\text{X}_n\text{H}_{5-n}^-$ ja $\text{CB}_5\text{X}_n\text{H}_{6-n}^-$. Kõikidele tüüpidele loodi vastavad ühekordselt, kõikidel booridel ja täielikult asendatud vormid. Asendusrühmadena kasutati F, Cl ja CF_3 substituentide.

Kõikidele süsteemidele viidi läbi geomeetria optimeerimine ning sagedusarvutused DFT B3LYP meetodiga 6-311+G** tasemel baasiga. Tulemuste hindamisel kasutati eelnevalt tehtud arvutusi sama meetodi 6-31+G* ja 3-21+G* baasidega.

Arvutustest saadud energeetilistest väärtustest leiti süsteemide erinevalt protoneeritud vormide gaasifaasiliste happelisuste ΔG_{acid} väärtused, mida omavahel võrreldes valiti kõige stabiilsema vormi, kui kõige vähemhappelisema ja seega tõenäolisema struktuur.

Üldine tähendatav tendents karboraani kuju ja happelisuste seostes on, et molekuli pinna suurenedes süsteemi happelisus kasvab. Tähtis faktor on kindlasti ka “puuri” kuju lähenemine sfäärile, mis parandab laengu hajutatust ja vähendab võimalust negatiivse laengu kontsentreerumiseks väljaulatuvatele nurkadele või tippudele.

Sellegipoolest 1:3:1 ja 1:4:1 tüüpi süsteemide puhul põhiliseks faktoriks aniooni aluselisuse kahanemisel on elektronaktseptoorsete asendusrühmade lisamine, sest võimalused laengu hajumiseks väikestel pindadel on suhteliselt piiratud. Samas iga aktseptorrühma lisamise mõju väiksema karboraani happelisusele ja ka struktuurile on absoluutväärtuselt mõnevõrra marginaalsem kui suuremale, ehkki rohkemast boori tippude arvust tulenev võimalus lisada enam asendusrühmi saab lõppkokkuvõttes määravaks maksimaalsele happelisusele erinevate derivaatide lõikes.

Oma roll on loomulikult ka asendusrühma võimel siduda negatiivset laengut. Üle B—F ja B—Cl rühmade domineerib siin kindlalt B— CF_3 , mis 1:3:1 maksimaalselt asendatud süsteemi puhul viis vastavad energeetilised väärtused madalamaks isegi täielikult kloreeritud ja fluoreeritud 1:4:1 süsteemidest.

Erinevate baaside võrdluses fluoreeritud süsteemide puhul tõusis esile 6-31+G* ja 6-311+G**'ga saadud tulemuste suhteline sarnasus, mis näitab, et kõrgema baasi kasutamine karboraanide puhul ei ole hädavajalik ning rohkemate aatomitega süsteemide puhul, kui käärid arvutusajas kasvavad märkimisväärselt, on 6-31+G* ilmselt optimaalsem.

Käesolevas töös poolempiirilise meetodiga PM3 arvutatud suured süsteemid näitasid, et pinna suurendamisest efektiivsem meetod aniooni aluselisuse kahandamisel on asendusrühmade kasutamine. Järgmises astmes võiks üritada nende gaasifaasiliste happelisuste arvutamist mõnevõrra täpsema DFT B3LYP/6-31+G* baasiga.

7 Summary

In this dissertation some carborane-based weakly coordinating anions and their conjugate acid derivatives were studied. Considering the amount of vertexes the types of molecules were divided into species as 1:3:1 and 1:4:1, or by the brutto formula $\text{CB}_4\text{X}_n\text{H}_{5-n}^-$ and $\text{CB}_5\text{X}_n\text{H}_{6-n}^-$. For both types singly, $n\text{X} = \text{mB}$ and fully substituted derivatives were created. As substituents F, Cl and CF_3 -groups were used.

For all systems geometry optimization and frequency calculations were made with DFT B3LYP method at 6-311+G** level. For comparison calculations with the same method at 6-31+G* and 3-21+G* level were made.

From the energy values of the results of the calculations the acidities ΔG_{acid} of different protonated species were found. The protonated form with the lowest acidity value was considered as the most probably occurring, therefore the most stable structure.

General relation between the shape and acidity of the systems is that with the enlargement of the surface area, the acidity increases. Important factor is also that the shape of the cluster turns more spherical which improves charge delocalization and reduces the possibility of negative charge concentration on the vertexes of the cage.

Nevertheless the main factor decreasing the basicity of 1:3:1 and 1:4:1 anions is the addition of the substituents, because the possibility to delocalize the charge is a bit limited. The addition of each substituent has stronger effect on acidity and structure of a small system, although the possibility to add more substituents overrules it throughout different derivatives of the large ones.

The acidity depends considerably on the charge-withdrawing ability of a substituent as well. Over B—F and B—Cl groups dominates here definitely B— CF_3 which in case of maximum degree of substitution of $\text{CB}_4(\text{CF}_3)_5\text{H}$ took ΔG_{acid} value below fully Cl- and F-substituted 1:4:1 systems.

When comparing different basis sets the main highlight was strong correlation between the results of 6-31+G* and 6-311+G**. This shows, that using larger base is not absolutely necessary, and in case of the systems with more atoms, where the differences in CPU times are more considerable, 6-31+G* is probably more optimal.

The results of the calculations of the large systems with semiempirical method PM3 showed, that more effective method to reduce the basicity of the anion is adding substituents rather than increasing the surface area of a molecule. In future more accurate calculations with DFT B3LYP/6-31+G* base is in the agenda.

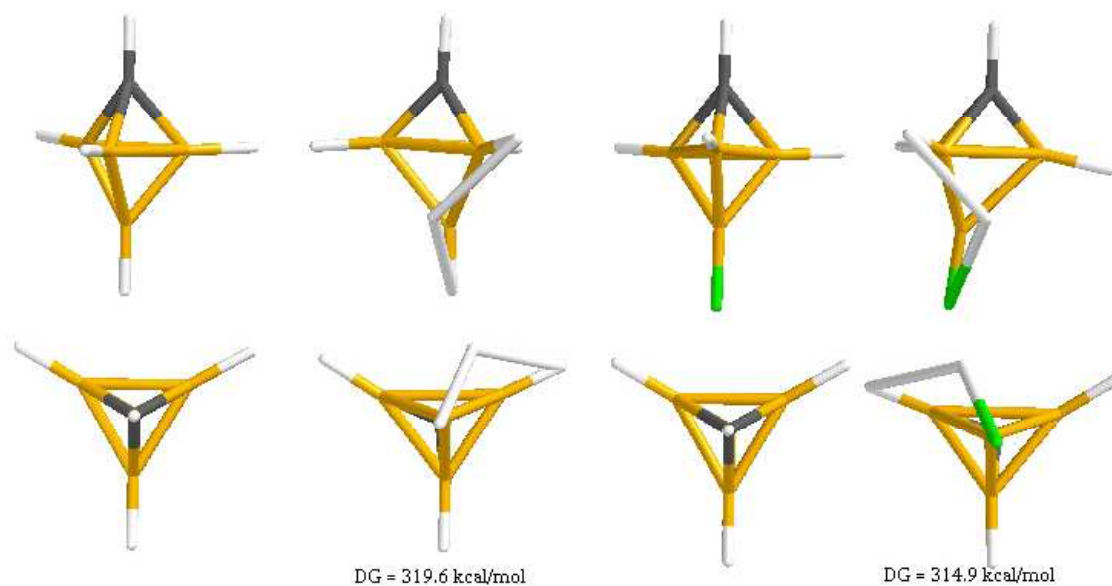
8 Kasutatud kirjandus

1. Koppel, I. A.; Taft, R. W.; Anvia, F.; Zhu, S.; Hu, L.; Sung, K.; DesMarteau, D. D.; Yagupolskii, L. M.; Yagupolskii, Y. L.; Ignat'ev, N. V.; Kodratenko, N. V.; Volkonskii, A. Y.; Vlasov, V. M.; Notario, R.; Maria, P.-C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 3047-3057.
2. Hall, N. F.; Conant, J.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49, 3047.
3. Olah, G.A.; Prakash, S.K.; Sommer, J. *Superacids*; Wiley: New York, 1985 and references therein.
4. Koppel, I. A.; Burk, P.; Koppel, I.; Leito, I.; Sonoda, T.; Mishima, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5114-5124.
5. Lias, S. G.; Bartmess, J. E.; Liebman, J. F.; Holmes, J. L.; Levin, R. D.; Mallard, G. W. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, Suppl. 1.
6. Yagupolskii, L. M. *Aromatic and Heterocyclic Compounds With Fluorine-Containing Substituents*; Naukova Dumka: Kiev, **1988**.
7. Koppel, I. A.; Burk, P.; Koppel, I.; Leito, I. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5594-5600.
8. Burk, P.; Koppel, I. A.; Koppel, I.; Yagupolskii, L. M.; Taft, R. W. *J. Comput. Chem.*, **1996**, 17, 30-41.
9. Koppel, I. *Quantum Chemical Study of Acidity of Strong and Superstrong Brønsted Acids*; Tartu Ülikool, **2001**. Ph.D. dissertatsioon.
10. Viggiano, A. A.; Henchman, M. J.; Dale, F.; Deakyne, C. A.; Paulson, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4299.
11. Otto, A. H.; Steiger, T.; Schrader, S. *Chem. Commun.* **1998**, 381.
12. Boyd, R. H. *J. Phys. Chem.* **1963**, 67, 737.
13. Troughton, E. B.; Molter, K. E.; Arnett, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6726.
14. Reed, A.C. *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 133-139.
15. Stasko, D.; Hoffmann, S. P.; Kim, K.-C.; Fackler, N. L. P.; Larsen, S. A.; Drovetskaya, T.; Tham, F. S.; Reed, C. A.; Rickard, C. E. F.; Boyd, P. D. W.; Stoyanov, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 124, 13869-13867.
16. <http://reedgroup.ucr.edu/projects/proj1.htm>
17. Reed, C. A.; Kim, K.-C.; Bolskar, R. D.; Mueller, L. *Science*, **2000**, 289, 101-104.
18. Dagani, R. *C&EN*. Washington, **1998**, 4. mai, 49-54.
19. Special Issue: Frontiers in Lanthanide Chemistry. *Chem. Revs.*, **2002**, 102, Nr. 6.
20. <http://reedgroup.ucr.edu/projects/proj4.htm>
21. King, B. T.; Zharov, Ilya; Michl, J. *Chemical Innovation*, **2001**, vol. 31, 12, 23-31.
22. Reed, C. A.; Stasko, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 1148-1149.
23. Stoyanov, E. S.; Hoffmann, S. P.; Juhasz, M.; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3160-3161.
24. http://pubs.acs.org/subscribe/journals/ci/31/i12/html/12michl_fig3.html
25. Jemmis, E. D.; Balakrishnarajan, M. M. *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 93-144.
26. Koppel, I. A.; Lipping, L.; Leito, I.; Burk, P.; Mishima, M.; Sonoda, T. *KISPOC IX*, **2001**.
27. Taft, R. W.; Koppel, I. A.; Topsom, R. D.; Anvia, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2047 and references therein.
28. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley & Sons Ltd, **1999**.
29. Burk, P.; Koppel, I. A.; Koppel, I.; Leito, I.; Travníkova, O. *J. Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 323, 428-489.
30. Balarayan, P.; Gadre, S. H. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9613-9615.

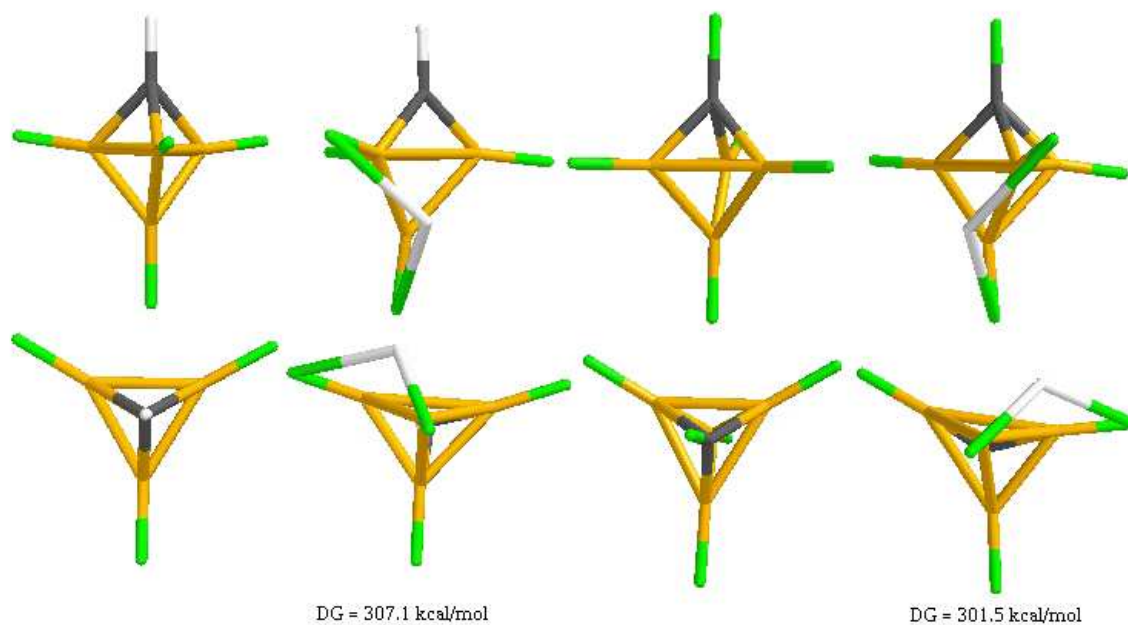
-
31. Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, 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.; Bakken, V.; 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.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

9 Pildid hapetest ja nende konjugeeritud anioonidest

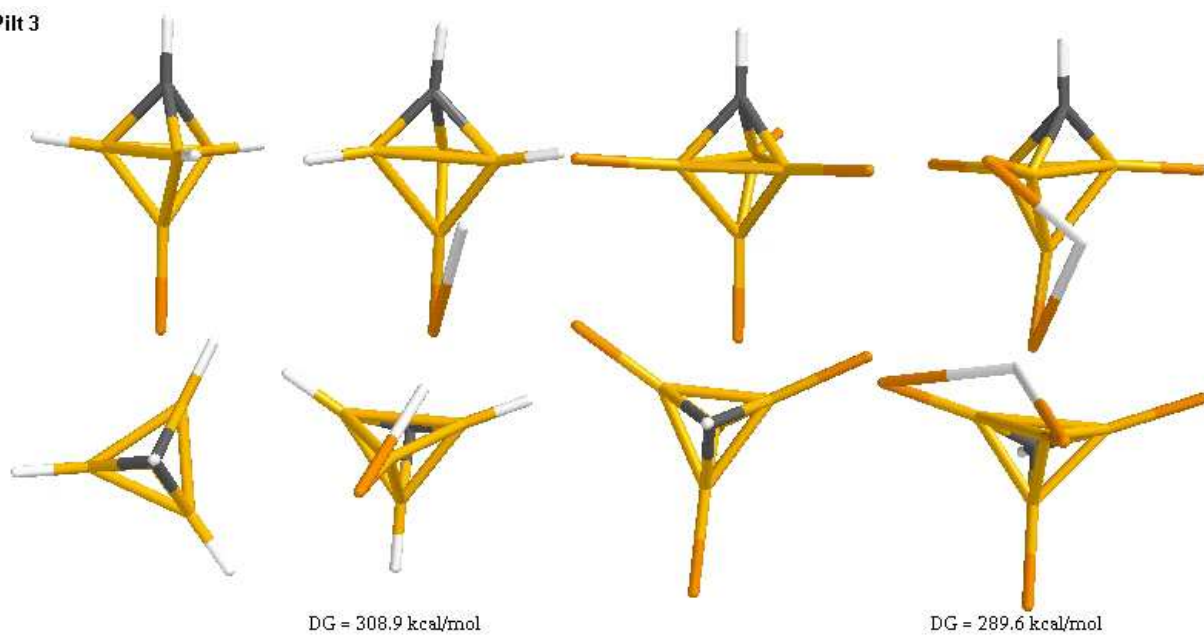
Pilt 1.



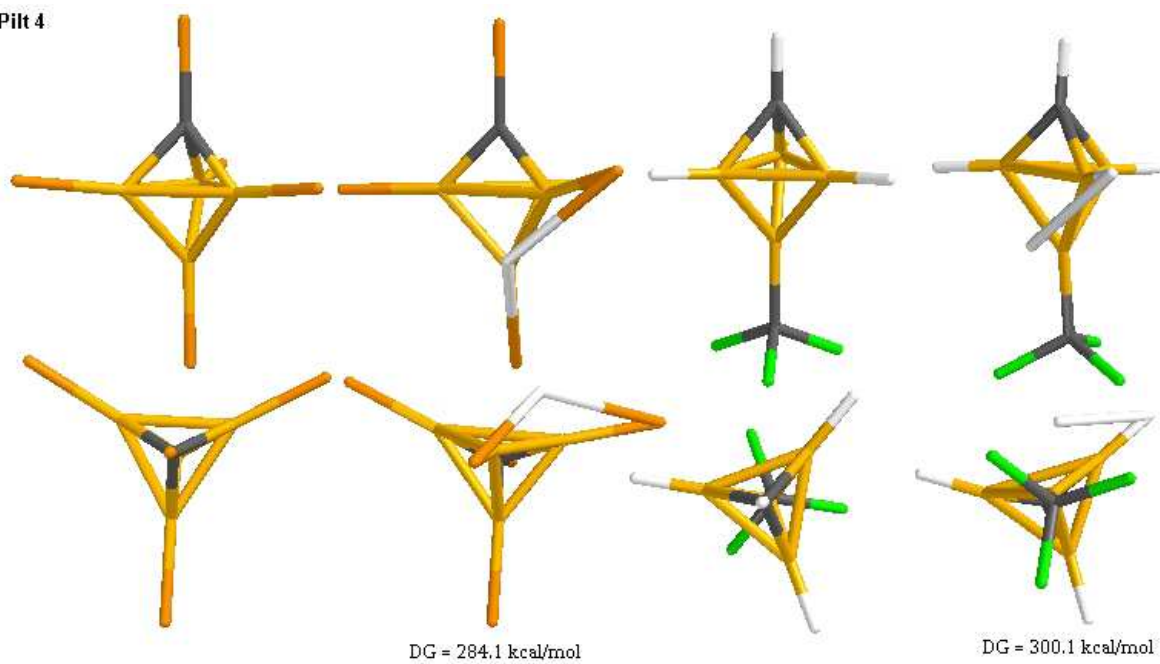
Pilt 2.



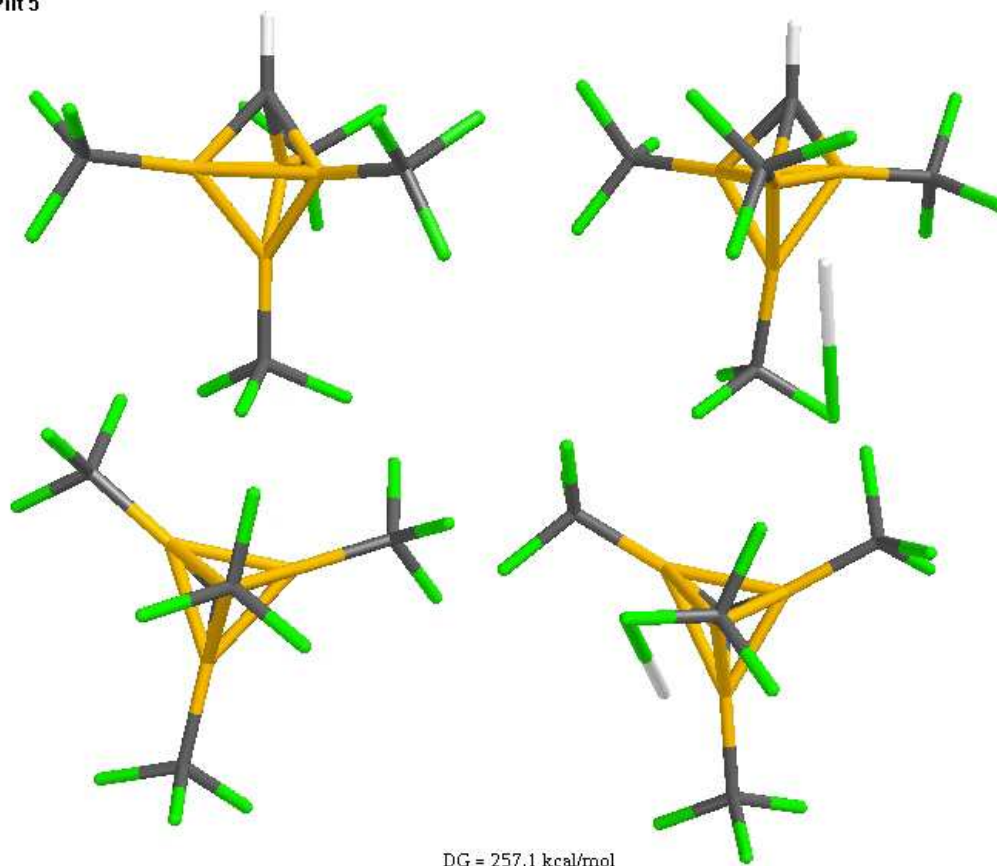
Pilt 3



Pilt 4

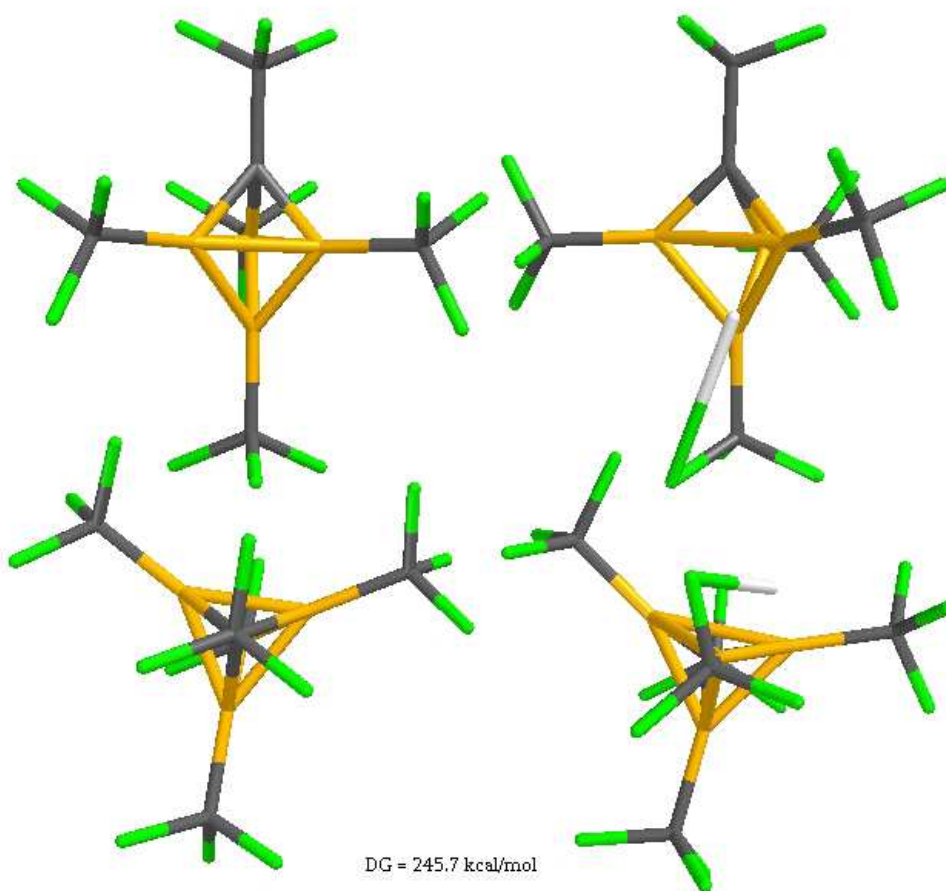


Pilt 5



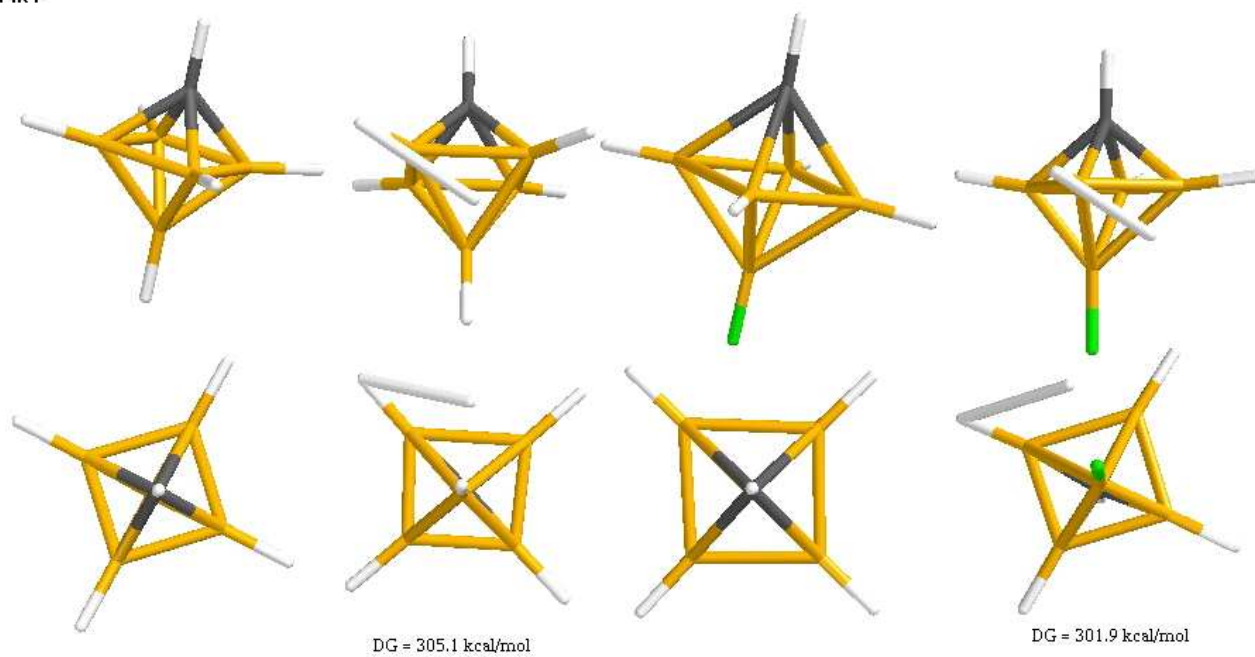
DG = 257.1 kcal/mol

Pilt 6

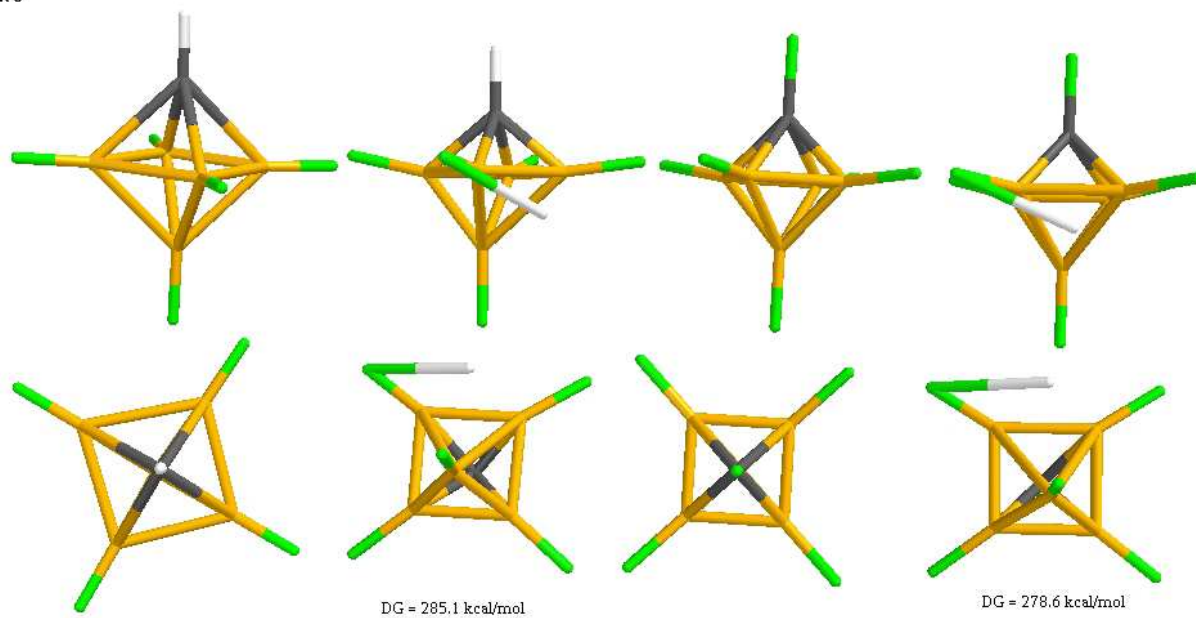


DG = 245.7 kcal/mol

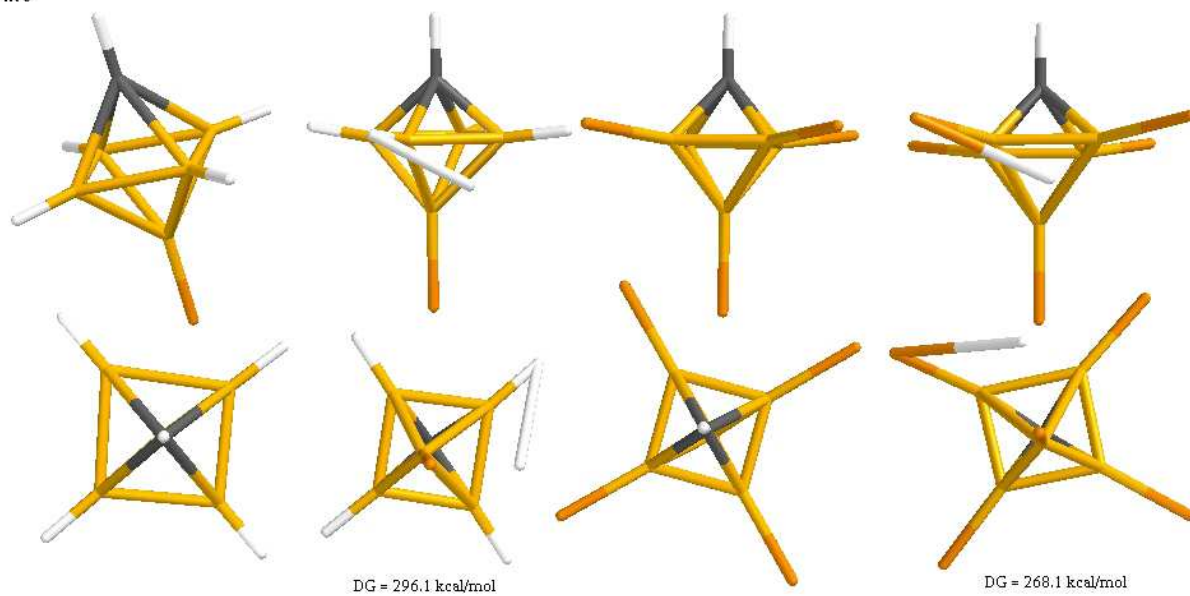
Pit 7



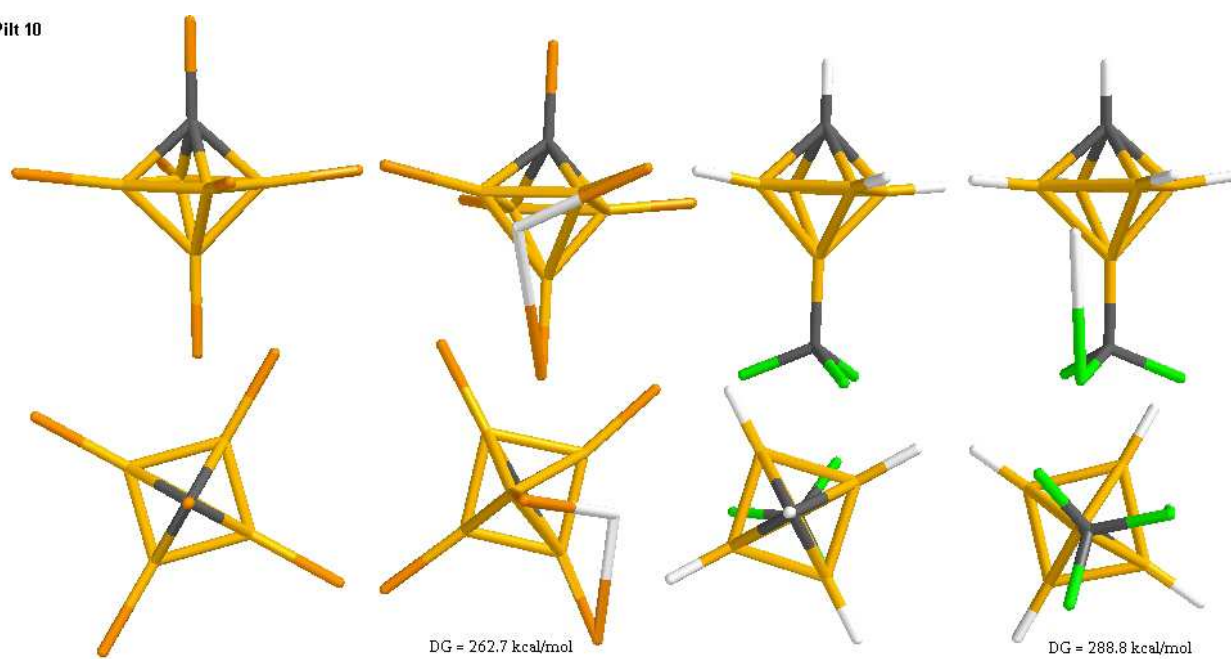
Pit 8



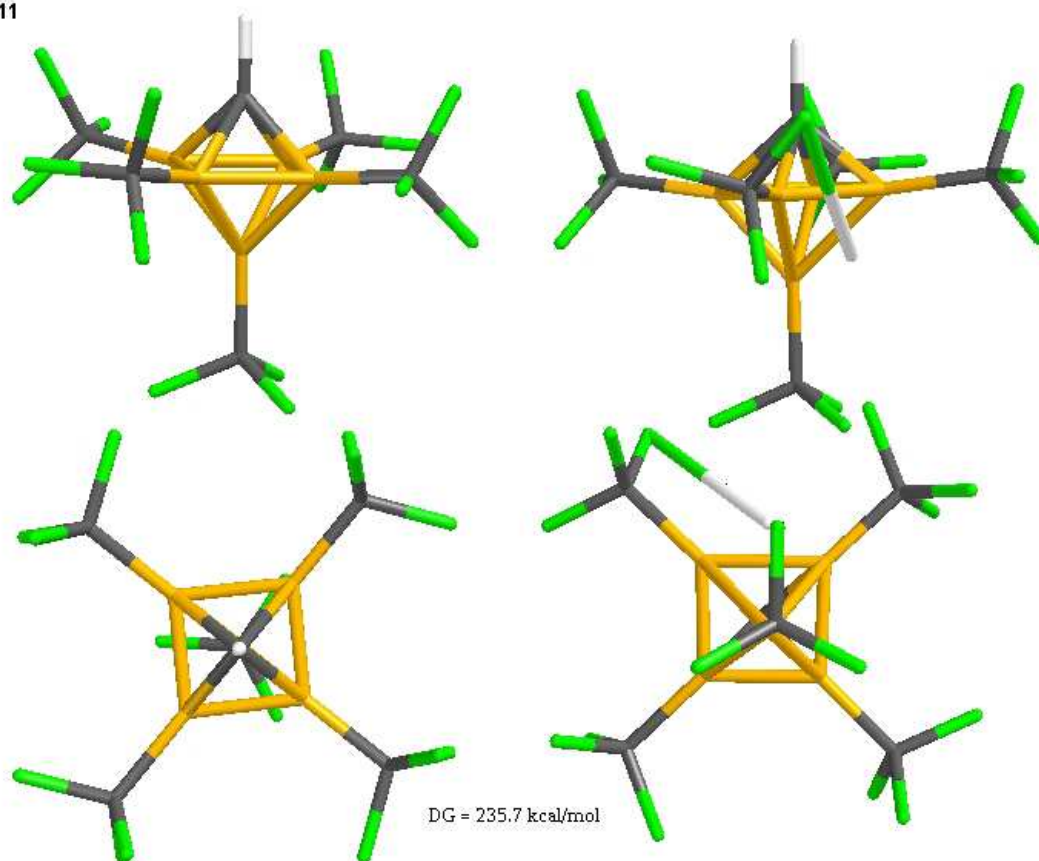
Pilt 9



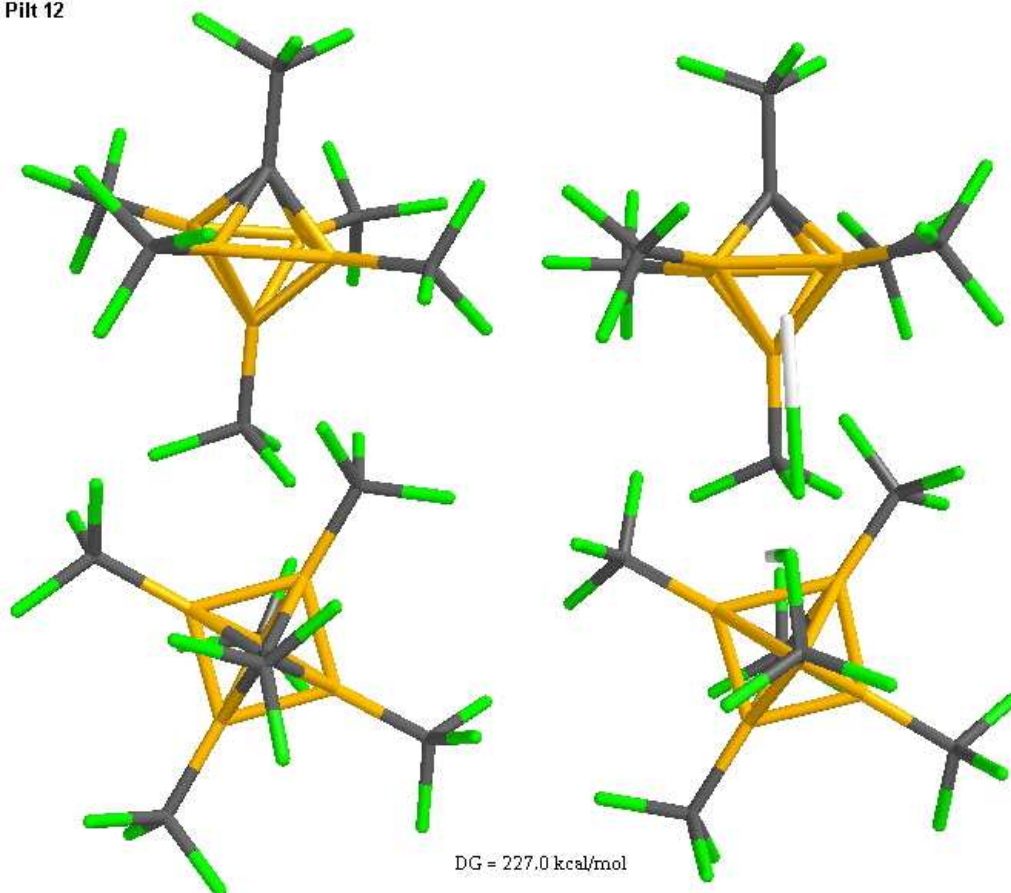
Pilt 10



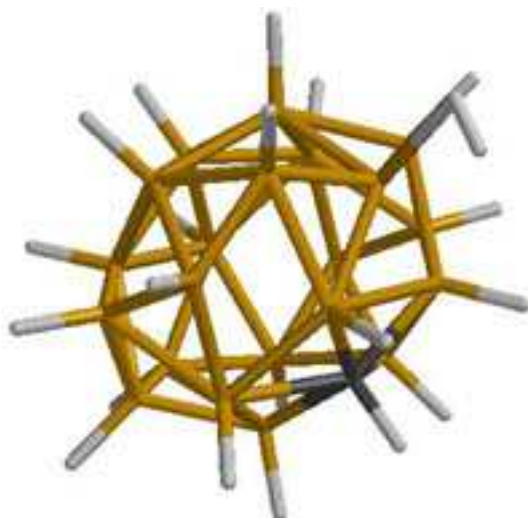
Pilt 11



Pilt 12

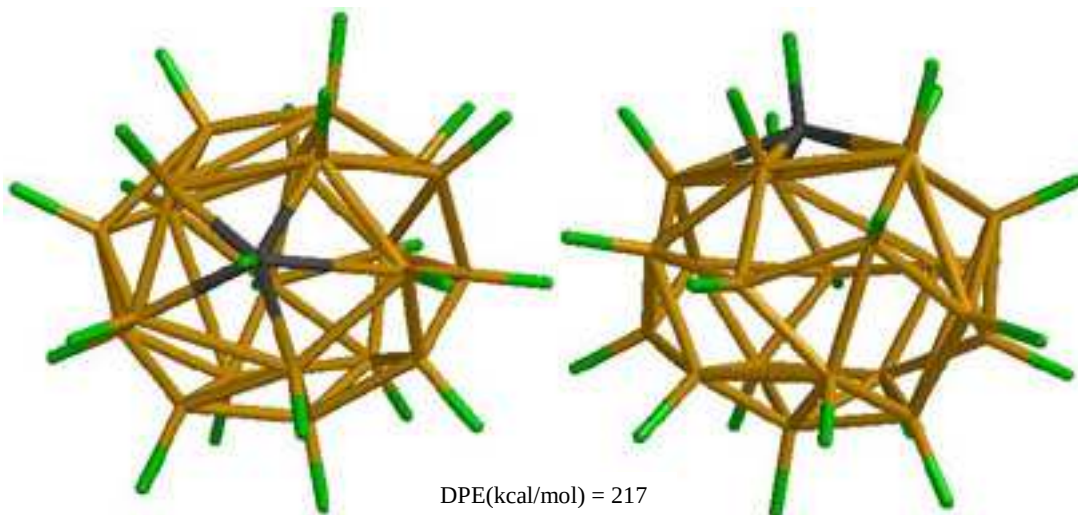


Pilt 13



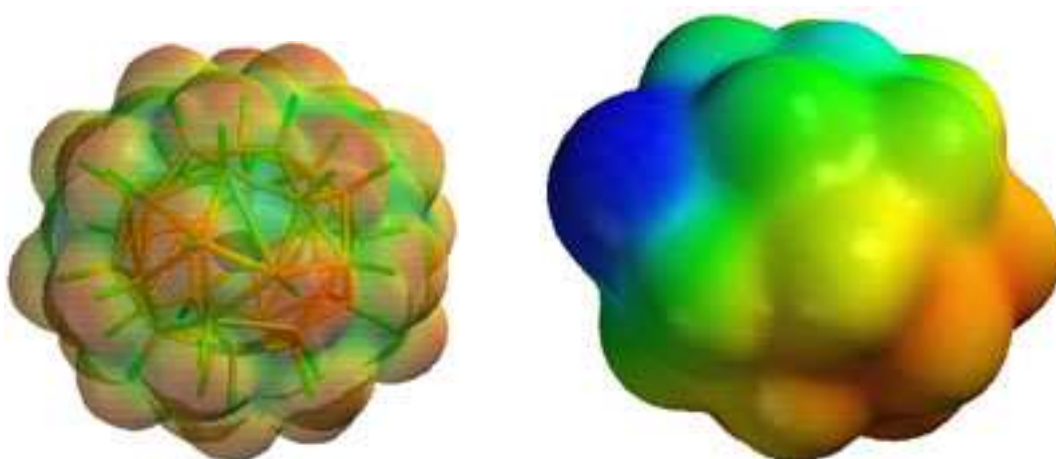
DPE(kcal/mol) = 281

Pilt 14



DPE(kcal/mol) = 217

Pilt 15



10 Lisad

Lisa 1. $\text{CB}_4\text{X}_n\text{H}_{5-n}\text{H}$ tüüpi hapete arvutustulemused arvutatud 6-311+G** baasiga, kus E on süsteemi koguenergia, H entalpia ja G vabaenergia 298 K juures.

	Nimag	E ^a	H (298 K) ^a	G (298 K) ^a	ΔH	ΔG
1 : 3 : 1 alggeomeetriad					kcal/mol	kcal/mol
CB₄H₅⁻	0	-140.5861	-140.5154	-140.5463		
H ⁺ BBB tahul	0	-141.1150	-141.0330	-141.0656	326.3	319.6
B ₅ - B sidemel	0	-141.1150	-141.0329	-141.0656	326.3	319.6
H ⁺ BCB tahul	0	-141.0834	-141.0015	-141.0350	306.5	300.4
"kalasaba" B ₅ booril	0	-141.0989	-141.0199	-141.0519	318.1	311.0
CB₄H₄F⁻	0	-239.9140	-239.8484	-239.8819		
H ⁺ BBB tahul	0	-240.4353	-240.3583	-240.3937	321.5	314.9
B ₅ - B sidemel	0	-240.4353	-240.3583	-240.3937	321.5	314.9
H ⁺ BCB tahul	0	-240.4117	-240.3348	-240.3703	306.7	300.2
CB₄F₄H⁻	0	-537.9094	-537.8589	-537.9004		
H ⁺ BBB tahul	0	-538.4175	-538.3560	-538.3997	313.4	307.1
B ₅ - B sidemel	0	-538.4164	-538.3547	-538.3983	312.6	306.2
H ⁺ BCB tahul	0	-538.4001	-538.3381	-538.3817	302.2	295.8
H ⁺ keskmise vöö F'I	0	Eraldus HF, "puur" lagunes laiali!				
CB₄F₅⁻		-637.1638	-637.1198	-637.1655		
H ⁺ BBB tahul	0	-637.6617	-637.6069	-637.6533	307.1	299.8
B ₅ - B sidemel	0	-637.6660	-637.6107	-637.6561	309.5	301.5
H ⁺ BCB tahul	0	-637.6491	-637.5938	-637.6397	298.9	291.3
H ⁺ C vastastipu F'I	0	-637.5768	-637.5214	-637.5697	253.5	247.3
H ⁺ keskmise vöö F'I	0	Eraldus HF, "puur" lagunes laiali!				
CB₄H₄Cl⁻	0	-600.2667	-600.2016	-600.2365		
H ⁺ BBB tahul	0	-600.7782	-600.7023	-600.7388	315.6	308.9
H ⁺ BCB tahul	0	-600.7542	-600.6782	-600.7152	300.5	294.1
CB₄Cl₄H⁻	0	-1979.3036	-1979.2559	-1979.3023		
B ₅ - B sidemel	0	-1979.7834	-1979.7256	-1979.7739	296.2	289.6
H ⁺ BBB tahul	0	-1979.7818	-1979.7246	-1979.7736	295.6	289.4
H ⁺ BCB tahul	0	-1979.7604	-1979.7026	-1979.7514	281.8	275.5
CB₄Cl₅⁻		-2438.9262	-2438.8861	-2438.9364		
B ₅ - B sidemel	0	-2439.3976	-2439.3475	-2439.3992	291.0	284.1
H ⁺ BBB tahul	0	-2439.3942	-2439.3448	-2439.3976	289.3	283.1
H ⁺ BCB tahul	0	-2439.3667	-2439.3168	-2439.3695	271.8	265.5
CB₄H₄CF₃⁻	0	-477.7703	-477.6898	-477.7319		
H ⁺ BBB tahul		-478.2683	-478.1766	-478.2202	307.0	300.1
H ⁺ BCB tahul		-478.2399	-478.1484	-478.1941	289.3	283.8
CB₄H₄(CF₃)₄⁻	0	-1489.2825	-1489.1726	-1489.2479		
H ⁺ BBB tahul	0	-1489.7121	-1489.5916	-1489.6676	264.4	257.1
H ⁺ BCB tahul	0	-1489.6874	-1489.5674	-1489.6451	249.2	243.0
CB₄H₄(CF₃)₅⁻	0	-1826.4377	-1826.3193	-1826.4036		
H ⁺ BBB tahul	0	-1826.8491	-1826.7202	-1826.8052	253.1	245.7
H ⁺ BCB tahul	0	-1826.8103	-1826.6815	-1826.7659	228.7	221.0

^a Antud hartreedes. 1 Hartree = 627.5 kcal/mol.

Lisa 2. $\text{CB}_5\text{X}_n\text{H}_{6-n}\text{H}$ tüüpi hapete arvutustulemused arvutatud 6-311+G** baasiga, kus E on süsteemi koguenergia, H entalpia ja G vabaenergia 298 K juures.

	Nimag	E ^a	H (298 K) ^a	G (298 K) ^a	ΔH	ΔG
1 : 4 : 1 alggeomeetriad					kcal/mol	kcal/mol
CB_5H_6^-	0	-166.1011	-166.0138	-166.0471		
H ⁺ BBB tahul	0	-166.6073	-166.5094	-166.5433	312.5	305.1
H ⁺ BCB tahul	0	-166.6073	-166.5094	-166.5432	312.4	305.1
$\text{CB}_5\text{H}_5\text{F}^-$	0	-265.4333	-265.3511	-265.3866		
H ⁺ BBB tahul	0	-265.9345	-265.8415	-265.8778	309.2	301.9
C - B sidemel	0	-265.9346	-265.8415	-265.8777	309.2	301.9
H ⁺ BCB tahul	0	-265.9345	-265.8415	-265.8778	309.2	301.9
$\text{CB}_5\text{F}_5\text{H}^-$	0	-662.7349	-662.6739	-662.7194		
H ⁺ BBB tahul	0	-663.2095	-663.1377	-663.1837	292.5	285.1
C - B sidemel	0	-663.2095	-663.1376	-663.1836	292.5	285.0
H ⁺ BCB tahul	0	-663.2095	-663.1377	-663.1837	292.5	285.1
CB_5F_6^-	0	-761.9869	-761.9326	-761.9809		
H ⁺ BBB tahul	0	-762.4511	-762.3863	-762.4349	286.1	278.6
H ⁺ BCB tahul	0	Lagunes laiali!				
C - B sidemel	0	Lagunes laiali!				
H ⁺ C keskmise vöö F'I	0	-762.3679	-762.3032	-762.3519	234.0	226.5
H ⁺ C keskmise vöö F'I	2	-762.3693	-762.3058	-762.3535	235.7	227.5
$\text{CB}_5\text{H}_5\text{Cl}^-$	0	-625.7821	-625.7007	-625.7376		
H ⁺ BBB tahul	0	-626.2737	-626.1818	-626.2195	303.4	296.1
H ⁺ BCB tahul	0	-626.2737	-626.1818	-626.2195	303.4	296.1
C - B sidemel	1	-626.2219	-626.1326	-626.1703	272.5	265.3
$\text{CB}_5\text{Cl}_5\text{H}^-$	0	-2464.4781	-2464.4207	-2464.4727		
H ⁺ BBB tahul	0	-2464.9242	-2464.8574	-2464.9099	275.5	268.1
H ⁺ BCB tahul	0	-2464.9242	-2464.8574	-2464.9099	275.5	268.1
CB_5Cl_6^-	0	-2924.0966	-2924.0471	-2924.1026		
H ⁺ BBB tahul	0	-2924.5341	-2924.4753	-2924.5313	270.2	262.7
H ⁺ BCB tahul	0	-2924.5236	-2924.4648	-2924.5227	263.6	257.3
B ₆ - B sidemel	0	-2924.5341	-2924.4753	-2924.5313	270.2	262.7
$\text{CB}_5\text{H}_5\text{CF}_3^-$	0	-503.2806	-503.1838	-503.2282		
H ⁺ BBB tahul	0	-503.7597	-503.6523	-503.6985	295.5	288.8
H ⁺ BCB tahul	0	-503.7597	-503.6523	-503.6985	295.5	288.8
$\text{CB}_5(\text{CF}_3)_5\text{H}^-$	0	-1851.9511	-1851.8158	-1851.9028		
H ⁺ BBB tahul	0	-1852.3461	-1852.2010	-1852.2884	243.2	235.7
H ⁺ BCB tahul	0	-1852.3461	-1852.2010	-1852.2884	243.2	235.7
$\text{CB}_5(\text{CF}_3)_6^-$	0	-2189.0953	-2188.9520	-2189.0477		
H ⁺ BBB tahul	0	-2189.4760	-2189.3230	-2189.4189	234.3	226.6
H ⁺ BCB tahul	0	-2189.4762	-2189.3231	-2189.4196	234.3	227.0

^aAntud hartreedes. 1 Hartree = 627.5 kcal/mol.