

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СТРУКТУРЫ И СТАБИЛЬНОСТИ БОРОГИДРИДОВ ЦИНКА, КАДМИЯ, РТУТИ ТИПА MVH_4 И $NMVH_4$

© 1993 г. А. С. Зюбин, М. Кауп, О. П. Чаркин, П. ф. Р. Шлойер

В рамках неэмпирического подхода с использованием квазирелятивистского эффективного псевдопотенциала с явным учетом двадцати электронов (20ve-ECP) рассчитаны геометрические параметры, гармонические частоты, характеристики распределения электронной плотности, относительные стабильности би- и тридентатной конфигураций и энергии отрыва VH_3 и H_2 для молекул $NMVH_4$ и радикалов MVH_4 ($M = Zn, Cd, Hg$). Оптимизация геометрических параметров выполнена с учетом электронной корреляции в рамках второго порядка теории возмущений по схеме Меллера-Плессета (МП2) с частично поляризованными базисами, включающими d -АО на атомах бора и металлов. Энергетические характеристики уточнялись в рамках четвертого порядка теории возмущений (МП4) с более гибкими базисами, включающими p -АО на атомах водорода и f -АО на атомах металлов. В данной работе опробован также псевдопотенциал 2ve-ECP с явным учетом только двух электронов атома M . Это приближение правильно воспроизводит тенденции изменений рассчитанных свойств в рассмотренной группе соединений, но погрешности определения молекулярных характеристик, прежде всего энергетических, достаточно существенны, особенно для борогидридов ртути.

Найдено, что геометрические параметры и характеристики ИК спектров для рассмотренных систем и однотипных борогидридов ряда Be - Ba имеют много общего. При условии одинаковой координации $M-VH_4$ замена атома металла существенно сказывается лишь на значениях равновесных расстояний $R(BM)$ и соответствующих частот $f(BM)$, а также частот, связанных с вращением аниона VH_4^- в поле катиона металла. Остальные характеристики весьма консервативны и меняются в пределах нескольких процентов. В то же время поведение энергетических свойств в рядах борогидридов подгрупп IА и IВ оказывается существенно различным: если для первых характерна тридентатная структура основного изомера, увеличение устойчивости к отрыву молекулы VH_3 и возрастание энергетической разницы между би- (b) и тридентатной (t) конфигурациями при движении вниз по подгруппе, то для последних устойчивость к отщеплению VH_3 падает, особенно существенно для борогидридов ртути, конфигурация (t) дестабилизируется, энергетическая разница между структурами (b) и (t) для борогидридов Zn и Cd мала (т.е. обмен концевых и мостиковых протонов должен идти в них без существенных затрат энергии), и, начиная с $HgCdVH_4$, конфигурация (b) оказывается предпочтительной. Все эти закономерности определяются особенностями электронного строения металлов подгруппы IВ: высокими значениями потенциалов ионизации и энергий промотирования $E(s-p)$, $E(s-d)$.

ВВЕДЕНИЕ

На основании многочисленных данных эксперимента, полученных как для кристаллических веществ и растворов, так и для соединений в газовой фазе [1 - 13], а также с помощью прецизионных квантово-химических расчетов [14 - 28], выявлена достаточно полная картина геометрического и электронного строения и стабильности борогидридов щелочных и щелочно-земельных металлов главных подгрупп. Для первых характерна тридентатная (t) координация аниона VH_4^- к катиону металла; бидентатная (b) конфигурация отвечает вершине барьера на пути обмена концевых и мостиковых протонов, причем энергетическая разница $\Delta E(bt)$ между структурами (b) и (t) монотонно уменьшается при движении вниз по подгруппе. У борогидридов щелочно-зе-

мельных металлов тридентатная координация $M-VH_4$ также является предпочтительной, но характер изменения $\Delta E(bt)$ и устойчивости отдельных молекул к распаду оказывается более сложным [19 - 28], что связано с особенностями строения электронной оболочки металла, прежде всего с уменьшением энергии промотирования электрона с s - на d -АО при движении вниз по подгруппе от Be к Ba. У металлов подгрупп IВ, IВ закономерности строения электронных оболочек существенно иные, что должно приводить к отличиям в строении и стабильности их борогидридов по сравнению с однотипными соединениями подгрупп IА и IА. Действительно, согласно данным, представленным в обзоре [2], для $CuVH_4$ наиболее стабильна бидентатная конфигурация; этот результат был получен и в расчетах, представлен-

ных в [5]. Аналогичная координация предсказана и для $Zn-BH_4$ [19], однако расчеты [19] были выполнены без учета электронной корреляции, которая в данном случае может привести к инверсии конфигураций (*b*) и (*t*) на энергетической шкале вследствие малой величины $\Delta E(bt)$. Тем не менее нежесткий характер вращения BH_4 -группы скорее всего сохранится и при уточнении результатов. Вероятнее всего, именно это является причиной необычного характера ИК спектра CH_3ZnBH_4 [2]. Неясно, однако, как будут меняться величины $\Delta E(bt)$ и стабильность молекул при движении вниз по подгруппе. Можно ожидать, что закономерности, характерные для ряда $Be - Ba$ [28], в этом случае не будут иметь места. Поэтому целью данной работы является выяснение структуры и строения, стабильности и величин барьеров на пути обмена концевых и мостиковых протонов у борогидридов Zn, Cd, Hg на примере неэмпирических расчетов простейших систем с одной BH_4 -группой: радикалов MBH_4 и молекул $HMBH_4$.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Все расчеты рассмотренных в данной работе соединений были выполнены с помощью программного комплекса ГАУССИАН-90 [29]. При этом для атомов Zn, Cd, Hg использовали два типа квазирелятивистских полулокальных псевдопотенциалов: с явным учетом двадцати "валентных" электронов (20ve-ECP), т.е. находящихся на ns -, $(n-1)s$ -, $(n-1)p$ - и $(n-1)d$ - АО, с базисом $8s7p6d1f$ [30, 31], и 2ve-ECP, в котором в остов не включены только электроны ns -оболочки, с

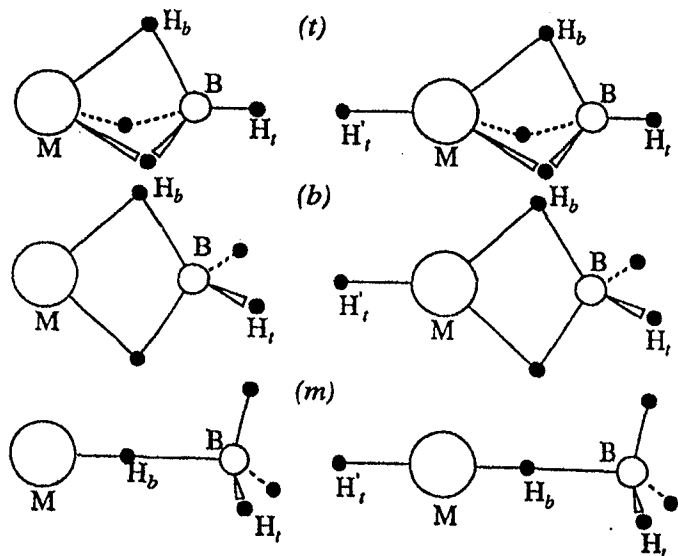


Рис. 1. Три- (*t*), би- (*b*) и монодентатная (*m*) конфигурации систем MBH_4 и $HMBH_4$.

базисом $4s2p1d$ [30, 32, 33]. Для BH_4 -группы использовали псевдопотенциал 3ve-ECP (В) [34] со стандартным базисным набором 6-31G** [35 - 37], из которого исключены базисные функции, описывающие остовные АО. Экспоненциальные множители *f*-АО (20ve-ECP) и *d*-АО (2ve-ECP) были оптимизированы в данной работе с помощью МП2-расчетов (т.е. с учетом электронной корреляции в рамках второго порядка теории возмущений по схеме Меллера-Плессета [38, 39]) изолированных атомов в первом случае и дигидридов MH_2 во втором. Найденные значения для Zn, Cd, Hg равны соответственно 4.09; 1.71; 1.10 (*f*-АО) и 0.20; 0.154; 0.162 (*d*-АО).

По аналогии с [28], продолжением которой является данная работа, мы использовали следующие обозначения базисных наборов:

2ve-ECP:

$b1 - (4s2p1d/3s2p1d)M, (4s4p/2s2p)B, (4s/2s)H;$

$b2 - b1 + d(B); b3 - b2 + p(H).$

20ve-ECP:

$b1 - (8s7p6d/6s6p3d)M, (4s4p/2s2p)B, (4s/2s)H;$

$b3 - b1 + d(B); b5 - b3 + f(M) + p(H).$

Как и в [28], сокращения типа МП4/*b5*//МП2/*b3* обозначают расчет на уровне МП4ОДТЧ (т.е. в рамках четвертого порядка теории возмущений по схеме Меллера-Плессета с учетом одно-, двух-, трех- и четырехкратных возбуждений из основного детерминанта) с базисом *b5* и геометрическими параметрами, оптимизированными в рамках МП2/*b3*, а МП4/*b5*//МП2/*b5*//МП2/*b3* - расчет того же уровня, но с уточнением расстояний М-В с помощью его сканирования в рамках МП2/*b5* (как и в [28], с шагом 0.05 Å). При этом лишь в расчетах МП2/*b3* электронную корреляцию учитывали для всех электронов; в рамках МП2/*b5* наиболее низколежащие $(n-1)s$ - и *p*-АО атома М в активное пространство не включали, поскольку на примере расчетов $ZnBH_4$ было найдено, что их влияние незначительно: 0.1 - 0.2 ккал/моль для $\Delta E(bt)$ и 0.3 - 0.4 ккал/моль для $DE(BH_3)$.

Как правило, частоты колебаний и их интенсивности вычисляли на уровне ССП/*b1* в гармоническом приближении, затем геометрические параметры уточняли в рамках МП2/*b3* с последующим сканированием расстояния М-В в базисе *b5* и расчетом энергетических характеристик на уровне МП4/*b5*. Найденные таким образом для изучаемых систем геометрические параметры, гармонические частоты и интенсивности колебаний, а также энергетические характеристики приведены в табл. 1 - 5, их би- и тридентатные конфигурации изображены на рис. 1.

Как и у борогидридов ряда $Be - Ba$ [28], геометрические параметры BH_4 -группы очень слабо меняются как при расширении базисного набора от *b1* к *b3*, так и при учете электронной корреляции:

вариации расстояний В–Н не превышают 0.01 Å, а валентных углов Н–В–Н – 0.5° - 1.0° (табл. 1). Нежесткое расстояние В–М более чувствительно к качеству приближения, причем результаты существенно зависят от типа использованного псевдопотенциала. Для соединений цинка и кадмия расчеты в рамках 20ve-ЕСР и 2ve-ЕСР дают практически совпадающие геометрические параметры; для борогидридов ртути различия в равновесных расстояниях $R(\text{ВМ})$ достаточно заметны (0.05 Å, табл. 1), т.е. качество псевдопотенциала 2ve-ЕСР для ртути оказывается заметно ниже,

чем для Zn и Cd. При учете электронной корреляции в расчетах с псевдопотенциалом 2ve-ЕСР сокращение $R(\text{ВМ})$ имеет величину 0.03 - 0.05 Å, тогда как при использовании 20ve-ЕСР оно составляет 0.05 - 0.09 Å, а при учете еще и f -АО – 0.10 - 0.13 Å (табл. 1), т.е. влияние поляризации $(n-1)d$ -оболочки оказывается весьма существенным.

Соединения данного типа являются нежесткими по отношению к вращению фрагмента ВН_4 , и по этой причине характер стационарных точек потенциальной поверхности (ПП) весьма чув-

Таблица 1. Геометрические параметры, энергии нулевых колебаний (ЭНК, ккал/моль) и количество мнимых частот n_i для b - и t -конфигураций радикалов МВН_4 и молекул НМВН_4 ($\text{M} = \text{Zn, Cd, Hg}$) в различных приближениях (см. обозначения в тексте)

| Система, структура, базис | | $R(AB), \text{Å}$ | | | | $\theta(ABC), \text{град}$ | | n_i | ЭНК |
|------------------------------------|------------|-------------------|---------------|---------------|----------------|----------------------------|----------------|-------|------|
| | | МВ | ВН_b | ВН_t | $\text{МН}'_t$ | МВН_b | МВН_t | | |
| ZnBH₄, 2ve-ЕСР | | | | | | | | | |
| t | ССП/ b_1 | 2.12 | 1.25 | 1.19 | – | 68.6 | 180.0 | 0 | 24.1 |
| | МП2/ b_2 | 2.09 | 1.25 | 1.20 | – | 68.8 | 180.0 | 0 | 24.1 |
| b | ССП/ b_1 | 2.28 | 1.28 | 1.20 | – | 54.3 | 120.6 | 0 | 24.1 |
| | МП2/ b_2 | 2.24 | 1.27 | 1.20 | – | 55.5 | 120.3 | 1 | 23.9 |
| ZnBH₄, 20ve-ЕСР | | | | | | | | | |
| t | ССП/ b_1 | 2.11 | 1.25 | 1.19 | – | 68.6 | 180.0 | 0 | 23.8 |
| | МП2/ b_3 | 2.03 | 1.25 | 1.19 | – | 68.8 | 180.0 | – | – |
| | МП2/ b_5 | 2.01 | 1.25* | 1.19* | – | 68.8* | 180.0* | – | – |
| b | ССП/ b_1 | 2.26 | 1.29 | 1.20 | – | 54.2 | 120.4 | 0 | 24.2 |
| | МП2/ b_3 | 2.17 | 1.28 | 1.20 | – | 55.6 | 119.9 | – | – |
| | МП2/ b_5 | 2.15 | 1.28* | 1.20* | – | 55.6* | 119.9* | – | – |
| HZnBH₄, 2ve-ЕСР | | | | | | | | | |
| t | ССП/ b_1 | 2.06 | 1.25 | 1.18 | 1.56 | 68.7 | 180.0 | 0 | 28.4 |
| | МП2/ b_2 | 2.04 | 1.25 | 1.19 | 1.56 | 68.8 | 180.0 | – | – |
| b | ССП/ b_1 | 2.22 | 1.29 | 1.20 | 1.56 | 54.6 | 120.6 | 0 | 28.4 |
| | МП2/ b_2 | 2.19 | 1.28 | 1.20 | 1.56 | 55.8 | 120.5 | – | – |
| HZnBH₄, 20ve-ЕСР | | | | | | | | | |
| t | ССП/ b_1 | 2.05 | 1.25 | 1.18 | 1.54 | 68.6 | 180.0 | 0 | 28.1 |
| | МП2/ b_3 | 1.98 | 1.26 | 1.19 | 1.51 | 68.6 | 180.0 | – | – |
| | МП2/ b_5 | 1.96 | 1.26* | 1.19* | 1.51* | 68.6* | 180.0* | – | – |
| b | ССП/ b_1 | 2.20 | 1.29 | 1.19 | 1.55 | 54.5 | 120.4 | 0 | 28.8 |
| | МП2/ b_3 | 2.12 | 1.28 | 1.20 | 1.52 | 55.8 | 120.8 | – | – |
| | МП2/ b_5 | 2.09 | 1.28* | 1.20* | 1.52* | 55.8* | 120.8* | – | – |
| CdBH₄, 2ve-ЕСР | | | | | | | | | |
| t | ССП/ b_1 | 2.34 | 1.25 | 1.19 | – | 70.1 | 180.0 | 0 | 23.6 |
| | МП2/ b_2 | 2.32 | 1.25 | 1.20 | – | 70.6 | 180.0 | – | – |
| b | ССП/ b_1 | 2.50 | 1.28 | 1.20 | – | 55.1 | 121.0 | 1 | 23.1 |
| | МП2/ b_2 | 2.46 | 1.27 | 1.21 | – | 56.5 | 120.7 | – | – |
| CdBH₄, 20ve-ЕСР | | | | | | | | | |
| t | ССП/ b_1 | 2.34 | 1.25 | 1.19 | – | 70.1 | 180.0 | 0 | 23.5 |
| | МП2/ b_3 | 2.26 | 1.25 | 1.20 | – | 70.9 | 180.0 | – | – |

Таблица 1. Окончание

| Система, структура, базис | | R(AB), Å | | | | θ(ABC), град | | n _i | ЭНК |
|-------------------------------|--------|----------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|----------------|------|
| | | MB | BH _b | BH _t | MH _t | MBH _b | MBH _t | | |
| t | МП2/b5 | 2.22 | 1.25* | 1.20* | — | 70.9* | 180.0* | — | — |
| b | ССП/b1 | 2.48 | 1.28 | 1.20 | — | 55.3 | 120.7 | 0 | 23.8 |
| | МП2/b3 | 2.40 | 1.27 | 1.20 | — | 56.8 | 120.2 | — | — |
| | МП2/b5 | 2.36 | 1.27* | 1.20* | — | 56.8* | 120.2* | — | — |
| HCdBH ₄ , 2ve-ECP | | | | | | | | | |
| t | ССП/b1 | 2.27 | 1.25 | 1.19 | 1.70 | 70.3 | 180.0 | 0 | 27.4 |
| | МП2/b2 | 2.25 | 1.25 | 1.20 | 1.71 | 70.8 | 180.0 | — | — |
| b | ССП/b1 | 2.42 | 1.28 | 1.20 | 1.70 | 55.3 | 120.8 | 0 | 27.5 |
| | МП2/b2 | 2.39 | 1.27 | 1.20 | 1.71 | 56.8 | 120.8 | — | — |
| HCdBH ₄ , 20ve-ECP | | | | | | | | | |
| t | ССП/b1 | 2.27 | 1.25 | 1.19 | 1.69 | 70.4 | 180.0 | 2 | 27.2 |
| | МП2/b3 | 2.20 | 1.25 | 1.19 | 1.67 | 70.9 | 180.0 | — | — |
| | МП2/b5 | 2.16 | 1.25* | 1.19* | 1.67* | 70.9* | 180.0* | — | — |
| b | ССП/b1 | 2.42 | 1.29 | 1.20 | 1.70 | 55.5 | 120.6 | 0 | 27.9 |
| | МП2/b3 | 2.33 | 1.28 | 1.20 | 1.68 | 57.0 | 120.3 | — | — |
| | МП2/b5 | 2.29 | 1.28* | 1.20* | 1.68* | 57.0* | 120.3* | — | — |
| HgBH ₄ , 2ve-ECP | | | | | | | | | |
| t | ССП/b1 | 2.32 | 1.25 | 1.20 | — | 71.3 | 180.0 | 2 | 22.9 |
| | МП2/b2 | 2.29 | 1.25 | 1.21 | — | 72.2 | 180.0 | — | — |
| b | ССП/b1 | 2.46 | 1.28 | 1.20 | — | 55.9 | 120.1 | 0 | 23.3 |
| | МП2/b2 | 2.44 | 1.27 | 1.21 | — | 57.4 | 119.7 | — | — |
| HgBH ₄ , 20ve-ECP | | | | | | | | | |
| t | ССП/b1 | 2.37 | 1.25 | 1.20 | — | 72.2 | 180.0 | 2 | 22.8 |
| | МП2/b3 | 2.26 | 1.24 | 1.21 | — | 75.0 | 180.0 | — | — |
| | МП2/b5 | 2.23 | 1.24* | 1.21* | — | 75.0* | 180.0* | — | — |
| b | ССП/b1 | 2.51 | 1.28 | 1.20 | — | 56.4 | 119.7 | 1 | 22.7 |
| | МП2/b3 | 2.41 | 1.28 | 1.20 | — | 58.6 | 118.8 | — | — |
| | МП2/b5 | 2.36 | 1.28* | 1.20* | — | 58.6* | 118.8* | — | — |
| m | ССП/b1 | 3.62 | 1.82 | 1.19 | — | 94.2 | 0.0 | — | — |
| | МП2/b3 | 3.28 | 1.51 | 1.20 | — | 96.5 | 0.0 | — | — |
| HHgBH ₄ , 2ve-ECP | | | | | | | | | |
| t | ССП/b1 | 2.24 | 1.25 | 1.19 | 1.66 | 70.9 | 180.0 | 2 | 27.3 |
| | МП2/b2 | 2.22 | 1.25 | 1.20 | 1.67 | 71.4 | 180.0 | — | — |
| b | ССП/b1 | 2.38 | 1.29 | 1.20 | 1.66 | 55.8 | 120.5 | 0 | 28.0 |
| | МП2/b2 | 2.35 | 1.27 | 1.20 | 1.67 | 57.1 | 120.4 | — | — |
| HHgBH ₄ , 20ve-ECP | | | | | | | | | |
| t | ССП/b1 | 2.29 | 1.25 | 1.19 | 1.64 | 71.8 | 180.0 | 2 | 27.7 |
| | МП2/b3 | 2.21 | 1.25 | 1.20 | 1.62 | 72.8 | 180.0 | — | — |
| | МП2/b5 | 2.18 | 1.25* | 1.20* | 1.62* | 72.8* | 180.0* | — | — |
| b | ССП/b1 | 2.43 | 1.29 | 1.20 | 1.64 | 56.1 | 120.1 | 1 | 28.0 |
| | МП2/b3 | 2.34 | 1.28 | 1.20 | 1.63 | 57.7 | 119.7 | — | — |
| | МП2/b5 | 2.30 | 1.28* | 1.20* | 1.63* | 57.7* | 119.7* | — | — |
| m | ССП/b1 | 3.93 | 2.26 | 1.19 | 1.67 | 91.4 | 0.0 | — | — |
| | МП2/b3 | 3.22 | 1.55 | 1.20 | 1.64 | 96.6 | 0.0 | — | — |

* Параметры фиксированы.

ствителен к уровню приближения. Например, для $ZnBH_4$ и $CdBH_4$ в рамках $2ve$ -ЕСР конфигурация (t) является локальным минимумом, а (b) – седловой точкой, тогда как при использовании $20ve$ -ЕСР обе эти структуры становятся локальными минимумами (табл. 1). Однако соответствующие частоты очень малы (~ 100 cm^{-1} , табл. 2, 3), и вполне можно ожидать, что при учете электронной корреляции энергетически менее выгодная конфигурация трансформируется в седловую точку, как это имело место для $HBeBH_4$ и $BeBH_4$ [22, 28]. Для $HgBH_4$ и $NHgBH_4$ на ССП-уровне конфигурация (t) имеет две мнимые частоты, а (b) – одну; единственным минимумом ПП оказывается наиболее стабильная на этом уровне приближения структура (m), соответствующая комплексу BH_3-NHg или BH_3-NHgH . Однако при учете электронной корреляции относительное положение этих конфигураций на энергетической шкале становится иным: бидентатная структура является основной, а (m) оказывается наименее выгодной и лежит выше на 7 ккал/моль для $HgBH_4$ и 10 ккал/моль для $NHgBH_4$. Соответ-

ственно (b) должна превратиться в минимум, а (m) – в седловую точку ПП. Для рассмотренной группы соединений частотный анализ полезен в основном для оценки изменений энергии нулевых колебаний (ЭНК) при распаде системы: в этом случае они достаточно существенны и достигают 3 - 4 ккал/моль (табл. 4). При определении энергетической разницы между би- и тридентатной структурами ($\Delta E(bt)$) влияние ЭНК невелико (0.2 - 0.5 ккал/моль) и сопоставимо с погрешностью определения разности самих ЭНК.

Если отбросить наиболее низкочастотные колебания, связанные с вращением фрагмента BH_3 , то рассчитанные в рамках $2ve$ -ЕСР и $20ve$ -ЕСР интенсивности и положение линий в ИК спектрах вполне удовлетворительно согласуются между собой (табл. 2), и их можно использовать для интерпретации экспериментальных данных подобных систем.

Влияние электронной корреляции на рассчитанные энергетические характеристики для рассмотренных систем оказывается примерно таким

Таблица 2. Гармонические частоты f (cm^{-1}) и относительные интенсивности линий RI (%) в ИК спектрах t - и b -конфигураций радикалов MBH_4 ($M = Zn, Cd, Hg$)

| Конфигурация. Неприводимое представление | Базис | | | | | | | | | | | | | |
|--|-----------|-----|-----------|-----|-----------|-----|-----------|-----|-----------|-----|-----------|-----|-----------|-----|
| | 2ve-ЕСР | | | | | | | | 20ve-ЕСР | | | | | |
| | $ZnBH_4$ | | | | $CdBH_4$ | | $HgBH_4$ | | $ZnBH_4$ | | $CdBH_4$ | | $HgBH_4$ | |
| | ССП/ $b1$ | | МП2/ $b2$ | | ССП/ $b1$ | | ССП/ $b1$ | | ССП/ $b1$ | | ССП/ $b1$ | | ССП/ $b1$ | |
| f | RI | f | RI | f | RI | f | RI | f | RI | f | RI | f | RI | |
| E | 232 | 7 | 302 | 9 | 197 | 3 | – | – | 154 | 8 | 125 | 6 | – | – |
| A_1 | 475 | 58 | 493 | 73 | 399 | 54 | 415 | 61 | 481 | 66 | 422 | 59 | 405 | 80 |
| E | 1223 | 8 | 1152 | 5 | 1214 | 10 | 1203 | 10 | 1215 | 10 | 1213 | 10 | 1197 | 11 |
| A_1 | 1252 | 38 | 1193 | 25 | 1210 | 18 | 1131 | 1 | 1242 | 48 | 1216 | 31 | 1087 | 1 |
| E | 1355 | 3 | 1312 | 1 | 1342 | 5 | 1330 | 7 | 1350 | 4 | 1341 | 4 | 1318 | 6 |
| E | 2234 | 50 | 2308 | 34 | 2224 | 75 | 2223 | 100 | 2227 | 51 | 2215 | 64 | 2232 | 100 |
| A_1 | 2314 | 100 | 2321 | 100 | 2303 | 100 | 2299 | 89 | 2305 | 100 | 2294 | 100 | 2295 | 81 |
| A_1 | 2733 | 48 | 2701 | 35 | 2674 | 54 | 2636 | 26 | 2742 | 53 | 2696 | 53 | 2628 | 22 |
| B_1 | 70 | 1 | – | – | – | – | 140 | 0 | 110 | 1 | 86 | 0 | 186 | 0 |
| A_1 | 419 | 12 | 426 | 17 | 357 | 11 | 369 | 0 | 432 | 14 | 383 | 12 | 369 | 14 |
| B_2 | 589 | 2 | 639 | 3 | 487 | 1 | 343 | 1 | 598 | 2 | 499 | 1 | – | – |
| B_1 | 1108 | 2 | 999 | 0 | 1106 | 2 | 1057 | 1 | 1103 | 2 | 1094 | 2 | 1025 | 1 |
| A_1 | 1208 | 19 | 1159 | 15 | 1197 | 21 | 1183 | 33 | 1209 | 22 | 1202 | 23 | 1182 | 43 |
| A_2 | 1256 | 0 | 1186 | 0 | 1263 | 0 | 1258 | 0 | 1250 | 0 | 1255 | 0 | 1249 | 0 |
| B_2 | 1348 | 7 | 1309 | 4 | 1292 | 6 | 1288 | 7 | 1368 | 8 | 1319 | 6 | 1287 | 7 |
| A_1 | 1483 | 32 | 1442 | 23 | 1419 | 14 | 1379 | 9 | 1510 | 49 | 1458 | 25 | 1358 | 12 |
| B_2 | 1957 | 14 | 2110 | 8 | 1971 | 20 | 1920 | 24 | 1939 | 13 | 1945 | 15 | 1895 | 20 |
| A_1 | 2095 | 100 | 2156 | 100 | 2102 | 100 | 2073 | 100 | 2080 | 100 | 2077 | 100 | 2048 | 100 |
| A_1 | 2627 | 21 | 2604 | 21 | 2595 | 21 | 2599 | 21 | 2636 | 22 | 2611 | 21 | 2608 | 23 |
| B_1 | 2705 | 30 | 2694 | 24 | 2668 | 29 | 2683 | 32 | 2715 | 34 | 2687 | 31 | 2697 | 36 |

Таблица 3. Гармонические частоты f (см^{-1}) и относительные интенсивности линий в ИК спектрах RI (%) для t - и b -конфигураций молекул MVBH_4 ($M = \text{Zn, Cd, Hg}$), рассчитанные в рамках ССП/б1

| Конфигурация. Неприводимое представление | Базис | | | | | | | |
|--|------------------|------|------------------|------|------------------|------|------------------|------|
| | 2ve-ЕСР | | | | | | 20ve-ЕСР | |
| | HZnBH_4 | | HCdBH_4 | | HHgBH_4 | | HZnBH_4 | |
| | f | RI | f | RI | f | RI | f | RI |
| E | 224 | 18 | 162 | 11 | — | — | 88 | 17 |
| E^* | 450 | 39 | 389 | 38 | 436 | 25 | 463 | 38 |
| A_1 | 525 | 33 | 448 | 23 | 473 | 29 | 534 | 38 |
| E | 1228 | 9 | 1220 | 8 | 1212 | 7 | 1219 | 9 |
| A_1 | 1288 | 34 | 1234 | 11 | 1205 | 7 | 1274 | 40 |
| E | 1376 | 8 | 1359 | 8 | 1355 | 9 | 1370 | 10 |
| A_1^* | 1887 | 53 | 1728 | 45 | 1937 | 49 | 1988 | 62 |
| E | 2254 | 100 | 2239 | 100 | 2242 | 100 | 2250 | 100 |
| A_1 | 2308 | 79 | 2297 | 63 | 2293 | 67 | 2301 | 77 |
| A_1 | 2776 | 34 | 2726 | 29 | 2725 | 28 | 2786 | 36 |
| B_1 | 94 | 2 | 70 | 1 | 132 | 2 | 137 | 4 |
| B_2^* | 362 | 24 | 302 | 22 | 261 | 13 | 352 | 28 |
| B_1^* | 420 | 39 | 370 | 35 | 433 | 24 | 454 | 46 |
| A_1 | 454 | 9 | 394 | 8 | 415 | 9 | 468 | 12 |
| B_2 | 706 | 5 | 604 | 6 | 623 | 6 | 728 | 7 |
| B_1 | 1111 | 3 | 1108 | 3 | 1085 | 3 | 1102 | 4 |
| A_1 | 1217 | 21 | 1205 | 22 | 1203 | 30 | 1220 | 31 |
| A_2 | 1258 | 0 | 1264 | 0 | 1259 | 0 | 1251 | 0 |
| B_2 | 1378 | 7 | 1317 | 8 | 1329 | 8 | 1400 | 9 |
| A_1 | 1547 | 46 | 1479 | 19 | 1501 | 27 | 1576 | 84 |
| A_1^* | 1872 | 43 | 1714 | 34 | 1912 | 55 | 1969 | 84 |
| B_2 | 2006 | 73 | 2001 | 78 | 1989 | 75 | 1997 | 89 |
| A_1 | 2083 | 100 | 2082 | 100 | 2068 | 100 | 2075 | 100 |
| A_1 | 2650 | 22 | 2624 | 21 | 2632 | 26 | 2657 | 31 |
| B_1 | 2730 | 39 | 2700 | 34 | 2713 | 40 | 2738 | 56 |

* Колебание $M-H'$.

же, как и у борогидридов подгруппы ПА [29]: тридентатная конфигурация стабилизируется на 1 - 2 ккал/моль сильнее бидентатной, энергия, необходимая для разделения системы на фрагменты, увеличивается на 10 - 15 ккал/моль (табл. 4, 5). При этом различия значений, рассчитанных в рамках второго, третьего и четвертого порядков теории возмущений, а также с базисами $b3$ и $b5$, невелики - 0.2 - 0.5 ккал/моль для величин $\Delta E(bt)$ и 1 - 2 ккал/моль для энергий разделения на фрагменты, т.е. вполне удовлетворительные результаты для более сложных соединений подобного типа можно получать уже на уровне МП2/б3.

Использование для энергетических характеристик псевдопотенциала 2ve-ЕСР приводит к достаточно заметным погрешностям: для соединений цинка, кадмия стабильность бидентатной структуры завышается на 1 - 2 ккал/моль, а затраты энергии, необходимые для отрыва VBH_3 , - на 3 - 4 ккал/моль. Для соединений ртути эти погрешности растут до 3 и 10 ккал/моль соответственно, т.е. приближение 2ve-ЕСР оказывается слишком грубым (табл. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электронная структура рассмотренных соединений достаточно проста. У радикалов MBH_4 неспаренный электрон расположен на молекулярной орбитали a_1 , состоящей в основном из $s(M)$ -АО. В рамках анализа заселенностей по Малликену атом металла имеет небольшой положительный заряд (0.1 - 0.3 e) и образует двухэлектронные трехцентровые мостиковые связи $M-H_b-B$: плотности перекрываний $Q(M-H_b)$ составляют 0.15 - 0.35 e (они уменьшаются от ZnBH_4 к HgBH_4), а $Q(B-H_b)$ - 0.40 - 0.60 e, т.е. вполне сопоставимы по величине. Мостиковые связи не образуются лишь у монодентатной (m) конфигурации частицы HgBH_4 , представляющей собой донорно-акцепторный комплекс $\text{HgH} \cdot \text{VBH}_3$, в котором плотность перекрывания $Q(B-H_b)$ составляет лишь 0.1 e. При переходе от радикалов MBH_4 к молекулам MVBH_4 (т.е. при замене неспаренного электрона связью MH) характеристики распределения электронной плотности фрагмента MBH_4 меняются слабо.

Закономерности изменений геометрического строения у борогидридов ряда $\text{Zn} - \text{Hg}$ оказываются примерно такими же, как и у борогидридов $\text{Be} - \text{Ba}$ [28]: переход от радикалов MBH_4 к молекулам MVBH_4 мало сказывается на значениях геометрических параметров фрагмента $M-VH_4$, расстояния $V-H_b$ на 0.06 - 0.09 Å длиннее, чем $V-H_a$, причем в бидентатной конфигурации поляризация VBH_4 -группы немного сильнее (табл. 1). Имеются, однако, и некоторые отличия: если в ряду $\text{Be} - \text{Ba}$ расстояние $M-V$ монотонно растет, то у борогидридов $\text{Zn} - \text{Hg}$ такой рост имеет место лишь при переходе от Zn к Cd , тогда как у соединений Cd и Hg оно практически одинаково вследствие эффекта лантанидного сжатия; у молекул MVBH_4 расстояние $R(\text{VM})$ на 0.05 - 0.06 Å короче, чем у радикалов MBH_4 , т.е. связь $M-H$ ослабляет взаимодействие $M^+-\text{VBH}_4^-$ менее существенно, чем мало поляризуемая "жесткая" $s(M)$ -АО. Еще одно отличие - если у борогидридов ряда $\text{Be} - \text{Ba}$ величины углов $H_b\text{VBH}_b$ чуть меньше значения для тетраэдрического угла, то в ряду $\text{Zn} - \text{Hg}$ они могут быть и немного больше, особенно для соединений

Таблица 4. Энергетические характеристики *b*- и *t*-конфигураций радикалов MBH_4 и молекул HMBH_4 ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) в различных приближениях (см. текст): $E_{\text{полн}}$ – полная энергия (ат. ед.) основной структуры (тип указан в скобках), ΔE – относительные энергии возбужденной конфигурации, DE, DE' – энергии отрыва BH_3 для основной структуры (без и с учетом ЭНК, ккал/моль)

| | $-E_{\text{полн}}$ | ΔE | DE | DE' | | $-E_{\text{полн}}$ | ΔE | DE | DE' |
|----------------------------|--------------------|------------------------------|------|-------|---------------------|--------------------|---|------|-------|
| 2ve-ECP $\text{ZnBH}_4(t)$ | | | | | 20ve-ECP | | $\text{ZnBH}_4(t)$ | | |
| ССП/ <i>b1</i> | 5.8480 | 0.3 | 18.2 | 13.5 | ССП/ <i>b1</i> | 230.9119 | -0.7 | 16.0 | 11.8 |
| МП2/ <i>b2</i> | 5.9780 | 2.1 | 34.0 | 29.3 | МП2/ <i>b3</i> | 231.3681 | 1.2 | 30.5 | 26.2 |
| | | / <i>b3</i> //МП2/ <i>b2</i> | | | | | / <i>b5</i> //МП2/ <i>b5</i> //МП2/ <i>b3</i> | | |
| ССП | 5.8663 | 0.5 | 19.6 | 14.9 | ССП | 230.9302 | -0.1 | 17.5 | 13.3 |
| МП2 | 6.0094 | 1.9 | 35.7 | 31.0 | МП2 | 231.3676 | 1.0 | 32.2 | 28.0 |
| МП3 | 6.0320 | 1.8 | 34.8 | 30.1 | МП3 | 231.3559 | 1.1 | 32.1 | 27.8 |
| МП4 | 6.0388 | 1.8 | 34.9 | 30.2 | МП4 | 231.3967 | 0.8 | 31.4 | 27.2 |
| $\text{HZnBH}_4(t)$ | | | | | $\text{HZnBH}_4(t)$ | | | | |
| ССП/ <i>b1</i> | 6.4337 | 0.0 | 18.7 | 13.8 | ССП/ <i>b1</i> | 231.5012 | -1.3 | 14.9 | 11.3 |
| МП2/ <i>b2</i> | 6.5798 | 2.2 | 35.3 | 30.3 | МП2/ <i>b3</i> | 231.9805 | 0.8 | 31.3 | 27.7 |
| | | / <i>b3</i> //МП2/ <i>b2</i> | | | | | / <i>b5</i> //МП2/ <i>b5</i> //МП2/ <i>b3</i> | | |
| ССП | 6.4536 | 0.3 | 20.2 | 15.2 | ССП | 231.5211 | -0.6 | 16.6 | 13.0 |
| МП2 | 6.6179 | 1.9 | 36.4 | 31.4 | МП2 | 231.9884 | 0.6 | 32.5 | 28.9 |
| МП3 | 6.6451 | 1.8 | 35.9 | 30.9 | МП3 | 231.9769 | 0.8 | 32.5 | 29.0 |
| МП4 | 6.6529 | 1.8 | 36.2 | 31.2 | МП4 | 232.0233 | 0.5 | 32.4 | 28.8 |
| $\text{CdBH}_4(t)$ | | | | | $\text{CdBH}_4(t)$ | | | | |
| ССП/ <i>b1</i> | 5.7760 | 0.8 | 18.2 | 13.5 | ССП/ <i>b1</i> | 171.7863 | -0.4 | 15.5 | 11.5 |
| МП2/ <i>b2</i> | 5.9020 | 1.7 | 33.3 | 28.6 | МП2/ <i>b3</i> | 172.0118 | 0.6 | 29.4 | 25.4 |
| | | / <i>b3</i> //МП2/ <i>b2</i> | | | | | / <i>b5</i> //МП2/ <i>b5</i> //МП2/ <i>b3</i> | | |
| ССП | 5.7935 | 0.4 | 18.9 | 14.2 | ССП | 171.8035 | -0.4 | 15.9 | 11.9 |
| МП2 | 5.9337 | 1.5 | 35.0 | 30.3 | МП2 | 172.2020 | 0.3 | 30.6 | 26.7 |
| МП3 | 5.9558 | 1.4 | 34.0 | 29.3 | МП3 | 172.2119 | 0.2 | 30.0 | 26.0 |
| МП4 | 5.9624 | 1.4 | 34.1 | 29.3 | МП4 | 172.2251 | 0.2 | 30.0 | 26.0 |
| $\text{HCdBH}_4(t)$ | | | | | $\text{HCdBH}_4(b)$ | | | | |
| ССП/ <i>b1</i> | 6.3440 | 0.3 | 17.7 | 13.7 | ССП/ <i>b1</i> | 172.3641 | 1.4 | 13.6 | 9.8 |
| МП2/ <i>b2</i> | 6.4860 | 1.8 | 33.2 | 29.2 | МП2/ <i>b3</i> | 172.6088 | 0.1 | 28.1 | 24.3 |
| | | / <i>b3</i> //МП2/ <i>b2</i> | | | | | / <i>b5</i> //МП2/ <i>b5</i> //МП2/ <i>b3</i> | | |
| ССП | 6.3640 | 0.0 | 18.6 | 14.6 | ССП | 172.3835 | 0.4 | 14.2 | 10.4 |
| МП2 | 6.5250 | 1.2 | 34.3 | 30.3 | МП2 | 172.8080 | 1.3 | 29.8 | 26.0 |
| МП3 | 6.5515 | 1.2 | 33.8 | 29.8 | МП3 | 172.8202 | 0.8 | 29.2 | 25.4 |
| МП4 | 6.5593 | 1.2 | 34.1 | 30.1 | МП4 | 172.8355 | 1.0 | 29.6 | 25.8 |
| $\text{HgBH}_4(b)$ | | | | | $\text{HgBH}_4(b)$ | | | | |
| ССП/ <i>b1</i> | 5.8388 | 1.7 | 7.2 | 2.3 | ССП/ <i>b1</i> | 157.4469 | 3.3 | 1.1 | -2.6 |
| МП2/ <i>b2</i> | 5.9650 | 0.6 | 22.5 | 17.6 | МП2/ <i>b3</i> | 157.6855 | 2.8 | 14.4 | 10.6 |
| | | / <i>b3</i> //МП2/ <i>b2</i> | | | | | / <i>b5</i> //МП2/ <i>b5</i> //МП2/ <i>b3</i> | | |
| ССП | 5.8569 | 2.2 | 8.6 | 3.7 | ССП | 157.4639 | 4.2 | 1.0 | -2.8 |
| МП2 | 5.9969 | 0.8 | 25.6 | 20.7 | МП2 | 157.8993 | 3.5 | 14.2 | 10.4 |
| МП3 | 6.0190 | 0.9 | 24.9 | 20.0 | МП3 | 157.8984 | 3.5 | 14.2 | 10.4 |
| МП4 | 6.0257 | 0.9 | 24.9 | 20.0 | МП4 | 157.9152 | 3.4 | 14.5 | 10.8 |
| $\text{HHgBH}_4(b)$ | | | | | $\text{HHgBH}_4(b)$ | | | | |
| ССП/ <i>b1</i> | 6.4155 | 1.7 | 7.2 | 3.4 | ССП/ <i>b1</i> | 158.0310 | 4.3 | 0.7 | -2.2 |
| МП2/ <i>b2</i> | 6.5568 | 0.3 | 26.1 | 22.3 | МП2/ <i>b3</i> | 158.2924 | 3.2 | 16.5 | 13.6 |
| | | / <i>b3</i> //МП2/ <i>b2</i> | | | | | / <i>b5</i> //МП2/ <i>b5</i> //МП2/ <i>b3</i> | | |
| ССП | 6.4366 | 2.5 | 12.3 | 8.5 | ССП | 158.0530 | 4.8 | 0.7 | -2.2 |
| МП2 | 6.5964 | 0.9 | 27.8 | 24.0 | МП2 | 158.5174 | 4.0 | 17.4 | 14.5 |
| МП3 | 6.6226 | 0.9 | 27.1 | 23.3 | МП3 | 158.5165 | 4.1 | 16.1 | 13.2 |
| МП4 | 6.6302 | 0.9 | 27.5 | 23.7 | МП4 | 158.5356 | 3.9 | 17.1 | 14.2 |

ртути (на $4^\circ - 5^\circ$, табл. 1), что, вероятно, вызвано влиянием остовных электронов атома металла.

Характеристики ИК спектров, рассчитанные в гармоническом приближении для борогидридов Zn, Cd, Hg, различаются в этом ряду довольно мало (табл. 2, 3) и при условии одинаковой координации $M-BH_4$ оказываются весьма сходными с аналогичными данными, полученными в [28] для борогидридов Be - Ba. Различия существенны лишь для низкочастотных колебаний, связанных с вращением BH_4 -группы (линии E, B_1, B_2), и валентного колебания $M-BH_4$ (A_1). Здесь следует отметить, что при переходе от борогидридов кадмия к борогидридам ртути эта частота почти не уменьшается, т.е. силовая постоянная $f(BM)$, как и расстояние $R(BM)$, при этом мало меняется.

Энергетические характеристики борогидридов Zn, Cd, Hg оказываются существенно иными, чем у аналогичных соединений Be - Ba [28].

Таблица 5. Энергии отрыва молекулы H_2 DE, DE' (без и с учетом ЭНК, ккал/моль) для радикалов MBH_4 и молекул $HMBH_4$ в различных приближениях (см. текст)

| 20ve-ЕСР | ZnBH ₄ | | CdBH ₄ | | HgBH ₄ * | | HZnBH ₄ | HCdBH ₄ | HHgBH ₄ |
|----------|---------------------|------|-------------------|------|---------------------|------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | DE | DE' | DE | DE' | DE | DE' | DE | DE | DE |
| ССП/b1 | 29.2 | 23.7 | 27.7 | 22.4 | 9.1 | 2.5 | 29.0 | 26.6 | 10.7 |
| МП2/b3 | 37.9 | 32.4 | 35.8 | 30.5 | - | - | 39.6 | 35.0 | 19.6 |
| | /b5//МП2/b5//МП2/b3 | | | | | | | | |
| ССП | 31.5 | 25.9 | 29.0 | 23.7 | 9.4 | 2.8 | 31.8 | 28.3 | 12.3 |
| МП2 | 40.7 | 35.2 | 37.2 | 31.9 | 19.6 | 13.1 | 42.3 | 37.6 | 22.1 |
| МП3 | 40.8 | 35.3 | 37.1 | 31.8 | 21.6 | 15.1 | 42.9 | 37.7 | 22.7 |
| МП4 | 38.8 | 33.2 | 36.3 | 31.0 | 22.2 | 15.6 | 41.3 | 37.5 | 22.7 |

* Разложение на $H_2 + Hg + BH_2$.

Таблица 6. Потенциалы ионизации (ПИ), энергии промотирования $E(s-p), E(s-d)$ для атомов металлов M и их катионов M^+ [40, 41], энергии атомизации $D_0(MH)$ для двухатомных гидридов щелочноземельных металлов [42] (все величины в ккал/моль)

| Атом | M | | | M ⁺ | | D ₀ (MH) |
|------|-----|--------|--------|----------------|--------|---------------------|
| | ПИ | E(s-p) | E(s-d) | E(s-p) | E(s-d) | |
| Be | 215 | 63 | - | 91 | - | 47 |
| Mg | 176 | 63 | 137 | 102 | 204 | 31 |
| Ca | 141 | 43 | 58 | 72 | 39 | 39 |
| Sr | 131 | 41 | 52 | 68 | 42 | 38 |
| Ba | 120 | 35 | 26 | 58 | 14 | 45 |
| Zn | 217 | 92 | 179 | 138 | 276 | 20 |
| Cd | 207 | 86 | 169 | 125 | 256 | 16 |
| Hg | 241 | 107 | 204 | 147 | 299 | 8 |

Прежде всего это касается характера изменения энергетической разницы между би- и тридентатной конфигурациями $\Delta E(bt)$: если в ряду Be - Ba структура (t) всегда была основной, а $\Delta E(bt)$ монотонно возрастала, то в ряду Zn - Hg эта величина мала и относительная стабильность конфигурации (t) для более тяжелых M падает. Это приводит к инверсии конфигураций (b) и (t) на энергетической шкале: если для ZnBH₄, HZnBH₄ основной была структура (t), то для HgBH₄, HHgBH₄ - (b) (табл. 4). При этом для борогидридов Zn, Cd величина $\Delta E(bt)$ мала и они должны быть нежесткими к вращению BH_4 -группы. Конечно, при столь малой разнице нельзя гарантировать надежность определения типа основной конфигурации, однако тенденции изменения величины $\Delta E(bt)$ в ряду и нежесткий характер вращения аниона BH_4^- должны быть выявлены правильно.

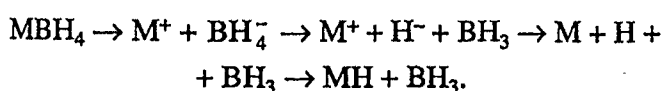
Обычно монодентатная конфигурация (m) на 15 - 20 ккал/моль менее стабильна, чем (b) или (t) [14, 15], однако для борогидридов ртути эта разница оказывается заметно меньше (7 - 10 ккал/моль). При этом, как уже отмечалось выше, связь B-H_b в этой структуре резко ослаблена и ее электронное строение соответствует молекулярному комплексу $HgH \cdot BH_3$ или $HHgH \cdot BH_3$.

Как и для других борогидридов щелочных и щелочноземельных металлов, для рассмотренных соединений отрыв BH_3 требует меньших энергетических затрат, чем отщепление молекулы водорода (табл. 4 и 5). При движении вниз по подгруппе величина $DE'(BH_3)$ падает, причем особенно резко для борогидридов ртути (табл. 4). Для HgBH₄ и HHgBH₄ удвоенная величина $DE'(BH_3)$ оказывается ниже энергии образования диборана из двух молекул BH_3 [22], поэтому данные системы должны быть термодинамически неустойчивыми к распаду с выделением B_2H_6 .

Таким образом, для одностипных борогидридов щелочноземельных металлов главной и побочной подгрупп наблюдается сходство структурных параметров и характеристик ИК спектров при условии одинаковой координации $M-BH_4$. В то же время характер изменения энергетических свойств - устойчивости молекул к распаду и энергетической разницы между би- и тридентатной конфигурациями - оказывается существенно иным. Как было показано в [28], особенности энергетических характеристик борогидридов Ca, Sr, Ba объясняются наличием низколежащих вакантных d-АО, что делает ионы этих металлов хорошими π-акцепторами. Для ионов Zn, Cd, Hg не только d-АО, но и p-АО лежат на энергетической шкале гораздо выше, чем s-АО (табл. 6), поэтому донорно-акцепторное взаимодействие между ионами M^+ и BH_4^- идет в основном по σ-системе и не различается существенно для би- и тридентатной конфигураций (см. подробнее [28]). С учетом этого понятна небольшая величина $\Delta E(bt)$ для этих систем, однако увеличение отно-

сительной стабильности бидентатной конфигурации в ряду Zn - Hg требует дополнительных объяснений. По нашему мнению, этот эффект связан с увеличением поляризуемости остова металла в этом ряду (согласно [34] соответствующие значения для Zn, Cd, Hg равны 2.30; 4.98; 8.42 а. е.), которое для бидентатной структуры должно приводить к большему понижению энергии в связи с менее симметричным окружением иона M^+ . Действительно, в приближении 2ve-ЕСР, где поляризуемость иона M^+ учитывается гораздо менее полно, стабилизация бидентатной конфигурации менее существенна (табл. 4).

Для того чтобы понять причины неодинакового поведения $DE(BH_3)$ в рядах борогидридов подгрупп IА и IБ, представим процесс отщепления BH_3 на примере систем MBH_4 следующим образом:



Тогда

$$DE(BH_3) = DE(M^+ + BH_4^-) + DE(BH_3 + H^-) + CЭ(H) - ПИ(M) - D_0(MH) = DE(M^+ + BH_4^-) - ПИ(M) - D_0(MH) + const,$$

где $CЭ$ – сродство к электрону, $ПИ$ – потенциал ионизации, $D_0(MH)$ – энергия диссоциации для двухатомной молекулы, $DE(M^+ + BH_4^-)$ – энергия, необходимая для разделения системы MBH_4 на ионы. К сожалению, в конечном выражении лишь величины $ПИ(M)$ определены достаточно надежно. Конечно, значения $DE(M^+ + BH_4^-)$ можно было бы вычислить с помощью полученных в наших расчетах полных энергий для систем MBH_4 , однако вряд ли имеет смысл объяснять поведение одной расчетной величины с помощью другой того же уровня сложности. Поэтому для получения качественной картины мы попытались оценить поведение $DE(M^+ + BH_4^-)$ на основе электростатической модели, приняв заряды ионов равными ± 1 , ионные радиусы $R(M^+)$ для катионов металла по Полингу и $R(BH_4^-) = 1.40 \text{ \AA}$ в соответствии с расстоянием Li-B в $LiBH_4$. В этом случае $DE(M^+ + BH_4^-)$ для $M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg$ равны соответственно 149, 162, 139, 131, 121, 149, 140, 133 ккал/моль. Наиболее надежные данные для $D_0(MH)$ представлены в [42] (табл. 6). Объединяя эти величины, получаем в ряду $BeBH_4 - BaBH_4$ сначала существенное, а затем медленное увеличение $DE(BH_3)$; переход к борогидридам Zn, Cd и особенно Hg ведет к резкому снижению $DE(BH_3)$. Эта картина находится в качественном согласии с результатами неэмпирических расчетов. Наиболее серьезное расхождение проявляется в том, что модель предсказывает увеличение $DE(BH_3)$ при переходе от $BeBH_4$ к $MgBH_4$, тогда как оно имеет место между $MgBH_4$ и $CaBH_4$. Очевидно, причиной этого является не-

точность оценки $DE(M^+ + BH_4^-)$. Тем не менее эта простая модель воспроизводит основные тенденции изменений $DE(BH_3)$ для рассмотренных систем. На ее основе можно заключить, что наиболее существенным фактором, определяющим изменения $DE(BH_3)$ в рассмотренных рядах, является $ПИ(M)$, и резкая дестабилизация борогидридов подгруппы IБ связана с высокими значениями потенциалов ионизации для этих металлов.

Таким образом, данные расчеты демонстрируют существенные различия в поведении энергетических характеристик у борогидридов щелочноземельных металлов главной и побочной подгрупп: относительной стабильности би- и тридентатной конфигураций и энергии, необходимой для отрыва BH_3 . Для ряда Be - Ba характерна тридентатная координация $M-BH_4$ и величина $\Delta E(bt)$ растет при движении вниз по подгруппе. Значения $DE(BH_3)$ также растут, хотя и немонотонно, причем наиболее существенный скачок имеет место между $M = Mg$ и $M = Ca$. У борогидридов Zn, Cd, Hg величины $DE(BH_3)$ снижаются, причем особенно резко для ртути. Тридентатная конфигурация дестабилизируется наиболее существенно, в результате чего основной становится бидентатная структура; энергетическая разница $\Delta E(bt)$ мала, в особенности для $M = Zn, Cd$, т.е. обмен концевых и мостиковых протонов в борогидридах этих металлов должен идти без существенных энергетических затрат. Все эти особенности связаны с различием в строении электронных оболочек у металлов подгрупп IА и IБ: быстрым снижением энергий промотирования $E(s-p)$, $E(s-d)$ и $ПИ$ в ряду Be - Ba и высокими значениями этих величин для Zn, Cd, Hg. Такие же закономерности изменения энергетических характеристик должны иметь место и для борогидридов Cu, Ag, Au, поскольку энергии промотирования и потенциалы ионизации для этих металлов столь же высоки. В то же время структурные параметры и характеристики ИК спектров при условии одинаковой координации $M-BH_4$ различаются далеко не столь существенно и имеют много общих черт для всей рассмотренной группы систем. Замена одного атома металла другим приводит в основном к изменению расстояния $R(BM)$ и соответствующей частоты $\nu(BM)$. Можно ожидать, что такие же особенности будут иметь место и для более сложных борогидридов типа $M(BH_4)_2$ и $M(BH_4)_3$; но взаимное влияние BH_4 -групп может привести к снижению $DE(BH_3)$ и небольшой дестабилизации тридентатной конфигурации, вследствие чего и для борогидридов цинка бидентатная координация $M-BH_4$ может стать предпочтительной. Структурные параметры и характеристики ИК спектров, вероятно, изменятся слабо.

В заключение авторы считают своим приятным долгом поблагодарить Немецкое исследовательское общество (DFG) за финансовую поддержку этих исследований. Все расчеты были выполнены в Институте органической химии Университета Эрлангена-Нюрнберга на ЭВМ Convex C-220s и на ВЦ им. Лейбница в Мюнхене на ЭВМ Cray Y-MP4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. // Химия гидридов. Л.: Химия, 1969. 676 с.
2. Marx T.J., Kolb J.R. // Chem. Rev. 1977. V. 3. N. 2. P. 263.
3. Muetterties E.L. // Boron Hydride Chemistry. Academic: N. Y., 1975. 445 p.
4. Housecroft C.E., Fehler T.P. // Advances in Organomet. Chem. 1981. V. 21. P. 57.
5. Химия неорганических гидридов / Под ред. Кузнецова Н.Т. М.: Наука, 1990. 287 с.
6. Electron deficient boron and carbon clusters / Olah G.A., Wade K., Williams R.E. ed. r. Wiley-Interscience Publ.: N. Y., 1990. 379 p.
7. Tung Tsang, Farrar T.C. // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. N. 8. P. 3498.
8. Тарасов В.П., Бакум С.И., Привалов В.И., Шамонов А.А. // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 7. С. 1815.
9. Bauer S.M. // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. N. 1. P. 622.
10. Cook T.H., Morgan G.L. // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. N. 22. P. 6493.
11. Gundersen G., Hedberg L., Hedberg K. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. N. 7. P. 3777.
12. Kamashima Y., Yamada C., Hirota E. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. N. 12. P. 7702.
13. Pianalto F.S., Boppegger A.M.R.P., Fernando W.T.M.L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. N. 22. P. 7900.
14. Boldyrev A.I., Charkin O.P., Rambidi N.G., Avdeev V.I. // Chem. Phys. Letters. 1976. V. 44. N. 1. P. 20.
15. Болдырев А.И., Чаркин О.П., Рамбиди Н.Г., Авдеев В.И. // Журн. структур. химии. 1977. Т. 18. № 1. С. 16; 1978. Т. 19. № 2. С. 203.
16. Baranov L.Ya., Boldyrev A.I. // Chem. Phys. Letters. 1983. V. 96. N. 2. P. 218.
17. Bonaccorsi R., Scrocco E., Tomasi J. // Theor. Chim. Acta. 1979. V. 52. N. 1. P. 113.
18. Dill J.B., Schleyer P.v.R., Binkley J.S., Pople J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 79. N. 19. P. 6159.
19. Зюбин А.С., Мусаев Д.Г., Чаркин О.П. // Координац. химия. 1987. Т. 13. № 10. С. 1329.
20. Зюбин А.С., Чабан Г.М., Горбик А.А., Чаркин О.П. // Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. Т. 5. С. 12.
21. Ahlrichs R. // Chem. Phys. Letters. 1977. V. 19. N. 1. P. 14.
22. DeFrees D.J., Raghavachari K., Schlegel H.B. et al. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. N. 7. P. 1857.
23. Чаркин О.П., Бонаккорси Р., Томази Я., Зюбин А.С. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 2. С. 322.
24. Чаркин О.П., Бонаккорси Р., Томази Я., Зюбин А.С., Мусаев Д.Г. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 11. С. 2644. № 12. С. 2907.
25. Stanton J.F., Lipscomb W.N., Bartlett R.J. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. N. 9. P. 5726.
26. Bonaccorsi R., Charkin O.P., Tomasi J. // Inorg. Chem. 1991. V. 30. N. 15. P. 2964.
27. Ortiz J.V. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. N. 4. P. 1102.
28. Зюбин А.С., Каупп М., Чаркин О.П., Шлойер П.Ф.Р. // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 4. С. 677.
29. Frisch M.J., Head-Gordon M., Trucks G.W. et al. Pittsburgh. Gaussian Inc., PA 1990.
30. Каупп М., Столл Н., Преусс Н. // J. Comput. Chem. 1990. V. 11. N. 9. P. 1029.
31. Andrae D., Haussermann U., Dolg M. et al. // Theor. Chim. Acta. 1990. V. 77. N. 1. P. 123.
32. Fuentealba P. Diss. Universitat Erlangen-Nurnberg, 1984.
33. Schwerdfeger P. Diss. Universitat Erlangen-Nurnberg, 1986.
34. Preuss H., Hoss W., Igel-Mann G. et al. // Inst. Theor. Chem. Univ. Stuttgart. 1990. Arbeitsbericht 27. 417 p.
35. Hariharan P.C., Pople J.A. // Theor. Chim. Acta. 1973. V. 25. N. 2. P. 213.
36. Francl M.M., Pietro W.J., Hehre W.J. et al. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. N. 7. P. 3654.
37. Frisch M.J., Pople J.A., Binkley J.S. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. N. 7. P. 3265.
38. Möller C., Plesset M.J. // Phys. Rev. 1934. V. 46. P. 618.
39. Pulay P. Modern Theoretical Chemistry / Ed. Schaefer H.F. Plenum: N.Y., 1977. V. 4. P. 153.
40. Moore C.E. Atomic Energy Levels. Wash.: Nat. Bur. Stands US. Circ. 467. 1949. V. 1. 309 p.; 1952. V. 2. 229 p.; 1958. V. 3. 246 p.
41. Чаркин О.П. Структура и стабильность изолированных неорганич. молекул. Молекулярная структура и хим. связь. М.: ВИНТИ, 1976. Т. 4. 110 с.
42. Huber K.P., Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules. N. Y., 1979. 716 p.