



ЧЛАНЦИ

Александра Жмирић и Снежана Зарић, Хемијски факултет, Београд (szaric@chem.bg.ac.yu)

РЕВОЛУЦИОНАРНИ ПРОНАЛАЗАК АРОМАТИЧНИХ МОЛЕКУЛА СASTAVЉЕНИХ САМО ОД АТОМА МЕТАЛА

Ароматичност је термин уведен за објашњење неубичајене стабилности важне класе органских једињења: ароматичних једињења. У овом раду дајте теоријски и експерименталан доказ ароматичности у системима састављеним само од атома метала. Серија биметалних комплекса са хемијским саставом MAI_4^- ($M=Li, Na$ или Cu) је синтетисана и проучавана фотоелектронском спектроскопијом и квантно-хемијским прорачунима. Сви синтетисани комплекси MAI_4^- имају пирамидалну структуру која садржи M^+ катјон који интереагује са квадратно-планарном AI_4^{2-} групом. Квантно-хемијски прорачуни указују да AI_4^{2-} поседује карактеристике ароматичног једињења са два делокализована π електрона, што задовољава Хикелово правило (Е. Хикел, 1896-1984) правило о $(4n+2)$ електрона, и квадратно-планарну структуру и држава и симетријне и електронске карактеристике у свим MAI_4^- комплексима. Ова открића су проширила концепт ароматичности у поље неорганских једињења састављених само од атома метала.

Назив “ароматично једињење” раније је првенствено даван бензену, његовим дериватима и сличним једињењима због њихових мириса. Данас се термини “ароматичан” и “ароматичност” користе за цикличне, планарне и коњуговане молекуле који садрже $(4n+2)\pi$ електрона и који поседују одређену хемијску и структурну стабилност. Упркос томе што концепт ароматичности има велику сврху и даље остаје контраверзан и још увек се разматра физичко покрло ароматичности [1-3].

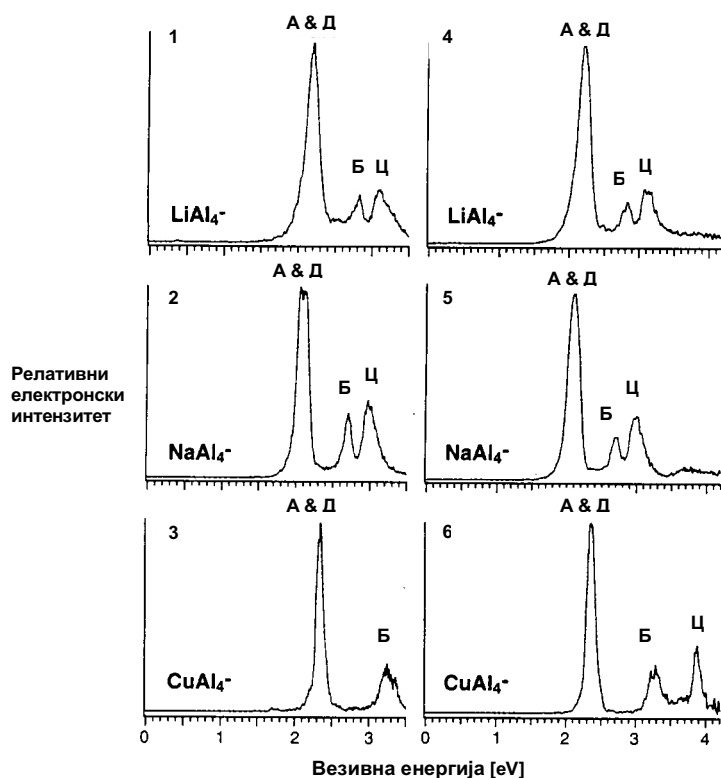
Стога су се последњих година појавили нови критеријуми за одређивање ароматичности и теоријска проучавања која дају боље објашњење узрока овог феномена [4-8]. У овом раду, дат је експерименталан и теоријски доказ ароматичности система који се састоје само од атома метала: AI_4^{2-} анјон у серији биметалних јонских система са хемијским саставом MAI_4^- ($M=Li, Na$ и Cu). За AI_4^{2-} анјон је нађено да је квадратно планаран и да поседује два делокализована π електрона, чиме се испуњава правило ароматичности о поседовању $(4n+2)\pi$ електрона.

Користећи ласер и фотоелектронску спектроскопију анјона, проучавана је серија MAI_4^- кластера. Фотоелектронска спектроскопија је погодна за до-

бијање информација о електронској структури молекула. Нађено је да комбинација фотоелектронске спектроскопије и квантно-хемијских израчунавања омогућава проучавање структуре нових молекула и кластера. Фотоелектронски спектри три јона, хемијског састава MAI_4^- ($M=Li, Na$ и Cu) снимљени су на две различите енергије фотона. Спектри сва три јона су слични (Слика 1), сваки спектар садржи интензиван пик (А и Д) који је праћен са два слабија пика (Б и Ц). Пикови А и Д се преклапају и раздвојени су само у спектру $NaAI_4^-$ на 355 nm. Положаји максимума пикова (Табела 1) упоређени су са резултатима квантно-хемијских прорачуна, који су објашњени даље у тексту.

Квантно-хемијски прорачуни урађени су за велики број структура како би се пронашла најстабилнија геометрија, користећи три различите теоријске методе. Нађено је да најстабилнија структура за сва три јона типа MAI_4^- има квадратно планарну геометрију (Слика 2) и да садржи M^+ катјон координован са квадратно планарном AI_4^{2-} групом. За све MAI_4^- јоне теоријски постоје и изомери који имају потпуно планарну геометрију, у којој је M^+ катјон координован на једној ивици квадратно планарне AI_4^{2-} групе. Оптимизоване геометрије свих јонана типа MAI_4^- , израчунате вредности за вибрационе фреквенције и релативне енергије добро се међусобно слажу за све три теоријске методе. У прорачунима са најбољом теоријском методом, структуре са геометријом квадратне пирамиде имају нижу енергију од структура са квадратно планарном геометријом, за 5,6 kcal/mol ($LiAI_4^-$), 7,6 kcal/mol ($NaAI_4^-$) и 7,6 kcal/mol ($CuAI_4^-$). Прорачуни су урађени и за друге изомере, али све ове структуре имају вишу енергију од структура са геометријом квадратне пирамиде и квадратно планарном геометријом. Стога су структуре са геометријом квадратне пирамиде (Слика 2) најстабилнији изомери за MAI_4^- јоне.

Теоријски прорачуни такође су предвидели фотоелектронске спектре за структуре са квадратно пирамидалном и квадратно планарном геометријом (Табела 1). Теоријски и експериментално добијене вредности фотоелектронских спектра за геометрије квадратне пирамиде одлично се слажу. Теоријски израчунате вредности за планарне изомере не слажу се добро са експерименталним вредностима, што по-

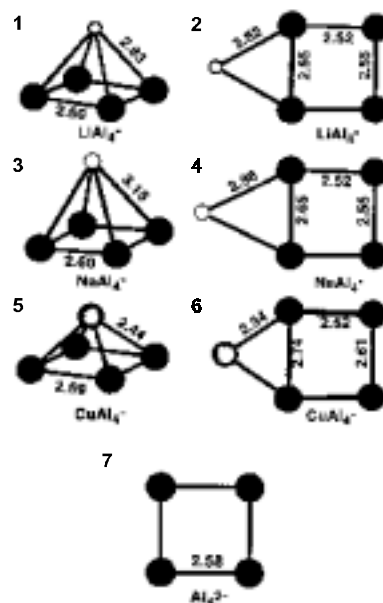


Слика 1. Фотоелектронски спектри на 355 nm (3.496 eV) за (1) LiAl_4^- , (2) NaAl_4^- и (3) CuAl_4^- и на 266 nm (4.661 eV) за (4) LiAl_4^- , (5) NaAl_4^- и (6) CuAl_4^- .

казује да је удео тих изомера током експеримента веома мали. Дакле, одлична слагања између израчунатих фотоелектронских спектра за структуре са геометријом квадратне пирамиде и експериментално добијених спектра, потврђују чињеницу да су структуре са геометријом квадратне пирамиде најстабилније геометрије за јоне типа MAl_4^- .

Структура Al_4^{2-} групе слична је у структури са пирамидалном геометријом и у структури са квадратно-планарном геометријом за све јонове типа MAl_4^- (Слика 2). Да би се добиле информације о структурним особинама MAl_4^- система, урађени су детаљни теоријски прорачуни за изолован Al_4^{2-} јон. У прорачунима је пронађено да изоловани Al_4^{2-} јон има савршено планарну структуру (Слика 2-7). Изоловани квадратно планарни Al_4^{2-} јон не мења значајно своју геометрију кад се координује за катјон M^+ и даје MAl_4^- јон.

Да би се објаснила планарност Al_4^{2-} јона, анализиране су молекулске орбитале (Слика 3). Највиша попуњена молекулска орбитала (НОМО), која има два електрона, је делокализована π орбитала, а остале молекулске орбитале су или везивне σ орбитале или слободни електронски парови. Запажање да постоји делокализована π НОМО било је изненађујуће.



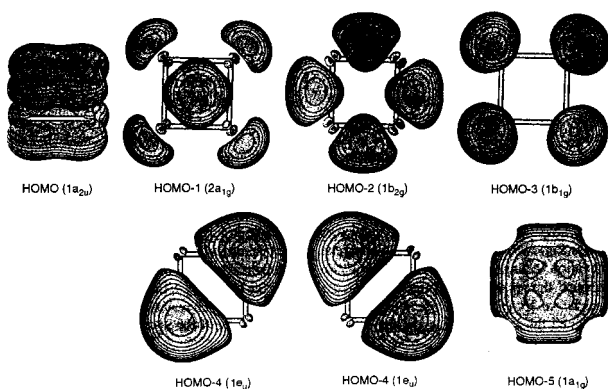
Слика 2. Оптимизоване структуре LiAl_4^- , NaAl_4^- , Al_4^{2-} и CuAl_4^- . Дужине веза су изражене у Å. (1) квадратно-планарна геометрија LiAl_4^- , (2) потпуно планарна геометрија LiAl_4^- , (3) квадратно-планарна геометрија NaAl_4^- , (4) потпуно планарна геометрија NaAl_4^- , (5) квадратно-планарна геометрија CuAl_4^- , (6) потпуно планарна геометрија CuAl_4^- и (7) квадратно-планарна геометрија Al_4^{2-} .

Исто тако нађено је да иста таква орбитала постоји и у MAl_4^- јону, у оба изомера. Ова π орбитала кључна је за објашњење структуре у MAl_4^- јону. Испитивање структуре и веза између атома у Al_4^{2-} јону показало је да је Al_4^{2-} јон ароматичан. Прво, поседује два потпуно делокализована π електрона (Слика 3), што задовољава правило о $(4n+2)\pi$ електрона код ароматичних једињења.

Друго, Al_4^{2-} јон има савршену квадратно планарну геометрију, захваљујући делокализацији π електрона, тачно као што се и очекује за ароматичне системе. Аналогно поређење може да се уради са бензеном, који има структуру планарног шестоугла са C-C везама једнаких дужина, а не структуру где се наизменично између једноструке и двоструке везе. Коначно, Al_4^{2-} јон задржава своју структуру и кад гради MAl_4^- комплекс (Слика 2), управо као што је случај са бензеном при грађењу $\text{M}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ сендвич комплекса. Такође је нађено да су вибрационе фреквенције изолованог Al_4^{2-} јона врло сличне вибрационим фреквенцијама у MAl_4^- јонима. Теоријски су проучавани и M_2Al_4 молекули и опет је нађено да најстабилније структуре садрже планарни Al_4^{2-} дианјон.

Таблица 1. Експерименталне и теоријске вредности за фотоелектронске спектре

| Пикови | експ. | квадратно-планарна структура | | планарна структура | |
|-------------------|-----------------|------------------------------|----------------|--------------------|----------------|
| | | МО | теор. | МО | теор. |
| LiAl_4^- | | | | | |
| D | $2,15 \pm 0,06$ | $3a_1$ | 2,09 (0,86) | $4a_1$ | 1,96 (0,86) |
| A | $2,20 \pm 0,06$ | $1b_1$ | 2,17 (0,85) | $1b_1$ | 1,98 (0,86) |
| B | $2,82 \pm 0,08$ | $2a_1$ | 2,69 (0,85) | $3a_1$ | 2,52 (0,85) |
| C | $3,09 \pm 0,04$ | $1b_2$ | 2,97 (0,85) | $2b_2$ | 3,01 (0,85) |
| NaAl_4^- | | | | | |
| D | $2,04 \pm 0,05$ | $3a_1$ | 1,92 (0,86) | $1b_1$ | 1,83 (0,85) |
| A | $2,09 \pm 0,05$ | $1b_1$ | 2,05 (0,85) | $4a_1$ | 1,86 (0,86) |
| B | $2,70 \pm 0,05$ | $2a_1$ | 2,52 (0,86) | $3a_1$ | 2,31 (0,85) |
| C | $2,96 \pm 0,05$ | $1b_2$ | 2,86 (0,84) | $2b_2$ | 2,83 (0,84) |
| CuAl_4^- | | | | | |
| D | $2,32 \pm 0,06$ | $2b_1$ | 2,32 (0,86) | $2b_1$ | 2,18 (0,85) |
| A | $2,35 \pm 0,06$ | $4a_1$ | 2,39 (0,85) | $6a_1$ | 2,21 (0,86) |
| B | $3,24 \pm 0,09$ | $2b_1$ | 3,35 (0,86) | $5a_1$ | 3,24 (0,85) |
| C | $3,84 \pm 0,06$ | $3a_1$ | 3,65 (0,84) | $3b_2$ | 3,33 (0,84) |



Слика 3. Приказ молекулских орбитала квадратно-планарне структуре Al_4^{2-} јона

Полианијони главне групе елемената (познати као Зинтл анјони) основни су структурни елементи

за класу јонских кристала. Синтетисани су кристали Na_2In , $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$, La_3In_5 у којима се формирају In_4^{8-} , Tl_5^{7-} и In_5^{9-} ; вишеструко наелектрисани анјонски кластери. Међутим, упркос чињеници да је синтетисан велик број Ga, In и Tl Зинтлових анјона, аналоги Al још увек нису синтетисани. Дианјон Al_4^{2-} знатно се разликује од раније пронађених полианјона 13. групе елемената X_4^- типа који су тетрадарски. Верује се да могу да постоје и квадратно планарни X_4^{2-} кластери, као што је Al_4^{2-} , и за 13. групу елемената (Ga, In и Tl). Стога се, проналажење ароматичних система састављених само од атома метала може проширити на проналажење нових класа ароматичних неорганских једињења.

Abstract

OBSERVATION OF ALL-METAL AROMATIC MOLECULES

Aleksandra Žmirić i Snežana Zarić

Faculty of Chemistry, University of Belgrade

Aromaticity is a concept invented to account for the unusual stability of an important class of organic molecules: the aromatic compounds. Here we report experimental and theoretical evidence of aromaticity in all-metal systems. A series of bimetallic clusters with chemical composition MAl_4^- ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ or Cu) was created and studied with photoelectron spectroscopy and ab initio calculations. All the MAl_4^- species possess a pyramidal structure containing an M^+ cation interacting with a square Al_4^{2-} unit. Ab initio studies indicate that Al_4^{2-} exhibits characteristics of aromaticity with two delocalized π electrons (thus following the $(4n+2)$ π electron counting rule) and a square planar structure and maintains its structural and electronic features in all the MAl_4^- complexes. These findings expand the aromaticity concept into the arena of all-metal species.

ЛИТЕРАТУРА

- Bergman, E.D., Pullman, B., Eds., *Aromaticity, Pseudoaromaticity, Antiaromaticity* Israel Academy of Science and Humanities, Jerusalem, Israel (1971)
- Garratt, P.J., *Aromaticity*, Wiley, New York (1986)
- Minkin, V.I., Glukhovtsev, M.N., Simkin, B.Ya., *Aromaticity and Antiaromaticity*, Wiley, New York (1994)
- Hehre, W.J., Radom, L., Schleyer, P.v.R., Pople, J.A., *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York (1986)
- Xie, Y., Schaefer III, H.F., Thrasher, J.S., *J.Mol.Struct.Theochem.* **234** (1991) 247
- Shaik, S., Shurki, A., Danovich, D., Hiberty, P.C., *J. Mol. Struct. Theochem.* **155** (1997) 398
- Schleyer, P.v.R., Jiao, H., *Pure Appl.Chem.* **38** (1996) 209
- Schleyer, P.v.R., Jiao, H., Hommes, N.J.R.v.E., Malkin, V.G., Malkina, O.L., *J.Am.Chem.Soc.* **119** (1997) 12669