



UNIVERZITET U KRAGUJEVCU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Sladana V. Đorđević

**TEORIJSKO ISPITIVANJE
ELEKTRONSKE STRUKTURE I MAGNETNIH
OSOBINA KLASTERA BORA**

doktorska disertacija

Kragujevac, 2023



UNIVERSITY OF KRAGUJEVAC
FACULTY OF SCIENCE

Sladana V. Dorđević

**THEORETICAL INVESTIGATION OF ELECTRONIC
STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF
BORON CLUSTERS**

Doctoral Dissertation

Kragujevac, 2023

Identifikaciona stranica doktorske disertacije

Autor
Ime i prezime: Slađana Đorđević
Datum i mesto rođenja: 4. jun 1993. godine, Priština
Sadašnje zaposlenje: asistent na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Kragujevcu
Doktorska disertacija
Naslov: Teorijsko ispitivanje elektronske strukture i magnetnih osobina klastera bora
Broj stranica: 119
Broj slika: 69
Broj bibliografskih podataka: 182
Ustanova i mesto gde je rad izrađen: Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Kragujevcu
Naučna oblast (UDK): Hemija – Fizička hemija (544)
Mentor: dr Slavko Radenković, vanredni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Kragujevcu
Ocena i obrana
Datum prijave teme: 23.12.2020.
Broj odluke i datum prihvatanja teme doktorske/umetničke disertacije: IV-01-94/14, 10.02.2021.
Komisija za ocenu naučne zasnovanosti teme i ispunjenosti uslova kandidata: 1. dr Slavko Radenković, vanredni profesor, Univerzitet u Kragujevcu, Prirodno-matematički fakultet 2. dr Ivan Gutman, profesor emeritus, Univerzitet u Kragujevcu, Prirodno-matematički fakultet i redovni član Srpske akademije nauke i umetnosti 3. dr Marija Baranac-Stojanović, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet
Komisija za ocenu i odbranu doktorske/umetničke disertacije: 1. dr Ivan Gutman, profesor emeritus, Univerzitet u Kragujevcu, Prirodno-matematički fakultet i redovni član Srpske akademije nauke i umetnosti 2. dr Marija Baranac-Stojanović, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet 3. dr Boris Furtula, vanredni profesor, Univerzitet u Kragujevcu, Prirodno-matematički fakultet
Datum odbrane disertacije:

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija je izrađena na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Kragujevcu, pod mentorstvom prof. dr Slavka Radenkovića, kome dugujem neizmerno veliku zahvalnost na ukazanoj pomoći, kao i na dobrom rukovođenju u izradi ove disertacije. Zahvalna sam profesoru na neizmernom razumevanju, strpljenju i inspiraciji koje je nesebično delio tokom čitavog mog istraživačkog putovanja. Njegova podrška bila je ključna, čineći ovo istraživanje ne samo akademskim uspehom, već i ličnim zadovoljstvom.

Zahvalnost dugujem i članovima komisije dr Ivanu Gutmanu, emeritus profesoru Univerziteta u Kragujevcu, dr Mariji Baranac-Stojanović, redovnom profesoru Hemijskog fakulteta u Beogradu i dr Borisu Furtuli, vanrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Kragujevcu za vreme koje su izdvojili i sugestije koje su dali prilikom pisanja ove disertacije.

Veliko hvala divnim kolegama na fantastičnoj saradnji koju smo ostvarili zajedno. Vaša podrška činili su ovaj period nezaboravnim iskustvom. Srećna sam što sam imala priliku raditi sa tako predanim i inspirativnim ljudima.

Želim da se iskreno zahvalim svojoj porodici na neizmernoj podršci, ljubavi i razumevanju koje su mi pružili tokom čitavog procesa istraživanja. Bez vaše podrške, ohrabrenja i nesebičnog truda koji ste uložili, ova disertacija ne bi bila moguća. Hvala vam što ste bili moj oslonac u trenucima izazova, i što ste delili radosti uspeha.

Takođe, želim da izrazim duboku zahvalnost svojim dragim prijateljima koji su mi bili nepresušna podrška tokom ovog uzbudljivog istraživačkog putovanja. Vaša nesebična podrška, ohrabrenje i prisustvo su bili poput svetionika u trenucima izazova. Radost deljenja ovih trenutaka sa vama čini ovo putovanje nezaboravnim, i zato od srca hvala.

Ova disertacija nije samo rezultat mog individualnog napora, već i plod zajedničkog truda mnogih ljudi koji su verovali u mene. Hvala vam svima na neizmernom doprinosu i podršci koju ste mi pružili.

Sažetak

U ovoj doktorskoj disertaciji ispitivani su elektronska struktura i magnetne osobine homonuklearnih i heteronuklearnih klastera bora. Kvantno-hemijski proračuni su urađeni primenom DFT i post-HF *ab initio* metoda. Ispitivana je serija klastera oblika inverznog sendviča, u kojima je ciklična struktura atoma bora stabilizovana atomima zemnoalkalnih metala: M_2B_6 ($M = Be, Mg, Ca, Sr$ i Ba), $Be_2B_7^+$, $Be_6B_{10}^{2-}$ i $Be_6B_{11}^-$. Nađeno je da proučavani klasteri bora imaju dva ciklično delokalizovana elektronska sistema (π i σ). Na osnovu izračunatih gustina struje i indeksa koji mere cikličnu delokalizaciju elektrona, nađeno je da ispitivani klasteri bora predstavljaju dvostruko aromatične sisteme: ciklično delokalizovani π i σ elektronski sistemi mogu da indukuju dijatropne struje. Efekat prisustva različitih atoma zemnoalkalnih metala detaljno je proučen upoređivanjem geometrijskih, energetskih i elektronskih osobina klastera BeB_8 i MgB_8 .

Pored pomenute serije klastera u kojima je monociklična struktura bora stabilizovana atomima zemnoalkalnih metala, ispitivana je grupa homonuklearnih klastera bora oblika diska, sa ciljem da se nađe opšta veza između magnetnih osobina i broja σ i π elektrona u različitim spinskim stanjima (singletnom i tripletnom) ovih klastera. Pravila aromatičnosti zasnovana na broju elektrona (Hikelovo, Berdovo,...) imaju veliku primenu u organskoj hemiji. Pokazalo se da se predviđanja magnetnih osobina ispitivanih klastera mogu uspešno uraditi generalizacijom postojećih pravila zasnovanih na broju elektrona: Hikelovo, Berdovo i Mandadovo pravilo. U najvećem broju slučajeva navedena pravila daju dobra predviđanja, ali nađeni su i primeri gde navedena pravila nisu primenjiva.

Ključne reči: klasteri bora, elektronska struktura, gustine magnetno indukovanih struja, *ab initio* računi, aromatičnost

Summary

In this doctoral dissertation, electronic structure, and magnetic properties of homonuclear and heteronuclear boron clusters were investigated. For quantum-chemical calculations DFT and post-HF *ab initio* methods were used. Inverse sandwich clusters, where the boron ring is stabilized by alkaline-earth metals: M_2B_6 ($M = Be, Mg, Ca, Sr, \text{ and } Ba$), $Be_2B_7^+$, $Be_6B_{10}^{2-}$ and $Be_6B_{11}^-$, were investigated. The studied boron clusters have two cyclically delocalized electrons systems (π and σ). These boron clusters can be characterized as double aromatic systems based on current density and electron delocalization indices: cyclically delocalized π and σ electrons induce diatropic currents. The effect of different alkaline-earth metals has been studied through geometrical, energetic, and electronic properties of clusters BeB_8 and MgB_8 .

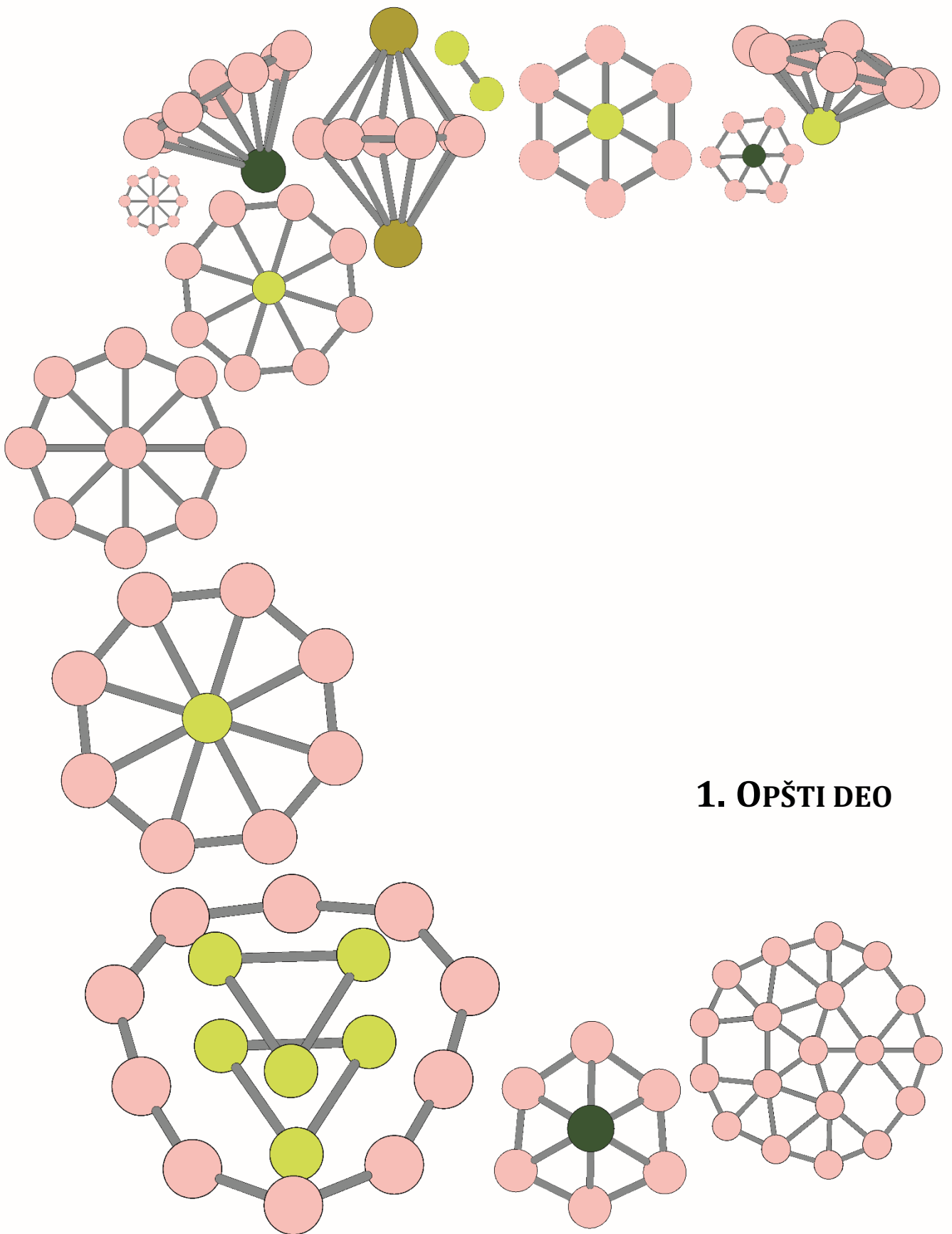
In addition to the mentioned series of clusters in which the monocyclic structure of boron is stabilized by alkaline earth metals, a group of homonuclear boron disk-like clusters was investigated, in order to evaluate a connection between the magnetic properties and the number of σ and π electrons in different spin states (singlet and triplet) of these clusters. Aromaticity rules based on the number of electrons (Hückel, Baird, ...) are widely used in organic chemistry. It was shown that predictions of the magnetic properties of the studied clusters can be successfully rationalized by generalized electron-counting rules: Hückel, Baird and Mandado's rules. In most cases, magnetic responses of all subsystems can be rationalized with electron-counting rules, but there are also examples where the mentioned rules are not applicable.

Keywords: boron clusters, electronic structure, magnetically induced current density, *ab initio* calculations, aromaticity

Sadržaj

1. Opšti deo	1
1.1. O klasterima	2
1.2. O klasterima bora.....	4
1.2.1. Homonuklearni klasteri bora	5
1.2.1.1. Borofeni.....	8
1.2.1.2. Borosfereni	10
1.2.2. Heteronuklearni klasteri bora.....	11
1.2.2.1. Borani.....	19
1.3. Aromatičnost klastera bora	20
1.3.1. O aromatičnosti.....	20
1.3.1.1. Pravila zasnovana na broju elektrona	23
1.3.2. Tipovi aromatičnosti kod klastera bora	25
1.4. Primena klastera bora.....	27
2. Metodologija.....	29
2.1. Metode za pretragu globalnog minimuma	30
2.2. Metode za analizu prirode hemijskog vezivanja.....	31
2.2.1. NBO analiza	31
2.2.2. AdNDP analiza	32
2.3. Metode za analizu ciklične delokalizacije elektrona	34
2.4. Metode za ispitivanje magnetnih osobina.....	37
2.4.1. Gustine magnetno indukovanih struja.....	37
2.4.1.1. Opis molekula u magnetnom polju.....	37
2.4.1.2. Gustina struje	39
2.4.1.3. CTOCD-DZ metoda	41
2.4.2. NICS indeks.....	44
3. Rezultati i diskusija.....	46
3.1. Opis računarskih metoda.....	47
3.2. Klasteri M_2B_n ($M = \text{Be, Mg, Ca, Sr, Ba, } n = 6, 7, 8$).....	48
3.2.1. Klasteri M_2B_6 ($M = \text{Be, Mg, Ca, Sr, Ba}$)	48
3.2.2. Klasteri $Be_2B_x^{x-6}$ ($x = 7,8$)	57
3.3. Klasteri MB_8 ($M = \text{Be, Mg}$).....	63
3.4. Klasteri Be_6B_n ($n = 10, 11$).....	69
3.5. Veza između magnetnih osobina i elektronske strukture klastera bora	79

3.5.1. Disk klasteri.....	82
3.5.1.1. Klasteri ${}^1B_8^{2-}$, 3B_8 , ${}^1B_9^-$, ${}^3B_9^+$	88
3.5.1.2. Klasteri ${}^1B_{12}$, ${}^3B_{12}^{2-}$, ${}^3B_{12}^{2+}$, ${}^1B_{13}^+$, ${}^3B_{13}^-$	91
3.5.1.3. Klasteri ${}^1B_{19}^-$, ${}^3B_{19}^+$	93
3.5.1.4. Klasteri ${}^1B_{20}^{2-}$, ${}^3B_{20}$	94
4. Zaključak	96
5. Literatura	100
6. Prilozi	110
6.1. Indeks	111
6.2. Lista skraćenica	112
6.3. Objavljeni radovi u kojima su prezentovani rezultati doktorske disertacije.....	113
Biografija autora	119



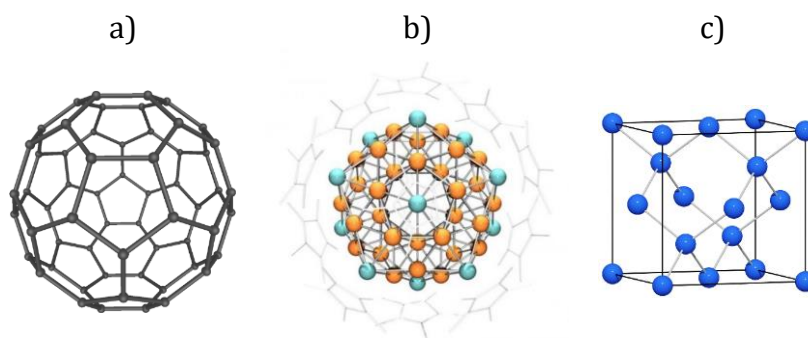
1. OPŠTI DEO

1.1. O klasterima

Klastere, u najopštijem smislu, možemo definisati kao grupu atoma povezanih vezama različitih jačina.¹ Po IUPAC-u, klasteri su definisani kao grupa određenog broja metalnih centara grupisanih pomoću interakcija koje se mogu ostvariti direktno preko metala ili neposredno, preko mostnih liganada, pri čemu uzrok grupisanja nisu nužno pomenute interakcije.² Prvi put termin klaster upotrebili su Benson (Benson) i Šatlwort (Shuttleworth) 1951. godine, u radu u kome je razmatran površinski napon.³ Gotovo deceniju kasnije hemičar američkog porekla Koton (Cotton) je reč klaster iskoristio za jedinjenja sa metal-metal vezom.⁴ Iako IUPAC-ova definicija ne uzima u obzir atome nemetala, u poslednjih nekoliko decenija okarakterisan je veliki broj klastera nemetala, kako teorijski tako i eksperimentalno. Jedan od najpoznatijih klastera nemetala je alotropska modifikacija ugljenika, fuleren C_{60} (slika 1.1).⁵

Klastere mogu činiti najmanje dva atoma, pa sve do nekoliko stotina hiljada atoma.¹ Samim tim, i dimenzije klastera se mogu kretati od nekoliko angstrema do nekoliko nanometara. Veze u klasterima mogu biti slabe, poput van der Valsovih, vodoničnih, ali i jake, poput kovalentnih i jonskih veza. Teorijske i eksperimentalne studije pokazuju da osobine klastera umnogome zavise od geometrije i topologije klastera.⁶

Ne postoji jedinstven način da se opiše zavisnost osobina klastera od veličine, oblika i izgrađivačkih komponenti klastera.⁵ Osobine klastera se naruše kada se klaster nađe van vakuumnog okruženja, jer dolazi do interakcije sa okolinom, ili do interakcije klastera međusobno. Međutim, kako bi se klasteri koristili kao gradivni elementi materije, oni moraju biti stabilni. Mogu se dizajnirati i sintetisati klasteri atomski preciznih veličina i sastava takvog da oponašaju strukturu atoma u periodnom sistemu elemenata. Takvi klasteri su nazvani superatomima (slika 1.1).⁷ Važnost klastera je u njihovim jedinstvenim osobinama, koje mogu biti značajno drugačije od osobina atoma od kojih su izgrađeni. Na primer, mali klasteri mangana su feromagnetični, dok je sam mangan antiferomagnetičan. Stoga je istraživanje klastera veoma aktuelno i intenzivno.

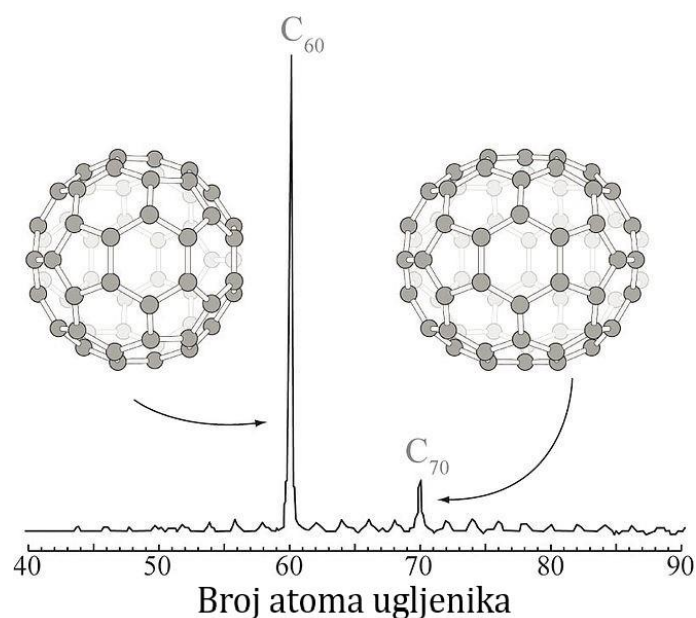


Slika 1.1. Primer metalnog nemetalnog klastera – fuleren⁵ C_{60} (a), superatoma⁷ koji sadrži 43 atoma bakra i 12 atoma aluminijuma (b) i klastera titana⁸ (c).

Klastere metala grade metali *s*-bloka (alkalni i zemnoalkalni metali), prelazni metali *d*-bloka, kao i metaloidi (polumetali). Na slici 1.1 prikazan je klaster titana. Još jednu grupu klastera čine klasteri sa jonskom vezom. To su uglavnom klasteri koji se sastoje iz elemenata između kojih postoji velika razlika u elektronegativnosti, kao što su halogenidi i oksidi alkalnih i zemnoalkalnih metala Na_xCl_y i Mg_xO_y . Postoje još i van der Valsovi klasteri koji mogu da nastanu na niskim temperaturama. Klasteri molekula, poput $(H_2O)_n$,

$(C_6H_6)_n$ su takođe klasteri koje odlikuju slabe interakcije, poput van der Valsovih i dipol-dipol interakcija. Molekulski klasteri su i neorganski i organometalni klasteri poput P_6 , $(BH)_{12}^{2-}$ i $Os_6(CO)_{18}$. Pomenuti klasteri su termodinamički i kinetički stabilni i postoje u čvrstoj, tečnoj i gasovitoj fazi.¹

Pokazalo se da stabilnost klastera u velikoj meri zavisi od broja atoma od kojih je izgrađen klaster. U velikom broju slučajeva veoma stabilni klasteri se javljaju sa istim brojem atoma, tako da su ti brojevi nazvani magičnim. Klasteri sa magičnim brojevima su znatno stabilniji od klastera koji imaju sličan broj atoma. Primenom masene spektrometrije pokazano je da se kod stabilnijih klastera javljaju pikovi većeg intenziteta. Pa se može smatrati da će magični brojevi u klasterima predstavljati broj konstituenata koji daju najintenzivnije pikove u masenom spektru. Utvrđeno je da klasteri koji sadrže 2, 8, 18, 20, 34, 40, ... imaju veće intenzitete u odnosu na susedne veličine klastera. Jedan od najpoznatijih klastera sa 60 atoma ugljenika, fuleren, (slika 1.1) je još jedan od primera magičnih brojeva. C_{60} ima 12 petouglova i 20 šestouglova u svojoj strukturi. Pokazano je da u masenom spektru klastera ugljenika, postoje dva dominantna pika, koja pripadaju C_{60} i C_{70} , pri čemu je pik od C_{60} itekako intenzivniji (slika 1.2).^{1,5}



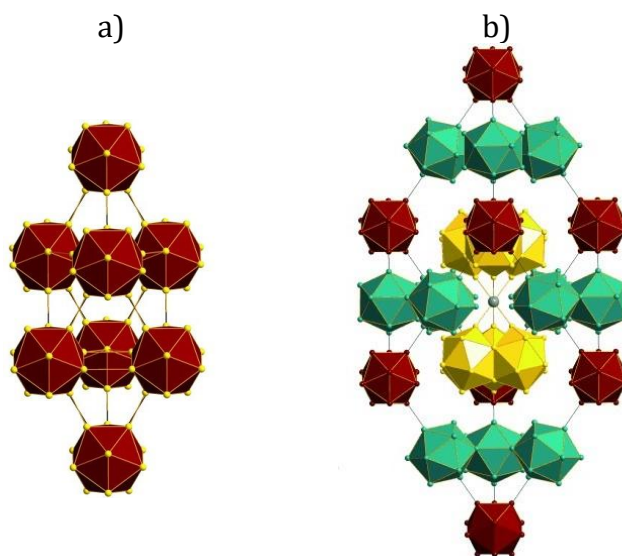
Slika 1.2. Maseni spektar klastera ugljenika preuzet iz ref⁵

Sinteza i karakterizacija atomskih klastera odvija se kombinacijom više eksperimentalnih metoda. Jedan od pristupa je takozvana laserska ablacija ili laserska vaporizacija. U ovim metodama snažno lasersko zračenje usmerava se na površinu nekog materijala prilikom čega dolazi do izbacivanja jona, atoma ili molekula određene kinetičke energije sa površine izvora. Pokazalo se da je za karakterizaciju dobijenih klastera naročito korisna fotoelektrična spektroskopija u kombinaciji sa masenom spektrometrijom. Fotoelektrična spektroskopija je eksperimentalna metoda kojom se mogu odrediti relativne energije elektrona u atomima i molekulima.^{9,10} Uz ove eksperimentalne metode, teorijska istraživanja su postala neophodna za potvrdu dobijene strukture postojećih, ali i za predviđanje strukture potpuno novih klastera.

1.2. O klasterima bora

Bor je hemijski element koji se u periodnom sistemu elemenata nalazi u XIII grupi. Sused je ugljenika, ali se osobine bora umnogome razlikuju od osobina njegovog suseda iz XIV grupe. U prirodi se ne javlja u čistom obliku, već su to jedinjenja sa kiseonikom, kao što su boraks ili kernit. Francuski hemičari Gej-Lisak (Gay-Lussac) i (Tenar) Thénard otkrili su bor 1808. godine.¹ Američki naučnik Vajntraub (Weintraub) je 1909. godine izdvojio bor čistoće oko 99% redukcijom bor(III)-hlorida.¹¹ Čist bor može postojati kao kristal i kao amorfni prah, tamno-braon boje.¹

Poznato je više alotropskih modifikacija bora. Pri normalnim uslovima pritiska, poznate su dve kristalne forme, poznate kao α -romboedarski bor (α -B, slika 1.3a) i β -romboedarski bor (β -B, slika 1.3b). U osnovi ovih formi je ikosaedarska B_{12} jedinica. Svaki ikosaedar je okružen sa novih 12 ikosaedara. β -B je stabilniji na visokim temperaturama, dok se α -B smatra oblikom koji postoji pri niskim temperaturama. Još uvek nije poznato kako se ova dva oblika mogu transformisati jedan u drugi. Jedan od razloga tome je što se sinteza α -B odvija na temperaturama nižim od 1300 K, a sinteza β -B na višim od 1400 K. Pored ova dva oblika, postoje i forme tetragonalnog bora, poznate kao t-I i t-II. Poznata je još jedna forma, koja postoji samo pri uslovima visokog pritiska, nazvana γ -B₂₈, koja se sastoji iz parcijalno pozitivnih i parcijalno negativnih strukturnih podjedinica.¹²

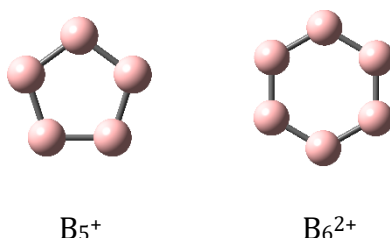


Slika 1.3. Romboedarsko pakovanje jediničnih ćelija α -B (a) i β -B (b) preuzeto iz ref¹²

1.2.1. Homonuklearni klasteri bora

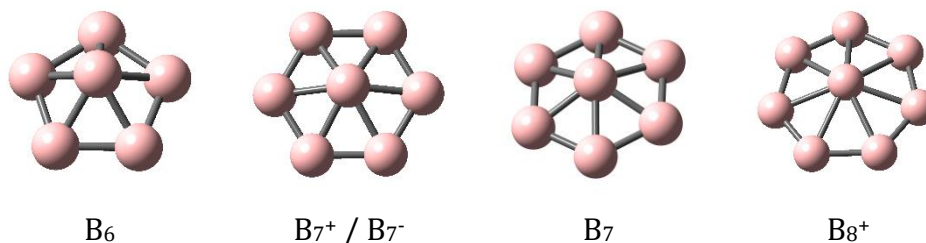
U ovom delu biće prikazan kratki pregled struktura homonuklearnih klastera bora koje su do sada okarakterisane eksperimentalnim i teorijskim metodama. Klasteri bora sa pet i šest atoma mogu da nagrade planarne monociklične strukture, dok veći broj atoma bora može da nagradi piramidalne i strukture oblika točka. Planarne strukture globalnih minimuma su zastupljene uglavnom kod klastera sa manje od 20 atoma, jer je sa povećanjem broja atoma povećana tendencija ka građenju tubularnih i fullerenskih struktura.

Manji klasteri bora poput B_5 i B_6 mogu da nagrade monociklične strukture (slika 1.4). Katjon B_5^+ spada u takozvane magične klasterne. Najstabilnija struktura je savršeno planarni petougao D_{5h} simetrije (slika 1.4). Monocikličnu strukturu D_{6h} simetrije ima klaster B_6^{2+} (slika 1.4).



Slika 1.4. Monociklične strukture homonuklearnih klastera bora

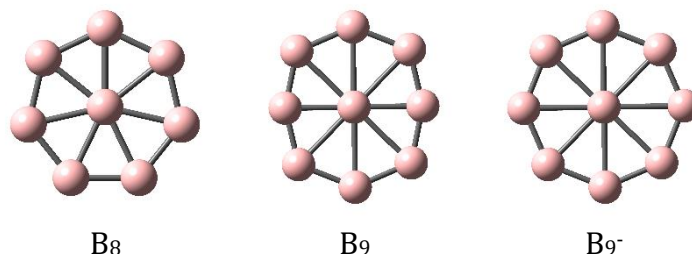
Već sa brojem atoma većim od šest, monociklične strukture više nisu energetski favorizovane.¹⁰ Potrebno je da se struktura stabilizuje atomom u centru prstena. Ove strukture mogu biti kvazi-planarne, tako da centralni atom bude van ravni koju formiraju atomi u prstenu pa nastaju piramidalne strukture (slika 1.5), ali i potpuno planarne, pa se nazivaju još i strukture oblika točka (slika 1.6). Piramidalne strukture grade B_6 , B_7 i B_8 klasteri (slika 1.5).¹³ Najstabilnija struktura B_6 klastera je pentagonalna piramida C_{5v} simetrije (slika 1.5), a klastera B_7^+ heksagonalna piramidalna struktura C_{6v} simetrije sa malim odstupanjem od planarnosti (slika 1.5). Ako se klasteru B_7^+ doda jedan elektron, dobija se B_7 klaster koji ima C_{2v} strukturu distorzije kvazi-piramide zbog Jan-Telerovog efekta (slika 1.5). Globalni minimum klastera B_7^- je tripletna C_{6v} piramidalna struktura (slika 1.5). B_8^+ ima C_{2v} strukturu kvazi-planarnog heptagona, koja zbog Jan-Telerovog efekta nije potpuno planarna (slika 1.5). Potpuno planarna struktura je svega 5 kJ mol⁻¹ manje stabilna, ali ima jednu imaginarnu frekvenciju.¹⁰



Slika 1.5. Piramidalne strukture homonuklearnih klastera bora

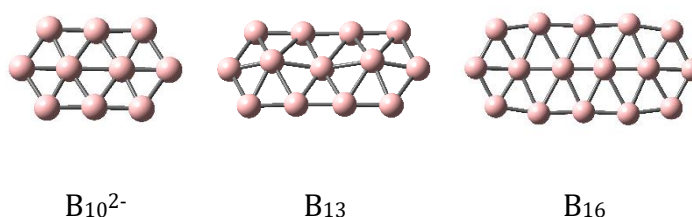
Potpuna planarnost B_8 sistema dobija se dodatkom jednog elektrona klasteru B_8^+ , pa je najstabilnija struktura B_8 klastera heptagon D_{7h} simetrije u tripletnom stanju (slika 1.6). B_8^{2-} ima strukturu oblika točka D_{7h} simetrije, ali je struktura u singletnom stanju. B_9 ima

strukturu oblika točka D_{2h} simetrije, ali je u dubletnom stanju (slika 1.6). Anjon B_9^- ima savršeno planarnu D_{8h} strukturu u kojoj se jedan atom bora nalazi u sredini (slika 1.6). Ova struktura je prvi primer planarnog oktakoordinovanog atoma koji je dokazan i eksperimentalno.¹³ Kada se iz ove strukture izbaci jedan elektron, jasno je da dolazi do Jan-Telerove deformacije, pa je zato struktura klastera B_9 manje simetrična.



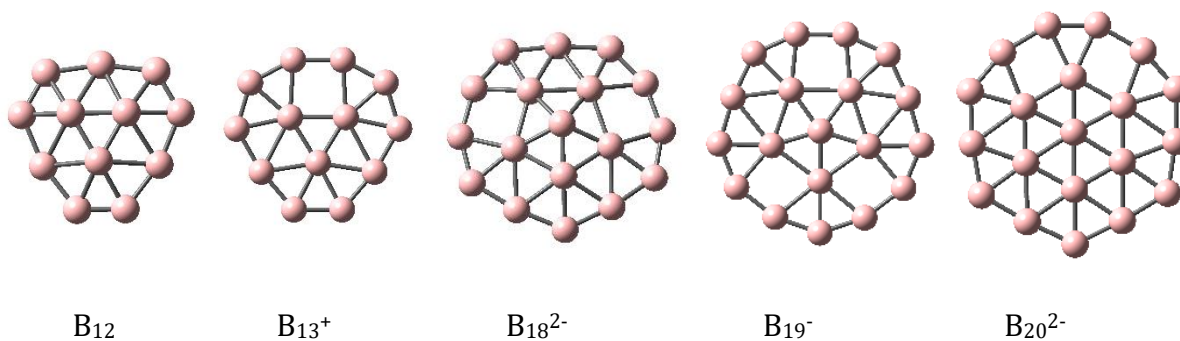
Slika 1.6. Strukture oblika točka homonuklearnih klastera bora

Sa većim brojem atoma simetrične strukture oblika točka prestaju da budu energetski favorizovane, pa su najstabilnije strukture one koje imaju oblik izduženih traka (slika 1.7).¹³ Najstabilnija struktura B_{10}^{2-} klastera je kvazi-planarna C_{2h} strukturu koju čine osam atoma bora koji formiraju prsten i dva atoma bora u centru tog prstena. Ono što se do sada može primetiti je da dodatkom tri atoma bora piramidalnoj strukturi B_7^- nastaje B_{10}^{2-} , iz koje ponovnim dodatkom tri atoma bora nastaje klaster B_{13} , pa B_{16} (slika 1.7). Ovaj niz se dalje nastavlja, povećava se dužina traka, ali strukture izduženih traka prestaju da budu globalni minimum.



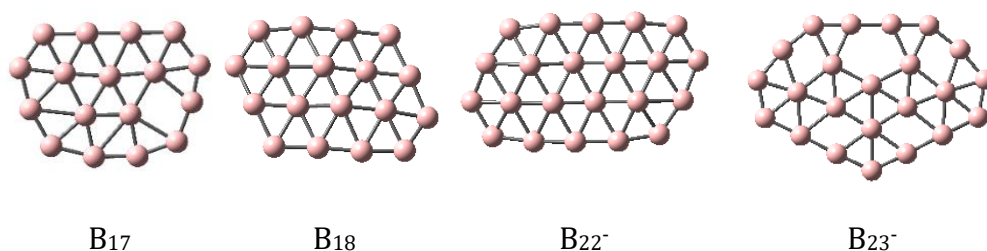
Slika 1.7. Izdužene strukture homonuklearnih klastera bora

Među klasterima bora izdvaja se grupa klastera čija struktura podseća na disk, takozvani disk-klasteri. Takve strukture imaju B_8 i B_9^- , ali i B_{12} , B_{13}^+ , B_{18}^{2-} , B_{19}^- i B_{20}^{2-} (slika 1.8). Kod ovih klastera može se primetiti spoljašnji prsten i unutar njega manji prsten, ili čak atom, pa ovaj oblik podseća na disk, po čemu su i nazvani. B_{12} klaster sadrži unutrašnji B_3 prsten i spoljašnji B_9 prsten koji grade kvazi-planarnu C_{3v} konveksnu strukturu (slika 1.8). Zanimljivo je da je ikosaedarska struktura oko 290 kJ mol⁻¹ manje stabilna od ove strukture.¹³ Neki od pomenutih disk klastera pokazuju fluksijalni karakter,¹⁴ kao posledica mogućnosti da unutrašnji prsten gotovo slobodno rotira unutar spoljašnjeg prstena. Iz tog razloga B_{13}^+ , B_{18}^{2-} , B_{19}^- i B_{20}^{2-} se opisuju kao molekularni Venkelovi motori. Najstabilnije strukture klastera B_{13}^+ , B_{18}^{2-} , B_{19}^- i B_{20}^{2-} sastoje se iz $B_3/B_6/B_7$ jedinice koja rotira unutar $B_{10}/B_{12}/B_{13}$ monocikla (slika 1.8).¹⁴⁻¹⁷



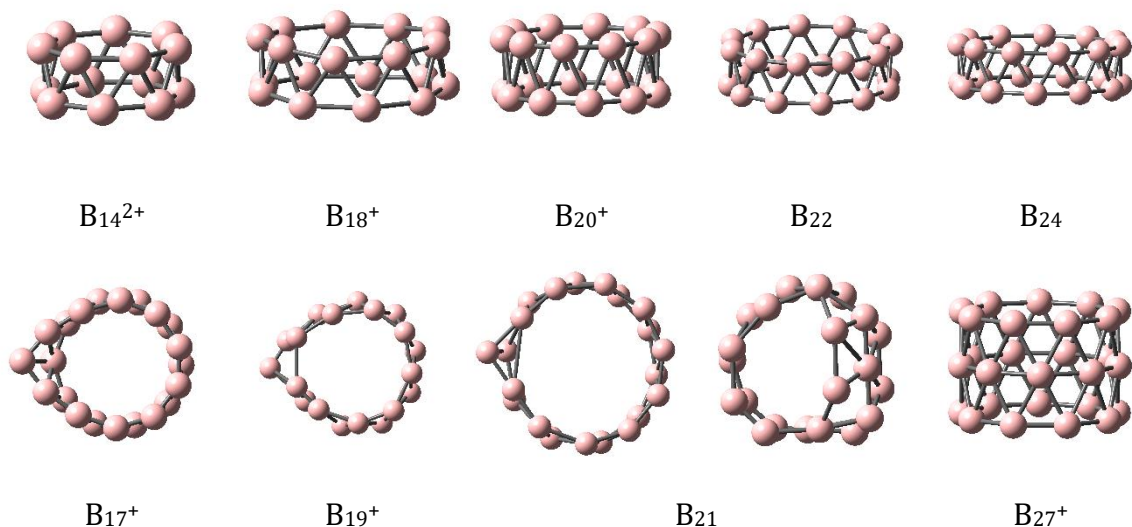
Slika 1.8. Strukture disk klastera bora

Klasteri koji sadrže više od 14 atoma bora grade strukture tubularnog tipa, fullerenskog tipa, ali i planarne i kvazi-planarne strukture koje se mogu smatrati prethodnicima borofena (slika 1.9). Najstabilnija struktura B_{17} klastera je kvazi-planarna struktura koju asimetričnom čini jedan ekscentrični četvorougaoni prsten (slika 1.9). Kada se četvorougaoni prsten smesti na sredinu molekula, nastaje nešto manje stabilna, ali simetrična struktura koja pripada C_{2v} grupi simetrije, što je i globalni minimum B_{17}^- klastera. Kvazi-planarna romboidna struktura je globalni minimum klastera B_{18} (slika 1.9). B_{22}^- smatra se analogom antracena i gradi kvazi-planarnu izduženu strukturu (slika 1.9).¹⁸ Struktura u obliku srca sa šupljinom od pet atoma je najstabilnija za klaster B_{23}^- (slika 1.9).¹⁸ Ovaj klaster je označen i kao analog fenantrenu zbog svoje planarnosti.¹⁸



Slika 1.9. Planarne i kvazi-planarne strukture homonuklearnih klastera bora

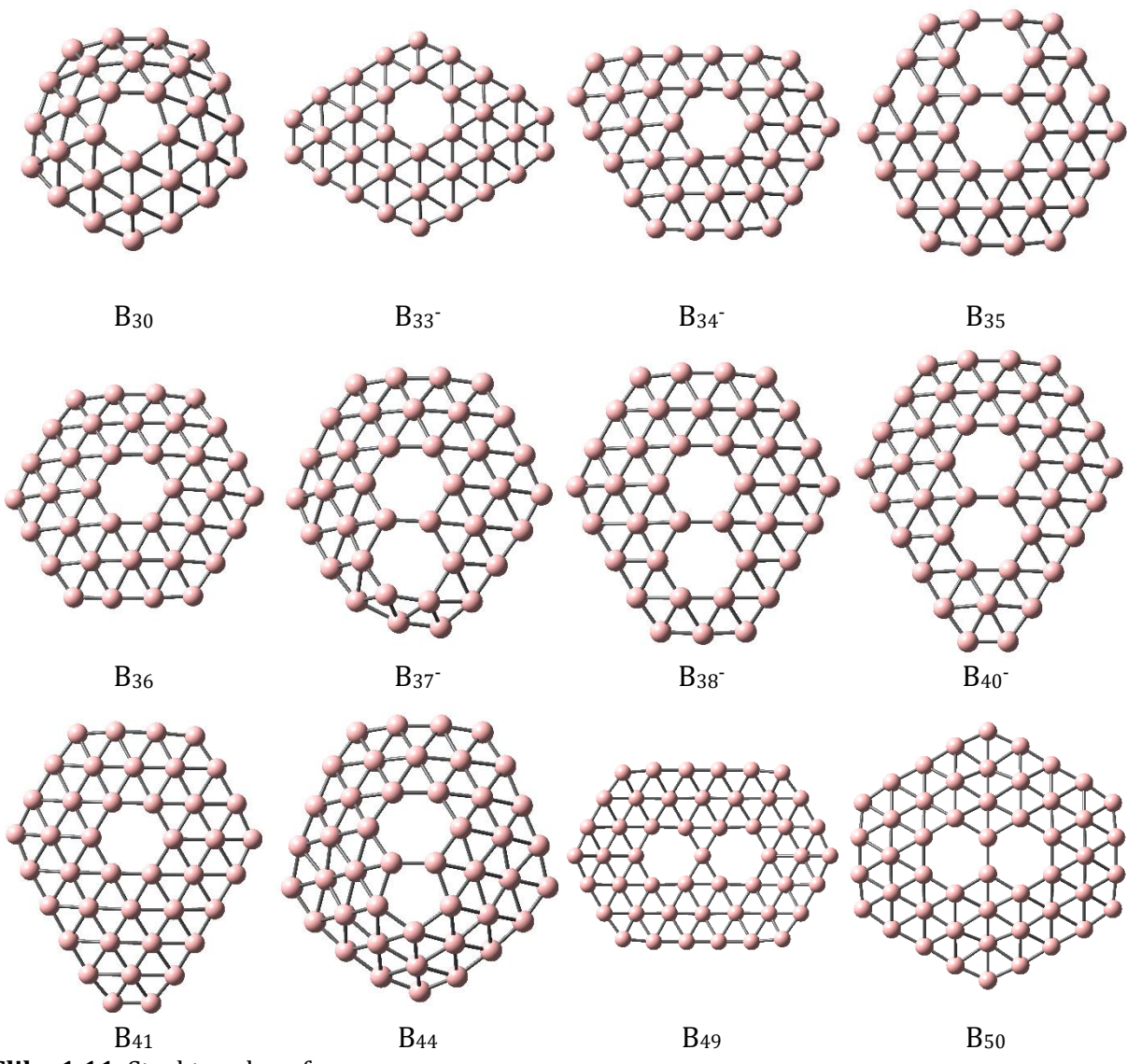
Prelaz iz planarnih 2D struktura u 3D strukture (slika 1.10) se dešava već kod B_{14}^{2+} , pa je najstabilnija struktura ovog klastera tubularna struktura koju čine dva B_7 prstena. Iako se očekuje da će tubularne strukture uglavnom da grade klasteri sa parnim brojem atoma, to nije uobičajeno, pa se tako tubularna struktura javlja i kod klastera B_{17}^+ , B_{19}^+ , B_{21}^+ (slika 1.10). Za katjon B_{19}^+ , u obzir dolaze izdužena planarna struktura, kao u B_{19} ali i deformisana tuba koju čine dva prstena B_9 i B_{10} . Tubularne strukture koje čine dva prstena sa istim brojem atoma najstabilnije su za klastera B_{18}^+ , B_{20} , B_{20}^+ , B_{22} , B_{22}^+ , B_{22}^- , B_{24} , B_{24}^+ , B_{24}^{2+} , B_{26} (slika 1.10). Prelaz iz 2D u 3D oblike se kod neutralnih klastera javlja tek kod B_{20} klastera. B_{27}^+ je prvi klaster koji ima tubularnu strukturu koju čine tri B_9 prstena (slika 1.10).¹⁹ Istraživanja Vua (Wu) sa saradnicima pokazala su da tubularne strukture grade i klasteri B_{31} , B_{32} , B_{39} , B_{42} i B_{45} .²⁰



Slika 1.10. Tubularne strukture homonuklearnih klastera bora

1.2.1.1. Borofeni

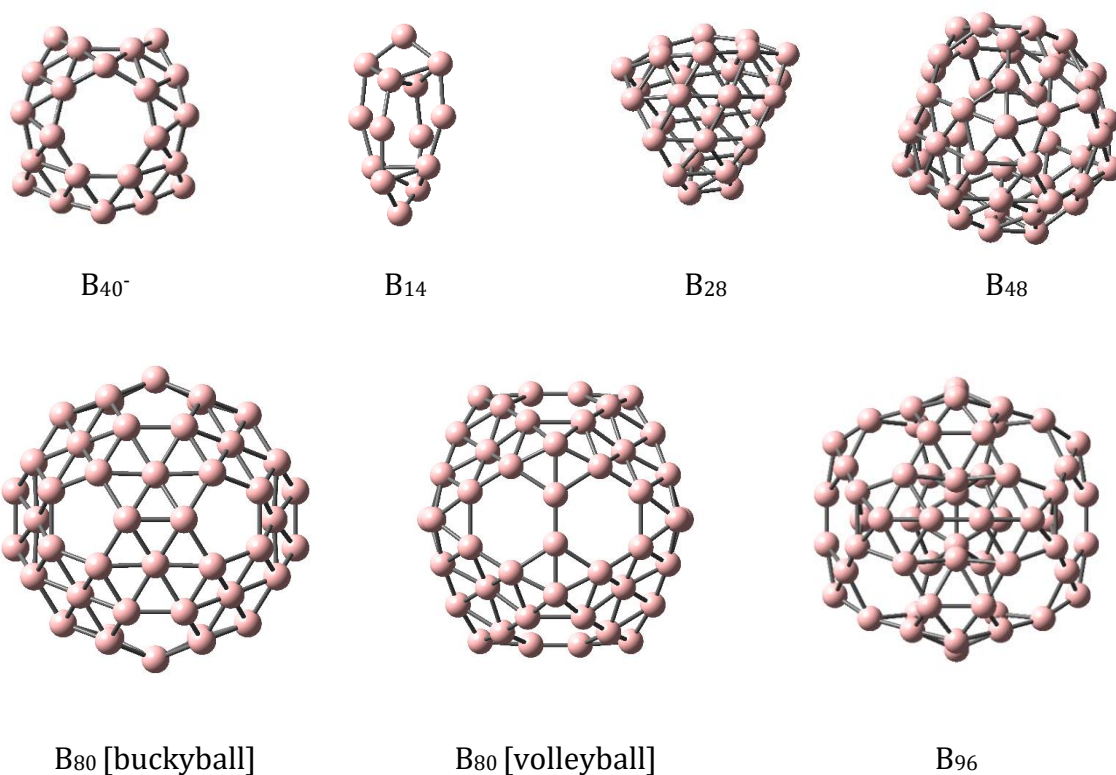
Borofeni čine grupu klastera bora koji su analozi dvodimenzionalnih nanomaterijala poput grafena, heksagonalnih boron nitrida, silicena, germanena i fosforena.^{21,22} Borofeni se eksperimentalno mogu dobiti postupkom koji je sličan postupku dobijanja sintetičkog dijamanta. Ono što je zanimljivo je da su borofeni tvrdi, ali fleksibilniji od grafena. Neki molekularni motivi borofena su već spomenuti, poput B_{22}^- i B_{23}^- (slika 1.9). U ovom delu će biti opisane planarne i kvazi-planarne strukture klastera bora sa više od 30 atoma (slika 1.11). Za razliku od borofena koji su već spomenuti, a koje čine mreže borovih atoma bez ikakvih većih šupljina, borofene sa brojem atoma većim od 30 odlikuje pojava pentagonalnih i heksagonalnih šupljina u strukturi. Najstabilnija struktura B_{30} klastera je kvazi-planarna, i smatra se analogom koranulena (slika 1.11). B_{33}^- i B_{34}^- su klasteri planarnih struktura sa heksagonalnim šupljinama (slika 1.11). B_{35} je klaster koji ima dve heksagonalne šupljine u svojoj kvazi-planarnoj strukturi (slika 1.11). Kvazi-planarna struktura C_{6v} simetrije B_{36} klastera sa jednom heksagonalnom šupljinom i kvazi-planarne strukture sa dve heksagonalne šupljine klastera B_{37}^- i B_{38}^- spadaju u analoge koronena (slika 1.11). Za B_{40}^- je najstabilnija struktura koja je planarna C_s simetrije sa dve heksagonalne šupljine (slika 1.11). U istraživanju koje su sprovedi Vu i saradnici kvazi-planarne strukture sa različitim položajima šupljina imaju i B_{41} , B_{43} , B_{44} , B_{45} , B_{49} i B_{50} (slika 1.11).²⁰ Zanimljivo je da je struktura B_{40}^- sa dve heksagonalne šupljine, dok B_{41} sadrži samo jednu (slika 1.11). Izgleda da se ovaj dodati atom bora smešta u heksagonalnu šupljinu. B_{44} klaster sadrži jednu heksagonalnu i jednu pentagonalnu šupljinu (slika 1.11). Iako se jedan dodati atom bora u B_{40}^- klasteru smešta u šupljinu, to se ne dešava kada se doda atom bora B_{49} klasteru i nastane B_{50} (slika 1.11).



Slika 1.11. Strukture borofena

1.2.1.2. Borosfereni

Borosfereni čine grupu molekula koji sadrže bor, a imaju globularnu strukturu, poput ugljeničnog analoga – fulerena C_{60} . Otkriće B_{40} molekula smatra se početkom istraživanja ove serije molekula.²³ Ovaj klaster D_{2d} simetrije koji u svojoj strukturi sadrži dve heksagonalne i četiri heptagonalne šupljine (slika 1.12) dobijen je i eksperimentalno. Poznato je da je ova struktura stabilna i na temperaturama do 1000 K. Fulerensku strukturu D_{2d} simetrije gradi i klaster B_{14} (slika 1.12). B_{28} ima strukturu koja podseća na školjku (slika 1.12). Sferne strukture grade i sledeći klasteri bora: B_{34} , B_{46} , B_{47} i B_{48} (slika 1.12).²⁰ Za klaster B_{80} definisane su dve sferne strukture buckyball i volleyball (slika 1.12).²⁴ U istom istraživanju su dobijene i fullerenske strukture klastera B_{101} , B_{102} i B_{103} (slika 1.12).²⁴ Okarakterisan je i klaster B_{96} T_h simetrije koji je nastao spajanjem B_{60} fulerena sa B_{12} ikosaedarskom jedinicom kojima je dodato 12 atoma bora u centre šestočlanih i 12 atoma bora u centre petočlanih prstenova (slika 1.12).²⁵

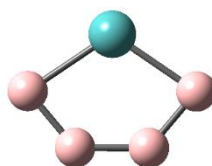


Slika 1.12. Strukture borosferena

1.2.2. Heteronuklearni klasteri bora

Kako se klasteri bora javljaju u širokom opsegu različitih struktura, njihovo istraživanje privuklo je mnogo pažnje.^{6,13} Postavlja se pitanje kakve strukture klasteri bora mogu da imaju ako se njihovoj strukturi doda jedan ili više atoma drugih elemenata. U početku su istraživanja uglavnom bila bazirana na klasterima bora koji nastaju kada se doda jedan ili više atoma ugljenika. Međutim, zbog raznolikosti dobijenih struktura, istraživanja su brzo usmerena na ispitivanje kombinovanja sa atomima metala. Ova istraživanja dovela su do sledećeg generalnog zaključka: kada se klasteru bora doda atom nemetala, ne dolazi do drastične promene u strukturi, kao kada se dodaju atomi metala.

Monociklične strukture se veoma retko javljaju i kod heteronuklearnih klastera bora. Mo, Ta i Re sa B₄ jedinicom grade monocikličnu strukturu (slika 1.13).¹³

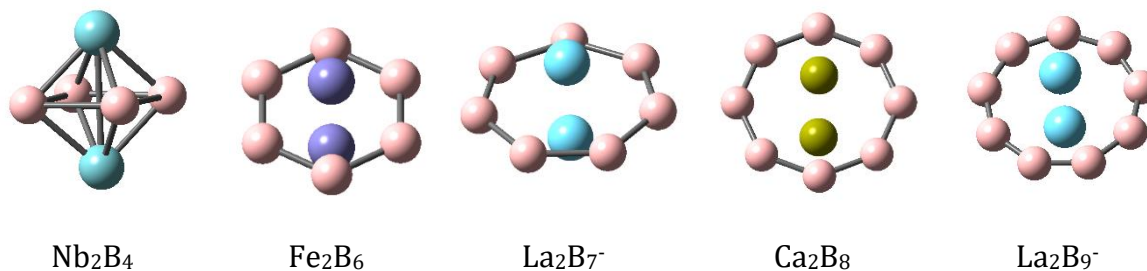


MoB₄

Slika 1.13. Monociklična struktura klastera MoB₄

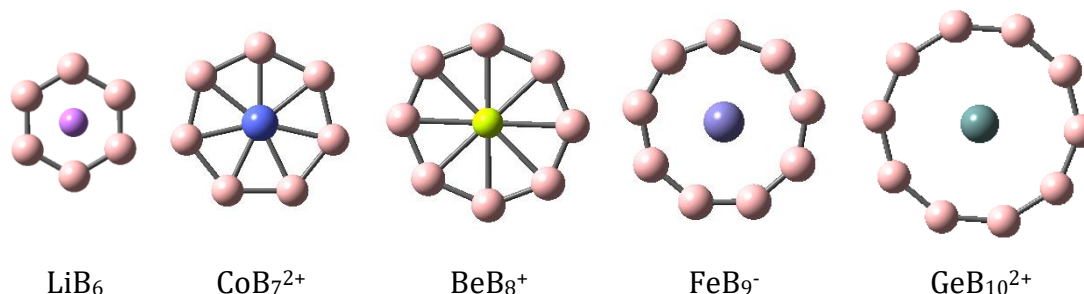
Homonuklearni klasteri bora grade monociklične strukture sa pet i šest atoma, pa je veoma izazovno održati stabilnim monociklične strukture sa većim brojem atoma bora. Takve strukture se mogu održati kada se dva heteroatoma smeste iznad i ispod prstena pa nastaju strukture inverznog sendviča (slika 1.14) ili kada se jedan atom smesti u centar prstena, kroz strukture oblika točka (slika 1.15). Kada je u pitanju struktura oblika točka, između atoma bora u prstenu i centralnog atoma metala ostvaruje se kovalentna interakcija, dok kada se heteroatom nađe van ravni, u strukturi inverznog sendviča ili strukturi oblika kišobrana, najveći udeo ima elektrostatičko privlačenje.¹³

Strukture inverznog sendviča se javljaju u klasterima B₄, B₅, B₆, B₇, B₈ i B₉ kod kojih se monociklična struktura nalazi u sendviču dva atoma metala (slika 1.14).¹³ Nb₂B₄ i Nb₂B₄⁻ klasteri grade strukturu C_{2v} simetrije u kojoj je B₄ jedinica između dva atoma Nb (slika 1.14). Identična struktura nastaje i dodatkom dva atoma metala poput Fe, Sc, V, Nb, Ta ili Ni prstenu B₆ (slika 1.14).^{13,26-29} Ovakvi klasteri javljaju se i sa B₇ monociklom. Primeri takvih kompleksa su Be₂B₇⁻, Sc₂B₇, V₂B₇, Fe₂B₇, Co₂B₇, FeCoB₇, Ni₂B₇, Zr₂B₇⁻, Hf₂B₇⁻, La₂B₇⁻ i Ta₂B₇⁺ (slika 1.14).^{26,30,31} U klasteru Be₂B₇⁻ otkriveno je najmanje Be-Be rastojanje a da između ta dva atoma ne postoji vezivanje.³⁰ Prsten koji sadrži 8 atoma bora može se naći između dva atoma Be ili Ca, pri čemu nastaje struktura inverznog sendviča, Be₂B₈ i Ca₂B₈ (slika 1.14).^{27,30,32} Rastojanje između ova dva atoma Be je takođe veoma malo, kao kod Be₂B₇⁻.³⁰ Identične strukture inverznog sendviča grade i Co₂B₈, Sc₂B₈, Sc₂B₈²⁻, V₂B₈, Ti₂B₈, Ti₂B₈²⁻, Fe₂B₈, Zr₂B₈, Ta₂B₈, La₂B₈⁻, Pr₂B₈⁻. Moguće je B₉ jedinicu održati monocikličnom i planarnom u strukturama inverznog sendviča uz dva atoma La, u klasteru La₂B₉⁻ (slika 1.14).



Slika 1.14. Strukture inverznog sendviča heteronuklearnih klastera bora

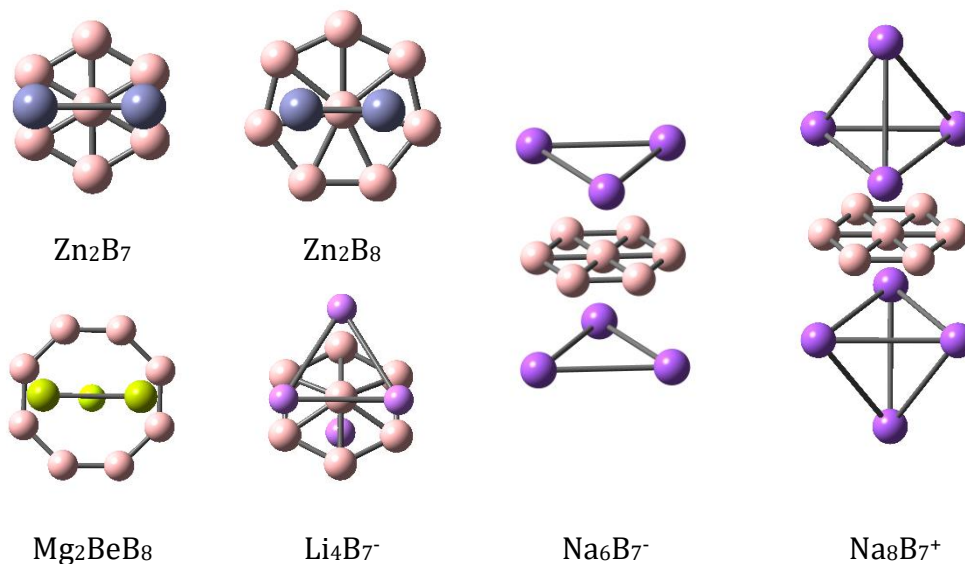
Strukture oblika točka grade metali sa B_6 , B_7 , B_8 , B_9 i B_{10} jedinicama (slika 1.15).¹³ Jedan atom metala u B_6 klasteru, može da se smesti u centar šestočlanog prstena kao u klasteru LiB_6 (slika 1.15). Ovakvu strukturu ima i CoB_7^{2+} , u kojoj je Co koordinovan za sedam atoma bora (slika 1.15). Struktura D_{8h} simetrije javlja se kod BeB_8^{2-} klastera (slika 1.15). Nijedan drugi zemnoalkalni metal ne može da nagradi ovakvu anjonsku strukturu osim Be, a od prelaznih metala grade je FeB_8^{2-} , CoB_8^- , MnB_8^{3+} , CoB_8^{3+} . Ostali zemnoalkalni metali i Rh u klasteru RhB_8^- grade piramidalne strukture C_{8v} simetrije, gde atom metala ne može da upadne u monocikličnu strukturu već stoji iznad nje. CoB_8^- je prva struktura oblika točka eksperimentalno okarakterisana u kojoj je Co planarno oktakoordinovani atom. Strukturu oblika točka D_{9h} simetrije (slika 1.15) grade i FeB_9^- , AlB_9 , CoB_9 , RuB_9 , OsB_9 , IrB_9 , WB_9 , MnB_9 , CoB_9^- , IrB_9^- , RhB_9^- , ReB_9^- , CrB_9^- , VB_9^- , VB_9^{2-} , MnB_9^{2-} , CuB_9^{2-} , ZnB_9^{2-} , TiB_9^{3-} , NiB_9^+ .¹³ TaB_9^- i NbB_9^- imaju strukturu koja podseća na točak, ali se atomi metala ne nalaze u centru, pa su ovo kompleksi redukovane simetrije. Strukturu oblika točka D_{10h} simetrije (slika 1.15) imaju klasteri FeB_{10}^{2+} , NiB_{10}^{2+} , CuB_{10}^{3+} , GeB_{10}^{2+} , SnB_{10}^{2+} , ZnB_{10} , ali i NbB_{10}^- , TaB_{10}^- , VB_{10}^- , CuB_{10}^- , TiB_{10}^{2-} , ScB_{10}^{3-} .³³



Slika 1.15. Strukture oblika točka heteronuklearnih klastera bora

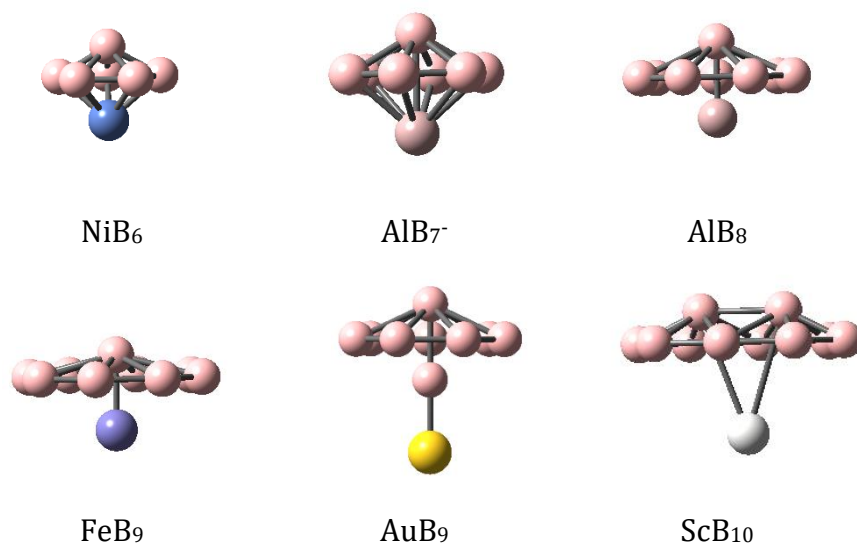
Neki od klastera koji sadrže B_7 i B_8 jedinicu grade strukture koje pokazuju dinamičku fluksijalnost.^{13,14} Primeri ovih klastera su Zn_2B_7 , Cd_2B_7 , Mg_2B_8 , Zn_2B_8 , Cd_2B_8 i Hg_2B_8 (slika 1.16).^{34,35} Ovakve strukture sadrže planarne B_7 i B_8 disk klastere iznad kojih se nalazi metalni dimer. Ovaj metalni dimer gotovo bez barijera rotira, poput magneta na magnetnoj mešalici. Između ova dva atoma metala i disk klastera bora postoji elektrostatičko privlačenje. Dinamičku fluksijalnost pokazuje i klaster Mg_2BeB_8 koji se sastoji iz polu-sendvič strukture BeB_8 i dimera Mg_2 (slika 1.16).³⁶ Ovaj klaster može da se ponaša kao nanokompas u kome Mg_2 igla rotira oko BeB_8 na temperaturi od 300 K uz rotacionu barijeru od samo 0,42 kJ mol⁻¹. Klaster Mg_2BeB_8 se može okarakterisati i kao kompleks sa prenosom naelektrisanja $[\text{Mg}_2]^{2+}[\text{BeB}_8]^{2-}$.¹³ Klasteri Li i Na sa B_7 diskom grade strukture inverznog sendviča (slika 1.16).³⁷ Struktura klastera Li_4B_7^- je C_{3v} simetrije, u kojoj je heksakoordinovan B_7 disk u sendviču tri atoma litijuma sa gornje strane i jednog atoma litijuma sa donje strane.³⁷ I ovaj klaster pokazuje dinamičku fluksijalnost, jer Li_3 prsten slobodno rotira na B_7 disku čak i na sobnoj temperaturi, pri

čemu je rotaciona barijera svega $1,55 \text{ kJ mol}^{-1}$. U ovom kompleksu se javlja i prenos naelektrisanja što se može prikazati kroz formulu $[\text{Li}_3]^+[\text{B}_7]^{3-}[\text{Li}]^+$. Dinamička fluksijalnost i prenos naelektrisanja odlikuje i klasterne Na_6B_7^- i Na_8B_7^+ (slika 1.16).³⁸ Ove komplekse odlikuje struktura inverznog sendviča, u kojoj se B_7 disk nalazi između dva Na_3 prstena ili između dva Na_4 kvazi-tetraedra.



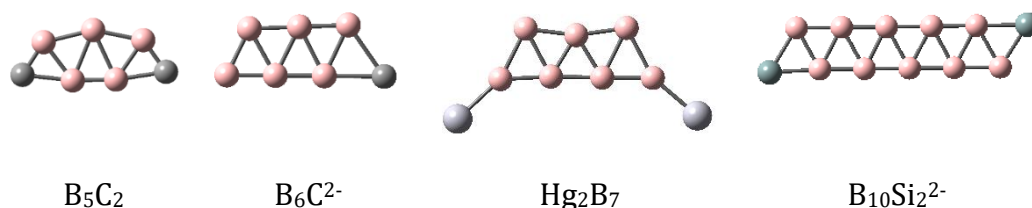
Slika 1.16. Klasteri koji pokazuju dinamičku fluksijalnost

Da li će neki atom sa B_n jedinicom nagraditi strukturu oblika točka ili kišobrana zavisi od veličine tog atoma i širine prstena. Ako ta šupljina nije dovoljna da se neki atom smesti u nju, nastaje struktura oblika kišobrana, a ako jeste onda struktura oblika točka. Strukture oblika kišobrana javljaju se kod klastera B_6 , B_7 , B_8 , B_9 i B_{10} sa različitim metalima (slika 1.17).¹³ Strukture oblika kišobrana C_{6v} simetrije javljaju se već kod NiB_6 , BeB_6 , MgB_6 i LiB_6 (slika 1.17), dok kod klastera CaB_6 , SrB_6 , CeB_6^- i CoB_6 dolazi do male promene u planarnosti B_6 jedinice, koja zauzima konformaciju koja podseća na stolicu. Kada se LiB_6 klasteru doda elektron, nastaje klaster LiB_6^- , piramidalne strukture C_{2v} simetrije. Strukture oblika kišobrana grade i AlB_7^- , CoB_7 , LiB_7 , BeB_7^+ , RhB_7 i RhB_7^- (slika 1.17). Strukture oblika kišobrana imaju i klasteri AlB_8 , BeB_8^+ , NiB_8 , RhB_8 , LiB_8^- , B_8P^+ , ScB_8 (slika 1.17).³³ Strukturu oblika kišobrana sa B_8 klasterom nagradiće i prelazni metali pete i šeste periode poput Co, Y, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, La, Ta, W i Os. Strukturu oblika kišobrana ima klaster FeB_9 (slika 1.17). U seriji klastera tipa FeB_n zanimljivo je da karakter kovalentne veze raste sa porastom broja atoma bora, što se može objasniti stabilizacijom usled preklapanja orbitala heteroatoma i prstena atoma bora. Struktura oblika kišobrana klastera AuB_9 i AgB_9 (slika 1.17) razlikuje se od već pomenute strukture po tome što su dva atoma na „dršci“ kišobrana – B i Au/Ag. Strukture oblika kišobrana se javljaju kod izoelektronskih klastera poput LiB_{10}^- , MgB_{10} , AlB_{10}^+ i GaB_{10}^+ , ali i kod klastera koji grade prelazni metali pete periode, od Y do Rh, kao i šeste periode od La to Ir. Sličnu strukturu ScB_{10} (slika 1.17) klasteru grade i prelazni metali poput Ni, Nb, Zr, Mo, Ta i alkalnog metala Na.³³



Slika 1.17. Strukture oblika kišobrana heteronuklearnih klastera bora

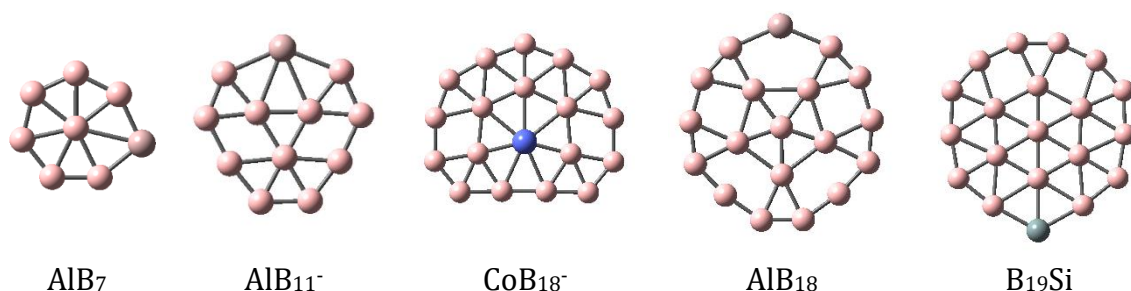
Poznato je da atomi nemetala ne dovode do drastičnih promena u strukturi homonuklearnih klastera bora, već se samo vezuju na perimetru.¹³ Takve su strukture trakastog oblika klastera B_5C_2 i B_6C^{2-} jer se atomi ugljenika vezuju na perimetru (slika 1.18). Dva atoma ugljenika sa klasterom B_6 daju strukturu poput klastera B_8 , samo manje simetrije, C_{2v} . Ova struktura je identična strukturi B_6Si^- klastera. Jedan, dva ili tri atoma Au u klasterima tipa B_6Au_n^- i B_6Au_n neće narušiti strukturu B_6 jedinice, već će se samo, kao u klasteru B_6C^{2-} vezivati za atome bora na perimetru. Hg gradi strukturu cik-cak trake gde su dva atoma Hg na suprotnim krajevima (slika 1.18), što se dešava i kod klastera zlata, Au_2B_7 i Au_2B_7^- . Klasteri tipa B_nH_2^- ($n=7-12$) imaju strukturu cik-cak trake sa dva atoma vodonika na suprotnim krajevima. Silicijum takođe gradi izdužene strukture nanotraka. Dodatkom dva atoma silicijuma B_{10} i B_{12} klasteru nastaju strukture nanotraka $\text{B}_{10}\text{Si}_2^{2-}$ i $\text{B}_{12}\text{Si}_2^{2-}$ (slika 1.18). Za ove strukture nanotrake zanimljivo je da su elektroni delokalizovani duž cele strukture, što znači da se σ i π elektroni mogu slobodno kretati kroz molekul. Struktura nanotraka javlja se i kod klastera B_{13}Si i B_{13}Si^- gde se Si vezuje za izduženu strukturu B_{13} klastera ekscentrično.



Slika 1.18. Trakaste strukture heteronuklearnih klastera bora

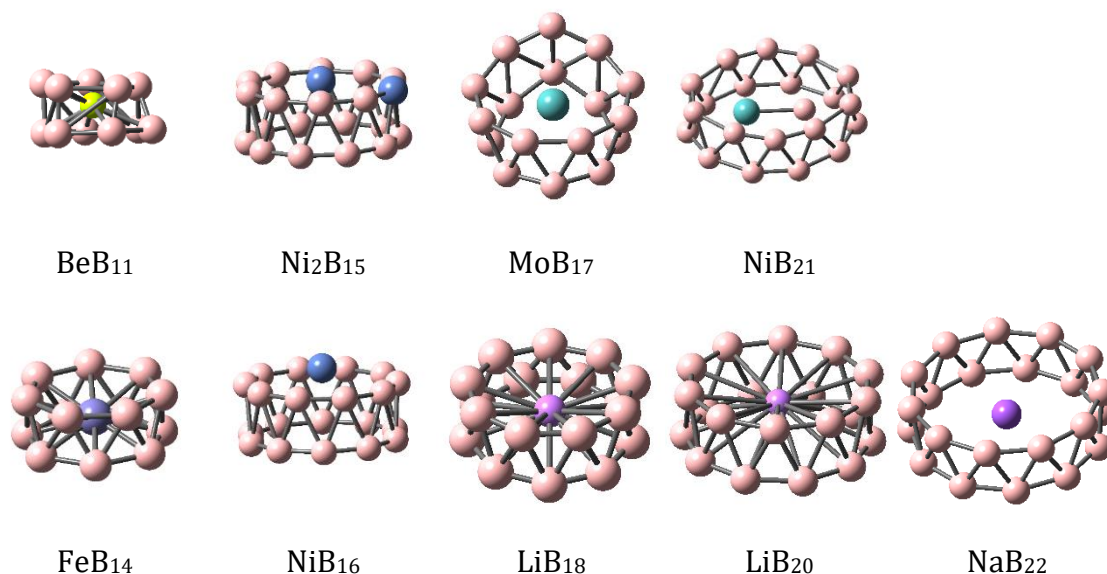
Kod planarnih i kvazi-planarnih struktura se veoma često javlja da dodatak heteroatoma klasteru B_n dovede do nastanka klastera koji ima strukturu B_{n+1} (slika 1.19).¹³ To se dešava kada se atom Al doda B_7 klasteru, jer nastaje struktura koja odgovara B_8 klasteru, samo je jedan atom bora zamenjen aluminijumom (slika 1.19). Uvođenje atoma Al i Be u B_{11} jedinicu ne dovodi do radikalnih promena u strukturi. Naime, struktura koja nastaje veoma je slična B_{12} klasteru u kojoj je jedan atom B zamenjen Al i Be osim što je dobijena struktura potpuno planarna (slika 1.19). Međutim, kada se atom bora u B_{12} klasteru

zamjeni atomom ugljenika u klasteru $B_{11}C^+$, struktura ne postane planarna, već ostaje kvazi-planarna.³⁹ Struktura klastera CoB_{18}^- je planarna C_{2v} simetrije, u kojoj je Co vezan za sedam atoma bora (slika 1.19). Veoma slična ovoj je struktura BeB_{18}^- . Ove planarne strukture ukazuju na to da se ovi atomi metala mogu iskoristiti za građenje jednoslojnih borofena kako bi nastali metaloborofeni sa poželjnim magnetnim, optičkim i katalitičkim osobinama. Al sa klasterom B_{18} gradi klaster čija je struktura identična klasteru B_{19} u kome je atom bora zamenjen atomom aluminijuma (slika 1.19). Strukture klastera AlB_{19} i $B_{19}Si$ odgovaraju strukturi B_{20} klastera (slika 1.19).



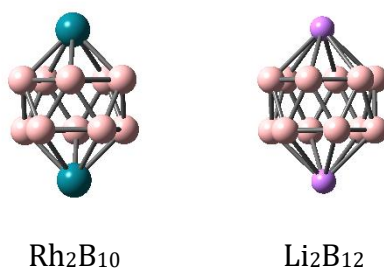
Slika 1.19. Strukture planarnih i kvazi-planarnih heteronuklearnih klastera bora

Tubularne strukture heteronuklearnih klastera čine dva prstena između kojih se smešta neki atom, a ponekad se atom može smestiti i iznad ova dva prstena (slika 1.20). Kao i kod homonuklearnih klastera, kada klaster ima paran broj atoma dobija se tubularna struktura koju čine dva prstena sa istim brojem atoma, dok kod klastera sa neparnim brojem atoma bora, dva prstena neće imati isti broj atoma. B_{11} i B_{17} klasteri grade tubularne strukture koji čine dva prstena sa neparnim brojem atoma, pri čemu se atom metala smešta u šupljinu (slika 1.20). Primeri ovakvih klastera su BeB_{11} , MnB_{17} , MnB_{17}^+ , MoB_{17} , MoB_{17}^- , NbB_{17} , NbB_{17}^- , TaB_{17} , TaB_{17}^- , NiB_{17} , Ni_2B_{17} . Atom Ni sa B_{15} jedinicom gradi tubularnu strukturu čine dva prstena, B_8 i B_7Ni , a drugi atom Ni se nalazi u centru, dok Ni sa B_{21} jedinicom gradi tubularnu strukturu koju čine dva B_{10} prstena i B-Ni dimer u unutrašnjosti (slika 1.20). Izražena je tendencija prelaznih metala ka građenju tubularnih struktura sa B_{2n} jedinicama koju čine dva B_n prstena. Šu (Xu) je sa saradnicima našao da su najstabilnije strukture Ti, Cr, Fe i Zn sa B_{12} i B_{14} jedinicom tubularne strukture sa atomom metala u centru (slika 1.20).⁴⁰ U cilindričnu šupljinu B_{14} klastera se mogu smestiti i dva atoma gvožđa ili kobalta dajući komplekse C_{7v} simetrije, Fe_2B_{14} , Co_2B_{14} i $FeCoB_{14}$. Tubularna struktura je najstabilnija kod klastera: VB_{16} , MnB_{16} , CoB_{16}^- , FeB_{16} , NiB_{16} , ZnB_{16} , CrB_{16} , RuB_{16} , TaB_{16} , RuB_{16}^- , TaB_{16}^- (slika 1.20).¹³ Tubularna struktura D_{9d} simetrije pronađena je kod klastera alkalnih, zemnoalkalnih i prelaznih metala: LiB_{18} , LiB_{18}^- , Na_2B_{18} , $Na_2B_{18}^-$, Li_2B_{18} , $Li_2B_{18}^-$, K_2B_{18} , $K_2B_{18}^-$, MgB_{18} , RuB_{18} , RuB_{18}^- , RhB_{18} , RhB_{18}^- , MoB_{18} , MoB_{18}^- , TaB_{18} (slika 1.20). Tubularna struktura C_{9v} simetrije Ta_2B_{18} klastera smatra se prekursorom za nastajanje α -boronanotuba.⁴¹ Tubularne strukture D_{10d} simetrije imaju kompleksi LiB_{20} i LiB_{20}^- , dok NaB_{22}^- i KB_{22}^- grade tubularne strukture C_{11v} simetrije (slika 1.20). Atom Na je smešten između dva prstena, dok je K iznad prstenova, što ukazuje na to da veličina atoma K nije adekvatna da se smesti u šupljinu, ali ne dolazi do distorzije niti nastanka fullerenskih struktura.



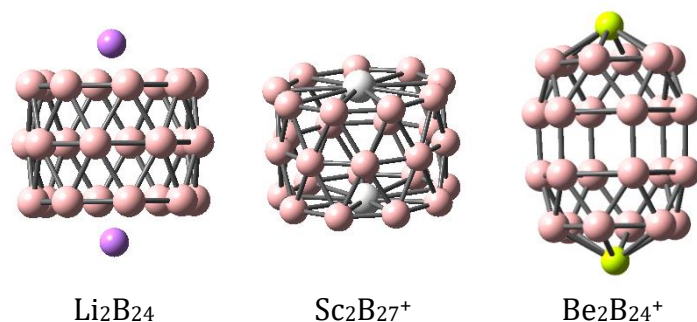
Slika 1.20. Tubularne strukture heteronuklearnih klastera bora

Strukturu ikosaedarskih kompleksa grade Co_2B_{10} , Rh_2B_{10} i Ir_2B_{10} (slika 1.21).⁴² Dva B_5 pentagona su alternantno postavljena i po jedan heteroatom iznad i ispod ovih dvostrukih prstenova. Analogna ikosaedarskoj je struktura klastera Li_2B_{12} (slika 1.21). Uvođenje dva atoma litijuma dovodi do nastajanja D_{6d} strukture koju čine dva povezana prstena B_6 i atomi Li iznad i ispod njih.



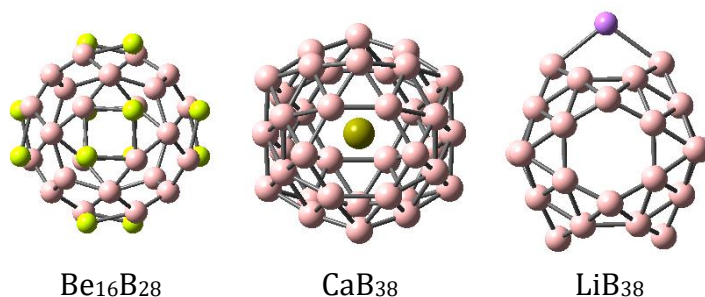
Slika 1.21. Ikosaedarske strukture heteronuklearnih klastera bora

Klaster Li_2B_{24} (slika 1.22) čine tri B_8 prstena i dva atoma Li iznad i ispod ove tubularne strukture D_{8h} simetrije.⁴³ U ovom kompleksu postoji potpun transfer valentnih elektrona litijuma B_{24} jedinici. Ovo je ujedno i najmanji tubularni klaster bora koji sadrži više od dva prstena. Klaster B_{27} sa dva atoma skandijuma gradi $\text{Sc}_2\text{B}_{27}^+$ (slika 1.22) nazvan još i klaster konzerve sa voćem.¹⁹ Ova struktura D_{9h} simetrije sastoji se iz tri prstena koji sadrže po 9 atoma bora i Sc-Sc dimer u unutrašnjosti. U neutralnom Sc_2B_{27} klasteru, jedan atom bora u srednjem prstenu je uvučen unutra pa je ova struktura smanjene simetrije C_{2v} . U klasteru $\text{Sc}_2\text{B}_{27}^+$ dolazi do značajne interakcije između radijalnih orbitala B fragmenta i orbitala Sc2 fragmenta. Ova dva atoma skandijuma stabilizuju B-B veze u dva spoljna prstena jer dolazi do snažnih interakcija. NBO analizom utvrđeno je da je svaki atom Sc nosi naelektrisanje +2, dok su prvi i treći prsten negativno naelektrisani, a unutrašnji, drugi prsten je neutralan. U istraživanju najstabilnijih struktura klastera M_2B_{24} i $\text{M}_2\text{B}_{24}^+$ gde je M alkalni ili zemnoalkalni metal, nađena je tubularna struktura C_{2v} simetrije koju čine četiri B_6 prstena i to kod klastera $\text{Be}_2\text{B}_{24}^+$ (slika 1.22).⁴⁴ Ovaj klaster ima najmanju tubularnu strukturu koja sadrži 4 prstena.



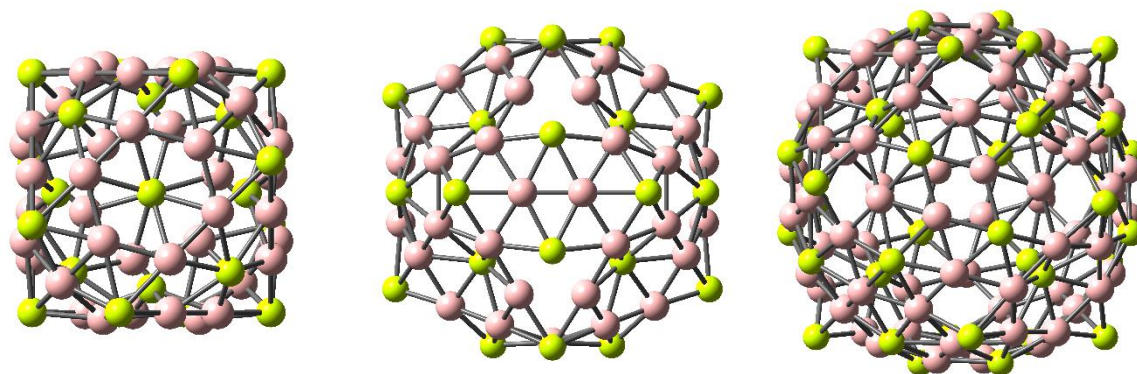
Slika 1.22. Strukture klastera Li_2B_{24} , $\text{Sc}_2\text{B}_{27}^+$ i $\text{Be}_2\text{B}_{24}^+$

Vezivanje Be za jedinice bora dovodi do popunjavanja p_z orbitala bora što jača π -interakcije u okviru fullerenskih struktura bora. Dodatak Be_{16} jedinice B_{28} fragmentu dovodi do nastajanja klastera fullerenskog tipa T_d simetrije - $\text{Be}_{16}\text{B}_{28}$ (slika 1.23).⁴⁵ Ovaj klaster sadrži dva tipa Be atoma, 12 egzoedarskih atoma smeštenih iznad petočlanih prstenova i četiri endoedarska atoma locirana unutar strukture, blizu šestočlanih prstenova. U istraživanju u kome se serija metala uvodi u B_{38} jedinicu D_{2h} simetrije pokazano je da nastaju strukture fullerenskog tipa.⁴⁶ Ca i La upadaju u šupljinu B_{38} klastera i nastaje struktura D_{2h} simetrije, dok se ostali metali vezuju na perimetru B_{38} jedinice pa nastaje struktura C_{2v} simetrije (slika 1.23).



Slika 1.23. Fullerenske strukture heteronuklearnih klastera bora

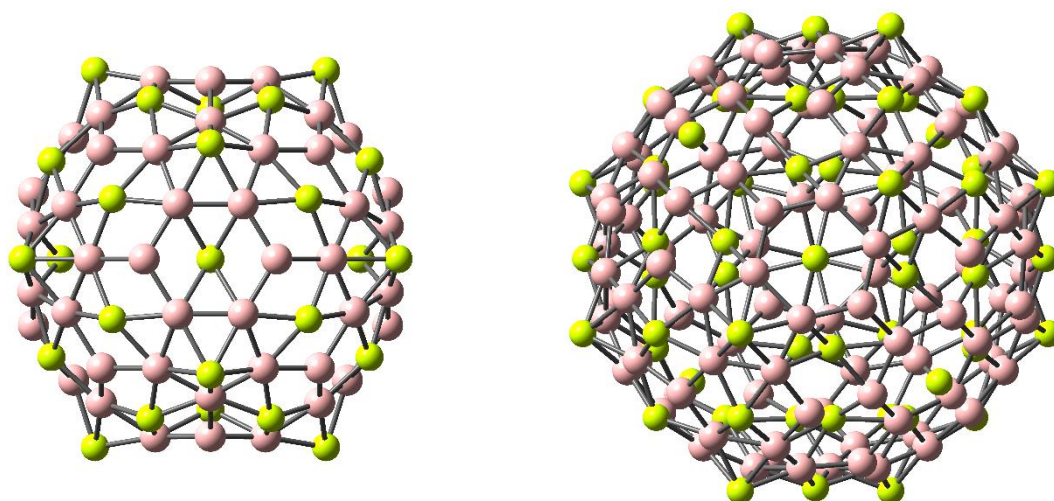
Sa brojem atoma bora većim od 40 izražena je tendencija ka građenju klastera fullerenskog tipa. U istraživanju Gribanove (Gribanova) sa saradnicima nađene su strukture fullerenskog tipa klastera bora i berilijuma: $\text{Be}_{22}\text{B}_{40}$, $\text{Be}_{32}\text{B}_{60}$, $\text{Be}_{40}\text{B}_{76}$, $\text{Be}_{42}\text{B}_{80}$ i $\text{Be}_{58}\text{B}_{112}$ (slika 1.24).⁴⁵ Interakcija berilijuma sa fragmentima bora dovodi do formiranja endoedarskih i egzoedarskih slojeva berilijuma. Efekat stabilizacije berilijuma je posledica donacije elektronske gustine od berilijumovih atoma atomima bora, što dovodi do popunjavanja p_z -orbitala bora i stabilizacije π -interakcija u klasterima bora. Ove heteronuklearne klustere karakteriše velika kinetička i termodinamička stabilnost.



$\text{Be}_{22}\text{B}_{40}$

$\text{Be}_{32}\text{B}_{60}$

$\text{Be}_{40}\text{B}_{76}$



$\text{Be}_{42}\text{B}_{80}$

$\text{Be}_{58}\text{B}_{112}$

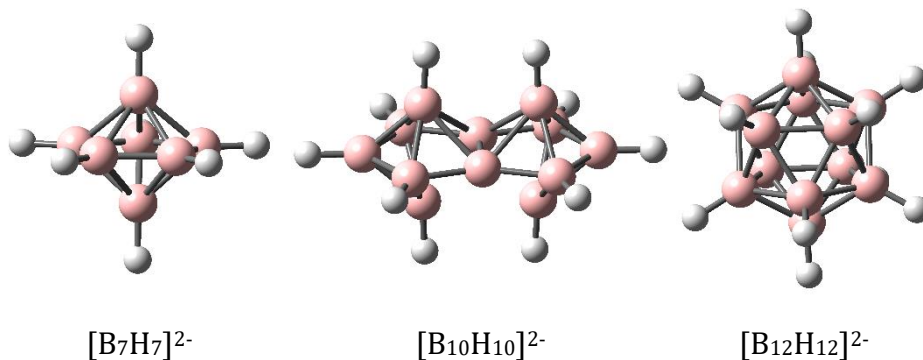
Slika 1.24. Fulerenske strukture klastera berilijuma i bora

1.2.2.1. Borani

Posebnu grupu heteronuklearnih klastera bora čine borani. Boranima nazivamo klaster bora sa vodikom opšte formule B_xH_y .^{10,47} Najčešći su borani koji sadrže do 12 atoma bora. Iako nemaju široku primenu, struktura i vezivanje ovih jedinjenja se razlikuje od analognih ugljovodonika. Klasteri borana se mogu podeliti na sledeći način:

- *hypercloso*-borani formule B_nH_n
- *closo*-borani formule $[B_nH_n]^{2-}$
- *nido*-borani formule B_nH_{n+4}
- *arachno*-borani formule B_nH_{n+6}
- *hypho*-borani formule B_nH_{n+8}

Borane ne odlikuje klasično vezivanje, jer nema dovoljno elektrona kako bi se formirale $2c/2e$ veze. Borani grade $3c/2e$ B-H-B vodonične mostove, $3c/2e$ B-B-B veze ali i $2c/2e$ veze u B-B, B-H i BH_2 jedinicama.⁴⁷



Slika 1.25. Strukture borana

1.3. Aromatičnost klastera bora

1.3.1. O aromatičnosti

Aromatičnost možemo smatrati jednim od centralnih pojmova u hemiji.⁴⁸⁻⁵⁰ Aromatičnost, kao ni mnogi drugi hemijski važni koncepti poput hemijske veze, hiperkonjugacije, parcijalnih naelektrisanja na atomima nema nedvosmislenu fizičku osnovu. Aromatičnost se ne može kvantitativno izraziti, niti direktno eksperimentalno izmeriti na jedinstven način. Najbolji opis aromatičnosti dao je Šlajer (Schleyer), koji je rekao da je „aromatičnost, kao i lepota, u očima posmatrača“.^{51,52} I aromatičnost i lepotu lako je prepoznati, javljaju se u različitim oblicima, ali svako može svoje mišljenje smatrati ispravnim. Da bi se jedinjenje smatralo aromatičnim, postoji niz kriterijuma koje treba da zadovolji, kao što su elektronska priroda, energetski i geometrijski kriterijumi, hemijska reaktivnost, spektroskopski i magnetni kriterijumi.^{49,53} Danas je opšte prihvaćeno da je aromatičnost posledica ciklične delokalizacije elektrona. Ova delokalizacija dovodi do značajnog sniženja energije, tendencije ka izjednačavanju dužina veza, neobične reaktivnosti i karakterističnih spektroskopskih osobina. Aromatičnost se povezuje sa karakterističnim magnetnim osobinama koje se mogu dovesti u vezu sa gustinama struje koje se indukuju u molekulu kada se izloži dejstvu spoljašnjeg magnetnog polja.

Prvi put termin aromatičan iskoristio je Hofman (Hofmann) 1855. godine, koji je opisao grupu benzoevih kiselina kao aromatične kiseline.⁵⁴ Tada Hofman nije objasnio na šta se pojam „aromatičan“ odnosi. Možemo pretpostaviti se da se odnosi na specifične hemijske osobine ili na njihovu strukturu, jer samo neke od benzoevih kiselina specifično mirišu. Danas, međutim, neretko i dalje hemičari pojam aromatičnosti vezuju samo za karakteristične, prijatne mirise ove klase jedinjenja.

Arhetip aromatičnosti je benzen.⁴⁸ Majkl Faradej (Michael Faraday) je 1825. godine izolovao i okarakterisao benzen.⁵⁵ Međutim, prava enigma tog vremena bila je struktura ovog molekula. Lošmit (Loschmidt) je predlagao strukturu gde je šest ugljenikovih atoma bilo predstavljeno velikim krugom, a šest atoma vodonika manjim krugovima čiji položaj nije bio simetričan, već su bili grupisani u dve grupe od po tri atoma sa leve i desne strane velikog prstena. Cikličnu strukturu benzena dao je August Kekule (August Kekulé) 1865. godine. Hemičarima je dobro poznata priča kako je Kekule navodno u polusnu video zmiju koja je samu sebe ugrizla za rep, pa je dobio inspiraciju za cikličnu strukturu. Međutim, Kekulé je tek 1872. godine objavio predlog strukture benzena kao dve oscilatorne valentne strukture, koja je mogla da opiše visok stepen simetrije ovog molekula, kako je u to vreme već i eksperimentalno potvrđeno. U radu objavljenom 1925. godine Nilson Armit (Nilson Armit) i Robinson (Robinson) su prvi put upotrebili izraz „aromatični sekstet“ kojim je opisana grupa od „šest elektrona koja se opire narušavanju“. U ovom radu je stabilni π elektronski sekstet predstavljen kružnicom unutar heksagona koji je predstavljao šest atoma ugljenika. Autori su smatrali da bi neki sistem bio aromatičan mora da sadrži šest π elektrona. Kasnije je Erik Hikel (Eric Hückel) teorijski pokazao da su monociklični sistemi koji sadrže 6, 10, 14, ... π elektrona aromatični i da poseduju dodatnu stabilizaciju, što je danas poznato kao Hikelovo $4n + 2$ pravilo.

Aromatičnost danas nije ograničena na jedinjenja ugljenika, već aromatične sisteme mogu nagraditi i metali poput natrijuma, litijuma, aluminijuma; metaloidi, poput bora, silicijuma, germanijuma.⁵⁰ Takođe, aromatičnost je tradicionalno povezana sa planarnim

molekulskim sistemima, ali u upotrebi je i pojam 3D aromatičan, kojim se može opisati aromatičnost sistema čija je geometrija bliska sfernoj, poput borana, karborana, klastera litijuma i vodonika. Kod 3D aromatičnih sistema važi Hiršovo $2(n + 1)^2$ pravilo, gde n predstavlja broj elektrona.⁵⁶

Energetski kriterijumi se zasnivaju na činjenici da molekuli koji imaju cikličnu konjugaciju π elektrona stabilniji su od svojih necikličnih analoga.⁴⁹ Energetski kriterijumi koji se najčešće koriste su energija rezonancije (RE – resonance energy), aromatska stabilizaciona energija (ASE – aromatic stabilisation energy), *ef* (energy effect), *TRE* (topological resonance energy) i *BRE* (bond resonance energy).^{49,57-59} Energija rezonancije i aromatska stabilizaciona energija se mogu odrediti eksperimentalnim putem, ali i teorijskim proračunima. Kako bi se tačno izračunale RE i ASE treba odabrati reakcije i model sisteme, koje je ponekad veoma teško odrediti čak i kod jednostavnijih molekula. Za određivanje ASE su se homodezmotičke reakcije pokazale kao pouzdane, i to one sa cikličnim referentnim sistemima.⁵³ Energetski efekat (*ef*) prstena predstavlja meru termodinamičke stabilizacije ili destabilizacije sistema usled π elektronske konjugacije u posmatranom prstenu.⁵⁷ *TRE* se definiše kao mera termodinamičke stabilizacije/destabilizacije koja potiče od svih prstenova u posmatranom molekulu.⁵⁸ *BRE* predstavlja kvantitativnu meru stabilizacije, odnosno destabilizacije molekula koja potiče od ciklične konjugacije π elektrona duž svih prstenova koji obuhvataju datu hemijsku vezu.⁵⁹ Do sada su *ef*, *TRE* i *BRE* vrednosti računane jedino na Hikelovom molekulsko orbitalnom - HMO nivou teorije.

Aromatične sisteme karakterišu ujednačene dužine veza, planarnost prstena i simetrija molekula.⁴⁹ Parametri kojima se ovi strukturni efekti mogu kvantitativno opisati su geometrijski indeksi aromatičnosti. Postoji više geometrijskih indeksa poput A_j (A-l'aromaticité, J-Julg), I_6 (Bird's aromaticity index), BAC (bond alternation coefficient), međutim najpouzdaniji je HOMA indeks (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity).^{49,60} Ovaj indeks je model koji se zasniva na parametrima, što je jedan od glavnih nedostataka HOMA indeksa. Još jedan od nedostataka HOMA indeksa je nepouzdanost geometrije molekula. Postoji razlika u molekulskoj geometriji u zavisnosti od primenjene eksperimentalne tehnike, ali i izabranog nivoa teorije kod *ab initio* proračuna. Nedostatak usled molekulске geometrije kod teorijskih proračuna može se prevazići tako da se i za referentni sistem računani izvedu na istom nivou teorije.⁵³

Kada se molekul izloži spoljašnjem magnetnom polju, njegovi elektroni se kreću kroz delove molekula ili kroz ceo molekul što daje gustine magnetno indukovanih struja.⁴⁹ U skladu sa Faradejevim zakonom, gustine struja indukuju magnetno polje u smeru suprotnom od smera spoljašnjeg magnetnog polja. Efekti spoljašnjeg magnetnog polja na molekul veoma su slični efektu magnetnog polja na kalem u klasičnoj fizici. Međutim, za molekule u obzir treba uzeti i kvantne efekte, jer u kvantnim sistemima postoje odvojene gustine magnetno indukovanih struja u zavisnosti od toga da li su u klasičnom smeru ili u suprotnom, jačajući lokalno magnetno polje.⁶¹ Ovaj tok struja u klasičnom i neklasičnom smeru naziva se dijatropnim i paratropnim strujama. Poznato je da su kod aromatičnih molekula gustine magnetno indukovanih struja dijatropne, dok su kod antiaromatičnih molekula paratropne. Magnetni kriterijumi koji su korišćeni kako u eksperimentalnim tako i u teorijskim istraživanjima su još i povećanje magnetne susceptibilnosti, anizotropija magnetne susceptibilnosti, ali i karakteristična hemijska pomeranja u ¹H-NMR spektrima. Kao magnetni kriterijum, zbog jednostavnog računa, primenu je našao je i NICS indeks (Nucleus Independent Chemical Shift – hemijski pomak nezavistan od jezgra).^{51,62} Povećanje magnetne susceptibilnosti predstavlja razliku izmerene ili

izračunate susceptibilnosti za ispitivani ciklični sistem i hipotetički sistem sa lokalizovanim dvostrukim vezama u kome nema indukovanih struja. Anizotropija magnetne susceptibilnosti predstavlja razliku dve komponente vektora magnetne susceptibilnosti, prve komponente koja je normalna na ravan aromatičnog prstena, i druge koja se dobija kao aritmetička sredina preostale dve komponente vektora magnetne susceptibilnosti. Međutim, anizotropiju magnetne susceptibilnosti teško je primeniti kao meru delokalizacije π elektrona, jer ona sadrži doprinose i lokalnih veza. Posledica dijatropnih struja su smanjena zaštita atoma vodonika koji se nalaze sa spoljašnje strane i povećana magnetna zaštita onih atoma vodonika koji se nalaze sa unutrašnje strane posmatranog prstena, što je odličan kriterijum aromatičnosti zasnovan na NMR spektrima. NICS indeks, sa druge strane, je u stvari hemijsko pomeranje takozvanog atoma duha koji ne ostvaruje interakciju ni sa jednim jezgrom ispitivanog molekula. NICS indeks odgovara negativnoj vrednosti magnetne zaštite izračunate u centru ispitivanog prstena – NICS(0) ili 1 Å iznad centra prstena – NICS(1). Velika negativna vrednost NICS indeksa ukazuje na to da je ta tačka u prostoru dobro zaštićena od uticaja spoljašnjeg magnetnog polja – sistem je aromatičan, dok velika pozitivna vrednost znači da je uticaj spoljašnjeg magnetnog polja pojačan.

Aromatična jedinjenja lakše podležu reakcijama elektrofilne supstitucije nego adicije, jer se na taj način ne narušava aromatična struktura.⁴⁹ Od ove pravilnosti odstupaju antracen i fenantren koji u reakciji sa bromom daju adicioni proizvod, ali i fuleren (C_{60} ili C_{70}), koji nema atoma vodonika koji može da se supstituiše. Stoga je definisanje kriterijuma zasnovanog na hemijskoj reaktivnosti izuzetno teško.

U UV/vidljivim spektrima pikovi aromatičnih molekula biće pomereni ka manjim talasnim dužinama, odnosno većim energijama prelaza u odnosu na olefinske sisteme.⁴⁹ Benzen je bezbojna tečnost upravo zbog toga što se prvi dozvoljeni elektronski prelaz uočava u ultraljubičastoj oblasti. Ali, sa povećanjem broja π elektrona smanjuje se razlika između HOMO i LUMO orbitala, pa se i pikovi uočavaju na većim vrednostima talasnih dužina, tačnije u vidljivom delu spektra. Visoka simetrija koja odlikuje aromatične sisteme ogleda se u infracrvenim i Ramanskim spektrima. Dok, sa druge strane, u infracrvenim spektrima olefinskih i antiaromatičnih molekula će biti mnogo više traka.

1.3.1.1. Pravila zasnovana na broju elektrona

Hikelovo pravilo

Klasifikacija molekula u grupe na osnovu sličnih molekulskih osobina, strukture ili reaktivnosti jedan je od glavnih ciljeva hemije kao nauke na samom početku njenog razvoja. Sam benzen i jedinjenja slična benzenu privukli su puno pažnje zbog svoje stabilnosti i reaktivnosti. Kako aromatičnost nije direktno merljiva veličina, vodeću ulogu u klasifikovanju ovih molekula kao aromatični imali su teorijski proračuni. Hikel je prvi u obzir uzeo značaj delokalizovanih π elektrona kako bi se analizirale molekulske osobine konjugovanih molekula. Po HMO teoriji, stabilnost molekula određena je topologijom molekula, ali i brojem π elektrona. Kada se HMO teorija primeni na monociklične ugljovodonike dobija se čuveno $4n + 2$ pravilo. Povezanost ovog pravila sa konceptom aromatičnosti ima centralnu ulogu u organskoj hemiji.⁶³

Hikelovo pravilo se može formulisati na sledeći način: monociklični konjugovani ugljovodonici koji imaju $4n + 2$ π elektrona su aromatični, dok oni sistemi koji sadrže $4n$ elektrona su antiaromatični.⁶⁴ Samim tim, broj π elektrona ima značajnu ulogu kako bi se odredila stabilnost i reaktivnost aromatičnih i antiaromatičnih sistema.⁶³ Prva eksperimentalna potvrda Hikelovog pravila desila se 1954. godine sintezom cikloheptatrienil katjona $C_7H_7^+$, molekula koji sadrži 6 π elektrona.⁶⁵ Iako se originalna formulacija ovog pravila odnosi na monocikle, kasnije je Klar (Clar) ovaj koncept generalizovao i primenio na policiklične aromatične ugljovodonike.⁶⁶ Ovo pravilo može da se primeni i na klastere metala.⁶⁷ Proračuni aromatske stabilizacije energije, NICS indeksa⁶⁸ i mapa struja⁶⁹ su dopuna ovom pravilu.

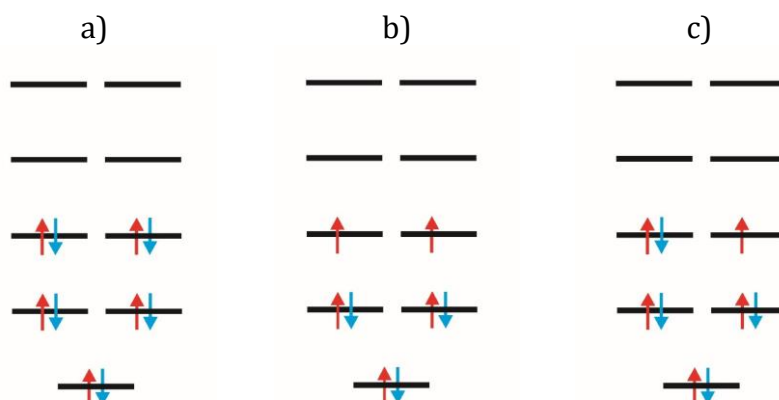
Berdovo pravilo

Hikelovo pravilo ukazuje na značaj molekulske topologije kako bi se ispitala aromatičnost određenog sistema. Međutim, veoma važnu ulogu igra i elektronsko stanje ispitivanog sistema i ono vodi do drugog pravila zasnovanog na broju elektrona. Ovo pravilo definisao je Kolin Berd (Colin Baird) 1972. godine i ono se odnosi na monociklične sisteme sa konfiguracijom otvorene ljuske za koje važi da ako imaju $4n$ π elektrona oni su aromatični.⁷⁰ Kasnije je ovo pravilo generalizovano da svi anuleni konfiguracije otvorene ljuske koji imaju $4n + 2$ π elektrona u singletnom stanju, odnosno $4n$ π elektrona u tripletnom stanju da su aromatični.⁷¹ Veoma je značajno ispitati aromatični karakter sistema u pobuđenim stanjima, onim sistemima koja u osnovnom stanju nemaju konfiguraciju zatvorene ljuske, i uvideti potencijalnu primenu tih sistema u fotofizičkim i fotohemijskim reakcijama.⁷²

Berdovo pravilo je primenjeno na veliki broj organskih molekula kako bi se opisala aromatičnost u tripletnom stanju, ali ovo pravilo može da se primeni i na sisteme metala kako bi se opisala σ - i π -aromatičnost.⁷³ $Li_3Al_4^-$ klaster u svojoj strukturi sadrži Al_4^{4-} planarnu jedinicu. Ovaj sistem ima 4 π elektrona i prema Berdovom pravilu je aromatičan sistem.⁷³

Mandadovo pravilo

Mandado (Mandado) je sa saradnicima pokušao da formuliše pravila aromatičnosti posmatrajući nezavisno broj α i β elektrona: Ako sistem sadrži neparan broj α (ili β) elektrona, onda je sistem α (ili β) aromatičan, a ako sadrži paran broj α (ili β) elektrona, onda je sistem α (ili β) antiaromatičan.⁷⁴ Može se pokazati da su Hikelovo i Berdovo pravilo posebni slučajevi ovog opštijeg pravila koje se danas poznato kao Mandadovo.⁷⁴



Slika 1.26. Prikaz različitih konfiguracija na koje se mogu primeniti Hikelovo, Berdovo i Mandadovo pravilo; crvenom bojom su označeni α elektroni, a plavom bojom β elektroni.

Na slici 1.26 prikazane su različite konfiguracije sa 8, 9 i 10 elektrona. Kada je sistem zatvorene ljuske i sadrži 10 elektrona, može se primeniti Hikelovo pravilo koje za ovakav sistem kaže da je aromatičan. To je u skladu i sa Mandadovim pravilom, jer ima $5\alpha + 5\beta$ elektrona, pa je sistem i α -aromatičan i β -aromatičan. Kada je sistem otvorene ljuske i sadrži 8 elektrona, treba primeniti Berdovo pravilo, koje za $4n$ elektrona kaže da je sistem aromatičan. I na ovaj sistem se takođe može primeniti Mandadovo pravilo. Kako ima $5\alpha + 3\beta$ elektrona, ovaj je sistem i α -aromatičan i β -aromatičan. Međutim u sistemu otvorene ljuske sa 9 elektrona nije moguće primeniti Berdovo pravilo, već je jedino moguće primeniti Mandadovo pravilo. Kako ima $5\alpha + 4\beta$ elektrona sistem će biti i α -aromatičan i β -antiaromatičan. Kao što se vidi, Mandadovo pravilo može da se primeni za sisteme kada imamo neparan broj elektrona, dok tada nije moguće primeniti ni Berdovo ni Hikelovo pravilo. Međutim, ovo pravilo ne može da predvidi koji će karakter biti dominantan, ako α i β elektroni imaju suprotstavljene doprinose aromatičnosti.

Pravila sferne aromatičnosti

Za sferna jedinjenja definisano je Hiršovo $2(n + 1)^2$ pravilo⁵⁶ koje je u stvari sferni analog Hikelovog pravila. Andreas Hirš (Andreas Hirsch) je sa saradnicima uvideo da je fuleren aromatičan jer sadrži $2(n + 1)^2$ π elektrona. Aromatični fulereni ikosaedarske simetrije imaju potpuno popunjene molekulske orbitale, što je moguće jedino ako sadrže $2(n + 1)^2$ elektrona. Npr, aromatični su sistemi C_{20}^{2+} , C_{60}^{10+} i C_{80}^{8+} .⁶³

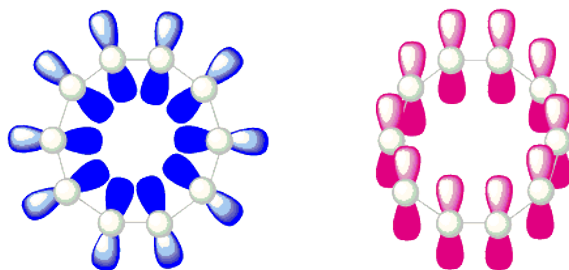
2011. godine su Džordi Poater (Jordi Poater) i Mikel Sola (Miquel Solà) proširili Hiršovo pravilo na sisteme sa konfiguracijom otvorene ljuske, koji će biti aromatični ako sadrže $2n^2 + 2n + 1$ π elektrona.⁷⁵ Što znači da sferni molekuli koji u poslednjem energetskom nivou imaju polupopunjene orbitale, dok su sve unutrašnje orbitale popunjene, će biti aromatični. Ovo pravilo je analogno Berdovom pravilu primenjenom na sferne molekule. Aromatični su sistemi otvorene ljuske poput C_{60}^- i C_{60}^{19+} kao i C_{80}^{5-} .⁶³

Vejd-Mingos pravilo

Na klasterne *closo*-borana (poglavlje 1.2.2.1) mogu se primeniti $2n + 2$ pravilo⁷⁶ koje je definisao Vejd (Wade), ili $4n + 2$ pravilo koje je definisao Mingos (Mingos),⁷⁷ gde je n broj temena poliedra. Oba pravila su ekvivalentna. Uzmimo za primer *closo*-boran $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (slika 1.25). Ovaj molekul sadrži ukupno $12 \cdot 3 + 12 \cdot 1 + 2 = 50$ elektrona. Od ovih 50 elektrona, 24 elektrona učestvuje u građenju dvanaest B-H veza, dok preostalih 26 elektrona učestvuje u građenju preostalih B-B veza. Vejdovo pravilo uzima u obzir samo unutrašnje B-B veze, i pošto ovaj poliedar sadrži 12 temena, neophodno je $2 \cdot 12 + 2 = 26$ elektrona. Ovaj broj odgovara broju valentnih elektrona koji učestvuju u građenju B-B veza. Mingosovo pravilo sa druge strane uzima u obzir i B-H veze, i kako je broj temena 12, onda je $4 \cdot 12 + 2 = 50$ broj valentnih elektrona ovog borana. Što znači da se Vejd-Mingosovo pravilo može primeniti na $[B_{12}H_{12}]^{2-}$.

1.3.2. Tipovi aromatičnosti kod klastera bora

Aromatični karakter klastera bora je intenzivno ispitivan u nedavnim teorijskim istraživanjima.^{73,78,79} U klasterima bora, i σ elektroni mogu biti delokalizovani, što je potvrdilo da se u ispitivanju aromatičnosti u obzir moraju uzeti i σ i π doprinosi. Kada i σ , i π elektroni daju doprinos aromatičnosti, ispitivani sistem je dvostruko aromatičan (slika 1.27), dok kada σ (ili π) elektroni daju doprinos aromatičnosti, a π (ili σ) doprinose antiaromatičnosti, ispitivani sistem ima karakter suprotstavljene aromatičnosti.



Slika 1.27. Ilustracija dvostruko aromatičnog prstena zasnovana na σ -aromatičnosti (levo) i π -aromatičnosti (desno). σ -aromatičnosti doprinose p orbitale u ravni C_{10} prstena, dok π -aromatičnosti doprinose p orbitala usmerene normalno na C_{10} prsten.

Koncept dvostruke aromatičnosti uveo je Schleyer krajem sedamdesetih godina prošlog veka.⁸⁰ Ovaj koncept je definisan kao postojanje dva ortogonalna ciklično delokalizovana elektronska sistema u istom molekulu. Dvostruka aromatičnost je i eksperimentalno dokazana sintezom heksakis(fenilselenil)benzen dikatjona. Ovaj molekul sadrži 10 σ i 6 π elektrona koji ga čine σ -aromatičnim i π -aromatičnim sistemom u skladu sa Hikelovim pravilom. Dvostruka aromatičnost ovog sistema okarakterisana je strukturnim, energetskim i magnetnim kriterijumima.

Planarni klasteri bora, poput B_{13}^+ , smatraju se izrazito aromatičnim vrstama sa velikim vrednostima TRE, kako je istraživanje Ajhara (Aihara) pokazalo.⁸¹ U nedavnom istraživanju Pama (Pham-a) i saradnika, ispitivan je aromatični karakter za seriju homonuklearnih klastera bora koju čine $B_3^{+/-}$, B_4^{2-} , $B_5^{+/-}$, B_6 , B_7^- , B_8^{2-} , B_9^- , B_{10}^{2-} , B_{11}^- , B_{12} , B_{13}^+ , B_{14}^{2-} i B_{16}^{2-} .⁷⁸ Dobijene dijatropne struje u skladu sa Hikelovim pravilom ukazuju na to da su ovi klasteri dvostruko aromatični, tačnije σ - i π -aromatični sistemi. B_4^{2-} spada u dvostruko aromatične sisteme, jer i σ i π elektroni indukuju dijatropne struje.⁷³ Dvostruko σ i π aromatičnost pokazuju i ugljenik-bor klasteri B_7C^- , B_8C , B_6C_2 , B_9C^- , B_8C_2 i $B_7C_3^-$.⁸²

B_{22}^- i B_{23}^- smatraju se analogima antracena i fenantrena jer su planarni i aromatični sistemi.¹⁸

Dvostruku aromatičnost pokazuju i klasteri strukture poput točka, klastera CoB_8^- i RuB_9^- .⁸³ Mnogi klasteri koji pokazuju i dinamičku fluksijalnost, pokazuju i dvostruku aromatičnost, poput Mg_2BeB_8 .³⁶

Kod klastera koji su kompleksirani većim brojem atoma javljaju se i trostruka i četverostruka aromatičnost. Klaster $Li_4B_7^-$ odlikuje trostruka aromatičnost, 2 σ elektrona $[Li_3]^+$ i 6 σ elektrona i 6 π elektrona $[B_7]^{3-}$ jedinice.³⁷ Četverostruka aromatičnost odlikuje klaster $Na_6B_7^-$ i $Na_8B_7^+$ (slika 1.16).³⁸ Na_3 i Na_4 jedinice su sa 2 σ elektrona daju doprinos aromatičnom karakteru, dok u B_7 jedinici 6 σ elektrona i 6 π elektrona doprinose aromatičnom karakteru, pa je ovaj sistem dvostruko aromatičan.

Klaster B_6^{2-} jedan je od primera σ - i π -antiaromatičnih sistema.¹⁰ U planarnim klasterima B_{28}^{2-} i B_{29}^- mogu se posmatrati fragmenti od pet i šest atoma bora.⁸⁴ Četiri od sedam ovih fragmenata u ovim klasterima se mogu smatrati π -antiaromatičnim ili π -nearomatičnim, pa se kod ovih klastera može prepoznati delimična π -antiaromatičnost.⁸⁴

Molekulske orbitale klastera fullerenskog tipa (B_{14} , slika 1.12) i tubularnim klasterima koji sadrže tri prstena (B_{27}^+ , slika 1.10) se mogu povezati sa sopstvenim funkcijama modela čestice u cilindru, pa ove klasterne odlikuje cilindrična aromatičnost.⁸⁵

1.4. Primena klastera bora

Klasteri bora, kao što je opisano, mogu nagraditi veoma različite prostorne strukture, sa karakterističnom elektronskom prirodom. Sam element bor ima značajnu ulogu u medicini i farmaciji. Bor igra važnu ulogu u zdravlju zglobova pa je primenu našao u lečenju osteoartritisa.⁸⁶ Borna kiselina ublažava iritaciju oka, pa je čest sastojak kapi za oči.⁸⁶ Primena klastera bora u medicini je takođe široka.⁸⁶⁻⁸⁸ Neki klasteri bora pokazali su se kao terapeutici u lečenju kancera.^{89,90} Klaster B_{40} našao je primenu kao nosač nitrozouree – leka u lečenju kancera,⁹¹ dok su drugi klasteri bora dobri membranski nosači,⁹² i imaju primenu i u terapiji za različite bolesti.⁹³ Klasteri bora su dobri antiseptici, antivirusni, antitumorski i antifungalni agensi.⁹⁴⁻⁹⁶ Često se bor posmatra kao „novi ugljenik“ u potrazi za potencijalnim novim lekovima.^{97,98} Vršena su i ispitivanja za potencijalnu primenu klastera bora u dijagnostičkom snimanju.⁸⁶

Klasteri bora imaju primenu i kao magnetni materijali,⁹⁹⁻¹⁰² poluprovodnici,¹⁰³ ali i superprovodnici.¹⁰⁴ Boridi metala našli su primenu kao veoma čvrsti materijali. Bor ima značajnu ulogu kao sastavni deo nanomaterijala.^{105,106} Kao i ugljenik, bor može da postoji u fullerenskim oblicima, ali i oblicima nanotuba. Prednost bora je u tome što nanostrukture može da nagradi i sa drugim atomima. Primer su bor nitridne nanotube u kojima bor i azot grade heksagonalne mreže. Prva bor nitrid nanotuba sintetisana je 1995. godine. Bor nitrid nanotube odlikuje termalna konduktivnost, oksidativna rezistentnost i termo-mehanička stabilnost na visokim temperaturama, pa su primenu našli u ojačavanju polimera, u povećanju sposobnosti upravljanja toplotom elektronskih uređaja i poboljšanju zaštite od neutrona u vazduhoplovstvu.

Jednoslojni borofeni sintetisani su na Au(111) supstratu. Spektroskopska merenja otkrivaju da borofen uzgajan na Au(111) poseduje metalnu elektronsku strukturu, što sugeriše potencijalne primene u 2D plazmonici, superprovodnicima i elektrodama.^{21,107} Sa druge strane, borofeni imaju primenu i u biomedicini.¹⁰⁸

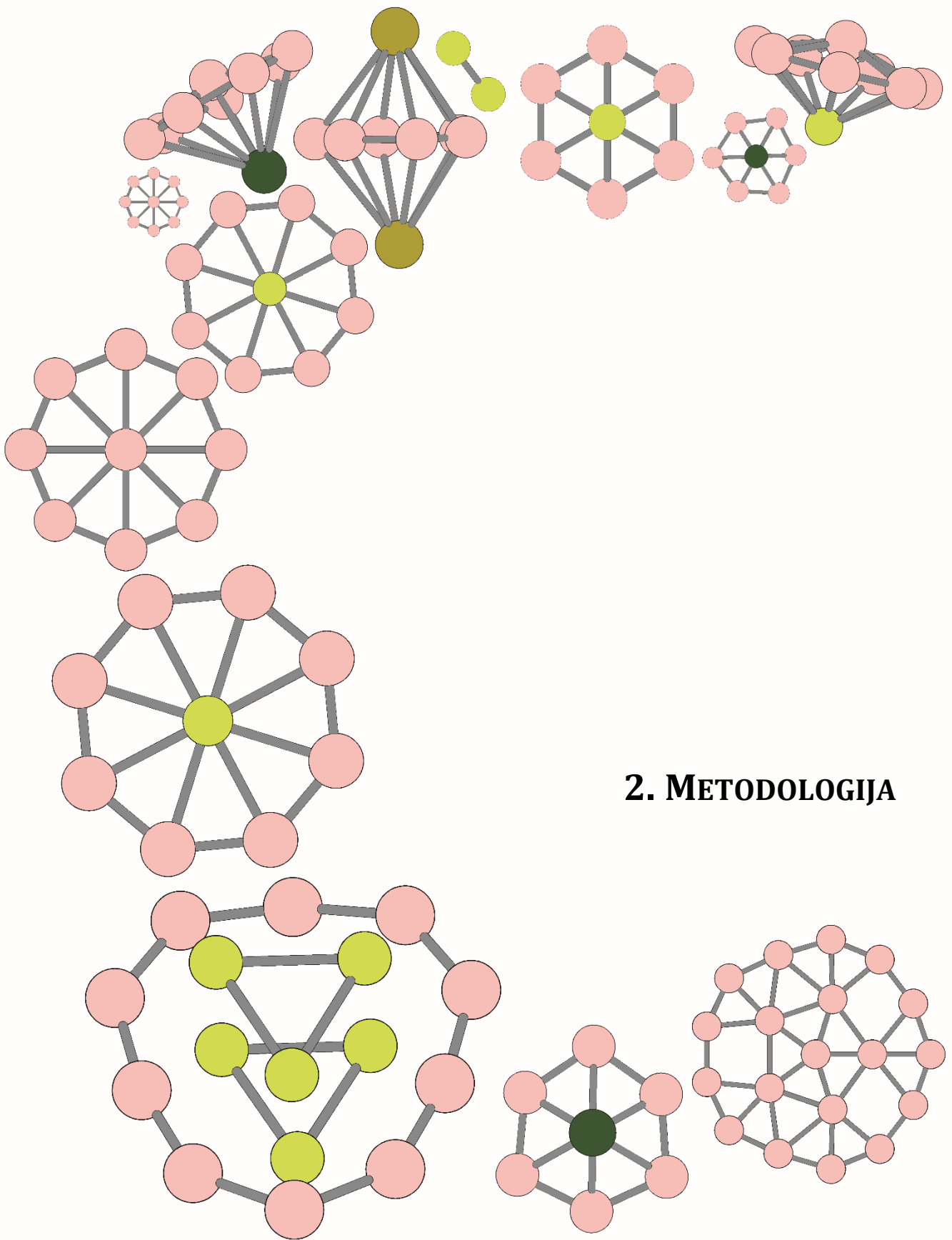
Već dugo se smatra da je vodonik alternativa fosilnim gorivima, i da će se u budućnosti koristiti kao izvor "čiste" energije. Skladištenje vodonika predstavlja ozbiljan problem, jer je vodonik zapaljiv gas. Kompleksi poput Be_2B_6 , Ca_2B_6 , Be_2B_8 , Ca_2B_8 , ali i klasteri tipa ScB_n ($n=1-12$) i CrB_n ($n=2-10$), borofeni, različiti klasteri tubularnog i fullerenskog tipa su potencijalni kandidati za efikasne platforme za skladištenje vodoničnog goriva.^{28,29,32,33,109-111} Kako su nedavna istraživanja pokazala, karborani imaju veoma važnu ulogu u petrohemijskoj industriji.¹¹² Naime, kako su tradicionalne metode bazirane na termalnoj separaciji izomera heksana u gorivima, predložena je separacija izomera heksana zasnovana na karboranima kao kvazi-sfernim 3D aromatičnim linkerima, i to p-karboran-1,12-dikarboksilna kiselina.¹¹²

Goudarzi (Goodarzi) je sa koautorima istraživao moguće strukture koje bi nastale dodatkom različitog broja atoma litijuma Be_2B_8 klasteru. Klasteri nazvani nanopahuljice čija je struktura $Li_n@Be_2B_8$ ($n=1-14$) i $Li_n@Be_2B_{36}$ ($n=1-21$) našli su primenu kao anodni materijal za Li-baterije.¹¹³

U nedavnom istraživanju, predložena je sinteza i primena borana u kojima su atomi vodonika zamenjeni nekog funkcionalnom grupom (poput halogenih elemenata i različitih alkil grupa).¹¹⁴ Karba-*closo*-dodekaborati našli su primenu u katalitičkim reakcijama jer se ponašaju kao inertni, veoma slabo koordinovani ligandi, kao

superkiseline koje imaju ulogu katalizatora u reakcijama alkilacije u mnogim petrohemijskim procesima, kao jonske tečnosti.¹¹⁴ Jonske tečnosti privlače pažnju zbog njihovih jedinstvenih hemijskih osobina i potencijalnih primena. Poliedarski klasteri bora smatraju se pogodnim za jonske tečnosti, zbog svoje hemijske i elektrohemijske stabilnosti. Iako su u čvrstom stanju, ova jedinjenja uz određene funkcionalne grupe imaju tačke topljenja niže od 100 °C. Akstel (Axtell) je sa saradnicima sintetisao šest klastera tipa $[C_6mim]_2[B_{12}X_{11}OR]$ ($[C_6mim]^+$ je 1-heksil-3-imidazolijum, X je neki od halogenih elemenata, dok R predstavlja neki alkil ostatak).¹¹⁴ Od ovih šest klastera, pet se raspada na temperaturama iznad 300 °C, dok jedan ima i tačku topljenja nižu do 100 °C, pa je primenu našao kao jonska tečnost. Anjoni $[B_{12}X_6H_5NR_2]^{2-}$ i $[B_{12}X_6H_5NR_3]^-$ pokazuju niske tačke topljenja (ispod 57 °C) i veliku elektrohemijsku stabilnost (>2 V) što im pruža primenu ne samo kao jonske tečnosti, već i elektroliti.

U saopštenju Švedske kraljevske akademije, Nobelova nagrada za hemiju 2023. godine dodeljena je za „otkriće i razvoj kvantnih tačaka, toliko malih nanočestica da njihova veličina određuje njihove osobine“. Reč je o novoj klasi nanomaterijala koja je privukla značajnu pažnju zbog svojih jedinstvenih osobina i potencijalnih primena u različitim oblastima, uključujući elektroniku, skladištenje energije i biomedicinu. Ključne karakteristike ovih nanočestica su veoma male dimenzije, reda veličine nekoliko nanometara, koje postoje kao 1D nanožice ili 2D nanolistovi, u zavisnosti od metoda sinteze. Kvantne tačke pokazuju niz jedinstvenih elektronskih i optičkih osobina kao posledicu kvantnih efekata koji dolaze do izražaja jer je kretanje elektrona ograničeno zbog malih veličina ovih čestica. Kvantne tačke emituju svetlost u širokom opsegu talasnih dužina, što ih čini odličnim kandidatima za primenu u svetlećim diodama (LED), monitorima i u biološkim snimanjima. Pokazalo se da se klasteri bora mogu koristiti za sintezu kvantnih tački.¹¹⁵⁻¹¹⁷ Kvantne tačke bora imaju primenu u elektronskim i optičko-elektronskim uređajima, poput tranzistora, senzora, fotodetektora, solarnih ćelija i svetlećih dioda. Imaju primene i u biomedicini, u skladištenju energije u litijum-jonskim baterijama i superkondenzatorima.^{116,117}



2. METODOLOGIJA

2.1. Metode za pretragu globalnog minimuma

Jedan od najvećih izazova u teorijskim istraživanjima klastera je da se pouzdano pronađe struktura globalnog minimuma. Često se dešava da različite teorijske studije predviđaju drugačije strukture globalnog minimuma. Algoritmi za pretragu minimuma zasnivaju na različitim teorijskim metodama, poput Monte Carlo metode, Car–Parrinello molekulske dinamike, itd.¹⁰ Postoji nekoliko algoritama za pretragu globalnog minimuma koji su u široj upotrebi: simulated annealing algoritmi, genetski algoritmi, PSO (Particle Swarm Optimization) algoritmi, kick metoda, basin hopping algoritam i minima hopping algoritam. Ovi algoritmi se zasnivaju na nasumičnom konstruisanju početne populacije struktura.¹⁰

GEGA (gradient embedded genetic algorithm) algoritam spada u genetske algoritme za pretragu globalnog minimuma. Genetski algoritmi tokom pretrage globalnog minimuma oponašaju procese prirodne selekcije. U okviru GEGA procedure, početne geometrije pojedinaca (što je struktura) u populaciji (što predstavlja skup struktura) su nasumično generisane i dalje optimizovane do najbližeg lokalnog minimuma na površini potencijalne energije. Ako se naiđe na stacionarnu tačku, normalan način rada podrazumeva praćenje prve imaginarne frekvencije sve dok ne nađe lokalni minimum. Kao potvrda globalnog minimuma GEGA proceduru treba izvršiti nekoliko puta na istom sistemu.¹⁰

Najlakši i najjednostavniji algoritam je kick metoda, gde je velika populacija nasumično generisanih struktura optimizovana do najbližeg lokalnog minimuma. Generisanjem dovoljno velike populacije, mogu se dobiti svi minimumi na PES-u (Potential Energy Surface – površina potencijalne energije), uključujući i onaj najvažniji minimum – globalni. Proces je završen kada metoda više ne generiše nove strukture.¹¹⁸ Proces pretrage globalnog minimuma primenom CK (Coalescence Kick) metode sastoji se iz četiri koraka. U prvom koraku se generišu nasumične strukture. Zatim se proverava povezanost atoma. Dva atoma se smatraju povezanim ako je međuatomsko rastojanje jednako zbiru kovalentnih ili van der Valsovih radijusa. U trećem koraku se primeni *coalescence* procedura i na kraju se optimizuju dobijene strukture.¹¹⁸ Dobijene strukture se mogu optimizovati i primenom metoda molekulske dinamike što čini modifikaciju CK metode nazvanu Adaptive Force-Field Coalescence Kick – AFFCK metoda.¹¹⁹ Ova metoda se pokazala uspešnom za određivanje najstabilnijih struktura nekih klastera bora, ali ne i za jedinjenja u kojima je vezivanje netrivialno.¹¹⁹

Drugi algoritmi generišu manju početnu populaciju nasumičnih struktura, koja se zatim koristi za generisanje drugih struktura. U simulated annealing, basin hopping, minima hopping i PSO algoritmima, svaka struktura iz početne populacije se blago transformiše u svakom sledećem koraku procesa, tako da se PES postepeno istražuje „šetanjem” svake od prvobitno generisane strukture.¹¹⁸

CALYPSO je skraćenica od „Crystal structure AnaLYsis by Particle Swarm Optimization” i ova metoda se zasniva na predviđanju 3D kristalnih struktura primenom PSO algoritma.¹²⁰ PSO algoritmi su zasnovani na tehnikama samo-poboljšanja struktura i inteligencije roja (swarm) pa ne postoje energetska ograničenja. U ovoj metodi su implementirani i globalni i lokalni PSO algoritmi. Globalni PSO ima prednost brze konvergencije, dok je lokalni PSO dobar u izbegavanju preuranjene konvergencije i na taj način poboljšava sposobnost CALYPSO-a u radu sa složenijim sistemima. Tokom generisanja struktura postoje ograničenja simetrije, jer se na taj način smanjuje prostor

za pretragu i poboljšava strukturna raznolikost. Koriste se različite tehnike strukturne karakterizacije, poput tehnika matrice za karakterizaciju veze i tehnika simetrične funkcije u centru atoma, kako bi se eliminisale slične strukture, poboljšala efikasnosti pretraživanja u lokalnom PSO pretraživanju. Za pretragu globalnog minimuma klastera bora uspešno je primenjena i metoda mašinskog učenja u kombinaciji sa PSO algoritmom.¹²¹

2.2. Metode za analizu prirode hemijskog vezivanja

2.2.1. NBO analiza

Analiza prirodnih vezivnih orbitala ili NBO analiza (Natural bond orbital) je jedan od načina da se molekulske orbitale, koje su po pravilu delokalizovane, prevedu u oblik koji je više lokalizovan i koji je na taj način bliži slici kako hemičari vide hemijske veze.¹²² Na osnovu poznavanja (delokalizovane) talasne funkcije sistema, moguće je konstruisati takozvanu matricu gustine prvog reda. Dijagonalizovanjem matrice gustine prvog reda dobija se skup sopstvenih funkcija koje se nazivaju prirodnim orbitalama (Natural orbitals), a dobijene sopstvene vrednosti predstavljaju okupacione brojeve tih orbitala. Zadatak NBO algoritma je da lokalizuje atomske orbitale (NAO – Natural Atomic Orbitals), hibridne orbitale (NHO – Natural Hybrid Orbitals), prirodne vezivne orbitale (NBO – Natural Bond Orbitals) i polu-lokalizovane molekulske orbitale (Natural Localised Molecular Orbitals), uz formiranje potpuno ortonormiranog skupa lokalizovanih prirodnih orbitala čiji okupacioni brojevi moraju imati maksimalne vrednosti.^{122,123}



Početna transformacija $AO \rightarrow NAO$ kombinuje kriterijum „maksimalne sličnosti“ sa kriterijumom popunjenosti kojim se definiše karakter orbitala. Kada se uspostave atomski centri zasnovani na NAO, matrica gustine se lako deli na jednocentrične (slobodne parove i hibridne) i dvocentrične (vezivne) blokove koji dijagonalizacijom daju lokalizovane NHO ili NBO sopstvene vektore. NBO se mogu transformisati u polu-lokalizovane molekulske orbitale, koje ispunjavaju kriterijum „minimalne delokalizacije“, tako što se isključi slabo kuplovanje između popunjenih i praznih orbitala, a da pri tome popunjenost orbitala bude sa dva elektrona. Kroz sekvencu $NAO \rightarrow \dots \rightarrow NLMO$ ortonormalnost ostaje očuvana. Rezultat NBO analize je set popunjenih orbitala (takozvane Luisove ili donorske orbitale) i set virtuelnih, praznih orbitala (takozvane akceptorske orbitale).^{122,123} NBO analiza ima primenu u analizi prirode vezivanja velikog broja hemijskih jedinjenja.^{122,123} NBO analizom objašnjene su višestruke veze, poput petostrukih veza u HCrCrH i HMoMoH, ali i veze plemenitih metala.^{122,123}

2.2.2. AdNDP analiza

AdNDP analiza (Adaptive Natural Density Partitioning) je alat koji služi za opis hemijskog vezivanja u molekulima.¹²⁴ Glavni element modela hemijskog vezivanja u ovom pristupu je elektronski par koji može biti delokalizovan između više centara. Na ovaj način AdNDP metoda elektronsku strukturu predstavlja preko n -centričnih dvoelektronskih veza označenih kao $nc/2e$, gde n predstavlja broj centara, odnosno broj atoma koji deli posmatranu vezivnu orbitalu u kojoj su smeštena dva elektrona. AdNDP analizom se mogu opisati i unutrašnji elektroni i slobodni parovi kao $1c/2e$, dok se veza između dva atoma može opisati kao $2c/2e$, ali i delokalizovane orbitale, što se može povezati sa konceptom aromatičnosti. Sa metodološke tačke gledišta, AdNDP analiza je generalizacija NBO analize.¹²⁵ NBO analizom mogle su da se iz matrice gustine opišu orbitale tipa $3c/2e$ i niže. Međutim, AdNDP analiza se može videti kao prirodni nastavak NBO analize za pronalaženje orbitala sa više od tri centara. Kanonske molekulske orbitale (CMO – canonical molecular orbitals) su po pravilu delokalizovane, pa je iz njih nekada teško izvući hemijski smisao. Na drugoj strani, $3c$ i $2c$ NBO orbitale su lokalizovane, ali su praktično neupotrebljive u konjugovanim sistemima gde je neophodno opisati delokalizaciju elektrona. Zato se AdNDP orbitale smatraju mostom između CMO i NBO orbitala.

AdNDP analiza se može primeniti za definisanje aromatičnog karaktera, dajući odgovor na pitanje koliko elektrona učestuje u cikličnoj konjugaciji. Ono što je donekle mana ove metode je njena očigledna zasnovanost na hemijskoj intuiciji, pa se veoma često dešava da različite istraživačke grupe za isti posmatrani sistem dobiju različite rezultate.

Osnovna ideja AdNDP analize za generisanje višecentričnih orbitala je veoma slična NBO analizi. Konstruišu se odgovarajući podblokovi matrice gustine NAO i onda se dijagonalizuju. Sopstvene vrednosti odgovaraju okupacionim brojevima, dok su sopstveni vektori odgovarajuće orbitale. Recimo, ako treba generisati sve četvorocentrične orbitale za atome A, B, C i D, prvo se odaberu odgovarajući podblokovi, i onda se iskombinuju na sledeći način:

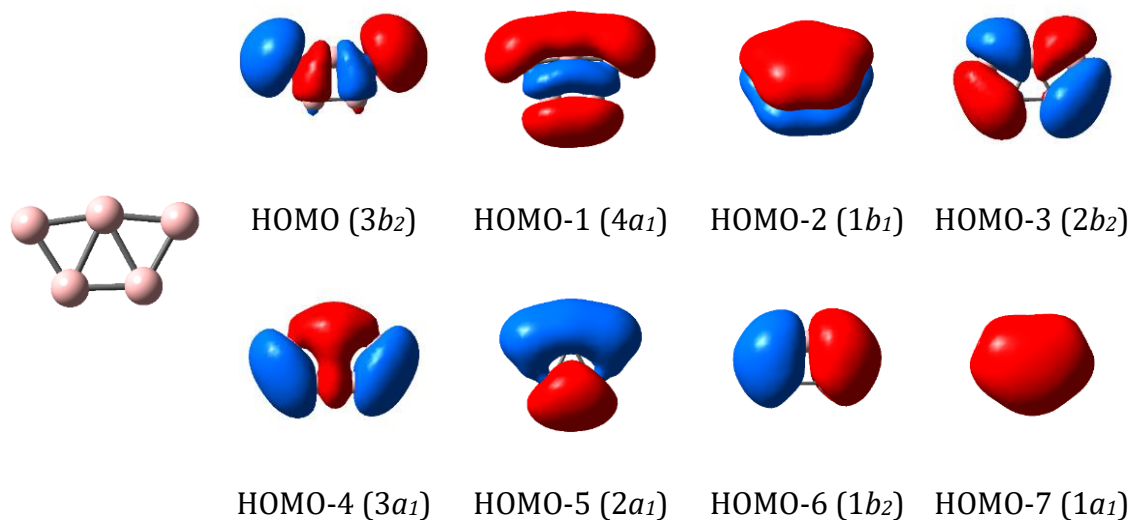
$$P^{(A,B,C,D)} = \begin{bmatrix} P_{A,A} & P_{A,B} & P_{A,C} & P_{A,D} \\ P_{B,A} & P_{B,B} & P_{B,C} & P_{B,D} \\ P_{C,A} & P_{C,B} & P_{C,C} & P_{C,D} \\ P_{D,A} & P_{D,B} & P_{D,C} & P_{D,D} \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

Zatim se uradi dijagonalizacija matrice $P^{(A,B,C,D)}$. Ako jedna ili više sopstvenih vrednosti prevazilazi definisan prag, koji obično bude blizu 2, onda odgovarajuće orbitale se smatraju kandidatima $4c/2e$ veza. Ista strategija je neophodna za generisanje orbitala sa većim brojem centara.

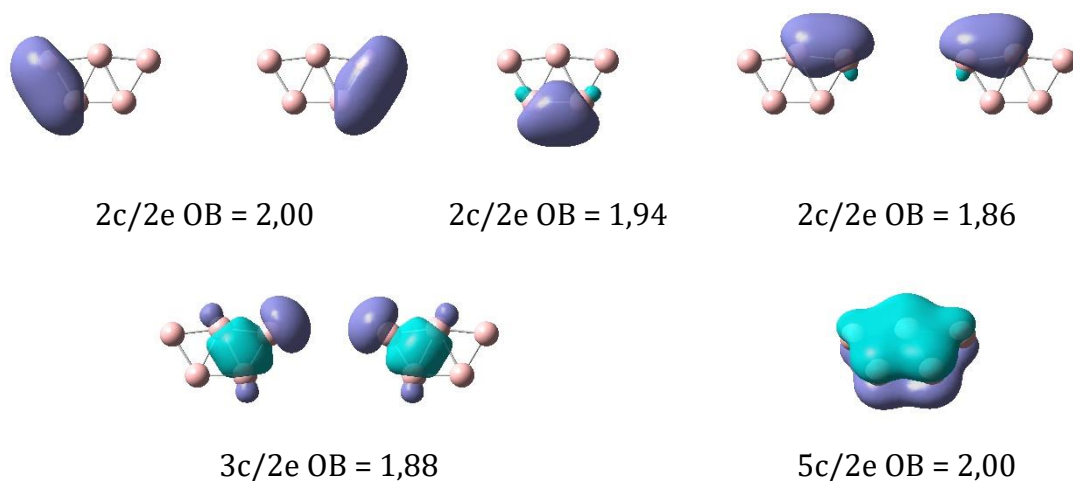
Na slici 2.1 prikazane su CMO i AdNDP orbitale klastera $B_5^- C_{2v}$ simetrije. Analizom CMO orbitala, ovaj sistem se može smatrati sistemom suprotstavljene aromatičnosti. 4 elektrona smeštena u dve σ -orbitale HOMO i HOMO-1 čine ovaj sistem σ -antiaromatičnim, u skladu sa Hikelovim pravilom. Sa druge strane, 2 π elektrona smeštena u HOMO-2 orbitalu ovaj sistem čine π -aromatičnim. AdNDP analiza daje sliku pet $2c/2e$ veza. Usled dve $3c/2e$ σ -orbitale ovaj sistem je σ -antiaromatičan, dok jedna potpuno delokalizovana $5c/2e$ π orbitala ovaj sistem čini π -aromatičnim. Autori AdNDP analize smatraju da višecentrične veze koje potiču iz onih molekulske orbitale odgovornih za aromatični

karakter je usled preklapanja određenih n-centričnih veza što je fenomen usko povezan sa aromatičnošću, i nikako ga ne treba izuzeti iz opisa vezivanja tog sistema.¹²⁴

a)



b)



Slika 2.1. Prikaz CMO (a) i AdNDP (b) orbitala u klasteru B_5^- preuzet iz ref¹²⁴. OB predstavlja okupacioni broj.

2.3. Metode za analizu ciklične delokalizacije elektrona

MCI (multicenter index – multicentrični indeks) predstavlja grupu indeksa koji direktno mere stepen delokalizacije elektrona. Ima više mogućih definicija: MCI, PDI (para-delocalization index), FLU (aromatic fluctuation index). PDI meri elektronsku delokalizaciju između ugljenikovih atoma u prstenu koji se nalaze u *para*-položaju, dok FLU daje meru delokalizacije – fluktuacije između susednih atoma.¹²⁶ Bultink (Bultinck) je sa saradnicima definisao MCI indeks po ugledu na I_{ring} indeks koji je definisao Giambijagi (Giambiagi) sa saradnicima.^{127,128} Međutim, kao najdosledniji indeks aromatičnosti ove vrste pokazao se upravo MCI.

Da bi se definisao MCI, potrebno je opisati pojam reda veze. Prvu definiciju reda veze u višeatomskim molekulima dao je Kulson (Coulson) u okviru HMO teorije.¹²⁹ Za sistem zatvorene ljuske sa N elektrona, ako je P matrica gustine, S matrica prekrivanja, poznato je da je broj elektrona N jednak tragu proizvoda matrica P i S :¹³⁰

$$N = \text{tr}(PS) \quad (2.3)$$

U Malikenovoj populacionoj analizi, ukupan broj elektrona (N) podeljen je na doprinose atoma i veza (ove veze uključuju sve moguće parove atoma u molekulu).¹³⁰

$$\begin{aligned} N &= \text{tr}(PS) \\ &= \sum_a (PS)_{aa} \\ &= \sum_a \sum_b P_{ab} S_{ba} \\ N &= \sum_A \left(\sum_a^A \sum_b^A P_{ab} S_{ba} + \sum_{B \neq A} \sum_a^A \sum_b^B P_{ab} S_{ba} \right) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Izraz u zagradi jednak je elektronskoj gustini atoma A. Prvi član je doprinos svih orbitala na atomu A, a drugi član predstavlja sumu populacije prikrivanja svih veza koje atom A formira. Onda će populacija prikrivanja veze AB biti:¹³⁰

$$OP_{AB} = \sum_a^A \sum_b^B P_{ab} S_{ba} \quad (2.5)$$

U neortonormiranom bazisu je $(PS)^2 = 2PS$, a kako je $\text{tr}(PS) = N$, onda je:¹³⁰

$$1/2 \text{tr}(PS)^2 = N \quad (2.6)$$

Iz ovog izraza, kada se N zameni izrazom 2.4 dobija se:¹³⁰

$$1/2 \text{tr}(PS)^2 = 1/2 \sum_A \left(B_{AA} + \sum_{B \neq A} B_{AB} \right) \quad (2.7)$$

Gde je B_{AB} red veze AB:¹³⁰

$$B_{AB} = \sum_a^A \sum_b^B (PS)_{ab}(PS)_{ba} \quad (2.8)$$

Jednačine 2.4 i 2.7 predstavljaju šeme za podelu N elektrona na doprinose od atoma i veza. Međutim, to je u neortonormiranom bazisu, dok je u slučaju ortogonalnog seta izraz nešto drugačiji. U slučaju ortonormalnog seta atomskih orbitala, drugi član kao i sve komponente prvog člana za koje je $b \neq a$ se poništavaju. Pa će red veze, B_{AB} , biti dat sledećim izrazom:¹³⁰

$$B_{AB} = \sum_a^A \sum_b^B (P_{ab})^2 \quad (2.9)$$

Ovaj izraz predstavlja definiciju Vibergov reda veze.¹³⁰ Vibergov red veze se može razumeti kao srednja vrednost elektronskih parova koji dva atoma dele. Ako je red veze jednak 1, to znači da posmatrana dva atoma dele jedan elektronski par.

Međutim, postavlja se pitanje kako definisati red veze kod veza koje sadrže više od dva centra, takozvanih multicentričnih veza. Giambijagi je sa saradnicima predložio multicentrični indeks veze.¹³¹ Ovaj indeks je prvobitno definisan za trocentrične veze, i pokazano je da daje dobre rezultate za opis vodonične veze.¹³¹ Ideja od koje su krenuli je da multicentrične veze mogu biti povezane sa redom veze definisanim iz matrice gustine prvog reda za sisteme zatvorene ljuske. Indeks veze označen sa I_{AB} u stvari predstavlja elektronsko naelektrisanje duž posmatrane AB veze. U neortonormiranom bazisu sistema zatvorene ljuske, matrica gustine prvog reda napisana kao $2P$ pri čemu je P idempotentna matrica. Idempotentna matrica je ona koja množenjem samom sobom daje sebe. Ova osobina vodi do definicije indeksa I_{AB} za vezu koja uključuje atome A i B:¹²⁸

$$I_{AB} = 2^2 \sum_{a \in A, b \in B} P_a^b P_b^a \quad (2.10)$$

I_{AB} je generalizacija Vidbergovog reda veze u neortonormiranoj bazisu.

Idempotentnost matrice P na bilo koji stepen se može dalje iskoristiti kako bi se definisao multicentrični indeks:¹²⁸

$$I_{ABC...L} = 2^L \sum_{a \in A, b \in B, \dots, l \in L} P_a^b P_b^c \dots P_l^a \quad (2.11)$$

Kada se posmatra sistem sa šest centara, poput prstena, ovaj indeks, u tom slučaju označen kao I_{ring} , može da se iskoristi za predviđanje aromatičnog karaktera ispitivanog prstena.¹²⁸ Giambiagi je sa saradnicima pokazao da u seriji linearnih acena I_{ring} raste od spoljašnjih prstenova ka unutrašnjim. U ugljovodonicima koji ne sadrže benzenoidne prstenove, I_{ring} tačno predviđa aromatični i antiaromatični karakter u skladu sa drugim energetskim, magnetnim i strukturnim indeksima. Monociklični azini imaju sličnu I_{ring} vrednost kao benzen, dok I_{ring} vrednost benzoazina ukazuje na to da su ovi sistemi manje aromatični od benzena.¹²⁸

Bultink sa koautorima predlaže isti pristup kako bi se opisala ciklična delokalizacija na više centara. Oni su ispitali seriju policikličnih aromatičnih ugljovodonika i predložili šestocentrični indeks kao meru aromatičnosti. Ova ideja je analogna već opisanoj Giambijagijevoj ideji, ali ima razlike, u obzir se uzimaju i permutacije. Za razliku od

originalne definicije (2.11) koja u obzir uzima delokalizaciju elektrona samo između susednih atoma, Bultink sa saradnicima predlaže da se dodaju efekti delokalizacije i između hemijski nesusednih atoma, što se ostvaruje uvođenjem svih mogućih permutacija koje opisuje razne mogućnosti delokalizacije elektrona u datom prstenu:¹²⁷

$$MCI = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \sum_{c \in C} \dots \sum_{l \in L} \sum_q (P^\alpha S)_{ab} (P^\alpha S)_{bc} (P^\alpha S)_{cd} \dots (P^\alpha S)_{la} + \\ + \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \sum_{c \in C} \dots \sum_{l \in L} \sum_q (P^\beta S)_{ab} (P^\beta S)_{bc} (P^\beta S)_{cd} \dots (P^\beta S)_{la} \quad (2.12)$$

pri čemu su P^α i P^β matrice α - i β -elektronske gustine, a slovima a, b, c, \dots, l su označene bazisne funkcije i sumiranje ide preko bazisnih funkcija na atomima A, B, \dots, L , dok poslednja suma ide preko svih mogućih permutacija (q) bazisnih funkcija. Kako $P = P^\alpha + P^\beta$, za talasnu funkciju dobijenu primenom ograničene metode važi da je $P = 2P - P^\alpha = 2P - P^\beta$, pa se onda gornji izraz može napisati kao:

$$MCI = 2^{-(n-1)} \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \sum_{c \in C} \dots \sum_{l \in L} \sum_q (PS)_{ab} (PS)_{bc} (PS)_{cd} \dots (PS)_{la} \quad (2.13)$$

gde su slovima a, b, c, \dots, l označene bazisne funkcije i sumiranje ide preko bazisnih funkcija na atomima A, B, \dots, L , dok poslednja suma ide preko svih mogućih permutacija (q) bazisnih funkcija. Vrednost indeksa zavisi od redosleda obeležavanja atoma, i vrednost indeksa će se razlikovati za različite permutacije oznaka A, B, \dots, L . Giambiagi je u svom istraživanju razmatrao samo one članove kojima je i opisana veza u Kekuleovoj strukturi ispitivanog molekula. Međutim, kako i za sam opis vezivanja u benzenu treba uzeti doprinose ostalih valentnih struktura, ograničenja na samo Kekuleovu strukturu mogu biti nedovoljna. Ovaj mogući nedostatak, koji ignoriše doprinose drugih valentnih struktura, može biti direktno otklonjen tako što se u obzir uzmu svi članovi, što odgovara različitim permutacijama atomskih oznaka kao što je slučaj sa indeksima definisanim prema jednačini 2.13. Ovo može imati važne posledice na dobijene zaključke ispitivanja aromatičnosti. Kako se za ispitivanje aromatičnosti uzimaju prsteni koji obično sadrže 6 atoma ugljenika, ovaj indeks se u literaturi može naći i označen kao SCI (six-center delocalization index). SCI indeks daje meru elektronske delokalizacije između šest atoma koji grade posmatrani prsten. U ispitivanim policikličnim aromatičnim ugljovodicima, Bultink je sa koautorima pronašao dobra slaganja SCI indeksa sa strukturnim indeksima aromatičnosti, dok su slaganja sa NICS indeksom dobra samo u slučaju manjih serija molekula sličnih struktura.¹²⁷

U ortonormiranom bazu, matrica prekrivanja S je u stvari jedinična matrica, pa je samim tim $PS = P$. MCI indeks se onda za sistem zatvorene ljuske računa na sledeći način:

$$MCI = 2^{-(n-1)} \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \sum_{c \in C} \dots \sum_{l \in L} \sum_q P_{ab} P_{bc} P_{cd} \dots P_{la} \quad (2.14)$$

Pri čemu su sa a, b, c, \dots, l označene bazisne funkcije i sumiranje ide preko bazisnih funkcija na atomima A, B, \dots, L , dok poslednja suma ide preko svih mogućih permutacija (q) bazisnih funkcija. MCI indeks se za sisteme sa otvorenom ljuskom u ortonormiranom bazu računa tako da sumiranje ide preko svih bazisnih funkcija na atomima A, B, \dots, L , a poslednja suma ide preko svih mogućih permutacija (q) bazisnih funkcija:

$$MCI = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \sum_{c \in C} \dots \sum_{l \in L} \sum_q P_{ab}^\alpha P_{bc}^\alpha P_{cd}^\alpha \dots P_{la}^\alpha + \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \sum_{c \in C} \dots \sum_{l \in L} \sum_q P_{ab}^\beta P_{bc}^\beta P_{cd}^\beta \dots P_{la}^\beta \quad (2.15)$$

gde su matrice gustina α i β elektrona označene sa P^α i P^β .

2.4. Metode za ispitivanje magnetnih osobina

2.4.1. Gustine magnetno indukovanih struja

Poznavanje gustina magnetno indukovanih struja u molekulu veoma je važno, jer nam pruža informaciju o tome kako se elektroni u molekulu kreću kada se molekul izloži spoljašnjem magnetnom polju. Same gustine magnetno indukovanih struja nisu eksperimentalno merljive. S druge strane iz poznavanja gustine magnetno indukovanih struja mogu se predvideti razne veličine koje se eksperimentalno mere, kao su magnetna susceptibilnost i hemijska pomeranja u NMR spektru. Upravo primenom gustina magnetno indukovanih struja može se objasniti specifično ponašanje aromatičnih molekula u magnetnom polju.^{61,132-134}

Boljem razumevanju pojma aromatičnosti doprineo je model kružnih struja koji je uveo Poling (Pauling) 1930. godine.⁶¹ Po ovom modelu elektroni mogu slobodno da kruže u prstenu. London (London) je našao da ukupnoj magnetnoj susceptibilnosti molekula benzena doprinose gustine struja π elektrona.⁶¹ Popl (Pople) i MekVini (McWeeny) su Londonov dijamagnetizam primenili na konjugovane ugljovodonike što je doprinelo razvoju modela kružnih struja.⁶¹ Prve mape kružnih struja objavili su 1960. godine Hegstrom (Hegstrom) i Lipskomb (Lipscomb).⁶¹ U preglednom radu Lacaretija (Lazzeretti) iz 2000. godine razjašnjene su sve tadašnje miskonceptije modela kružnih struja.¹³²

2.4.1.1. Opis molekula u magnetnom polju

Kako bi se formulisala Šredingerova jednačina za česticu u magnetnom polju, treba naći potencijal kojim je opisano magnetno polje. Vektorski potencijal predstavlja vektorsku funkciju iz koje se može opisati dato polje. Vektorski potencijal, $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, koji odgovara magnetnoj indukciji \mathbf{B} se može definisati:¹³⁵

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

pri čemu $\nabla \times$ predstavlja operator rotora (curl). Operator rotora primenjen na vektorsku funkciju daje vektor. Magnetna indukcija, koja se naziva još i gustina magnetnog fluksa, je veličina koja opisuje magnetno polje i direktno je proporcijalna jačini datog magnetnog polja.

Za uniformno magnetno polje može se pokazati da odgovarajući vektorski potencijal ima oblik:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r} \quad (2.17)$$

gde je \mathbf{r} radijus vektor.¹³⁵

Izbor vektorskog potencijala koji treba da opiše dato polje nije jedinstven. Vektorskom potencijalu $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ se može dodati gradijent bilo koje skalarne funkcije $f(\mathbf{r})$, označen sa $\nabla f(\mathbf{r})$, a da ne dovede do promene magnetne indukcije \mathbf{B} . Osobina kalibracione invarijantnosti (gauge invariance) proizilazi iz vektorskog identiteta $\nabla \times \nabla f(\mathbf{r}) = 0$, pa za bilo koju konstantu λ :¹³⁵

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) \rightarrow \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \lambda \nabla f(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

imamo da je:¹³⁵

$$\mathbf{B} = \nabla \times (\mathbf{A}(\mathbf{r}) + \lambda \nabla f) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

Ova neosetljivost na dodatak $\nabla f(\mathbf{r})$ naziva sa kalibraciona invarijantnost, i dolazi kao posledica relacije $\nabla \times \nabla f(\mathbf{r}) = 0$. Moguće je izabrati beskonačno mnogo vektorskih potencijala, međutim mora da bude ispunjen uslov nulte divergencije, to jest, da je $\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) = 0$. Ovaj uslov se još naziva i **Kulonova kalibracija** (Coulomb gauge).¹³⁵

Nakon definisanja vektorskog potencijala, može da se uvede Hamiltonov operator za molekule izložene magnetnom polju koristeći perturbacioni pristup. Hamiltonov operator za sistem u prisustvu magnetnog polja može se konstruisati iz Hamiltonovog operatora za sistem bez prisustva magnetnog polja zamenom operatora za impuls \mathbf{p} sa operatorom $\mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r})$ pri čemu je e elementarno naelektrisanje. Hamiltonijan za elektron potencijalne energije V i mase m_e :¹³⁵

$$H^{(0)} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + V \quad (2.20)$$

U prisustvu magnetnog polja koje je opisano pomoću vektorskog potencijala $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, izraz $\mathbf{p}^2 = \mathbf{p} \cdot \mathbf{p}$ menja se:¹³⁵

$$(\mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r})) \cdot (\mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r})) = p^2 + e(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p}) + e^2 \mathbf{A}(\mathbf{r})^2 \quad (2.21)$$

U izrazu $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r})$, impuls \mathbf{p} je diferencijalni operator $\left(\frac{\hbar}{i}\right) \nabla$, koji se primenjuje na funkciju $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ i nenapisanu talasnu funkciju na koju se Hamiltonijan primenjuje. Kada se u izraz uključi talasna funkcija Ψ , onda je:¹³⁵

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r})\Psi = \left(\frac{\hbar}{i}\right) \nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r})\Psi = \left(\frac{\hbar}{i}\right) \{(\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}))\Psi + \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot (\nabla\Psi)\} \quad (2.22)$$

Međutim, ako se primeni Kulonova kalibracija, onda je član $\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) = 0$, pa je:¹³⁵

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r})\Psi = \left(\frac{\hbar}{i}\right) \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot (\nabla\Psi) = \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p}\Psi \quad (2.23)$$

U ovoj kalibraciji, vektorski potencijal i impuls su komutativni, pa se jednačina 2.23 može napisati:¹³⁵

$$(\mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r})) \cdot (\mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r})) = p^2 + e\mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} + e^2 \mathbf{A}(\mathbf{r})^2 \quad (2.24)$$

Samim tim, Hamiltonijan u prisustvu magnetnog polja se može napisati kao:¹³⁵

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + V + \frac{e}{m_e} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} + \left(\frac{e^2}{2m_e}\right) \mathbf{A}(\mathbf{r})^2 \quad (2.25)$$

U prisustvu magnetnog polja početnom Hamiltonijanu dodata su dva člana, koja se odnose na magnetnu indukciju, prvi kao korekcija prvog reda, a drugi kao korekcija drugog reda.¹³⁵

$$H = H^{(0)} + H^{(1)} + H^{(2)} \begin{cases} H^{(1)} = \frac{e}{m_e} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} \\ H^{(2)} = \frac{e^2}{2m_e} \mathbf{A}(\mathbf{r})^2 \end{cases} \quad (2.26)$$

Član koji se odnosi na korekciju prvog reda se može napisati na drugačiji način ako se primeni uniformno magnetno polje i vektorski potencijal dat jednačinom 2.16:¹³⁵

$$H^{(1)} = \frac{e}{2m_e} \mathbf{B} \times \mathbf{r} \cdot \mathbf{p} = \frac{e}{2m_e} \mathbf{B} \cdot \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \frac{e}{2m_e} \mathbf{B} \times \mathbf{l} \quad (2.27)$$

Za ovu transformaciju iskorišćena je osobina vektora $\mathbf{a} \times \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}$, i na kraju uveden operator ugaonog momenta $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$.¹³⁵

Perturbacioni Hamiltonijan koji sadrži korekciju drugog reda se, takođe, može lako izraziti ako je polje uniformno. Ako je polje usmereno duž z-ose, onda se može primeniti vektorski potencijal izražen na sledeći način $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \mathbf{B}(-y\mathbf{i} + x\mathbf{j})$, pa se dobija:¹³⁵

$$H^{(2)} = \frac{1}{4} \mathcal{B}^2 (-y\mathbf{i} + x\mathbf{j}) \cdot (-y\mathbf{i} + x\mathbf{j}) = \frac{1}{4} \mathcal{B}^2 (x^2 + y^2) \quad (2.28)$$

Tako da dobijamo da je:¹³⁵

$$H^{(2)} = \frac{e^2 \mathcal{B}^2}{8m_e} (x^2 + y^2) \quad (2.29)$$

Za uniformno magnetno polje u proizvoljnom pravcu, kao u jednačini 2.17 biće:¹³⁵

$$H^{(2)} = \frac{e^2}{8m_e} \{ \mathcal{B}^2 r^2 - (\mathbf{B} \cdot \mathbf{r})^2 \} \quad (2.30)$$

2.4.1.2. Gustina struje

Gustina struje, $\mathbf{j}(\mathbf{r})$, definisana je kao gustina fluksa pomnožena naelektrisanjem elektrona:¹³⁵

$$\mathbf{j}_0 = -\frac{e}{2m_e} (\Psi^* \mathbf{p} \Psi + \Psi \mathbf{p}^* \Psi^*) \quad (2.31)$$

Indeks 0 znači da nema magnetnog polja. Ovaj izraz se može povezati sa klasičnim opisom naelektrisane čestice koja se kreće nekom brzinom v . Uzmimo da se elektron kreće brzinom $v = p/m_e$, gde je p impuls, m_e masa elektrona. Struja koja nastaje se dobija kada se naelektrisanje elektrona pomnoži sa brzinom, pa je $-ep/m_e$. U okvirima kvantne teorije, gustina struje se može dobiti množenjem ovog izraza gustinom verovatnoće nalaženja elektrona, što daje izraz $-e\Psi^* \mathbf{p} \Psi / m_e$, i zamenom impulsa odgovarajućim operatorom impulsa. Da gustina struje ostane realna, dodaje se konjugovano kompleksni par, kao što je dato u formuli 2.31.

U prisustvu magnetnog polja, operator impulsa \mathbf{p} menja se izrazom $\mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r})$, gde je $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ (realni) vektorski potencijal koji odgovara primenjenom polju. Treba još uzeti u obzir da je $(\mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r}))^* = -\mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r})$, pa je gustina struje u prisustvu magnetnog polja, $\mathbf{j}(\mathbf{r})$:¹³⁵

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\frac{e}{2m_e}(\Psi^*\mathbf{p}\Psi + \Psi\mathbf{p}\Psi^*) - \frac{e^2}{m_e}\mathbf{A}(\mathbf{r})\Psi^*\Psi \quad (2.32)$$

Ako na molekul koji se nađe u prisustvu uniformnog magnetnog polja primenimo perturbacioni pristup i zaustavimo se na prvoj korekciji, talasne funkcije više nisu Ψ_0 već $\Psi_0 + \Psi^{(1)}$, pri čemu je:¹³⁵

$$\Psi^{(1)} = \sum_{n \neq 0} c_n \psi_n^{(0)} \quad (2.33)$$

$\psi_n^{(0)}$ predstavlja molekulsku orbitalu. Koeficijenti c_n su proporcionalni vandijagonalnim elementima matrice l_z , koji su imaginarni, pa je ukupna talasna funkcija sada kompleksna. Kako bi se izračunala prva korekcija gustine struje, potrebna je distorzija talasne funkcije samo prvog reda u perturbaciji, pa ne treba razmatrati o doprinosu $H^{(2)}$. Kako je i vektorski potencijal već prvog reda u magnetnoj indukciji \mathbf{B} , u izraz $\mathbf{A}(\mathbf{r})\Psi^*\Psi$, Ψ se može zameniti Ψ_0 , pa je:¹³⁵

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\frac{e}{2m_e}\{(\Psi_0 + \Psi^{(1)})^*\mathbf{p}(\Psi_0 + \Psi^{(1)}) - (\Psi_0 + \Psi^{(1)})\mathbf{p}(\Psi_0 + \Psi^{(1)})^*\} - \frac{e^2}{m_e}\mathbf{A}(\mathbf{r})\Psi_0^2 \quad (2.34)$$

Struja se može izraziti preko korekcija: $\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \mathbf{j}_0 + \mathbf{j}^{(1)}(\mathbf{r}) + \mathbf{j}^{(2)}(\mathbf{r})$, pri čemu \mathbf{j}_0 predstavlja gustinu struja kada nema magnetnog polja, dok su $\mathbf{j}^{(1)}(\mathbf{r})$ i $\mathbf{j}^{(2)}(\mathbf{r})$ korekcije prvog, odnosno drugog reda. Kako je za molekul konfiguracije zatvorene ljuske $\mathbf{j}_0 = 0$, nas zanima korekcija prvog reda. Pošto je Ψ_0 realna, onda je $\Psi_0^* = \Psi_0$, a uzimamo da je $\Psi^{(1)*}$ čisto imaginarna, pa je $\Psi^{(1)*} = -\Psi^{(1)}$. Kada to uvrstimo u izraz 2.34, i uzmemo u obzir članove koji se odnose na korekciju prvog reda, onda prethodni izraz postaje:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\frac{e}{m_e}(\Psi_0\mathbf{p}\Psi^{(1)} - \Psi^{(1)}\mathbf{p}\Psi_0) - \frac{e^2}{m_e}\mathbf{A}(\mathbf{r})\Psi_0^2 \quad (2.35)$$

U ovom izrazu se mogu uočiti dva člana, jedan koji zavisi samo od talasne funkcije osnovnog stanja – dijamagnetne gustine struja, $\mathbf{j}(\mathbf{r})^d$, i drugi član koji zavisi i od pobuđenih stanja – paramagnetne gustine struja, $\mathbf{j}(\mathbf{r})^p$.¹³⁵

$$\mathbf{j}^{(1)}(\mathbf{r}) = \mathbf{j}(\mathbf{r})^d + \mathbf{j}(\mathbf{r})^p \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{j}(\mathbf{r})^d = -\frac{e^2}{m_e}\mathbf{A}(\mathbf{r})\psi_0^2 \\ \mathbf{j}(\mathbf{r})^p = -i\left(\frac{e\hbar}{2m_e}\right)\sum_{n \neq 0} (c_n - c_n^*)(\psi_n^{(0)}\nabla\psi_0 - \psi_0\nabla\psi_n^{(0)}) \end{array} \right. \quad (2.36)$$

Dijamagnetne i paramagnetne gustine struja usmerene su u suprotnim smerovima. Dijamagnetne struje se ponašaju kao izvor magnetnog polja koji se suprotstavlja spoljašnjem magnetnom polju pa smanjuju indukciju u molekulu, dok paramagnetne struje generišu magnetno polje koje povećava spoljašnje magnetno polje.¹³⁵

2.4.1.3. CTOCD-DZ metoda

Korekcija gustine struja prvog reda, $\mathbf{j}^{(1)}(\mathbf{r})$, se za sistem zatvorene ljuske sa N elektrona može formalno podeliti i na doprinose molekularskih orbitala:¹³⁶⁻¹³⁸

$$\mathbf{j}^{(1)}(\mathbf{r}) = 2 \sum_{n=1}^{N/2} \mathbf{j}_n^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (2.37)$$

pri čemu $\mathbf{j}_n^{(1)}$ predstavlja gustinu struje orbitale n koja se može definisati na sledeći način:¹³⁶⁻¹³⁸

$$\mathbf{j}_n^{(1)}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \mathbf{B} \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) |\psi_n|^2 + i \{ \psi_n \nabla \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(1)} \nabla \psi_n \} = \mathbf{j}_n^d(\mathbf{r}) + \mathbf{j}_n^p(\mathbf{r}) \quad (2.38)$$

gde su ψ_n i $\psi_n^{(1)}$ molekulske orbitale i njihova korekcija prvog reda, \mathbf{r}_0 predstavlja tačku u odnosu na koju se meri vektorski potencijal koji opisuje magnetno polje \mathbf{B} , a \mathbf{j}_n^d i \mathbf{j}_n^p su dijamagnetne i paramagnetne gustine struja date orbitale.¹³⁶⁻¹³⁸

U računanju gustine struja, a samim tim i drugih magnetnih osobina molekula, veliki problem predstavlja zavisnost izračunatih gustina struje od relativnog položaja posmatranog molekula u odnosu na koordinatni početak. Ovaj problem poznat je pod imenom problem zavisnosti od početka kalibracije (gauge origin problem). Kejt (Keith) i Bader (Bader) su ovaj problem probali da prevaziđu uzevši da je položaj svakog od atoma tačka u odnosu na koju se računaju struje, ali su kasnije primenili kontinualni set transformacije kalibracije koje je nazvan CSGT pristupom (the continuous set of gauge transformations).¹³⁷ U ovoj metodi, vektor \mathbf{r}_0 kojim je opisana promena početka kalibracije postaje kontinualna funkcija položaja, $\mathbf{r}_0 = \mathbf{r}_0(\mathbf{r})$. Lacareti je sa saradnicima pokazao da je adekvatniji naziv za CSGT metodu zapravo CTOCD metoda (the continuous transformation of the origin of the current density), koju je primenio na Hartri-Fokovom nivou teorije i uspešno izračunao mape gustina indukovanih struja mnogih aromatičnih molekula.¹³⁶ U jednoj od varijanti CTOCD metode, gustina struje, $\mathbf{j}^{(1)}(\mathbf{r})$, se računa u bilo kojoj tački \mathbf{r} tako da je sama ta tačka početak kalibracije (tako da je $\mathbf{r}_0 = \mathbf{r}$). Na taj način se transformacije kalibracije dešavaju u svakoj tački u prostoru.¹³⁷ Samim tim poništava se dijamagnetni član jer je $(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = 0$ (jednačina 2.38). Zato se ova metoda naziva kontinuiranom transformacijom početka gustine struja bez dijamagnetnog člana (CTOCD-DZ - continuous transformation of origin of current density - diamagnetic zero).^{136,138-140} Fauvler (Fowler) i Štajner (Steiner) ovu metoda nazivaju još i *ipsocentričnom* metodom, jer svaka tačka je samoj sebi početak kalibracije.^{141,142} Ova metoda analogna je CSGT metodi koju su uveli Kejt i Bader.¹³⁷ Drugi način da se prevaziđe problem zavisnosti od početka kalibracije bio je primenom GIAO orbitala (the Gauge-Independent Atomic Orbital). Ove orbitale eksplicitno uključuju početak u odnosu na koji se meri vektorski potencijal. Na ovom pristupu bazirana je GIMIC metoda (the gauge-including magnetically induced currents).⁶¹

U CTOCD-DZ metodi, kao što je već rečeno, gustina struja se računa u svakoj tački \mathbf{r} tako da je tačka početak (pa je $\mathbf{r}_0 = \mathbf{r}$).

$$\mathbf{j}_n^{(1)}(\mathbf{r}) = i \{ \psi_n \nabla \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(1)} \nabla \psi_n \} \quad (2.39)$$

Štajner i Fauvler su pokazali da se korekcija prvog reda orbitale ψ_n može izraziti preko nepopunjenih orbitala ψ_p i njihovih energija ε_p :¹³⁸

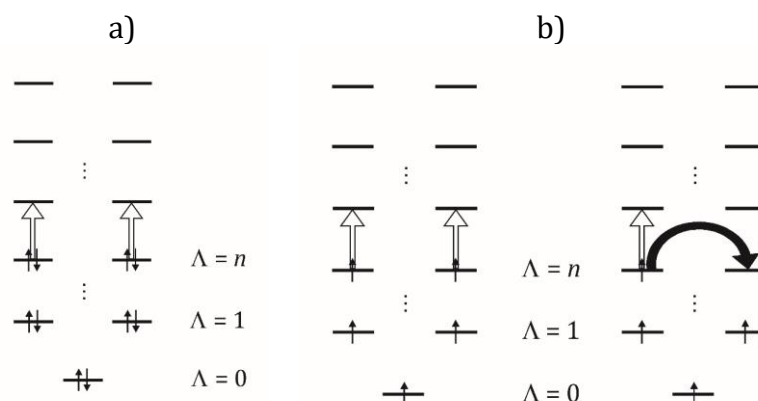
$$\begin{aligned}\psi_n^{(1)}(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{2} \left\{ \sum_{p>N/2} \psi_p(\mathbf{r}) \frac{\langle \psi_p | \hat{\mathbf{l}}(0) | \psi_n \rangle}{\varepsilon_p - \varepsilon_n} \right\} \cdot \mathbf{B} + \frac{1}{2} \left\{ d \times \sum_{p>N/2} \psi_p(\mathbf{r}) \frac{\langle \psi_p | \hat{\mathbf{p}} | \psi_n \rangle}{\varepsilon_p - \varepsilon_n} \right\} \cdot \mathbf{B} \\ &= \psi_n^p(\mathbf{r}) + \psi_n^d(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (2.40)$$

gde je $\hat{\mathbf{l}}$ operator ugaonog momenta, a $\hat{\mathbf{p}}$ operator impulsa, dok su sa ψ_n^p i ψ_n^d označene paratropne, odnosno dijatropne korekcije orbitala. Iako su u CTOCD-DZ metodi dijatropne struje formalno jednake nuli, ali u jednačini 2.40 se može videti kako se dijatropni član ipak ponovo javlja. Korekcije orbitala dobijaju se kao rezultat operatora $\hat{\mathbf{l}}$ i $\hat{\mathbf{p}}$. Ovi operatori dele simetriju koja prati rotaciju i translaciju za dati molekul, pa se na taj način mogu izvesti pravila zasnovana na simetriji. Intenzitet paratropnih struja može biti objašnjen kroz rotacione virtuelne prelaze, dok se intenzitet dijatropnih struja može objasniti kroz translacione virtuelne prelaze iz popunjenih u virtuelne orbitale. Kada je molekul planaran i nalazi se u xy -ravni, i ako se magnetno polje usmeri duž z -ose, poreklo indukovanih struja moguće je povezati sa rotacijom oko smera polja i translacijom u ravni molekula. Simetrija koja prati spomenute rotacije i translacije odgovara simetriji operatora $\hat{\mathbf{l}}_z$, $\hat{\mathbf{p}}_x$ i $\hat{\mathbf{p}}_y$. Na važnost datog virtuelnog prelaza utiču simetrija i energija relevantnih molekulskih orbitala.¹³⁸ Na ovaj način mogu da se racionalizuju pravila zasnovana na broju elektrona (Hikelovo i Berdovo pravilo).

Simetrija popunjenih i virtuelnih orbitala uključenih u posmatrane prelaze određuje da li je taj prelaz dozvoljen.¹³⁴ Neka su $\Gamma(\psi_n^{(0)})$ i $\Gamma(\psi_p^{(0)})$ ireducibilne reprezentacije popunjenih i virtuelnih orbitala, respektivno. Prelaz $\psi_n^{(0)} \rightarrow \psi_p^{(0)}$ ima

- dijamagnetni doprinos gustini struja $\mathbf{j}_n^{(1)}(\mathbf{r})$ ako direktni proizvod simetrija reprezentacija orbitala $\Gamma(\psi_n^{(0)}) \otimes \Gamma(\psi_p^{(0)})$ sadrži simetriju koja prati translaciju u molekulu
- paramagnetni doprinos gustini struja $\mathbf{j}_n^{(1)}(\mathbf{r})$ ako direktni proizvod simetrija reprezentacija $\Gamma(\psi_n^{(0)}) \otimes \Gamma(\psi_p^{(0)})$ sadrži simetriju koja prati rotaciju u molekulu

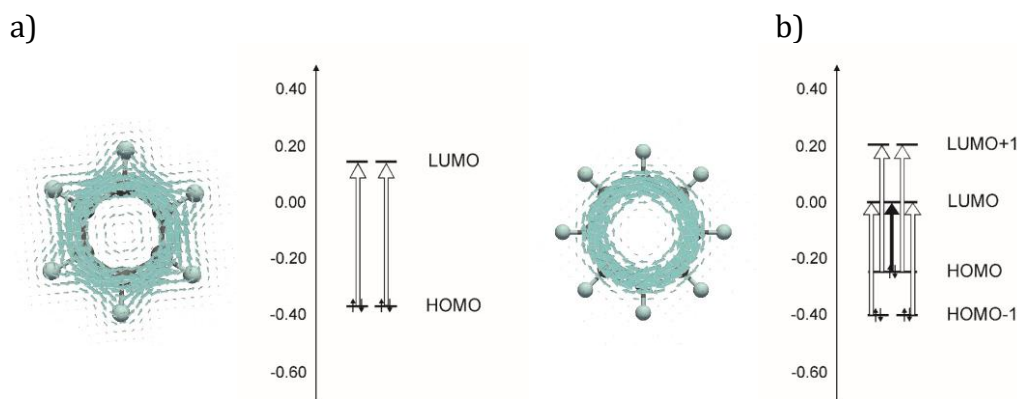
Ako je prelaz dozvoljen simetrijom, onda na važnost udela tog prelaza utiče prostorni raspored popunjenih i virtuelnih orbitala. Obe orbitale treba da zauzmu isti deo prostora i moraju imati sličan ili isti broj čvornih ravni da bi prelaz bio značajan. Ovaj uslov vodi do sledećeg pravila koje važi za monociklične sisteme: ako se rotacioni prelaz dešava između dve orbitale sa istim brojem čvornih ravni onda će on imati značajan paramagnetni udeo. Ako se prelaz dešava iz orbitale sa manjim brojem čvornih ravni u orbitalu sa većim brojem čvornih ravni, onda ovaj prelaz ima značajan dijamagnetni udeo (slika 2.2).¹³⁴



Slika 2.2. Dijagrami prelaza za monociklične sisteme konfiguracije zatvorene ljuske (a) i otvorene ljuske (b) sa neparnim brojem elektrona (levo) i parnim brojem elektrona (desno). Rotaciono dozvoljeni prelazi su označeni iskrivljenim (crnim) strelicama, a translaciono dozvoljeni označeni su praznim (belim) strelicama. Λ predstavlja ugaoni momenat. a) Konfiguracija zatvorene ljuske sa $4p + 2$ elektrona. Jedini dozvoljeni prelazi su translacioni prelaz iz HOMO u LUMO koji daje dijatropne struje. b) Konfiguracija otvorene ljuske sa $2p + 1$ α (ili β) elektrona (levo): jedini translaciono dozvoljeni prelazi su između HOMO i LUMO nivoa. Konfiguracija otvorene ljuske sa $2p$ α (ili β) elektrona (desno): postoje i translaciono i rotaciono dozvoljeni prelazi. Usled izbornog pravila energije, rotacioni prelazi dominantno daju doprinos paratropnim strujama.

Što je razlika u energiji popunjene (ϵ_n) i virtuelne (ϵ_p) orbitale manja, to će udeo tog virtuelnog prelaza biti veći. Shodno tome, ako je dozvoljeno simetrijom, HOMO-LUMO prelaz ima najviši udeo gustini struja, i generalno na jačinu struja će najviše da utiče prelaz iz popunjenih orbitala najviših energija u virtuelne orbitale nižih energija.¹³⁴

Navedena pravila su itekako korisna prilikom analize porekla i jačine gustine struja u molekulima. Na slici 2.3 prikazan je primer benzena i hipotetičkog planarnog ciklooktateetraena. Jasno se vidi da je karakter gustine struja u benzenu dijatropni, dok je u ciklooktateetraenu karakter gustine struja paratropni. Dijatropne struje u benzenu posledica su translacionog prelaza iz dvostruko degenerisanog e_{1g} nivoa u dvostruko degenerisani e_{2u} nivo. Ove dve degenerisane HOMO orbitale sadrže isti broj čvornih ravni, dok LUMO orbitale imaju jednu čvornu ravan više od HOMO orbitala. Sa druge strane, HOMO (b_{1u}) i LUMO (b_{2u}) orbitala ciklooktateetraena su dve orbitale koje sadrže isti broj čvornih ravni, i ovaj prelaz prati simetriju rotacije, što doprinosi paratropnom karakteru gustine struja.¹³⁴ Kako je i energetska razlika b_{1u} i b_{2u} veoma mala dolazi do veoma intenzivnih paratropnih struja. Prelaz iz b_{1u} orbitale u b_{2u} orbitalu je rotaciono dozvoljen, jer proizvod simetrije $b_{1u} \times b_{2u} (= a_{2g})$ sadrži simetriju rotacije u ravni molekula (a_{2g}). Pored ovog prelaza, javljaju se i dva translaciona prelaza: iz dvostruko degenerisanog e_g nivoa u b_{2u} nivo ($e_g \times b_{2u} (= e_u)$) i iz b_{1u} nivoa u dvostruko degenerisani e_g nivo ($b_{2u} \times e_g (= e_u)$).



Slika 2.3. Prikaz mapa struja za benzen (a) i ciklooktatraen (c) 1 bor iznad molekulske ravni kao i odgovarajući translacioni (nepopunjena strelica) i rotacioni (crna popunjena strelica) prelazi iz popunjenih u virtuelne orbitale. Samo značajni prelazi su prikazani, i debljina strelice govori o intenzitetu udela tog prelaza ukupnim strujama. Na vertikalnoj osi nalaze se energije orbitala (u au). Slike preuzete iz ref¹³⁴.

2.4.2. NICS indeks

Prisustvo spoljašnjeg magnetnog polja \mathbf{B} indukuje električno polje u molekulu. Ove električne struje generišu indukovano magnetno polje \mathbf{B}' . Iz poznavanja gustine struja ($\mathbf{j}^{(1)}(\mathbf{r})$) može se izračunati \mathbf{B}' u bilo kom položaju \mathbf{r}_X primenom Bio-Savarovog zakona:

$$\mathbf{B}'(\mathbf{r}_X) = - \int \{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_X) \times \mathbf{j}^{(1)}(\mathbf{r})\} / |\mathbf{r} - \mathbf{r}_X|^3 d\mathbf{r} \quad (2.41)$$

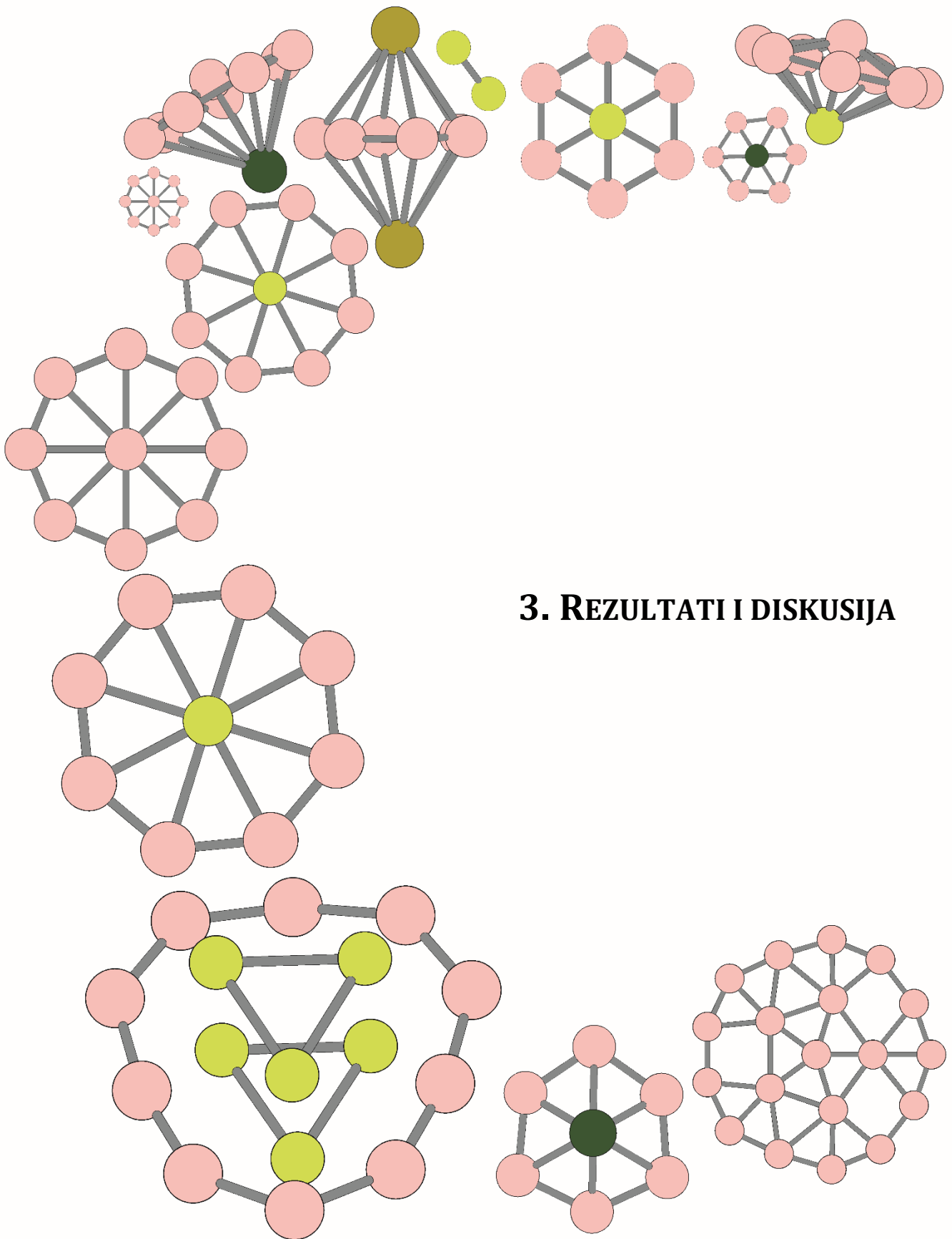
Indukovano magnetno polje \mathbf{B}' može da jača primenjeno magnetno polje kada je molekul paramagnetičan, ili da slabi polje \mathbf{B} kada je molekul dijamagnetičan. Indukovano polje \mathbf{B}' se može izraziti preko jačine magnetnog polja kroz tenzor magnetne zaštite σ :

$$\mathbf{B}'(\mathbf{r}) = \sigma(\mathbf{r})\mathbf{B}(\mathbf{r}) \quad (2.42)$$

Tenzor magnetne zaštite σ je faktor proporcionalnosti između elektronima indukovanog magnetnog polja i spoljašnjeg polja.¹³⁵ NICS predstavlja izotropnu vrednost tenzora magnetne zaštite.⁵² Osnovna ideja indeksa NICS računatog u centru prstena je da se iz jednog broja, na osnovu predznaka i vrednosti dobije kvantitativna mera aromatičnosti datog prstena. NICS indeks računat u centru prstena označen je sa NICS(0). Kasnije je predloženo da se NICS računa 1 Å iznad centra prstena kako bi se bolje procenio efekat π -komponente NICS indeksa kroz indeks NICS(1).¹⁴³ Međutim, NICS(1) vrednosti zavise i od σ elektrona.¹⁴⁴ Lazzeretti je prvi ukazao na to da treba koristiti σ^{zz} komponentu tenzora, pa su tako nastali NICS(0)_{zz} i NICS(1)_{zz}.^{132,145} U okvirima NBO analize mogu se izračunati i doprinosi σ i π elektrona na vrednost NICS indeksa.^{146,147}

Veoma često se NICS(0) i NICS(1) smatraju merom jačine struja u ispitivanom prstenu. To podrazumeva pretpostavku da se (sve) informacije o gustini struja mogu dobiti računanjem NICS indeksa u samo jednoj tački. Ovo je razlog zašto je ovaj pristup često kritikovan.^{62,145,146,148} Vremenom su razvijene mnoge druge metode koje podrazumevaju računanje NICS indeksa u većem broju tačaka, poput ICSS (iso-chemical shielding surfaces) i NICS-scan.⁵² Klod (Klod) i Klajnpiter (Kleinpeter) su dali ideju da se NICS računa u velikom broju tačaka oko samog molekula, pa se na osnovu dobijenih vrednosti

konstruiše izo-površina vrednosti hemijske zaštite – ICSS.⁵² Sa druge strane, u okviru NICS-scan metode, NICS se računa duž pravca određene ose, obično normalno na ravan aromatičnog molekula.⁵² Na osnovu računa NICS indeksa u velikom broju tačaka dovodi se u pitanje da li se na bilo koji način iz izračunatih vrednosti može dobiti podatak o gustini struja tog prstena. Pokazalo se da iako se NICS indeks može dobiti iz poznavanja gustine indukovanih struja, rekonstrukcija indukovanih struja na osnovu izračunatih vrednosti NICS nije moguća na jedinstven način.¹⁴⁹ Međutim, NICS je i dalje jedan od indeksa koji je našao široku primenu baš zbog svoje jednostavnosti računanja.⁵² U nekim slučajevima, gustina struje i NICS dovode do istih zaključaka, ali su ponekad dobijeni rezultati neočekivani,^{150,151} pa zato NICS indeks treba koristiti racionalno, uz druge indekse, nikako kao jedini.



3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Opis računarskih metoda

Za optimizaciju struktura ispitivanih klastera koristili smo program Gaussian 09.¹⁵² Potvrda da su dobijene strukture odgovaraju minimumima na površini potencijalne energije bilo je odsustvo imaginarnih frekvencija. Za optimizaciju singletnih struktura korišćena je ograničena (restricted) metoda, dok je za tripletne strukture korišćena neograničena (unrestricted) metoda. Za prikaz optimizovanih geometrija i vizuelizaciju CMO orbitala koristili smo GaussView 6.0.¹⁵³

NAO matrice gustine neophodne za izračunavanje MCI indeksa dobijaju se iz NBO analize.¹²⁵ NBO računi su izvedeni pomoću programa Gaussian 09.¹⁵² Ove matrice gustine dobijene su na istom nivou teorije na kome je optimizovana geometrija klastera. NAO su ortonormalne orbitale, pa je matrica prekrivanja S jedinična matrica, tako da je $PS = P$. MCI indeks je onda izračunat pomoću relacija 2.14 i 2.15 primenom Fortanskog programa koji je razvijen na našem fakultetu.

Vrednosti NICS indeksa dobijene su primenom GIAO metode uz pomoć programa Gaussian 09.¹⁵²

U svim istraživanjima u okviru ove doktorske disertacije gustine magnetno indukovanih struja računata se primenom CTOCD-DZ metode.^{137-139,141} Ova metoda integrisana je u programu MICD čiji je autor mentor ove doktorske disertacije. Molekulske orbitale i njihove korekcije prvog reda neophodne za proračune mogu se dobiti pomoću samog programa MICD ili iz izlaznog fajla koji se dobija iz programa Gaussian 09 pomoću ključne reči NMR=CSGT. Ovi računi su rađeni na istom nivou teorije kao i optimizacija struktura. Računi gustina struje izvedeni su pomoću metoda neograničenog spina za tripletna stanja i metoda ograničenog spina za singletna stanja. Gustine struja računaju se za spoljašnje magnetno polje postavljeno normalno na ravan u kome se nalaze atomi bora. Na prikazanim mapama, gustine struja su izračunate 1 bor iznad ravni koju formiraju atomi bora. Na ovaj način izbegnute su potencijalne vizuelne zabune usled jakih lokalnih struja σ elektrona koje se mogu javiti na mapama. Mape gustine struja napravljene su pomoću programa Paraview.¹⁵⁴ U svim prikazanim mapama struja, dijatropne gustine struja su prikazane strelicama usmerenim u smeru suprotnom od smera kazaljke na satu, dok su paratropne gustine struja prikazane strelicama usmerenim u smeru kazaljke na satu. Veličina strelice je proporcionalna modulu izračunatog vektora struje gustina.

Kako mape gustine struja daju samo kvalitativni opis, kvantitativna informacija o gustini indukovanih struja dobija se merenjem jačine gustine struja date veze.^{61,155,156} Jačine struja računata su numeričkim integracijama gustine struja koje prolaze kroz ravan koja pod pravim uglom prolazi kroz centar posmatrane veze.¹⁵⁷ Na tako opisanoj ravni vrši se integracija na površini koja ima oblik ili radijusa (sa centrom u centru date veze) ili oblik pravouganika. Radijus integracionog diska određen je kao srednja vrednost kovalentnih radijusa atoma koji čine posmatranu vezu. Za numeričke integracije primenjena je metoda koju su predložili Elhaj (Elhay) i Kautski (Kautsky).¹⁵⁸ Kada se integraljenje vrši pomoću površine pravouganika, on se postavlja da prolazi pod pravim uglom kroz centar posmatrane veze, i prostire se 5 bora iznad i 5 bora ispod ravni koju formiraju posmatrani atomi.

3.2. Klasteri M_2B_n ($M = \text{Be, Mg, Ca, Sr, Ba}$, $n = 6, 7, 8$)

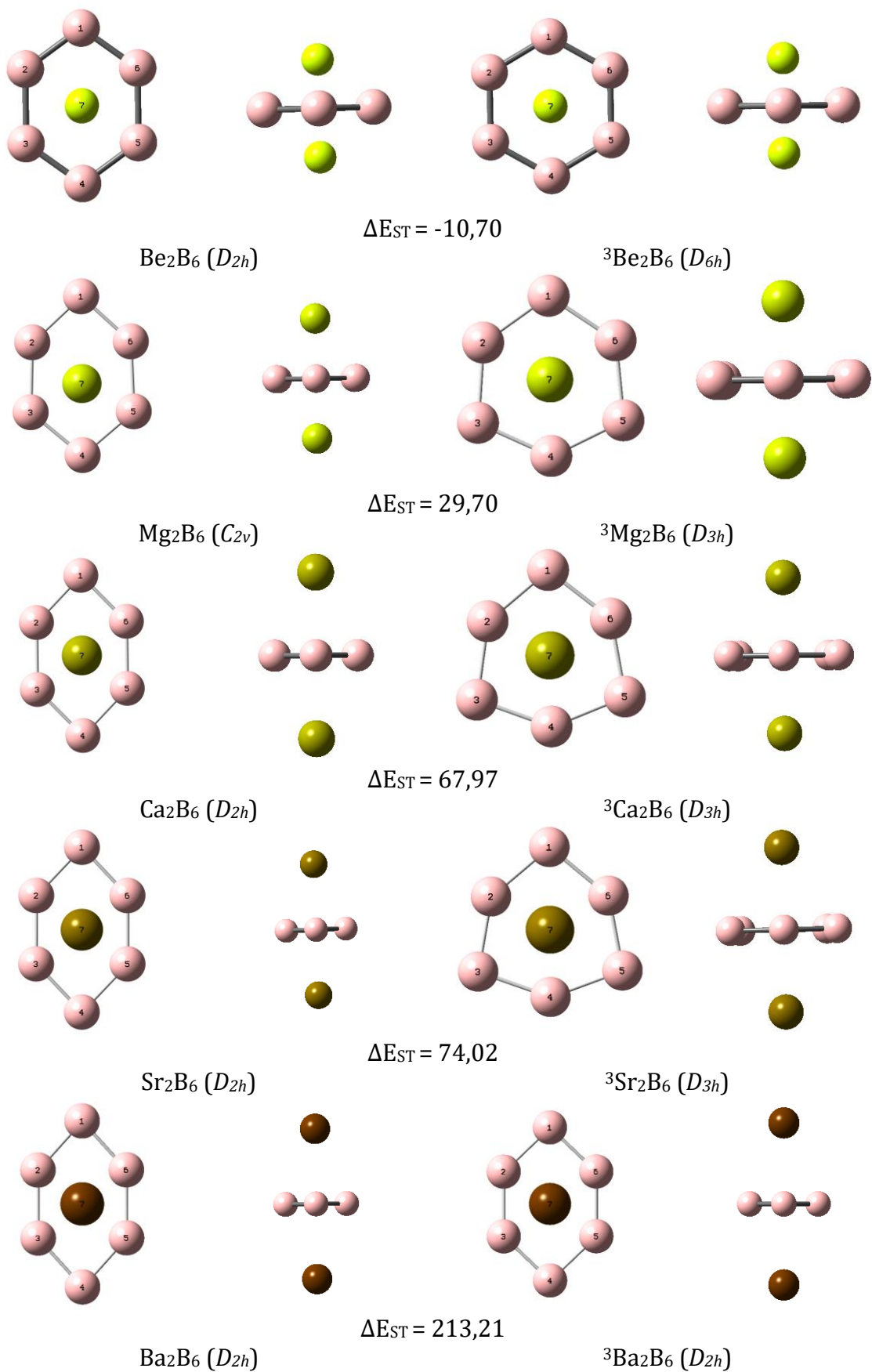
U istraživanju Vanga (Wang) i saradnika nađeno je da struktura globalnog minimuma klastera Be_2B_6 struktura u kojoj se planarni šestočlani prsten bora nalazi u sendviču dva atoma berilijuma.²⁶ Dalje, pokazano je da je Be_2B_6 u svom osnovnom stanju tripletni molekul.²⁶ Nešto manje stabilna je singletna struktura ovog klastera.²⁶ U istom istraživanju Vanga nađeno je da je najstabilnija struktura klastera Be_2B_7^+ takođe tripletna struktura inverznog sendviča u kojoj se planarni sedmočlani prsten bora nalazi u sendviču dva atoma berilijuma.²⁶ Molekuli koji su osnovnom stanju tripletni su od velikog značaja zbog primene u razvoju novih elektronskih uređaja, tako da tripletni klasteri takođe imaju veliki potencijal u praktičnoj primeni. Kao što je poznato, berilijum i mnoga njegova jedinjenja mogu izazvati štetne posledice po zdravlje ljudi. Stoga, od izuzetne važnosti u eksperimentalnom radu je kako zameniti Be drugim, eksperimentalno dostupnijim, zemnoalkalnim metalima.¹⁵⁹ U prvom delu našeg istraživanja postavili smo pitanje kakva će biti elektronska struktura, magnetne osobine i stabilnost klastera tipa M_2B_6 , u kojima je M zemnoalkalni metal: Mg, Ca, Sr i Ba.¹⁵⁹

U drugom delu istraživanja klastera Be_2B_6 i Be_2B_7^+ ,¹⁶⁰ posmatrali smo kao deo homologne serije opšte formule $\text{Be}_2\text{B}_x^{x-6}$ ($x = 5, 6, 7, 8, \dots$) sa ciljem da se vidi da li dva atoma Be mogu da stabilizuju i veće monociklične strukture od B_7 koja je nađena u kompleksu Be_2B_7^+ .

3.2.1. Klasteri M_2B_6 ($M = \text{Be, Mg, Ca, Sr, Ba}$)

Strukture klastera M_2B_6 ($M = \text{Be, Mg, Ca, Sr i Ba}$) (slika 3.1) optimizovane su na B3LYP/def2-TZVP nivou teorije. Zatim je za dobijene optimizovane geometrije energija računata u jednoj tački na CCSD(T)/def2-TZVP nivou teorije, kako bi se dobile tačnije vrednosti relativnih energija. MCI indeksi računati su pomoću B3LYP/def2-TZVP teorijskog modela. Gustine magnetno indukovanih struja su izračunate primenom CTOCD-DZ metode na B3LYP/def2-TZVP nivou teorije.

Optimizovane strukture ispitivanih molekula prikazane su na slici 3.1. Dobijene geometrije odgovaraju strukturi inverznog sendviča, gde se B_6 prsten nalazi u sendviču dva atoma zemnoalkalnih metala. Strukture molekula u tripletnom stanju pokazuju veću simetriju, i pripadaju D_{nh} grupi simetrije, pri čemu je $n = 6$ za ${}^3\text{Be}_2\text{B}_6$, $n = 3$ za ${}^3\text{Mg}_2\text{B}_6$, ${}^3\text{Ca}_2\text{B}_6$ i ${}^3\text{Sr}_2\text{B}_6$, i $n = 2$ za ${}^3\text{Ba}_2\text{B}_6$. Kod molekula u singletnom stanju dolazi do delimične redukcije simetrije, pa ${}^1\text{Be}_2\text{B}_6$, ${}^1\text{Ca}_2\text{B}_6$, ${}^1\text{Sr}_2\text{B}_6$ i ${}^1\text{Ba}_2\text{B}_6$ pripadaju D_{2h} grupi simetrije, dok ${}^1\text{Mg}_2\text{B}_6$ pripada C_{2v} grupi simetrije. Strukture klastera Ca_2B_6 u skladu su sa strukturama dobijenim u istraživanju pretrage strukture globalnog minimuma za ovaj klaster.²⁷ Nađeno je da na dužinu B-B veze ne utiče bitno priroda zemnoalkalnog metala, pa je ova dužina oko 1,60 Å u svim klasterima. Dužina veze u ispitivanim klasterima bliža je dužini dvostruke B-B veze koja je oko 1,56 Å, nego dužini jednostruke B-B veze koja je oko 1,70 Å. Dužina metal-metal veze u singletnim stanjima ovih molekulima, osim za ${}^1\text{Ba}_2\text{B}_6$, je veća nego u analognim tripletnim stanjima (tabela 3.1). I u singletnim i u tripletnim stanjima, dužina M-M veze u klasterima M_2B_6 raste od Be do Ba, shodno promeni radijusa atoma zemnoalkalnog metala.



Slika 3.1. Optimizovane strukture molekula Be_2B_6 , Mg_2B_6 , Ca_2B_6 , Sr_2B_6 , i Ba_2B_6 u singletnom i tripletnom stanju. Singlet-triplet separacije (ΔE_{ST}) su date u kJ mol^{-1} .

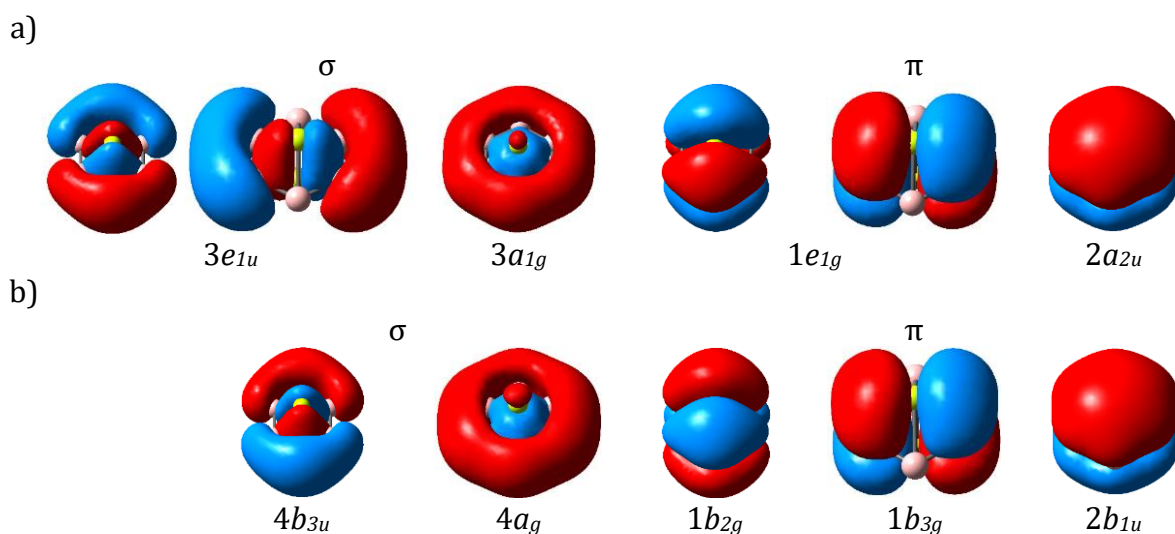
Na slici 3.1 prikazane su i razlike u energiji singletnog i tripletnog stanja za ispitivane molekule dobijene na CCSD(T)/def2-TZVP//B3LYP/def2-TZVP nivou teorije. Ova razlika, ΔE_{ST} , predstavlja razliku u energiji optimizovane strukture u tripletnom i singletnom stanju. Jedino je za klaster Be_2B_6 dobijena negativna vrednost ΔE_{ST} , što ukazuje da je tripletna struktura za $10,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ stabilnija od singletne. Vrednost za ΔE_{ST} veoma je bliska vrednosti koja je objavljena u radu Vanga.²⁶ Međutim, za preostale klasterne dobija se potpuno drugačiji rezultat. Vrednosti za ΔE_{ST} za ostale ispitivane molekule M_2B_6 ($M = Mg, Ca, Sr$ i Ba) su pozitivne, što ukazuje na to da su singletne strukture stabilnije od tripletnih struktura. Vrednost ΔE_{ST} raste duž grupe u periodnom sistemu elemenata, od Be do Ba .

U tabeli 3.1 prikazana su NBO naelektrisanja atoma M u ispitivanim M_2B_6 klasterima. NBO naelektrisanja ukazuju na izražen karakter transfera naelektrisanja u ispitivanim molekulima, što je u skladu sa prethodnim rezultatima dobijenim za Be_2B_6 i Ca_2B_6 .^{26,27} U svim molekulima, osim u Ba_2B_6 , naelektrisanje atoma M je praktično isto u oba spinska stanja. U slučaju Ba_2B_6 , naelektrisanje atoma Ba u tripletnom stanju je značajno manje nego u singletnom stanju. Naelektrisanje atoma M se povećava sa smanjenjem elektronegativnosti duž grupe periodnog sistema elemenata, osim u slučaju Ba_2B_6 .

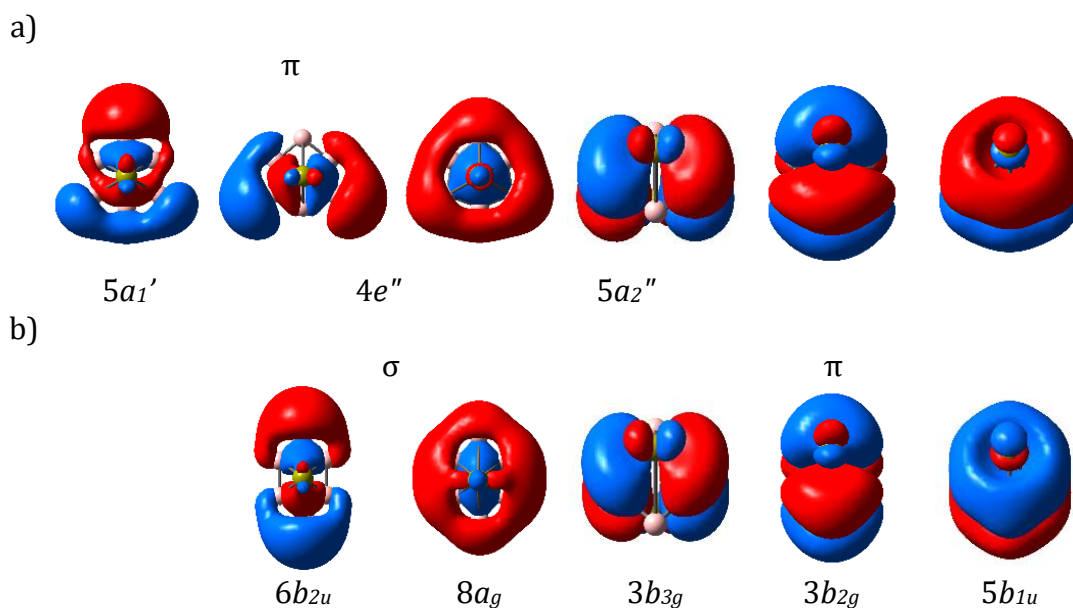
Tabela 3.1. NBO naelektrisanja atoma M i M - M rastojanja (u Å) u M_2B_6 ($M = Be, Mg, Ca, Sr$ i Ba).

	spinsko stanje	Be_2B_6	Mg_2B_6	Ca_2B_6	Sr_2B_6	Ba_2B_6
naelektrisanje atoma M	singlet	0,899	1,404	1,522	1,528	1,472
	triplet	0,848	1,481	1,493	1,511	1,299
M - M rastojanje	singlet	2,276	3,554	4,272	4,636	5,033
	triplet	2,203	3,332	4,197	4,575	5,268

U istraživanju Vanga pretpostavljeno je da je klaster 3Be_2B_6 dvostruko aromatični molekul usled postojanja dva seta delokalizovanih σ i π molekulskih orbitala. CMO orbitale za Be_2B_6 i Mg_2B_6 u singletnom i tripletnom stanju prikazane su na slikama 3.2 i 3.3. U svim ispitivanim molekulima postoje dva seta ortogonalnih molekulskih orbitala (σ i π). Molekulske orbitale su ciklično delokalizovane duž B_6 prstena i imaju veoma mali doprinos atoma zemnoalkalnih metala. U svim molekulima, u oba spinska stanja, singletnom i tripletnom, postoji četiri σ i šest π elektrona, osim u klasteru 3Ba_2B_6 . U svim ispitivanim molekulima, u tripletnom stanju, osim u 3Ba_2B_6 , nespareni elektroni smešteni su u dvostruko degenerisanim σ nivoima. π elektroni zadržavaju konfiguraciju zatvorene ljuske u oba spinska stanja. Klaster 3Ba_2B_6 ima 3 σ i 6 π elektrona, pri čemu je nespareni elektron u α -SOMO orbitali koja ima najveći doprinos od dva atoma barijuma.



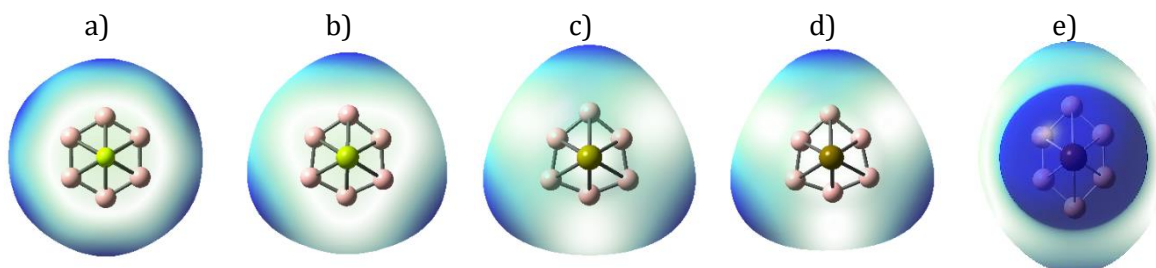
Slika 3.2. (a) σ i π popunjene molekulske orbitale (α i β) za ${}^3\text{Be}_2\text{B}_6$ dobijene na UB3LYP/def2-TZVP nivou; (b) σ i π popunjene molekulske orbitale za ${}^1\text{Be}_2\text{B}_6$ dobijene na RB3LYP/def2-TZVP nivou.



Slika 3.3. a) σ i π popunjene molekulske orbitale (α i β) za ${}^3\text{Mg}_2\text{B}_6$ dobijene na UB3LYP/def2-TZVP nivou; b) σ i π popunjene molekulske orbitale ${}^1\text{Mg}_2\text{B}_6$ dobijene na RB3LYP/def2-TZVP nivou teorije.

Na slici 3.4 prikazane su mape spinske gustine za ispitivane molekule u tripletnom stanju. U klasteru ${}^3\text{Be}_2\text{B}_6$ spinska gustina je uniformno raspoređena duž B_6 prstena. Ovakva distribucija spina ukazuje na visok stepen delokalizacije nesparenih elektrona. Na ovaj način, u klasteru ${}^3\text{Be}_2\text{B}_6$ odbijanje između nesparenih elektrona, koji se nalaze u degenerisanim orbitalama, stabilizovano je cikličnom delokalizacijom ovih elektrona. Sa druge strane, u M_2B_6 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}$ i Sr) interakcija nesparenih elektrona stabilizovana je lokalizacijom ovih elektrona na najudaljenijim atomima bora u B_6 prstenu. Dok u slučaju ${}^3\text{Ba}_2\text{B}_6$ nespareni elektroni su lokalizovani na dva najudaljenija atoma (B_1 i B_4) i na atome

Ba. Intenzivna spinska gustina atoma barijuma može da objasni smanjeno naelektrisanje barijuma u tripletnom stanju u poređenju sa singletnim stanjem. Međutim, na osnovu dobijenih vrednosti singlet-triplet separacija (slika 3.1), ovi nespareni elektroni na barijumu ne utiču značajno na stabilnost tripletnog stanja.



Slika 3.4. Mape spinske gustine klastera ${}^3\text{Be}_2\text{B}_6$ (a), ${}^3\text{Mg}_2\text{B}_6$ (b), ${}^3\text{Ca}_2\text{B}_6$ (c), ${}^3\text{Sr}_2\text{B}_6$ (d) i ${}^3\text{Ba}_2\text{B}_6$ (e) dobijene na UB3LYP/def2-TZVP nivou teorije.

Izračunat je NICS(0) indeks za klaster Be_2B_6 u oba spinska stanja. Kako se na 1 Å iznad i ispod centra prstena koji čine atomi bora nalaze atomi berilijuma, na vrednost indeksa NICS(1) uticali bi efekti lokalne zaštite atoma berilijuma, pa samim tim se NICS(1) ne može razmatrati kao mera aromatičnosti u ovom klasteru. NICS(0) vrednost za ${}^1\text{Be}_2\text{B}_6$ iznosi 56,5, dok za ${}^3\text{Be}_2\text{B}_6$ iznosi -43,8. Klaster ${}^3\text{Be}_2\text{B}_6$ odlikuje značajna negativna vrednost NICS(0) indeksa, što ukazuje na izražen aromatični karakter ovog molekula. Sa druge strane, pozitivna vrednost NICS(0) indeksa klastera ${}^1\text{Be}_2\text{B}_6$ ukazuje na smanjenje aromatičnosti u singletnom stanju u poređenju sa tripletnim stanjem.

MCI vrednosti se mogu računati tako da se podele doprinosi na σ i π elektrone. MCI^π vrednosti su računate tako da sumiranje u izrazima 2.14 i 2.15 (u zavisnosti od toga da li je sistem zatvorene ili otvorene ljuske) ide preko NAO p_z -tipa (podrazumevajući da je posmatrani prsten smešten u xy ravan), dok su MCI^σ vrednosti računate preko svih ostalih NAO orbitala (koje nisu p_z -tipa). Ovaj tip σ/π dekompozicije nije egzaktan, jer se javlja i unakrsni (cross-term) član, za koji se pokazalo da je zanemarljivo mali.

$$MCI = MCI^\pi + MCI^\sigma + MCI^{CT} \quad (3.1)$$

Izračunati doprinosi SCI indeksa α i β komponenti, ali i σ i π komponenti vrednosti SCI indeksa su prikazani u tabeli 3.2. Vrednosti SCI indeksa ukazuju na intenzivniju delokalizaciju elektrona u tripletnom stanju, nego u singletnom stanju ispitivanih molekula. Međutim, bolji opis aromatičnog karaktera ovih molekula može se dobiti iz SCI^σ i SCI^π indeksa. Kako se vrednosti indeksa SCI^π drastično ne razlikuju, stepen delokalizacije π elektrona sličan je u svim ispitivanim molekulima. Međutim, može se primetiti da su vrednosti SCI^π indeksa neznatno više u tripletnom stanju. Kako π elektroni zadržavaju konfiguraciju zatvorene ljuske, doprinos α i β elektrona vrednosti SCI^π indeksa je gotovo podjednak. Vrednosti SCI^σ indeksa u singletnom stanju su negativne, što ukazuje na efekat destabilizacije usled delokalizacije σ elektrona. Ovaj efekat destabilizacije σ elektrona u klasterima M_2B_6 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ i Ba) značajno je manji nego u klasteru Be_2B_6 . U tripletnom stanju, delokalizacija σ elektrona ima efekat stabilizacije, koji se smanjuje u seriji od Mg do Ba. Razlika koja postoji u SCI^σ vrednostima u tripletnom stanju dolazi samo od α elektrona, jer β elektroni pokazuju gotovo identičan stepen ciklične delokalizacije. α komponenta SCI^σ indeksa se smanjuje od ${}^3\text{Mg}_2\text{B}_6$ do ${}^3\text{Sr}_2\text{B}_6$ i ima negativnu vrednost u ${}^3\text{Ba}_2\text{B}_6$. Osim toga, odnos SCI^σ/SCI^π u tripletnom stanju ispitivanih molekula je značajno manji nego u ${}^3\text{Be}_2\text{B}_6$. Ovo ukazuje da delokalizacija σ elektrona u tripletnim klasterima

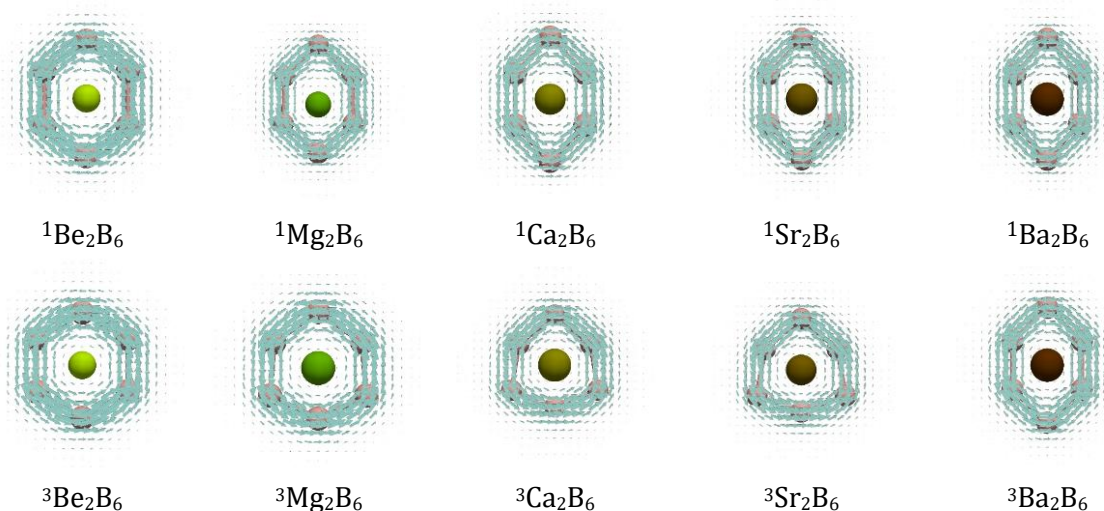
M_2B_6 ($M = \text{Mg, Ca, Sr i Ba}$) ima mnogo manji efekat stabilizacije nego u klasteru $^3\text{Be}_2\text{B}_6$. Izračunate vrednosti MCI slažu se veoma dobro sa izračunatim NICS(0) indeksom.

Tabela 3.2. Srednja vrednost SCI indeksa za sve B-B veze u datom prstenu.

molekul	SCI			SCI π			SCI σ		
	$\alpha + \beta$	α	β	$\alpha + \beta$	α	β	$\alpha + \beta$	α	β
$^1\text{Be}_2\text{B}_6$	0,0006	0,0003	0,0003	0,0104	0,0052	0,0052	-0,0110	-0,0055	-0,0055
$^1\text{Mg}_2\text{B}_6$	0,0156	0,0078	0,0078	0,0209	0,0105	0,0105	-0,0075	-0,0038	-0,0038
$^1\text{Ca}_2\text{B}_6$	0,0183	0,0092	0,0092	0,0249	0,0125	0,0125	-0,0080	-0,0040	-0,0040
$^1\text{Sr}_2\text{B}_6$	0,0155	0,0078	0,0078	0,0226	0,0113	0,0113	-0,0080	-0,0040	-0,0040
$^1\text{Ba}_2\text{B}_6$	0,0097	0,0049	0,0049	0,0176	0,0088	0,0088	-0,0087	-0,0044	-0,0044
$^3\text{Be}_2\text{B}_6$	0,0327	0,0223	0,0104	0,0112	0,0057	0,0055	0,0203	0,0160	0,0043
$^3\text{Mg}_2\text{B}_6$	0,0492	0,0288	0,0204	0,0228	0,0118	0,0110	0,0235	0,0156	0,0080
$^3\text{Ca}_2\text{B}_6$	0,0420	0,0217	0,0203	0,0296	0,0153	0,0143	0,0108	0,0056	0,0052
$^3\text{Sr}_2\text{B}_6$	0,0374	0,0186	0,0187	0,0267	0,0139	0,0128	0,0095	0,0042	0,0054
$^3\text{Ba}_2\text{B}_6$	0,0350	0,0139	0,0210	0,0298	0,0151	0,0147	0,0035	-0,0020	0,0055

Primenom CTOCD-DZ metode, ukupna gustina struja može se podeliti na doprinose pojedinih popunjenih molekulskih orbitala. Samim tim, primenom ove metode mogu da se izračunaju doprinosi σ i π podsistema ukupnoj gustini struje. Mape gustina struja π i σ elektrona prikazane su na slikama 3.5 i 3.6. Računate su i jačine struja kao srednja vrednost svih veza u ispitivanom prstenu (tabela 3.3). Jačine struja računata su numeričkim integracijama gustine struja disk metodom.

Mape gustina struja π elektrona, prikazane na slici 3.5, kao i jačine struja u tabeli 3.3, ukazuju na izražen dijatropni karakter struja u ispitivanim molekulima, u oba spinska stanja. Intenzitet π gustina struje nešto je izraženiji u tripletnom stanju. α i β elektroni π elektronskog podsistema u tripletnom stanju indukuju gustine struja identičnih intenziteta i distribucije.

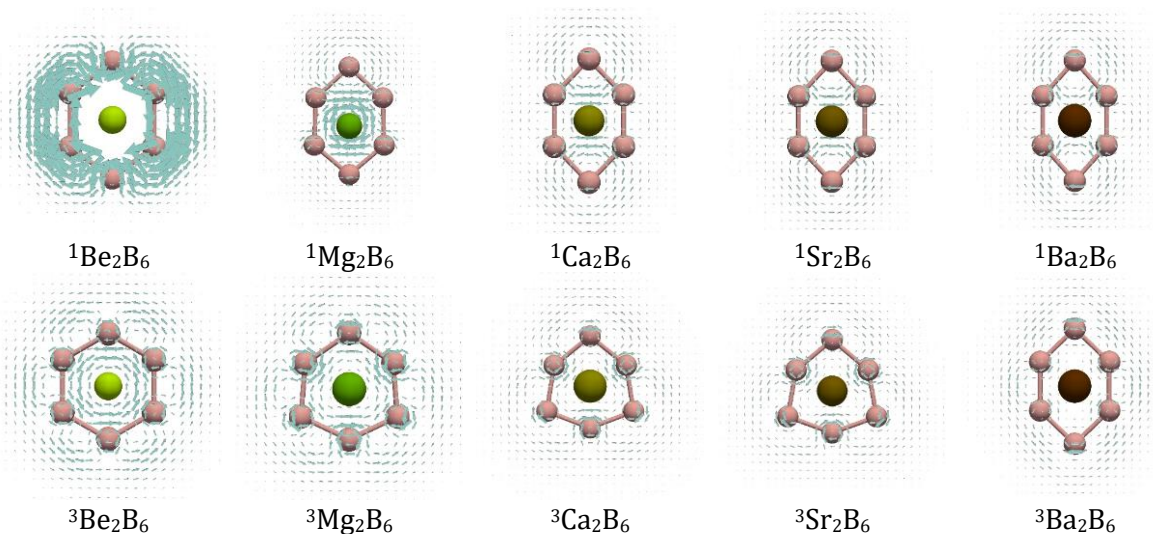


Slika 3.5. Mape gustina struja π elektrona ispitivanih molekula računata 1 bor iznad ravni prstena bora.

Tabela 3.3. Srednja vrednost jačine struja (j , u nA T⁻¹) za sve B-B veze u datom prstenu.

molekul	j			j^π			j^σ		
	$\alpha + \beta$	α	β	$\alpha + \beta$	α	β	$\alpha + \beta$	α	β
¹ Be ₂ B ₆	-18,3	-9,15	-9,15	4,3	2,15	2,15	-25,8	-12,9	-12,9
¹ Mg ₂ B ₆	0,7	0,35	0,35	3,9	1,95	1,95	-2,4	-1,2	-1,2
¹ Ca ₂ B ₆	3,2	1,6	1,6	3,9	1,95	1,95	-0,2	-0,1	-0,1
¹ Sr ₂ B ₆	3,4	1,7	1,7	3,8	1,9	1,9	0,1	0,05	0,05
¹ Ba ₂ B ₆	3,8	1,9	1,9	3,8	1,9	1,9	0,6	0,3	0,3
³ Be ₂ B ₆	6,8	3,8	3,0	4,4	2,2	2,2	3,0	2,2	0,8
³ Mg ₂ B ₆	4,5	1,9	2,6	3,9	2,0	1,9	1,9	1,0	0,9
³ Ca ₂ B ₆	4,0	1,5	2,5	4,0	2,0	2,0	1,3	0,5	0,8
³ Sr ₂ B ₆	3,5	1,2	2,3	3,9	1,9	2,0	1,1	0,3	0,8
³ Ba ₂ B ₆	5,0	2,1	2,9	4,1	2,0	2,1	1,1	0,2	0,9

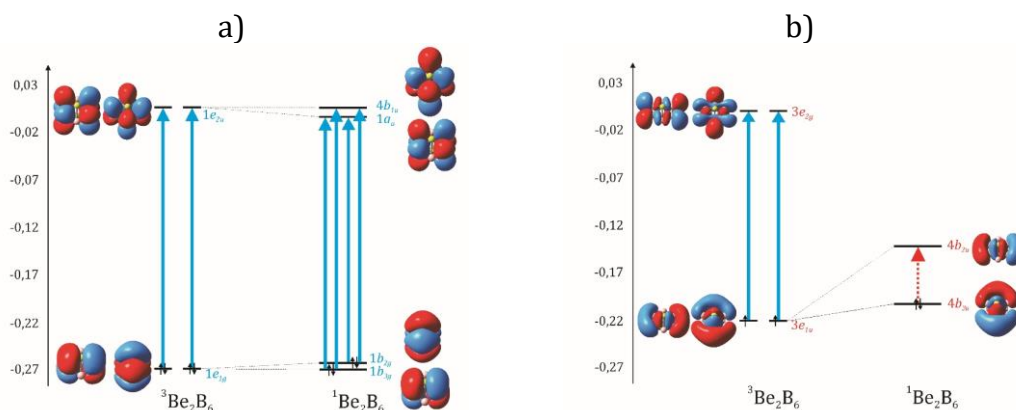
U slučaju σ elektronskog podsistema situacija je komplikovanija. U klasteru ¹Be₂B₆ σ elektroni indukuju snažne paratropne struje u singletnom stanju, dok su u tripletnom stanju ove struje dijatropne. Paratropne struje σ elektrona u ¹Be₂B₆ intenzivnije su nego dijatropne struje π elektrona u benzenu (4,5 nA T⁻¹). U sistemima M₂B₆ (M = Mg, Ca, Sr i Ba) u singletnom stanju σ elektroni ne indukuju globalne struje, već su ove struje uglavnom lokalna kruženja oko atoma B1 i B4 (slika 3.6). Jedino se u klasteru ¹Mg₂B₆ naziru paratropne struje u centru B₆ prstena. σ elektroni u tripletnom stanju imaju konfiguraciju otvorene ljuske i indukuju veoma slabe dijatropne struje, osim u ³Be₂B₆. Sve gustine struja su računane 1 bor iznad ravni prstena B₆ kako bi se izbegli problemi u vizuelizaciji jakih lokalnih σ struja oko atoma bora. Shodno tome, mape gustina struje, prikazane na slikama 3.5 i 3.6, se mogu iskoristiti samo za kvalitativnu analizu, ali ne i kvantitativnu. Kvantitativna analiza dobijenih struja postignuta je analizom jačina struja (tabela 3.3). Intenzitet σ struja u klasterima M₂B₆ (M = Mg, Ca, Sr i Ba) nekoliko puta je slabiji nego u klasteru ³Be₂B₆. Jačina struja σ elektrona opada u seriji ³Be₂B₆, ³Mg₂B₆, ³Ca₂B₆, ³Sr₂B₆ i ³Ba₂B₆ u skladu sa trendom opadanja energije singlet-triplet separacije (slika 3.1). Slabljenje dijatropnog karaktera σ gustina struje uslovljeno je promenom u doprinosu α elektrona, na osnovu podataka iz table 3.3, što je u skladu sa izračunatim SCI ^{σ} vrednostima (tabela 3.2).



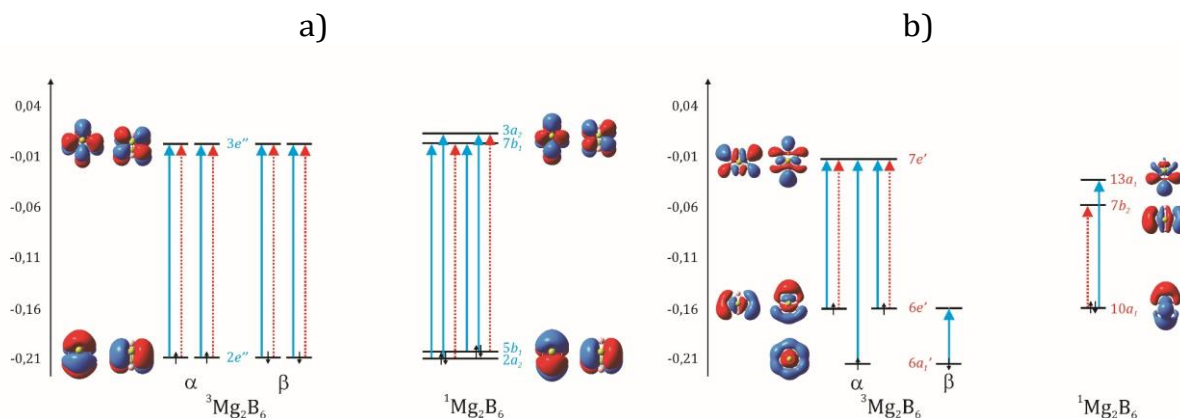
Slika 3.6. Mape gustina struja σ elektrona ispitivanih molekula računane 1 bor iznad ravni prstena bora.

SCI indeks i gustine struja daju isti opis aromatičnog karaktera u molekulima M_2B_6 ($M = \text{Mg, Ca, Sr i Ba}$). Ovi molekuli su u singletnom stanju π -aromatični i σ -nearomatični. Sa druge strane, u tripletnom stanju klasteri M_2B_6 ($M = \text{Be, Mg, Ca, Sr i Ba}$) pokazuju izražen π -aromatični karakter i dosta slabiji σ -aromatični karakter. Aromatične karakteristike ovih molekula u skladu su sa dobijenim vrednostima za singlet-triplet separaciju. U oba spinska stanja, π elektroni pokazuju veoma sličan stepen delokalizacije. Stoga, razlika u energiji ova dva spinska stanja može se povezati sa σ elektronima, tačnije α elektronima σ podsistema. Za sisteme M_2B_6 ($M = \text{Mg, Ca, Sr i Ba}$) u singletnom stanju četiri σ elektrona su slabo delokalizovana, pa je i efekat destabilizacije oslabljen. Sa druge strane, u tripletnom stanju, efekat stabilizacije usled ciklične delokalizacije σ elektronskog sistema konfiguracije otvorene ljuske nije dovoljan da kompenzuje efekat destabilizacije usled odbijanja dva nesparena elektrona. Samim tim, singletno stanje ovih molekula je energetski favorizovanije nego tripletno stanje.

U okviru CTOCD-DZ metode, doprinosi orbitala ukupnim gustinama struje mogu se povezati sa prelazima iz popunjenih u virtuelne orbitale.^{138,141} Na taj način, CTOCD-DZ metoda povezuje magnetne osobine sa elektronskom strukturom datog molekula. Dijotropni doprinos ukupnim gustinama struje potiče od prelaza dozvoljenih translacijom, dok paratropni doprinos potiče od prelaza dozvoljenih rotacijom. Doprinos nekog prelaza veći je ukoliko je razlika u energiji između datih orbitala manja. Ova analiza urađena je za sve klustere, pri čemu su na slikama 3.7 i 3.8 prikazani dijagrami prelaza za Be_2B_6 i Mg_2B_6 . Potpuno analogne pravilnosti pronađene su za preostale klustere. Za tripletna stanja, UB3LYP računom dobijaju se dve odvojene serije molekulskih orbitala (α i β CMO), ali zbog preglednosti, energetske razlike α i β nivoa su ignorisane. Klaster ${}^3\text{Be}_2\text{B}_6$, D_{6h} simetrije, odlikuje konfiguracija zatvorene ljuske π elektrona $(2a_{2u})^2(1e_{1g})^4$ i konfiguracija otvorene ljuske σ elektrona $(3a_{1g})^2(3e_{1u})^2$. U singletnom stanju, klaster ${}^1\text{Be}_2\text{B}_6$, D_{2h} simetrije, odlikuje konfiguracija π elektrona $(2b_{1u})^2(1b_{3g})^2(1b_{2g})^2$ i konfiguracija σ elektrona $(4a_g)^2(4b_{3u})^2$. Dijotropni karakter π struja u ${}^3\text{Be}_2\text{B}_6$ posledica je translacionog prelaza iz dvostruko degenerisanog nivoa $1e_{1g}$ u prazan $1e_{2u}$ nivo. Sa druge strane, u ${}^1\text{Be}_2\text{B}_6$ usled Jan-Telerove distorzije geometrije, dva najviša popunjena π molekulsko orbitalna nivoa su skoro degenerisani $1b_{3g}$ i $1b_{2g}$ nivoi. Ova dva, skoro degenerisana nivoa su posledica Jan-Telerovog cepanja $1e_{1g}$ orbitale. U ${}^1\text{Be}_2\text{B}_6$ diotropni karakter gustine struja π elektrona pretežno dolazi usled prelaza iz $1b_{3g}$ i $1b_{2g}$ nivoa u prazne $1a_u$ i $4b_{1u}$ nivoe, što je potpuno analogno prelazu koji postoji u ${}^3\text{Be}_2\text{B}_6$. Na ovaj način može se objasniti veoma sličan magnetni odgovor π elektrona u singletnom i tripletnom stanju klastera Be_2B_6 . Dok, u tripletnom stanju ${}^3\text{Mg}_2\text{B}_6$, koji pripada D_{3h} grupi simetrije, π elektroni imaju konfiguraciju zatvorene ljuske $(4a_2'')^2(2e'')^4$, dok σ elektroni imaju konfiguraciju otvorene ljuske $(6a_1')^2(6e')^2$. Sa druge strane, ${}^1\text{Mg}_2\text{B}_6$, u singletnom stanju pripada C_{2v} grupi simetrije, sa π elektronskom konfiguracijom $(4b_1)^2(2a_2)^2(5b_1)^2$ i σ elektronskom konfiguracijom $(9a_1)^2(10a_1)^2$. Kao što se može videti na slici 3.8a, najveći doprinos π gustinama struje u ${}^1\text{Mg}_2\text{B}_6$ potiče iz prelaza kvazi-degenerisanog nivoa $2a_2$ i $5b_1$ u prazne $7b_1$ i $3a_2$ nivoe. U ${}^3\text{Mg}_2\text{B}_6$, i α i β π gustine struja posledice su prelaza $2e'' \rightarrow 3e''$, što je i razlog identične distribucije i intenziteta α i β struja. Ovi analogni prelazi u oba spinska stanja objašnjavaju sličan intenzitet π gustina struje u oba spinska stanja. Međutim, jačine struja π elektrona su manjih vrednosti nego u Be_2B_6 , što se može objasniti dodatnim rotacionim prelazom (slika 3.8a) koji u Be_2B_6 ne postoji (slika 3.7a).



Slika 3.7. Energetski nivoi molekularskih orbitala (u au) π (a) i σ (b) klastera ${}^3\text{Be}_2\text{B}_6$ i ${}^1\text{Be}_2\text{B}_6$ dobijeni na B3LYP/def2-TZVP nivou teorije. Pune strelice plave boje pokazuju glavne translacione prelaze, dok isprekidane strelice crvene boje pokazuju glavne rotacione prelaze.



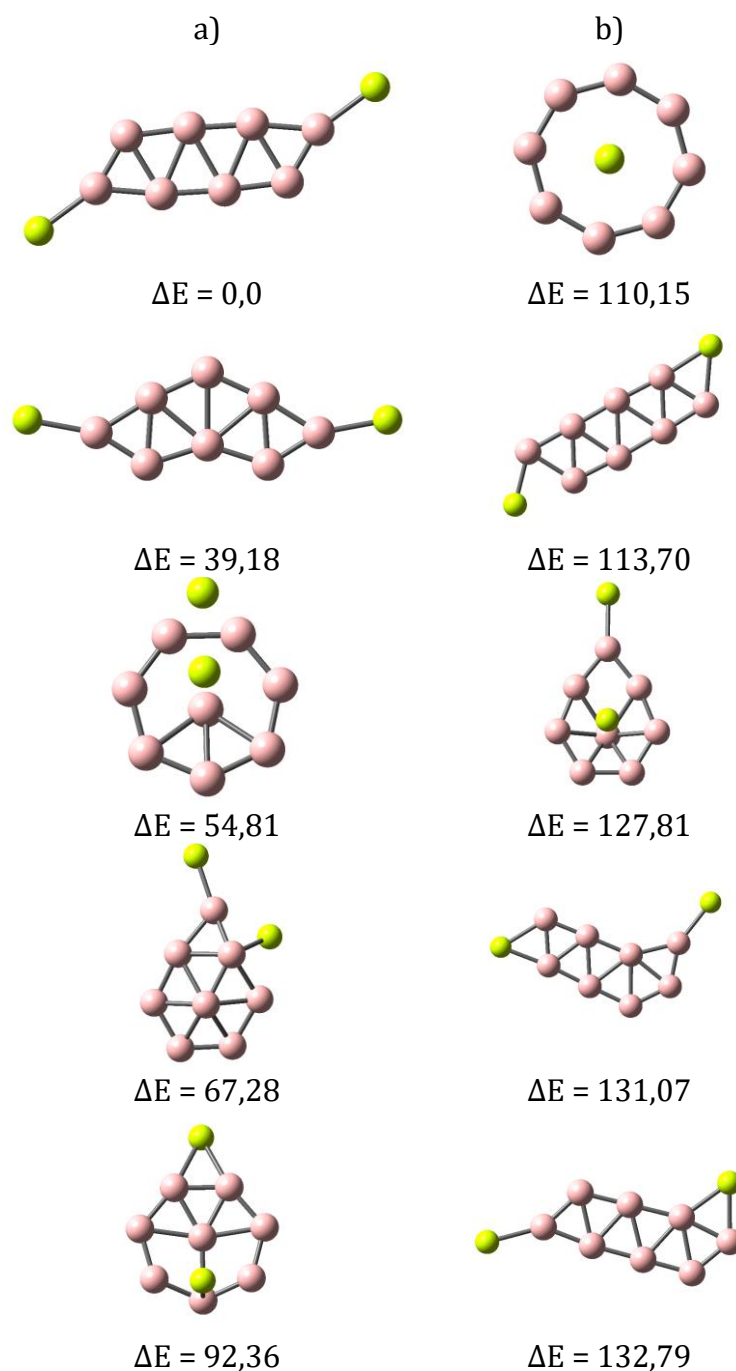
Slika 3.8. Energetski nivoi molekularskih orbitala (u au) π (a) i σ (b) klastera ${}^3\text{Mg}_2\text{B}_6$ i ${}^1\text{Mg}_2\text{B}_6$ dobijeni na B3LYP/def2-TZVP nivou teorije. Pune strelice plave boje pokazuju glavne translacione prelaze, dok isprekidane strelice crvene boje pokazuju glavne rotacione prelaze.

Dijatropne gustine struja σ elektrona u ${}^3\text{Be}_2\text{B}_6$ javljaju se usled translacionog prelaza iz dvostruko degenerisano $3e_{1u}$ α spinskog molekularskog orbitalnog nivoa u $3e_{2g}$ α spinskog nivoa. U klasteru ${}^1\text{Be}_2\text{B}_6$ najviša popunjena i najniža nepopunjena σ molekularska orbitala su posledica Jan-Telerovog cepanja e_{1u} nivoa. Prelaz iz $4b_{3u}$ orbitale u $4b_{2u}$ orbitalu je rotaciono dozvoljen jer proizvod simetrije $b_{3u} \times b_{2u}$ ($= b_{1g}$) sadrži simetriju rotacije u ravni (b_{1g}). Kako je energetska razlika nivoa $4b_{3u}$ i $4b_{2u}$ veoma mala dolazi do veoma intenzivnih paratropnih σ struja u klasteru ${}^1\text{Be}_2\text{B}_6$. U klasteru ${}^3\text{Mg}_2\text{B}_6$, α elektroni σ podsistema indukuju struje koje su posledica prelaza iz dvostruko degenerisanog $6e'$ u virtuelni $7e'$ nivo, dok je translacioni prelaz $6a_1' \rightarrow 7e'$ manje značajan zbog velike razlike u energiji između ova dva orbitalna nivoa. Prelaz $6a_1' \rightarrow 7e'$ je i translaciono i rotaciono dozvoljen, pa samim tim doprinosi i dijatropnim i paratropnim strujama. Ovaj prelaz je ujedno i razlog relativno slabih struja koje α elektroni σ podsistema u klasteru ${}^3\text{Mg}_2\text{B}_6$ indukuju. Gustine struja β elektrona σ podsistema u klasteru ${}^3\text{Mg}_2\text{B}_6$ posledica su translacionog prelaza $6a_1' \rightarrow 6e'$. Kako je razlika u energiji ove popunjene i virtuelne orbitale manja nego u α elektronima, ovaj translacioni prelaz ima značajniji doprinos nego prelazi α elektrona iz $6a_1'$ nivoa. Svakako, izračunate jačine σ struja u klasteru ${}^3\text{Mg}_2\text{B}_6$ slabije su nego u klasteru ${}^3\text{Be}_2\text{B}_6$. U klasteru ${}^1\text{Mg}_2\text{B}_6$ jačine struja σ elektrona se mogu povezati sa rotacionim prelazom iz $10a_1$ u $7b_2$ molekularsku orbitalu, što daje doprinos

paratropnim strujama. Međutim, ovaj paratropni doprinos orbitale $10a_1$ je značajno umanjen dodatnim translacionim prelazom $10a_1 \rightarrow 13a_1$.

3.2.2. Klasteri $\text{Be}_2\text{B}_x^{\text{x}-6}$ ($x = 7, 8$)

Klasteri Be_2B_6 i Be_2B_7^+ , koje su okarakterisali Vang i saradnici,²⁶ mogu se posmatrati kao deo homologne serije opšte formule $\text{Be}_2\text{B}_x^{\text{x}-6}$ ($x = 5, 6, 7, 8, \dots$). Ovi kompleksi sadrže planarni x -člani prsten u sendviču dva atoma berilijuma. Pored Be_2B_6 i Be_2B_7^+ , članovi ove klase kompleksa su Be_2B_5^- , $\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$. Za $\text{Be}_2\text{B}_x^{\text{x}-6}$ komplekse se očekuju slične elektronske strukture. Sa ciljem da proverimo da li dva atoma Be mogu da stabilizuju i veće monociklične strukture od B_7 , razmatrali smo strukturu klastera $\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$. Najstabilnija struktura klastera $\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$ nije bila poznata, dok su Vang i saradnici u spomenutom istraživanju pronašli najstabilniju strukturu klastera Be_2B_5^- .²⁶ Za Be_2B_5^- objavljeno je da struktura inverznog sendviča u tripletnom stanju nije struktura globalnog minimuma, već singletna struktura C_s simetrije oblika točka.²⁶ Stoga je izvršena pretraga površine potencijalne energije za klaster $\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$ u oba spinska stanja pomoću CK metode.¹¹⁸ Zanimljivo je da su ovi rezultati u skladu sa rezultatima koje je dobio anonimni recenzent rada.¹⁶⁰ Njegova pretraga površine potencijalne energije izvršena je programom AUTOMATON na PBE0/SDDALL nivou teorije.¹⁶¹ Strukture najstabilnijih izomera su zatim optimizovane na B3LYP/def2-TZVP nivou teorije. Kao što je prikazano na slici 3.9, najstabilnija struktura u singletnom stanju je izdužena planarna B_8 struktura sa dva atoma Be na suprotnim stranama, je i struktura globalnog minimuma klastera $\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$. Iako je struktura inverznog sendviča u tripletnom stanju ovog klastera, najstabilnija struktura u tripletnom stanju, ona je 110,15 kJ mol⁻¹ više energije u poređenju sa strukturom globalnog minimuma.



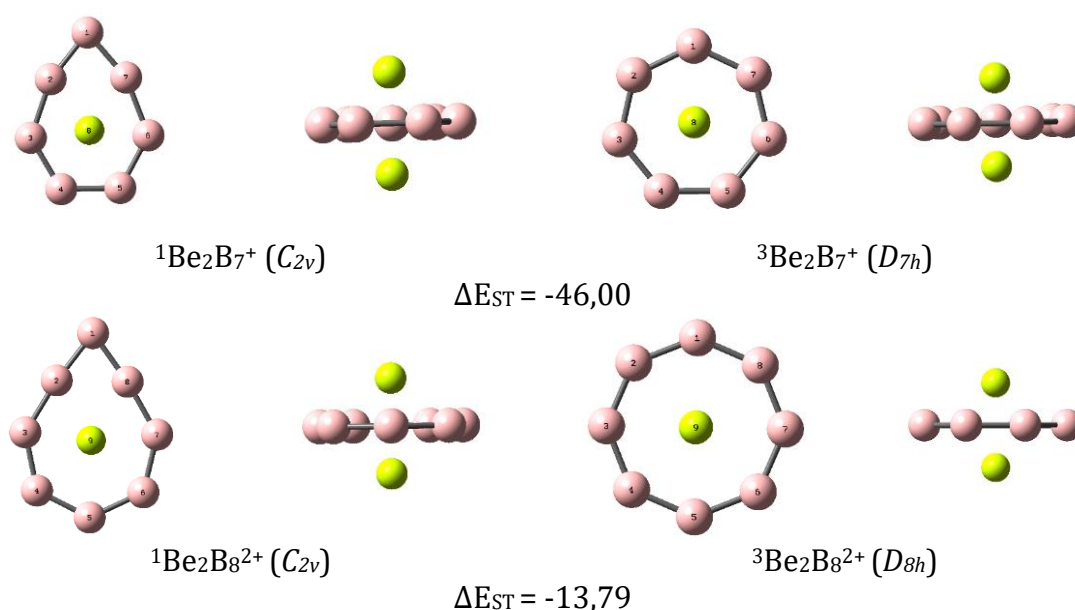
Slika 3.9. Optimizovane izomerne strukture klastera $\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$ u singletnom (a) i tripletnom (b) stanju na B3LYP/def2-TZVP nivou teorije. Relativne elektronske energije date su u kJ mol^{-1} .

Strukture klastera Be_2B_7^+ i $\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$ optimizovane su na B3LYP/def2-TZVP nivou teorije (slika 3.10). NICS(0) i MCI vrednosti su računane na istom nivou teorije. Gustine magnetno indukovanih struja su izračunate primenom CTOCD-DZ metode na B3LYP/def2-TZVP nivou teorije.

Optimizovane strukture klastera Be_2B_7^+ u oba spinska stanja prikazane su na slici 3.10. Razmatrane su i strukture inverznog sendviča kompleksa $^3\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$ i $^1\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$ čije su optimizovane strukture prikazane na slici 3.10. Klaster Be_2B_7^+ je u svom osnovnom stanju veoma simetričan tripletni molekuli, D_{7h} simetrije.²⁶ Dok klaster $\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$ u tripletnom stanju gradi strukturu inverznog sendviča D_{8h} simetrije. Strukture inverznog sendviča

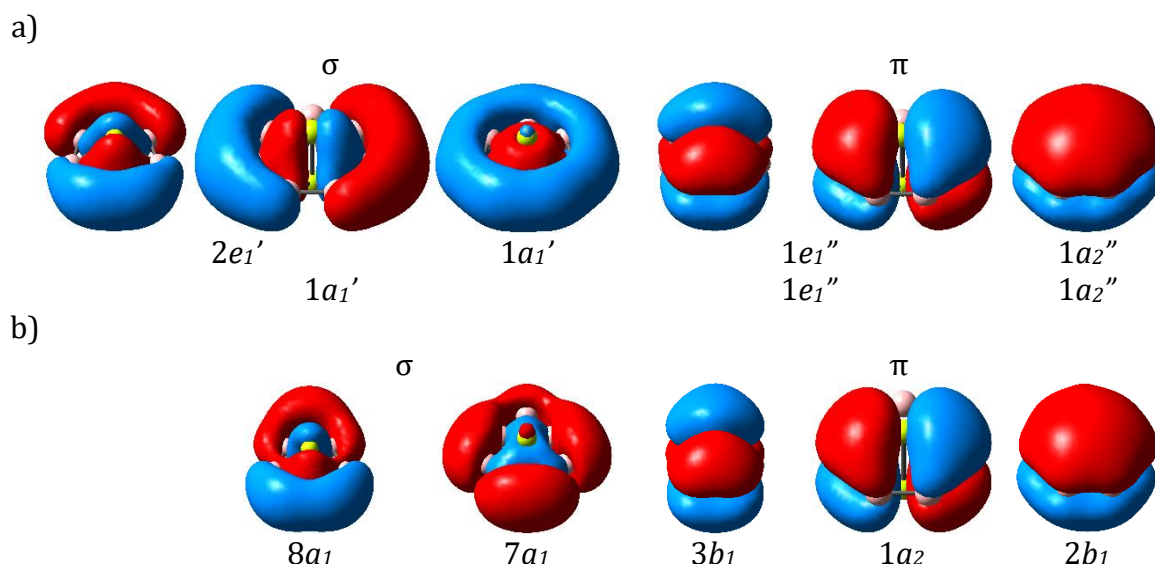
klastera Be_2B_7^+ i $\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$ u singletnom stanju pokazuju Jan-Telerovu deformaciju, pa su smanjene simetrije, kao i u klasteru Be_2B_6 . Strukture klastera $^1\text{Be}_2\text{B}_7^+$ i $^1\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$ u singletnom stanju pripadaju C_{2v} grupi simetrije.

Rastojanje između dva atoma berilijuma u klasterima Be_2B_7^+ i $\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$ duže je u geometriji singletnog stanja nego u tripletnom stanju. Tačnije, Be-Be rastojanje u $^3\text{Be}_2\text{B}_7^+$ iznosi 2,154 Å, u $^1\text{Be}_2\text{B}_7^+$ 2,320 Å, dok u klasteru $^3\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$ iznosi 2,194 Å, odnosno 2,277 Å u $^1\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$. Ova Be-Be rastojanja neznatno su veća nego u klasterima Be_2B_7 i Be_2B_8 , u kojima je nađeno najmanje rastojanje između dva atoma berilijuma između kojih ne postoji veza.³⁰ I u ispitivanim klasterima u oba spinska stanja ne postoji formalna Be-Be veza. Na osnovu elektronskih energija dobijenih na B3LYP/def2-TZVP nivou teorije, $^3\text{Be}_2\text{B}_7^+$ je 46,00 kJ mol⁻¹ stabilniji od $^1\text{Be}_2\text{B}_7^+$. Ova razlika u energiji veoma je bliska razlici dobijenoj na PBE0/6-311+G* nivou teorije.²⁶ Tripletna struktura klastera $\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$ stabilnija je za 13,79 kJ mol⁻¹ od singletne strukture na B3LYP/def2-TZVP nivou teorije.



Slika 3.10. Optimizovane strukture dobijene na B3LYP/def2-TZVP nivou teorije klastera Be_2B_7^+ i $\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$. Singlet-triplet separacije (ΔE_{ST}) su date u kJ mol⁻¹.

Naša istraživanja pokazala su da je popunjenost σ i π seta molekularskih orbitala oba klastera ista i u singletnom i tripletnom stanju. Postoji četiri σ i šest π elektrona. Popunjene σ i π molekulske orbitale za klaster Be_2B_7^+ dobijene na (U)B3LYP/def2-TZVP nivou teorije, prikazane su na slici 3.11. Potpuno analogne su i molekulske orbitale klastera $\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$. π molekularski orbitalni sistem zadržava konfiguraciju zatvorene ljuske u oba spinska stanja. Dok u tripletnom stanju, dva nesparena elektrona se nalaze u dvostruko degenerisanom σ nivou. Kada bi se klaster Be_2B_7^+ u singletnom stanju našao kao D_{7h} molekul, odnosno klaster $\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$ kao D_{8h} molekul, bili bi Jan-Teler nestabilni. Samim tim se ovi molekuli u singletnom stanju nalaze u geometrijama niže simetrije, baš kao i Be_2B_6 .



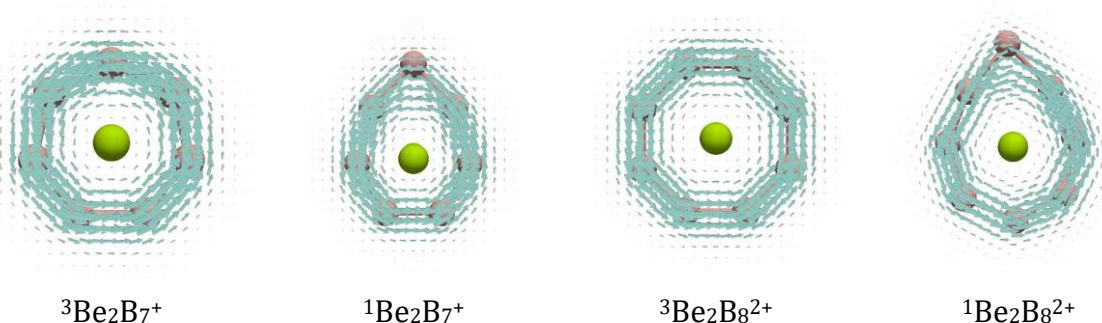
Slika 3.11. (a) σ i π popunjene molekulske orbitale (α i β) za ${}^3\text{Be}_2\text{B}_7^+$ dobijene na UB3LYP/def2-TZVP nivou; (b) σ i π popunjene molekulske orbitale za ${}^1\text{Be}_2\text{B}_7^+$ dobijene na RB3LYP/def2-TZVP nivou.

Izračunate vrednosti indeksa NICS(0) i MCI klastera Be_2B_7^+ prikazane su u tabeli 3.4. Kako se na 1 Å iznad i ispod centra prstena koji čine atomi bora nalaze atomi berilijuma, na vrednosti indeksa NICS(1) uticali bi efekti lokalne zaštite atoma berilijuma, pa samim tim se NICS(1) ne može razmatrati kao mera aromatičnosti u ovim sistemima. Poznato je da na NICS(0) vrednosti značajan uticaj imaju σ elektroni. Klaster ${}^3\text{Be}_2\text{B}_7^+$ odlikuje značajna negativna vrednost NICS(0) indeksa, što ukazuje na izražen aromatični karakter. Sa druge strane, veoma mala negativna vrednost za klaster ${}^1\text{Be}_2\text{B}_7^+$ ukazuje na smanjenje aromatičnosti u singletnom stanju u poređenju sa tripletnim stanjem. Slaganje u vrednostima MCI i NICS(0) indeksa veoma je dobro, kao i kod klastera Be_2B_6 . Stepens ciklične delokalizacije elektrona, izmeren pomoću MCI vrednosti, znatno je veći u tripletnim nego u singletnim stanjima ovih klastera. Međutim, ni vrednosti NICS(0) ni vrednosti MCI indeksa ne mogu da ukažu na dvostruko aromatičnu prirodu ovih klastera.

Tabela 3.4. Vrednosti NICS(0) i MCI indeksa za klaster Be_2B_7^+ u singletnom i tripletnom stanju.

spinsko stanje	NICS(0)	MCI
triplet	-41,1	0,0118
singlet	-5,0	0,0001

Mape gustina struja računata su za σ i π set molekulskih orbitala, kako bi se opisala dvostruko aromatična priroda ovih klastera. Mape π gustina struja, prikazane na slici 3.11, ukazuju da su ispitivani klasteri Be_2B_7^+ i $\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$ π -aromatični u oba spinska stanja, baš kao i Be_2B_6 . Na prikazanim mapama vidi se da π elektroni indukuju jake dijatropne struje. Kvantitativna mera postignuta je izračunatim jačinama struja (tabela 3.5). Jačine struja računata su numeričkim integracijama gustine struja disk metodom. π jačine struja u klasterima ${}^3\text{Be}_2\text{B}_7^+$ i ${}^3\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$ su iste i iznose 4,5 nA T⁻¹ što je jednako vrednosti jačine struja za benzen koja na istom nivou teorije iznosi 4,5 nA T⁻¹. Vrednosti jačina struja u singletnom stanju oba klastera su nešto manje i nalaze se u opsegu od 3,1 do 4,4 nA T⁻¹. Veće vrednosti jačina π struja u tripletnom stanju mogu se objasniti simetričnijim rasporedom jezgara u tripletnom stanju. Međutim, razlike u jačinama struja su relativno male, što je u skladu sa prikazanim mapama struja (slika 3.12).

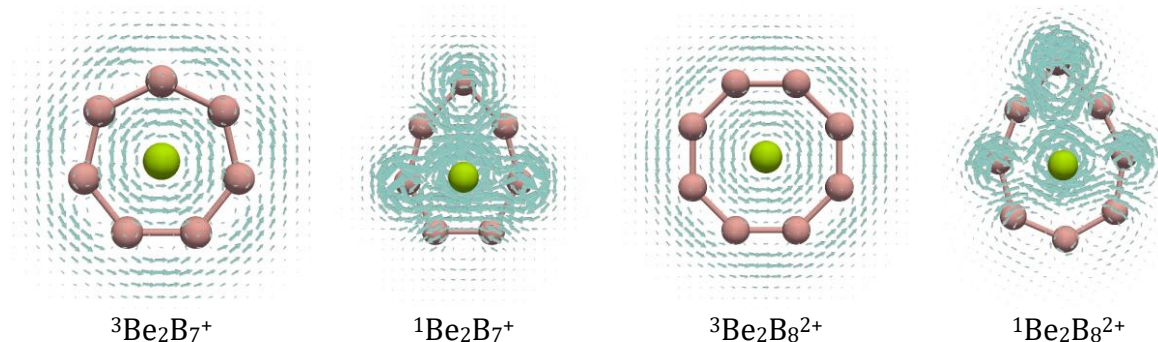


Slika 3.12. π mape gustina struja računate 1 bor iznad ravni bora.

Tabela 3.5. Jačine struja (j , u nA T^{-1}) svih veza koje se razlikuju usled simetrije u klasterima Be_2B_7^+ i $\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$.

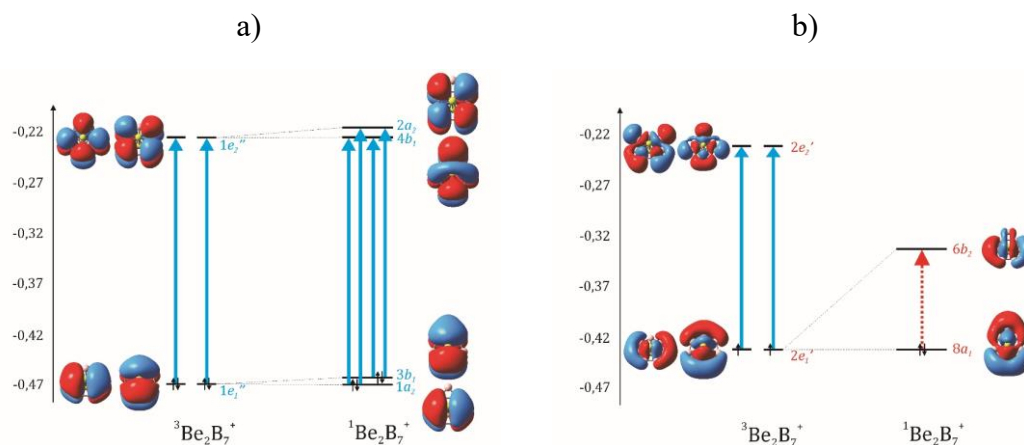
${}^3\text{Be}_2\text{B}_7^+$				${}^1\text{Be}_2\text{B}_7^+$				${}^3\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$				${}^1\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$			
veza	ukupne	σ	π	veza	ukupne	σ	π	veza	ukupne	σ	π	veza	ukupne	σ	π
B1-B2	8,7	3,4	4,5	B1-B2	4,6	0,3	3,3	B1-B2	8,2	3,2	4,5	B1-B2	5,5	1,5	3,1
α	5,2	2,7	2,25	B2-B3	-0,5	-6,1	4,3					B2-B3	2,6	-2,9	4,4
β	3,5	0,7	2,25	B3-B4	1,0	-4,6	4,4					B3-B4	3,3	-2,2	4,4
				B4-B5	0,6	-5,2	4,3					B4-B5	3,9	-0,9	4,1

Mape gustina struja σ elektrona, prikazane na slici 3.13, pokazuju da σ elektroni u klasteru ${}^3\text{Be}_2\text{B}_7^+$ i ${}^3\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$ indukuju veoma intenzivne dijatropne gustine struja. Jačine struja σ elektrona u klasteru ${}^3\text{Be}_2\text{B}_7^+$ su $3,4 \text{ nA T}^{-1}$, dok su u klasteru ${}^3\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$ $3,2 \text{ nA T}^{-1}$ (tabela 3.5). Ove struje sličnog su intenziteta kao u klasteru ${}^3\text{Be}_2\text{B}_6$, gde su jačine struja bile $3,0 \text{ nA T}^{-1}$ (tabela 3.3). Kao i klaster ${}^3\text{Be}_2\text{B}_6$, klasteri ${}^3\text{Be}_2\text{B}_7^+$ i ${}^3\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$ su π -aromatični, ali i σ -aromatični, pa se smatraju dvostruko aromatičnim sistemima. Jačina struja koju indukuju σ elektroni nešto je slabija od one koju indukuju π elektroni u klasterima ${}^3\text{Be}_2\text{B}_7^+$ i ${}^3\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$. Situacija sa σ elektronskim sistemom u klasterima ${}^1\text{Be}_2\text{B}_7^+$ i ${}^1\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$ je nešto složenija. Kako su strukture B_7 i B_8 jedinica izduženog tipa, ne postoji uniformno kruženje unutar prstena. U klasteru ${}^1\text{Be}_2\text{B}_7^+$ se javljaju dva različita kruženja, jedno unutar tročlanog prstena koji čine atomi B1, B2 i B7, a drugo unutar četvoročlanog prstena koji čine B3, B4, B5 i B6 atomi. Analogna je mapa σ struja klastera ${}^1\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$, javlja se jedno kruženje unutar tročlanog prstena koji čine atomi B1, B2 i B7, a drugo unutar prstena koji čine atomi B3, B4, B5, B6 i B7. Na osnovu izračunatih jačina struja σ elektrona, kruženje unutar tročlanog prstena je veoma slabo dijatropno, dok je kruženje unutar četvoročlanog/petočlanog prstena izraženo paratropno (tabela 3.5).



Slika 3.13. σ mape gustina struja računate 1 bor iznad ravni bora.

Gustine indukovanih struja mogu se objasniti analizom najznačajnijih prelaza iz popunjenih σ i π molekularskih orbitala. Ova analiza urađena je za klaster Be_2B_7^+ (slika 3.14). Dijagram prelaza klastera Be_2B_7^+ potpuno je analogan dijagramu dobijenom za klaster Be_2B_6 (slika 3.7). Za tripletna stanja, UB3LYP račun daje dve odvojene serije molekularskih orbitala (α i β CMO), ali zbog preglednosti, energetske razlike α i β nivoa su ignorisane na slici 3.14. Klaster ${}^3\text{Be}_2\text{B}_7^+$, D_{7h} simetrije, odlikuje konfiguracija zatvorene ljuske π elektrona $(1a_2'')^2(1e_1'')^4$ i konfiguracija otvorene ljuske σ elektrona $(1a_1')^2(2e_1')^2$. U singletnom stanju, klaster ${}^1\text{Be}_2\text{B}_6$, C_{2v} simetrije, odlikuje konfiguracija π elektrona $(2b_1)^2(1a_2)^2(3b_1)^2$ i konfiguracija σ elektrona $(7a_1)^2(8a_1)^2$. Dijotropni karakter π struja u ${}^3\text{Be}_2\text{B}_7^+$ posledica je translacionog prelaza iz dvostruko degenerisanog nivoa $1e_1''$ u prazan $1e_2''$ nivo. Sa druge strane, u ${}^1\text{Be}_2\text{B}_7^+$ usled Jan-Telerove distorzije geometrije, dva najviša popunjena π molekularsko orbitalna nivoa su gotovo degenerisani $1a_2$ i $3b_1$ nivoi. Ova dva, skoro degenerisana, nivoa su posledica Jan-Telerovog cepanja $1e_1''$ orbitale. U ${}^1\text{Be}_2\text{B}_7^+$ dijatropni karakter gustine struja π elektrona pretežno dolazi usled prelaza iz $1a_2$ i $3b_1$ nivoa u prazne $4b_1$ i $2a_2$ nivoe, što je potpuno analogno prelazu koji postoji u ${}^3\text{Be}_2\text{B}_7^+$. Na ovaj način može se objasniti veoma sličan magnetni odgovor π elektrona u singletnom i tripletnom stanju klastera Be_2B_7^+ . Na analogan način se može objasniti magnetni odgovor π elektrona u singletnom i tripletnom stanju klastera $\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$.



Slika 3.14. Energetski nivoi molekularskih orbitala (u au) π (a) i σ (b) klastera ${}^3\text{Be}_2\text{B}_7^+$ i ${}^1\text{Be}_2\text{B}_7^+$ dobijeni na B3LYP/def2-TZVP nivou teorije. Pune strelice plave boje pokazuju glavne translacione prelaz, dok isprekidane strelice crvene boje pokazuju glavne rotacione prelaze.

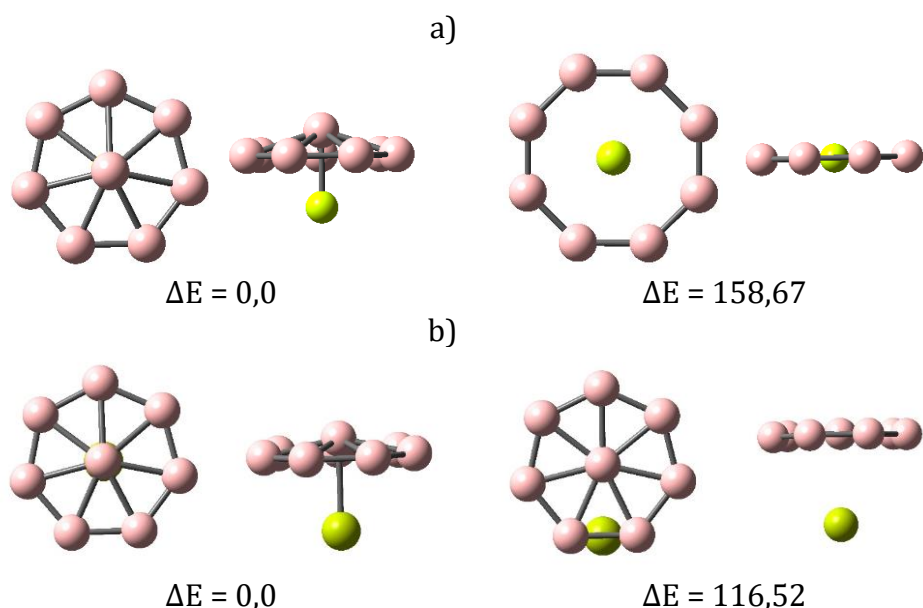
Dijotropne gustine struje σ elektrona u ${}^3\text{Be}_2\text{B}_7^+$ javljaju se usled translacionog prelaza iz dvostruko degenerisano $2e_1'$ molekularsko orbitalnog nivoa u $2e_2''$ nivo. U klasteru ${}^1\text{Be}_2\text{B}_7^+$ najviša popunjena i najniža nepopunjena σ molekularska orbitala su posledica Jan-Telerovog cepanja e_1' nivoa. Prelaz iz $8a_1$ orbitale u $6b_2$ orbitalu je rotaciono dozvoljen jer je proizvod simetrije $a_1 \times b_2 (= b_2)$ sadrži simetriju rotacije u ravni (b_2). Kako je energetska razlika nivoa $8a_1$ i $6b_2$ mala dolazi do veoma intenzivnih paratropnih σ struja u klasteru ${}^1\text{Be}_2\text{B}_7^+$. Međutim, ova energetska razlika je veća nego u ${}^1\text{Be}_2\text{B}_6$, pa paratropne σ struje nisu intenzivne kao u klasteru ${}^1\text{Be}_2\text{B}_6$. Analogno je objašnjenje struja σ elektrona u singletnom i tripletnom stanju klastera $\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$.

3.3. Klasteri MB_8 (M = Be, Mg)

Poznato je da su uloge magnezijuma i berilijuma u biosistemima veoma različite. Dok je magnezijum kofaktor preko 300 enzima koji regulišu različite hemijske reakcije u našem organizmu,¹⁶² izlaganje berilijumu može da dovede do ozbiljnih oboljenja koja mogu dovesti i do raka pluća.¹⁶³ Iako berilijum i magnezijum, kao zemnoalkalni metali, imaju neka slična hemijska svojstva, berilijum je manje reaktivan, dok magnezijum, kao reaktivniji metal, nalazi primenu u proizvodnji legura, pirotehničkim sredstvima i drugim granama industrije. Zbog toga je veoma interesantno proučavati efekat dodavanja ovih atoma u strukturu klastera bora. U dosada poznatim klasterima Be-B i Mg-B često se javljaju razlike u geometriji, ali i elektronskim osobinama, kao na primeru struktura tipa M_2B_6 , M_2B_8 , MB_8^{2-} .^{30,35,36,159,164} Pretragom površine potencijalne energije utvrđeno je da je najstabilnija struktura klastera BeB_8^{2-} planarna D_{8h} struktura oblika točka, dok je struktura klastera MgB_8^{2-} piramidalna C_{8v} struktura.¹⁶⁴ Osim toga, klaster Mg_2B_8 pokazuje specifično dinamičko ponašanje,³⁵ dok Be_2B_8 gradi strukturu inverznog sendviča.¹¹³ U prethodnom delu ove disertacije smo pokazali da je razlika u klasterima Be_2B_6 i Mg_2B_6 u znaku singlet-triplet separacije: klaster Be_2B_6 je stabilniji u tripletnom stanju, dok je klaster Mg_2B_6 stabilniji u singletnom stanju. Ovo su samo neki od primera razlika u klasterima Be-B i Mg-B. Drugo pitanje koje smo postavili u ovom istraživanju je da li jedan atom berilijuma ili magnezijuma mogu stabilizovati cikličnu strukturu koju grade atomi bora. Među poznatim strukturama ne postoji primer u kome jedan atom zemnoalkalnog metala stabilizuje monocikličnu strukturu. Stoga, u ovom delu našeg istraživanja urađena je pretraga najstabilnije strukture klastera BeB_8 i MgB_8 .¹⁶⁵

Pretraga najstabilnije strukture izvedena je u oba spinska stanja, i u singletnom i u tripletnom stanju jer je poznato da su neke strukture Be-B klastera najstabilnije u tripletnom stanju.²⁶ Pretraga površine potencijalne energije za ispitivane klasterne izvršena je primenom CK metode¹⁶⁶ i PSO algoritma implementiranog u Calypso metodi.^{120,167,168} Početna pretraga najstabilnije strukture za klasterne BeB_8 i MgB_8 izvedena je na B3LYP/3-21G nivou teorije za obe metode. Primenom CK metode ispitivano je oko 3000 struktura za oba spinska stanja, dok je primenom PSO algoritma veličina populacije podešena na 50 struktura. Od ovako dobijenih struktura najstabilniji izomeri u opsegu od 125 kJ mol⁻¹ su ponovo optimizovani na višem nivou teorije - B3LYP/def2-TZVP, uz račune frekvencije, kako bi se za dobijene strukture utvrdilo da su strukture na minimumu površine potencijalne energije. Urađen je i račun energije u jednoj tački na CCSD(T)/def2-TZVP nivou teorije, kako bi se dobile tačnije vrednosti relativnih energija. Analiza dekompozicije energije urađena je pomoću GAMESS programskog paketa na B3LYP/def2-TZVP nivou teorije.¹⁶⁹ AdNDP analiza je urađena pomoću Multiwfn programa.¹⁷⁰ Gustine magnetno indukovanih struja su izračunate primenom CTOCD-DZ metode na B3LYP/def2-TZVP nivou teorije.

Rezultati pretrage najstabilnije strukture klastera BeB_8 i MgB_8 prikazane su na slici 3.15. Najstabilnija struktura klastera BeB_8 i MgB_8 je struktura oblika kišobrana u singletnom stanju. Struktura klastera 1BeB_8 i 1MgB_8 pripada C_{7v} grupi simetrije i u njoj je metalni atom hiperkoordinovan za konkavni B_8 fragment. Rastojanje između atoma Be i Mg i najudaljenijeg atoma bora je 1,771 Å i 2,134 Å u klasterima 1BeB_8 i 1MgB_8 . Rastojanje između centralnog atoma bora i atoma bora na perimetru je 1,856 Å u 1BeB_8 i 1,816 Å u 1MgB_8 , dok su dužine B-B veza u B_7 prstenu klastera 1BeB_8 1,531 Å i 1,543 Å u klasteru 1MgB_8 . Ove geometrijski parametri veoma su slični kao u klasterima BeB_8^{2-} i MgB_8^{2-} .¹⁶⁴



Slika 3.15. Najstabilnija singletna (levo) i tripletna (desno) struktura klastera of BeB_8 (a) i MgB_8 (b). Relativne energije date su u kJ mol^{-1} .

Najstabilnije strukture klastera BeB_8 i MgB_8 u tripletnom stanju nisu iste geometrije, kao što su strukture globalnog minimuma (slika 3.15). Najstabilnija tripletna struktura klastera BeB_8 je planarna struktura oblika točka koja sadrži atom Be u centru, dok strukturu klastera MgB_8 čini atom Mg ispod B_8 strukture oblika točka. Na osnovu vrednosti energija izračunatih na CCSD(T)/def2-TZVP//B3LYP/def2-TZVP nivou teorije, tripletne strukture su za 158,67 i 116,52 kJ mol^{-1} manje stabilne. Tripletne strukture oblika kišobrana su za 174,72/286,76 kJ mol^{-1} manje stabilne od analognih singletnih struktura.

NBO naelektrisanja atoma Be i Mg su 1,120 i 1,491 u strukturama GM klastera $^1\text{BeB}_8$ i $^1\text{MgB}_8$. Usled elektronske deficitarnosti bora, postoji transfer naelektrisanja sa atoma metala B_8 fragmentu. Na osnovu dobijenih NBO naelektrisanja, ali i analize gustine struja, ovi klasteri se mogu smatrati kompleksima sa transferom naelektrisanja $[\text{M}]^{2+}[\text{B}_8]^{2-}$. Priroda interakcije M^{2+} i B_8^{2-} jedinice ispitivana je primenom EDA (energy decomposition analysis) analize.¹⁷¹ U EDA analizi, energija interakcije (ΔE_{int}) između dva fragmenta može biti razložena na sledeće doprinose:

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{es} + \Delta E_{ex} + \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{pol} + \Delta E_{disp} \quad (3.2)$$

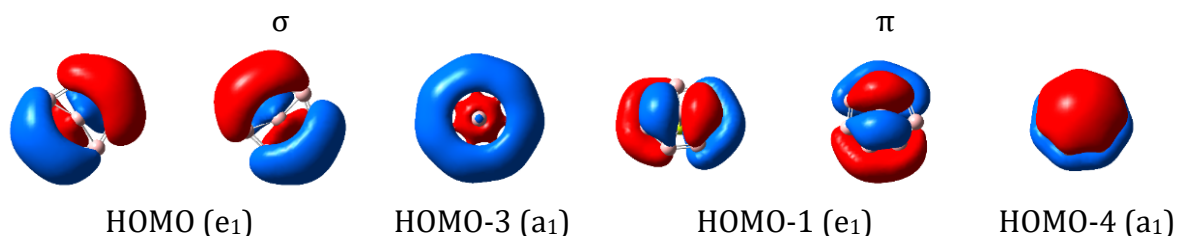
gde je ΔE_{es} komponenta elektrostatičke interakcije, ΔE_{ex} komponenta izmene, ΔE_{Pauli} komponenta Paulijevog odbijanja, ΔE_{pol} komponenta polarizacije i ΔE_{disp} komponenta koja potiče od disperzionih interakcija. Rezultati EDA analize prikazani su u tabeli 3.6. Vrednost ΔE_{int} nije ista kao vrednost energije disocijacije veze – BDE, jer efekat relaksacije fragmenta B_8^{2-} nije uključen u vrednost za ΔE_{int} . Dobijene vrednosti za BDE i ΔE_{int} ukazuju na jače vezivne interakcije između Be^{2+} i B_8^{2-} , nego između Mg^{2+} i B_8^{2-} . Najveći doprinos vezivanju između M^{2+} i B_8^{2-} jedinice ima klasična elektrostatička interakcija, predstavljena kroz ΔE_{es} vrednost. Udeo ΔE_{es} je isti u oba molekula, iako se NBO naelektrisanja na atomima metala bitno razlikuju. Glavna razlika u vezivanju ispitivanih kompleksa potiče od člana polarizacije (ΔE_{pol}). Ovom komponentom je opisan efekat polarizacije orbitala koji potiče od interakcije između popunjenih orbitala jednog

fragmenta i nepopunjenih orbitala drugog fragmenta. Efekat polarizacije orbitala povezan je sa kovalentnim karakterom, i ovaj efekat je skoro dvostruko izraženiji u ${}^1\text{BeB}_8$ nego u ${}^1\text{MgB}_8$.

Tabela 3.6. Rezultati EDA analize i energije disocijacije veze (BDE) (u kJ mol⁻¹) dobijene na B3LYP/def2-TZVP nivou teorije za strukture GM klastera ${}^1\text{BeB}_8$ i ${}^1\text{MgB}_8$.

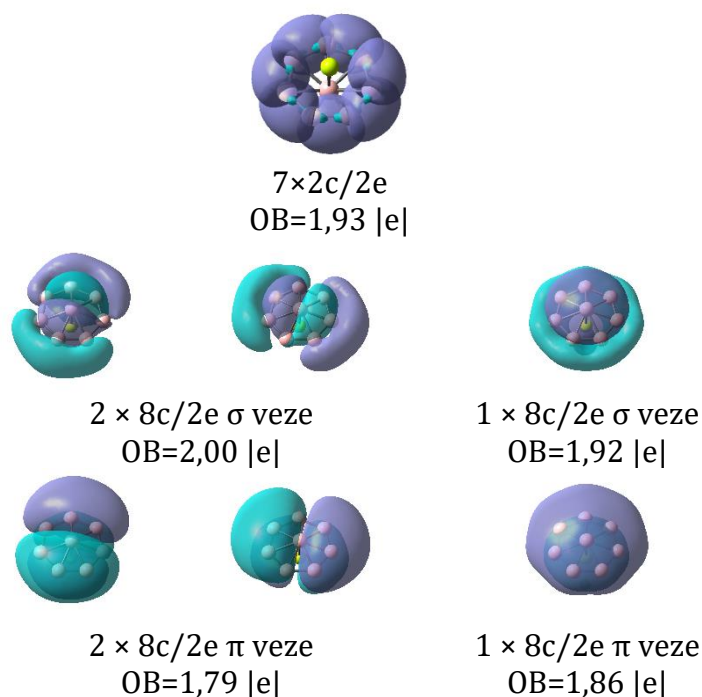
Energija	BeB ₈	MgB ₈
ΔE_{es}	-1819,17	-1817,86
ΔE_{ex}	-26,15	-44,75
ΔE_{Pauli}	232,84	275,98
ΔE_{pol}	-1291,49	-678,78
ΔE_{disp}	-86,33	-74,30
ΔE_{int}	-2990,31	-2339,71
BDE	-1819,17	-1817,86

Na slici 3.16 prikazane su CMO orbitale klastera BeB₈. Striktna podela na σ i π orbitale moguća je samo kod potpuno planarnih sistema. U slučaju neplanarnih sistema, ova podela je donekle proizvoljna. Međutim, za ispitivane sisteme vizuelno je napravljena podela na delokalizovane molekulske orbitale σ i π tipa. U oba ispitivana kompleksa, najstabilnija struktura sadrži šest σ i šest π elektrona (slika 3.16). Ono što se iz predstavljenih molekulskih orbitala može videti je to da postoji zanemarljivo mali doprinos sa atoma metala. Stoga, ove orbitale su veoma slične klasteru B₈²⁻.¹⁷² Struktura klastera B₈²⁻ je savršeno planarna D_{7h} struktura oblika točka.



Slika 3.16. σ i π popunjene CMO molekulske orbitale najstabilnije strukture klastera BeB₈ na B3LYP/def2-TZVP nivou teorije.

Identična slika vezivanja u klasterima BeB₈ i MgB₈ dobijena je i AdNDP analizom. Kao što je prikazano na slici 3.17, postoji sedam lokalizovanih 2c/2e σ veza duž B₇ prstena. Postoje još i tri 8c/2e σ veze i tri 8c/2e π veze kojima je opisana ciklična delokalizacija σ i π elektrona. Ovaj opis vezivanja u skladu je sa rezultatima EDA analize koja ukazuje na elektrostatičku interakcije između M²⁺ i B₈²⁻, dok je interakcija orbitala fragmenata M²⁺ i B₈²⁻ sekundarna komponenta.

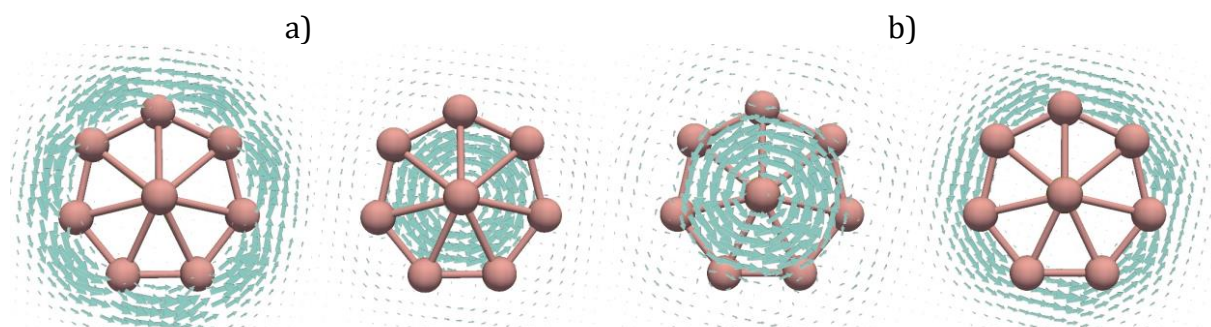


Slika 3.17. Rezultati AdNDP analize vezivanja u klasteru ${}^1\text{BeB}_8$. Prikazani su i okupacioni brojevi (OB).

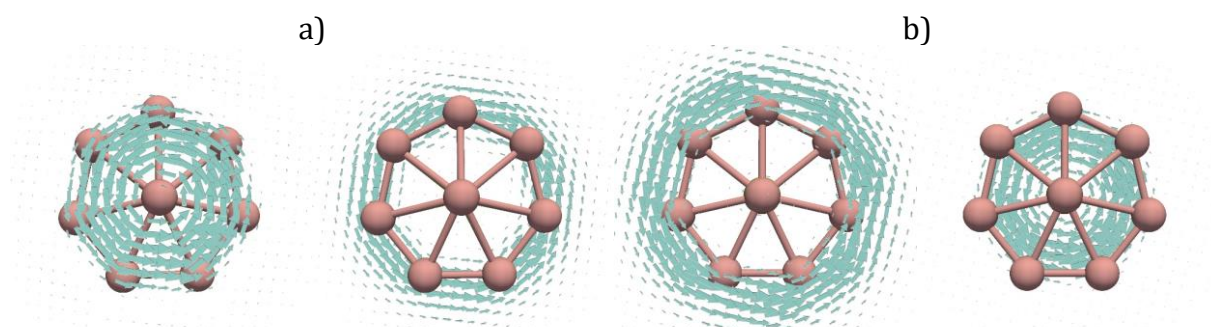
Dok su singletne strukture klastera BeB_8 i MgB_8 analognih geometrijskih i elektronskih struktura, tripletne strukture ovih klastera su drugačijih karakteristika (slika 3.15). Najstabilnija struktura klastera ${}^3\text{BeB}_8$ sadrži šest σ i četiri π elektrona, dok ${}^3\text{MgB}_8$ sadrži šest σ i šest π elektrona. U ovim tripletnim strukturama, σ elektroni zadržavaju konfiguraciju zatvorene ljuske, dok π elektroni imaju konfiguraciju otvorene ljuske. Tripletne strukture oblika kišobrana klastera BeB_8 i MgB_8 su, takođe, nešto drugačije elektronske strukture. Ovi klasteri sadrže šest σ i šest π elektrona, pri čemu nespareni elektroni u tripletnom klasteru BeB_8 su u σ elektronskom sistemu, dok u tripletnom MgB_8 nespareni elektroni popunjavaju π molekulske orbitale.

Na slikama 3.18 i 3.19 prikazane su σ i π mape gustina struja klastera ${}^1\text{BeB}_8$ i ${}^1\text{MgB}_8$. Ovi sistemi se mogu klasifikovati kao dvostruko aromatični sistemi na osnovu analize gustine magnetno indukovanih struja. Ove mape su računate 1 bor iznad konkavne B_8 strukture. Mape gustina struja ukazuju da strukture GM klastera ${}^1\text{BeB}_8$ i ${}^1\text{MgB}_8$ pokazuju dvostruku magnetnu aromatičnost: σ i π elektroni indukuju dijatropne struje. Jačine struja B-B veza na perimetru u strukturama GM klastera BeB_8 i MgB_8 (tabela 3.8) ukazuju da u ovim sistemima postoje veoma intenzivne dijatropne struje, koje su više od dva puta jače nego u benzenu. Vrednost za jačinu struje C-C veze dobijena na istom nivou teorije za benzen iznosi $4,75 \text{ nA T}^{-1}$. Jačine struja računate su numeričkim integracijama gustina struje disk metodom. Zapanjujuće je kako su intenziteti gustina indukovanih σ i π struja veoma slični u klasterima BeB_8 i MgB_8 . Sa druge strane, mape gustina struja ukazuju na značajnu razliku u distribuciji gustina struja u ovim molekulima. U slučaju ${}^1\text{BeB}_8$, iznad B_8 jedinice σ elektroni indukuju jače kruženje duž perimetra B_7 prstena, dok ispod B_8 fragmenta, gustina struja σ elektrona su intenzivnije unutar B_8 jedinice, blizu atoma Be (slika 3.18). Sa druge strane, gustina struja π elektrona iznad B_8 jedinice su najjače unutar radijusa B_7 prstena, dok na strani blizu atoma Be π elektroni indukuju kruženje duž oboda B_7 prstena (slika 3.19). U klasteru ${}^1\text{MgB}_8$ postoji potpuno suprotna prostorna distribucija gustina indukovanih struja. Iako jačina struja daje kvantitativnu meru intenziteta gustine struja, ovom pristupu nedostaje informacija o prostornoj distribuciji gustina struje koja se može

dobiti iz mapa gustina struja. Ove razlike u gustinama struja najstabilnijih struktura klastera ${}^1\text{BeB}_8$ i ${}^1\text{MgB}_8$ mogu se objasniti rezultatima EDA analize koja ukazuje na jaču interakciju orbitala između fragmenata u ${}^1\text{BeB}_8$, nego u ${}^1\text{MgB}_8$. Zatim, NMR računi primenom GIAO metode pokazuju da NMR hemijska pomeranja atoma bora na perimetru u klasterima BeB_8 i MgB_8 su veoma slična. Sa druge strane, izračunata NMR hemijska pomeranja najudaljenijih atoma bora se razlikuju više od 50 ppm, što se može potvrditi NMR eksperimentima.



Slika 3.18. Mape gustina struja σ elektrona na površini 1 bor iznad (levo) i 1 bor ispod konkavne B_8 jedinice u klasterima ${}^1\text{BeB}_8$ (a) i ${}^1\text{MgB}_8$ (b).

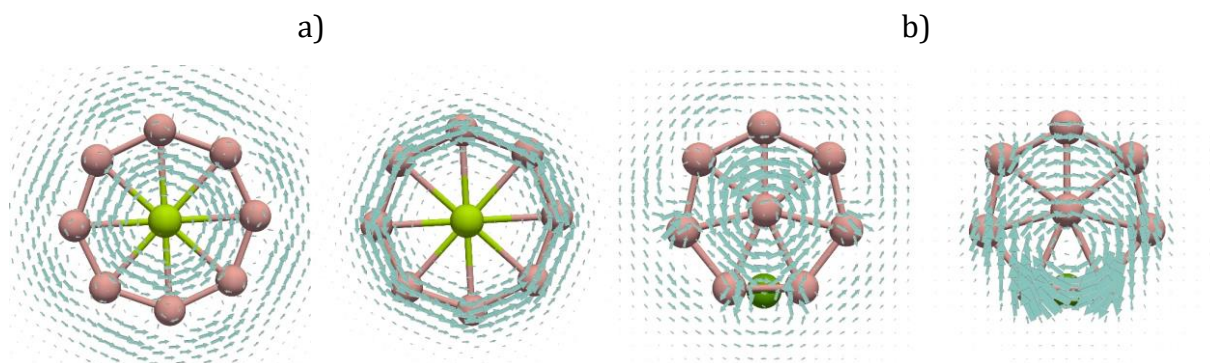


Slika 3.19. Mape gustina struja π elektrona na površini 1 bor iznad (levo) i 1 bor ispod konkavne B_8 jedinice u klasterima ${}^1\text{BeB}_8$ (a) i ${}^1\text{MgB}_8$ (b).

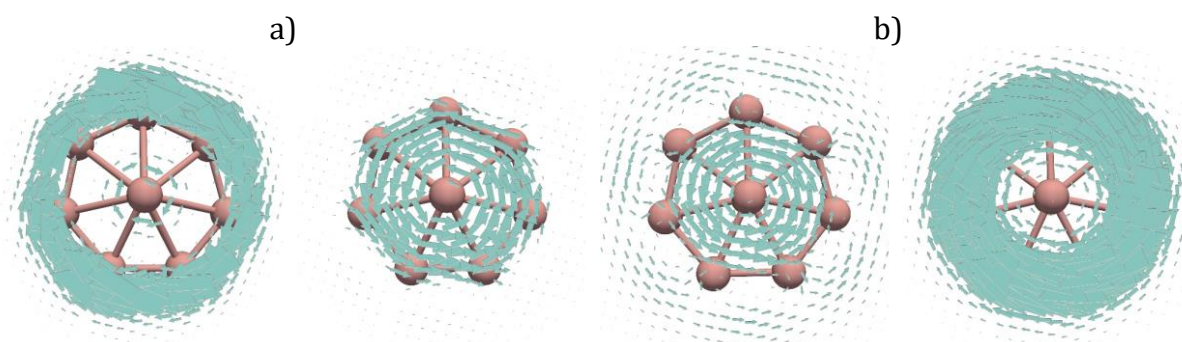
Tabela 3.7. Jačine struja (j , u nA T^{-1}) za B-B veze u B_7 prstenu u najstabilnijim strukturama klastera ${}^1\text{BeB}_8$ i ${}^1\text{MgB}_8$.

molekul	ukupne	π	σ
${}^1\text{BeB}_8$	10,1	4,4	4,7
${}^1\text{MgB}_8$	10,3	4,6	4,6

Mape gustina struja izračunate su i za najstabilnije tripletne strukture (slika 3.20), ali i za tripletne strukture oblika kišobrana (slika 3.21). Najstabilnija tripletna struktura klastera BeB_8 pokazuje dvostruku aromatičnost, dijatropne struje indukuju i σ i π elektroni. Dok se u najstabilnijoj tripletnoj strukturi klastera MgB_8 (slika 3.20) javlja karakter suprotstavljene aromatičnosti: σ elektroni indukuju dijatropne struje, dok π elektroni indukuju paratropne struje. Ako se uporede razlike u energiji između najstabilnije singletne i tripletne strukture sa aromatičnim karakterom, može se zaključiti da aromatičnost nije jedini faktor koji utiče na stabilnost molekula. U tripletnim strukturama oblika kišobrana javlja se karakter suprotstavljene magnetne aromatičnosti: BeB_8 je σ -antiaromatičan i π -aromatičan, suprotno od MgB_8 koji je σ -aromatičan i π -antiaromatičan.



Slika 3.20. Mape gustina struja σ (levo) i π (desno) elektrona u najstabilnijim tripletnim strukturama klastera ${}^3\text{BeB}_8$ (a) i ${}^3\text{MgB}_8$ (b) računate 1 bor iznad ravni u kojoj su atomi bora.



Slika 3.21. Mape gustina struja σ (levo) i π (desno) elektrona u tripletnim strukturama oblika kišobrana klastera ${}^3\text{BeB}_8$ (a) i ${}^3\text{MgB}_8$ (b) računate 1 bor iznad konkavne B_8 strukture.

Karakter prenosa naelektrisanja u klasterima ${}^1\text{BeB}_8$ i ${}^1\text{MgB}_8$ potvrđen je računom gustina struja za fragment B_8 izolovan iz GM struktura klastera ${}^1\text{BeB}_8$ i ${}^1\text{MgB}_8$. Kako su NBO naelektrisanja atoma metala između +1 i +2, gustine struje su računate za fragmente B_8^- i B_8^{2-} .¹⁶⁵ Gustine struja u klasterima ${}^1\text{BeB}_8$ i ${}^1\text{MgB}_8$ u savršenom su slaganju sa strujama fragmenta B_8^{2-} . Ovom analizom potvrđena je formula $[\text{M}]^{2+}[\text{B}_8]^{2-}$ za ispitivane klustere. Distribucija gustine struja fragmenta B_8^{2-} je mnogo bliža gustinama struje u ${}^1\text{MgB}_8$ nego u ${}^1\text{BeB}_8$. Ako se uporede jačine perifernih B-B veza u ${}^1\text{BeB}_8$ i ${}^1\text{MgB}_8$ sa vrednostima za fragment B_8^{2-} , vidi se da prisustvo jona berilijuma i magnezijuma ima isti uticaj na intenzitet gustina struja π elektrona (tabele 3.7 i 3.8). Sa druge strane, intenzitet σ struja fragmenta B_8^{2-} je povećan prisustvom atoma berilijuma, dok magnezijum ima zanemarljiv uticaj. Ovim je potvrđeno da je interakcija između atoma magnezijuma i fragmenta bora uglavnom jonske prirode, pa B_8 fragment u MgB_8 oponaša izolovani B_8^{2-} klastera. Sa druge strane, intenzivnije interakcije kovalentnog tipa postoje između atoma berilijuma i B-fragmenta u ${}^1\text{BeB}_8$, kao što je i EDA analiza pokazala, što je i glavni razlog različite distribucije gustina struja u najstabilnijim strukturama klastera ${}^1\text{BeB}_8$ i ${}^1\text{MgB}_8$.

Tabela 3.8. Jačine struja (j , u nA T⁻¹) za B-B veze u B_7 prstenu u fragmentu B_8^{2-} izolovanog iz GM struktura klastera ${}^1\text{BeB}_8$ i ${}^1\text{MgB}_8$.

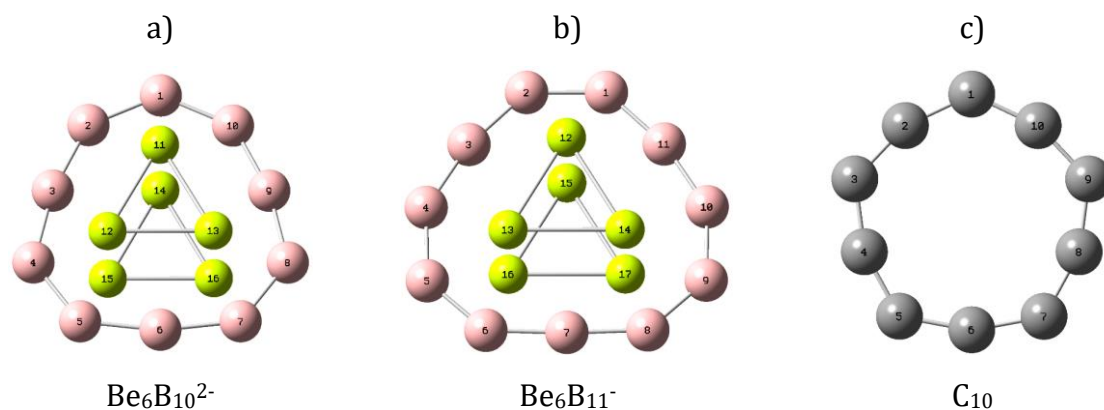
molekul	π	σ
${}^1\text{BeB}_8$	4,25	4,30
${}^1\text{MgB}_8$	4,37	4,63

3.4. Klasteri Be_6B_n ($n = 10, 11$)

Monociklične strukture bora koje sadrže broj atoma manji od deset mogu biti stabilizovane sa dva atoma zemnoalkalnih metala. Neke od struktura su već opisane u okviru ove doktorske disertacije. Reč je o klasterima M_2B_6 ($\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ i Ba) i o seriji $\text{Be}_2\text{B}_x^{x-6}$ ($x = 6, 7, 8, \dots$). Međutim, kada je broj atoma bora deset i više, nemoguća je stabilizacija monociklične strukture sa po jednim atomom iznad i ispod ravni prstena. Nađeno je da za stabilizaciju monociklične strukture potreban je veći broj atoma berilijuma. Istraživačka grupa Žaija (Zhai) je pretragom površine potencijalne energije pronašla da najstabilnije strukture klastera $\text{Be}_6\text{B}_{10}^{2-}$ i $\text{Be}_6\text{B}_{11}^-$ sadrže monociklične B_{10} i B_{11} fragmente u sendviču dva Be_3 prstena.¹⁷³⁻¹⁷⁵ U ovom istraživanju je pokazano da u ovim sistemima dolazi do elektronskog transfera između Be_3 i $\text{B}_{10}/\text{B}_{11}$ jedinica.^{174,175} Usled ovakve prirode ovih klastera, oni se mogu opisati pomoću formula $[\text{Be}_3]^{4+}[\text{B}_{10}]^{10-}$ $[\text{Be}_3]^{4+}$ i $[\text{Be}_3]^{4+}[\text{B}_{11}]^{9-}[\text{Be}_3]^{4+}$.^{174,175} Ovi rezultati bili su motiv našeg istraživanja magnetnih osobina i elektronske strukture ovih Be-B klastera.¹⁷⁶

Strukture klastera $\text{Be}_6\text{B}_{10}^{2-}$ i $\text{Be}_6\text{B}_{11}^-$ optimizovane su na BLYP/6-311+G(d) nivou teorije (slika 3.22). Gustine magnetno indukovanih struja su izračunate primenom CTOCD-DZ metode na BLYP/6-311+G(d) nivou teorije. Korekcije molekularskih orbitala računane su kao što je opisano relacijom 2.40. NICS vrednosti su dobijene primenom GIAO metode na BLYP/6-311+G(d) nivou teorije.

Optimizovane strukture klastera $\text{Be}_6\text{B}_{10}^{2-}$ i $\text{Be}_6\text{B}_{11}^-$ prikazane su na slici 3.22. Geometrije molekula $\text{Be}_6\text{B}_{10}^{2-}$ i $\text{Be}_6\text{B}_{11}^-$ pripadaju C_{2v} grupi simetrije. B-B veze u ovim klasterima su ujednačenih dužina u opsegu od 1,559 do 1,591 Å u $\text{Be}_6\text{B}_{10}^{2-}$ i od 1,522 do 1,548 Å u $\text{Be}_6\text{B}_{11}^-$. Rastojanje Be-B varira između 1,854 Å i 2,227 Å u $\text{Be}_6\text{B}_{10}^{2-}$ i između 1,9411 i 2,283 Å u $\text{Be}_6\text{B}_{11}^-$. Monociklični C_{10} klaster spada u tipične dvostruko aromatične molekule, pa je uključen u ovo istraživanje. Optimizovana geometrija C_{10} pripada D_{5h} grupi simetrije. U ovom molekulu su sve C-C veze iste dužine, dok je promena u uglovima veza veoma izražena ($129,1^\circ$ i $158,8^\circ$). Funkcional BLYP u kombinaciji sa 6-311+G(d) bazisnim skupom daje veoma slične geometrijske parametre kao PBE0 funkcional koji je primenjen u prethodnim istraživanjima.^{174,175}



Slika 3.22. Optimizovane geometrije na BLYP/6-311+G(d) nivou teorije: a) $\text{Be}_6\text{B}_{10}^{2-}$; b) $\text{Be}_6\text{B}_{11}^-$ i c) C_{10} .

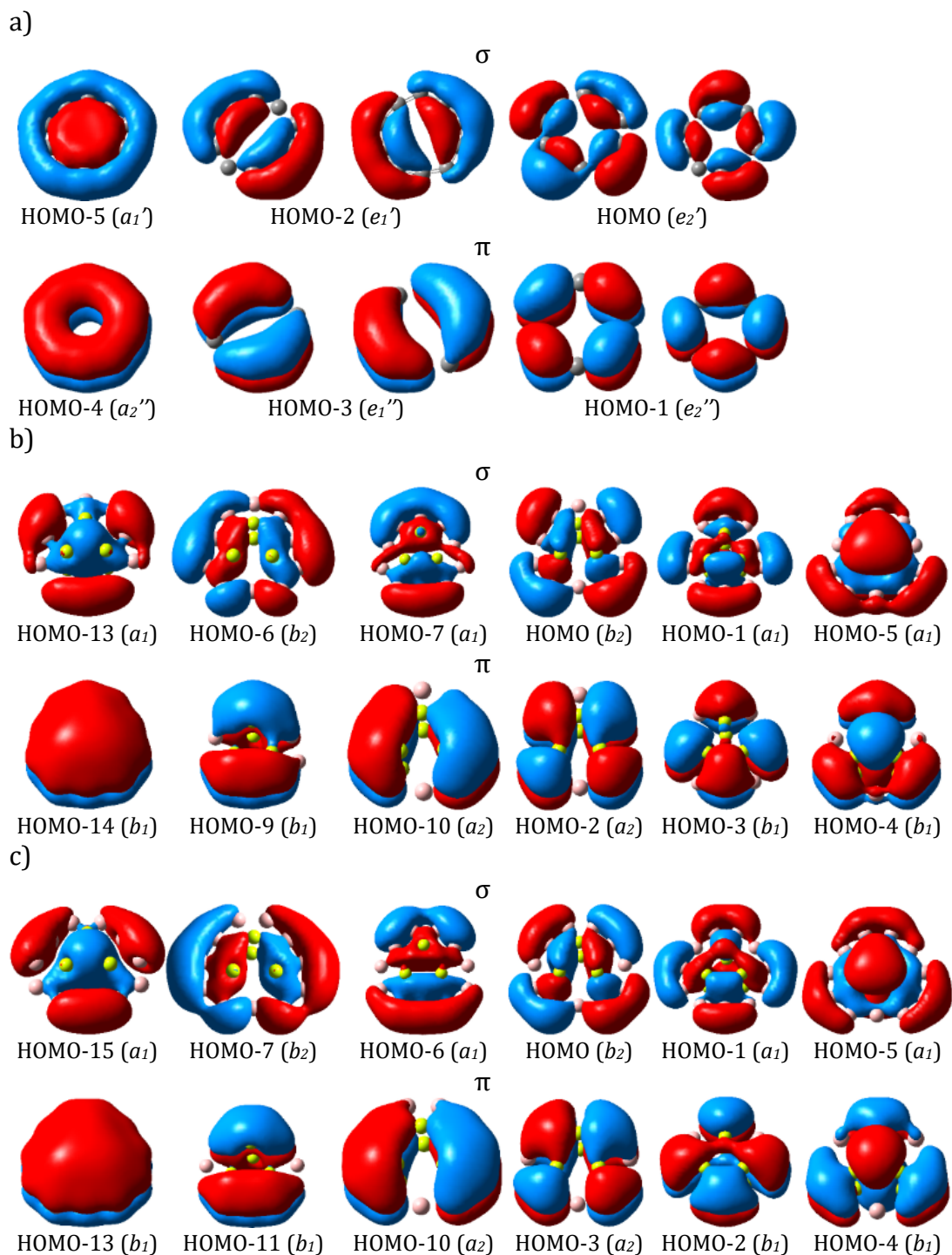
NICS vrednosti računane su u centru prstena (NICS(0)) i 1 Å iznad centra prstena (NICS(1)). Razmatrane su i NICS_{zz} vrednosti, koje predstavljaju komponentu tenzora van

ravni izračunatih NICS vrednosti. Izračunate NICS vrednosti predstavljene su u tabeli 3.9. Molekul C₁₀ pokazuje dvostruko aromatični karakter koji potiče od dva seta ortogonalnih molekularskih orbitala.^{82,177} Jedan set čine π molekulske orbitale koje su antisimetrične u odnosu na horizontalnu ravan refleksije molekula. Drugi set čine σ molekulske orbitale koje su simetrične u odnosu na horizontalnu ravan refleksije molekula, a koje nastaju prekrivanjem radijalnih *sp*-hibridnih orbitala.¹³⁸ Na slici 3.23a prikazane su CMO orbitale molekula C₁₀ dobijene na BLYP/6-311+G(d) nivou teorije. Potpuno analogan set molekularskih orbitala dobija se i za Be₆B₁₀²⁻ i Be₆B₁₁⁻. Međutim, Be₆B₁₀²⁻ i Be₆B₁₁⁻ sadrže po jednu σ i π molekulsku orbitalu više od C₁₀. Ove dve molekulske orbitale (HOMO-5 i HOMO-4 na slici 3.23b i 3.23c) imaju značajan doprinos od Be₃ prstena.

Tabela 3.9. NICS i NICS_{zz} vrednosti za ispitivane molekule

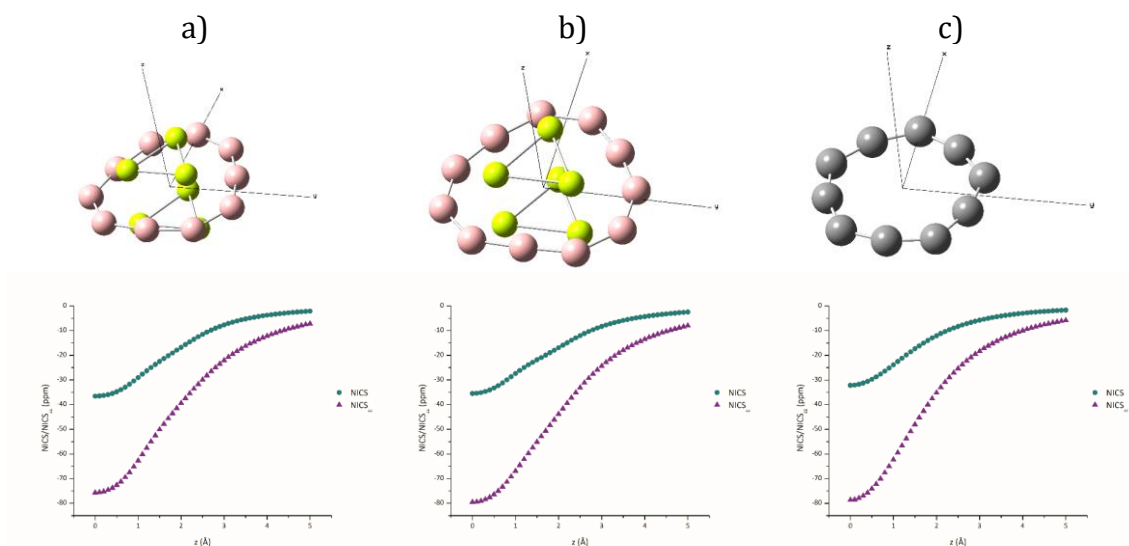
molekul	prsten	NICS(0)	NICS(0) _{zz}	NICS(1)	NICS(1) _{zz}	NICS(2)	NICS(2) _{zz}
Be ₆ B ₁₀ ²⁻	B ₁₀	-36,6	-75,7	-29,1	-62,7	-16,8	-39,4
	Be ₃	-27,2	-59,2	-15,3	-36,7		
Be ₆ B ₁₁ ⁻	B ₁₁	-35,5	-79,6	-27,4	-66,9	-17,0	-43,8
	Be ₃	-26,5	-65,2	-16,2	-42,2		
C ₁₀	C ₁₀	-32,2	-78,7	-23,9	-62,3	-12,1	-35,2

NICS(0) i NICS(0)_{zz} vrednosti za B₁₀/B₁₁/C₁₀ prsten ukazuju na veoma izražen aromatični karakter u ispitivanim molekulima. Veoma negativne NICS(0) i NICS(0)_{zz} vrednosti posledica su σ delokalizovanog elektronskog sistema. Be₆B₁₀²⁻ ima najnegativniju NICS(0) vrednost, dok Be₆B₁₁⁻ ima NICS(0)_{zz} najnižu vrednost. NICS(1) i NICS(1)_{zz} vrednosti za B₁₀/B₁₁/C₁₀ prsten su takođe negativne, ali su njihove apsolutne vrednosti značajno niže od NICS(0) i NICS(0)_{zz} apsolutnih vrednosti. Na 1 Å iznad prstena koji čine atomi bora i ugljenika efekat σ elektronskog sistema je zanemarljiv u poređenju sa efektom koji imaju π elektroni. Međutim, ove vrednosti računane su veoma blizu geometrijskih centara Be₃ prstena. Samim tim, na ove NICS(1) vrednosti utiču i gustine struja unutar Be₃ prstena. Samim tim poređenje NICS(1) i NICS(1)_{zz} vrednosti za B₁₀/B₁₁ sa vrednostima za C₁₀ prsten nema smisla.



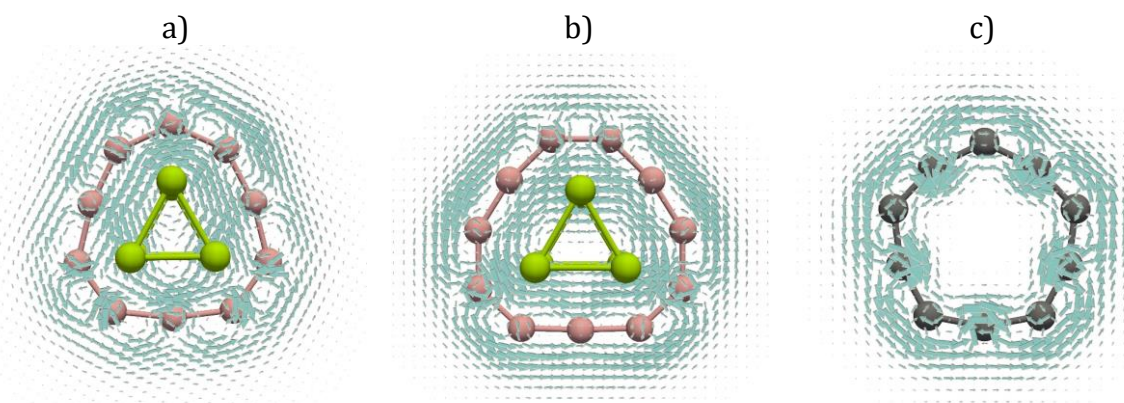
Slika 3.23. σ i π popunjene kanonske molekulske orbitale dobijena na BLYP/6-311G(d) nivou teorije za (a) C_{10} ; (b) $Be_6B_{10}^{2-}$ i (c) $Be_6B_{11}^-$.

Pored NICS vrednosti koje se računaju u jednoj tački, razvijeni su i drugi pristupi, među kojima je NICS- i NICS_{zz}-scan analiza (slika 3.24). Ovom analizom računaju se NICS i NICS_{zz} vrednosti duž određenog pravca. NICS-scan analiza predviđa veoma sličan aromatični karakter ispitivanih klastera jer je dobijeni oblik krivih tipičan za aromatične prstenove. Be_3 prsten nalazi se u ravni 1,1 Å iznad prstena B_{10}/B_{11} . Međutim, ovom analizom ne može se dobiti više informacija o uticaju Be_3 prstena na izračunate NICS i NICS_{zz} vrednosti za prsten B_{10}/B_{11} u klasterima $Be_6B_{10}^{2-}$ i $Be_6B_{11}^-$.

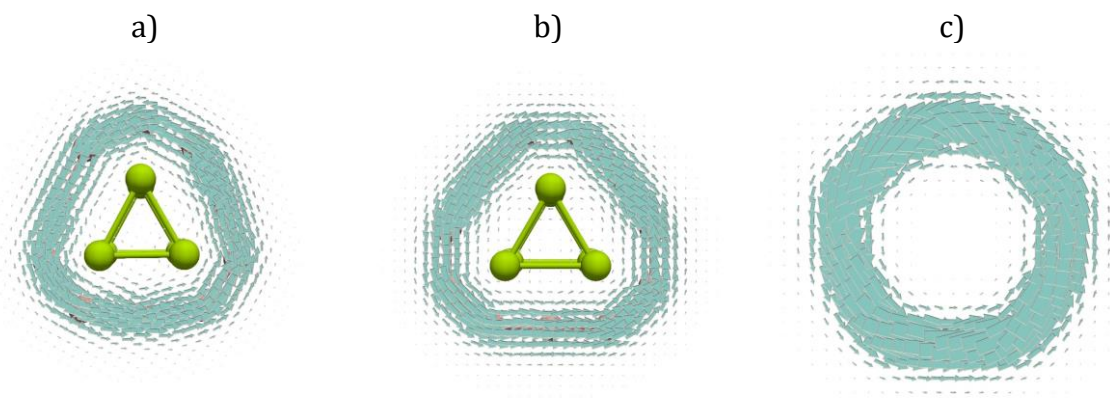


Slika 3.24. NICS i $NICS_{zz}$ -scan za molekule $Be_6B_{10}^{2-}$ (a), $Be_6B_{11}^-$ (b) i C_{10} (c). Koordinatni početak predstavlja geometrijski centar prstena $B_{10}/B_{11}/C_{10}$ u $Be_6B_{10}^{2-}$, $Be_6B_{11}^-$ i C_{10} .

Za analizu dvostruko aromatičnog karaktera ovih Be-B klastera, mape gustina struja računane su odvojeno za σ i π elektronske sisteme. Ove mape prikazane su na slikama 3.25 i 3.26. U ovim Be-B klasterima, kao i u C_{10} klasteru, i σ i π elektroni indukuju dijatropne struje. Dijatropne struje potvrđuju da su ovi sistemi i σ -aromatični i π -aromatični sistemi, što ukazuje na dvostruku aromatičnost ovih klastera. π elektroni u ovim Be-B klasterima indukuju slabije struje nego u C_{10} klasteru.



Slika 3.25. Mape gustina struja σ elektrona računane 1 bor iznad $B_{10}/B_{11}/C_{10}$ ravni u klasterima: $Be_6B_{10}^{2-}$ (a), $Be_6B_{11}^-$ (b) i C_{10} (c).



Slika 3.26. Mape gustina struja π elektrona računane 1 bor iznad $B_{10}/B_{11}/C_{10}$ ravni u klasterima: $Be_6B_{10}^{2-}$ (a), $Be_6B_{11}^-$ (b) i C_{10} (c).

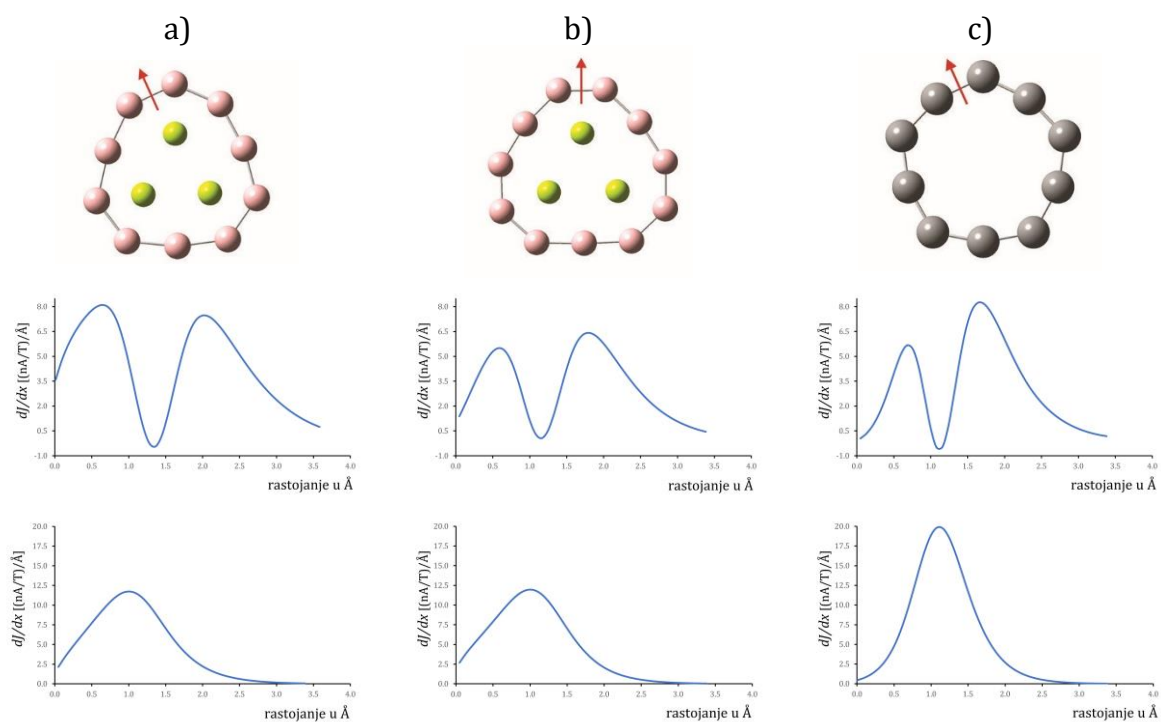
Kvantitativno poređenje gustina struja u ispitivanim klasterima moguće je analizom jačina struja veza. Izračunate jačine struja određenih veza prikazane su u tabeli 3.10. Jačine struja računane numeričkim integracijama gustina struja koje prolaze kroz integracioni pravougaonik postavljen normalno kroz centar posmatrane veze. Mape gustina struja, kao i jačine struja ukazuju na to da distribucija gustina struja u prstenu bora, nije kompaktna kao što je u C_{10} klasteru. Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 3.10, srednja vrednost ukupnih gustina struje za B-B veze iznosi $26,8 \text{ nA T}^{-1}$ u klasteru $Be_6B_{10}^{2-}$ i $27,7 \text{ nA T}^{-1}$ u klasteru $Be_6B_{11}^-$, dok u klasteru C_{10} , ukupna gustina struja za C-C veze iznosi $29,4 \text{ nA T}^{-1}$. Što znači da su ukupne struje u Be-B klasterima slabije nego u C_{10} klasteru.

Tabela 3.10. Jačine struja (j , u nA T⁻¹) za sve jedinstvene veze usled simetrije u ispitivanim molekulima. Jačine struja izračunate za dve najviše popunjene σ i π molekulske orbitale date su u zagradi.

Be ₆ B ₁₀ ²⁻				Be ₆ B ₁₁ ⁻				C ₁₀			
veza	ukupne	σ	π	veza	ukupne	σ	π	veza	ukupne	σ	π
B1-B2	29,5	14,6 (13,5)	15,4 (17,1)	B1-B2	25,7	10,7 (10,3)	15,5 (18,8)	C1-C2	29,4	10,3 (11,1)	19,5 (19,9)
B2-B3	28,6	13,4 (10,9)	16,0 (15,8)	B2-B3	26,3	11,0 (11,0)	15,1 (16,7)				
B3-B4	24,2	8,4 (9,2)	15,0 (17,1)	B3-B4	28,9	13,1 (12,1)	15,8 (15,4)				
B4-B5	24,9	8,6 (9,1)	15,3 (18,9)	B4-B5	28,6	13,5 (13,0)	15,0 (15,8)				
B5-B6	26,8	10,4 (11,0)	15,3 (16,0)	B5-B6	28,5	13,5 (12,8)	15,4 (17,0)				
Be11-Be12	3,5	1,9 (1,2)	1,5 (1,7)	B6-B7	27,9	12,4 (11,7)	15,6 (16,3)				
Be12-Be13	4,8	2,3 (1,2)	1,9 (1,8)	Be12-Be13	3,7	2,3 (1,4)	1,5 (1,4)				
				Be13-Be14	3,7	2,2 (1,5)	1,4 (1,6)				

Objašnjenje treba potražiti u izračunatima jačinama struje veza odvojeno za σ i π elektrone. Srednja vrednost jačina struja za σ/π elektrone u klasteru $\text{Be}_6\text{B}_{10}^{2-}$ iznosi 11,1/15,4 nA T⁻¹, a u klasteru $\text{Be}_6\text{B}_{11}^-$ iznosi 12,4/15,4 nA T⁻¹, dok za C-C veze u C_{10} klasteru iznosi 10,3/19,5 nA T⁻¹. Ovi rezultati pokazuju da su intenziteti σ i π gustina struja u Be-B klasterima veoma slični. Ako se ove vrednosti za Be-B klaster uporede sa tipičnim dvostruko aromatičnim molekulom, kao što je C_{10} , vidi se da su π gustine struja u klasteru C_{10} oko 20% jače nego u klasterima $\text{Be}_6\text{B}_{10}^{2-}$ i $\text{Be}_6\text{B}_{11}^-$. Ovo jeste u saglasnosti sa mapama prikazanim na slici 3.26. Sa druge strane, σ gustine struja u molekulu C_{10} su 10-20% slabije nego u klasterima $\text{Be}_6\text{B}_{10}^{2-}$ i $\text{Be}_6\text{B}_{11}^-$.

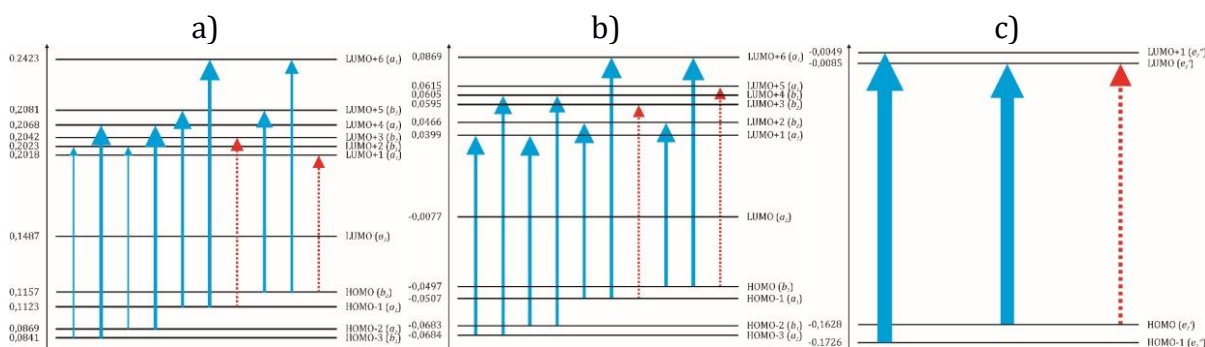
Za određenu vezu može se izračunati profil jačine struje koji daje uvid o toku struje kroz posmatranu vezu. Profil jačine struje veze dobija se integracijom u koracima po pravougaoniku primenjenom za računanje jačine struja veze. Profili jačina struja veze (slika 3.27) pokazuju sa je priroda σ i π gustine struja u Be-B klasterima identična kao u klasteru C_{10} . U svim ispitivanim molekulima i σ i π elektroni daju doprinos dijatropnim gustinama struja. Kod σ elektrona mogu se приметiti dva odvojena kruženja, jedno unutar, a jedno izvan desetočlanog i jedanaestočlanog prstena. Sve σ molekulske orbitale poseduju nodalnu ravan koja ide duž B-B i C-C veza, a koja je normalna na ispitivani prsten. Samim tim, gustine struja σ elektrona su praktično jednake nuli duž B-B i C-C veza.



Slika 3.27. σ (sredina) i π (podnožje) profili jačina struja duž strelice koja seče izabranu vezu u ispitivanim molekulima (vrh): $\text{Be}_6\text{B}_{10}^{2-}$ (a), $\text{Be}_6\text{B}_{11}^-$ (b) i C_{10} (c). Početak strelice je 1 Å unutar prstena. Smatra se da su dijatropne struje pozitivne.

Na slici 3.28 prikazane su molekulske orbitale, njihove energije i dozvoljeni virtuelni prelazi koji daju doprinose gustini indukovanih struja u ispitivanim molekulima. Posmatrani prelaz će imati utoliko veći doprinos što je razlika u energiji posmatranih orbitala manja. Samim tim, gustine indukovanih struja dobijene primenom CTOCD-DZ metode mogu se objasniti pomoću svega nekoliko elektrona u orbitalama blizu HOMO nivoa. Štajner i Fauvler pokazali su da u aromatičnom molekulu najveći doprinosi gustini

struja daju četiri elektrona.^{138,141} U ispitivanim Be-B klasterima, gustine indukovanih struja mogu biti objašnjene analizom prelaza četiri σ i četiri π elektrona koji se nalaze u dvama, skoro degenerisanim, molekulskim orbitalama (HOMO/HOMO-1 i HOMO-2/HOMO-3 na slici 3.23b i 3.23c). Analogne molekulске orbitale u klasteru C_{10} su dvostruko degenerisani σ HOMO i π HOMO-1 nivoi (slika 3.23a). Geometrije ispitivanih molekula orjentisane su u skladu sa glavnom osom (osa C_2 za $Be_6B_{10}^{2-}$ i $Be_6B_{11}^-$, i osa C_5 za C_{10}): B_{10}/B_{11} leže u yz -ravni a spoljašnje magnetno polje primenjeno je duž x -ose; dok C_{10} prsten leži u xy -ravni a spoljašnje magnetno polje primenjeno je duž z -ose. U C_{2v} grupi simetrije, kojoj pripadaju klasteri $Be_6B_{10}^{2-}$ i $Be_6B_{11}^-$, translacija u ravni i rotacija u ravni imaju b_2 , a_1 i b_2 simetrije. U D_{5h} grupi simetrije, kojoj pripada C_{10} , translacije u ravni imaju e_1' , dok rotacije u ravni imaju a_2' simetriju.



Slika 3.28. Energetski nivoi molekularskih orbitala (u au) $Be_6B_{10}^{2-}$ (a), $Be_6B_{11}^-$ (b) i C_{10} (c) dobijeni na BLYP/6-311G(d) nivou teorije. Pune strelice plave boje pokazuju glavne translacione prelaze, dok isprekidane strelice crvene boje pokazuju glavne rotacione prelaze. Debljina strelica proporcionalna je udelu doprinosa posmatranog prelaza indukovanih struja gustine.

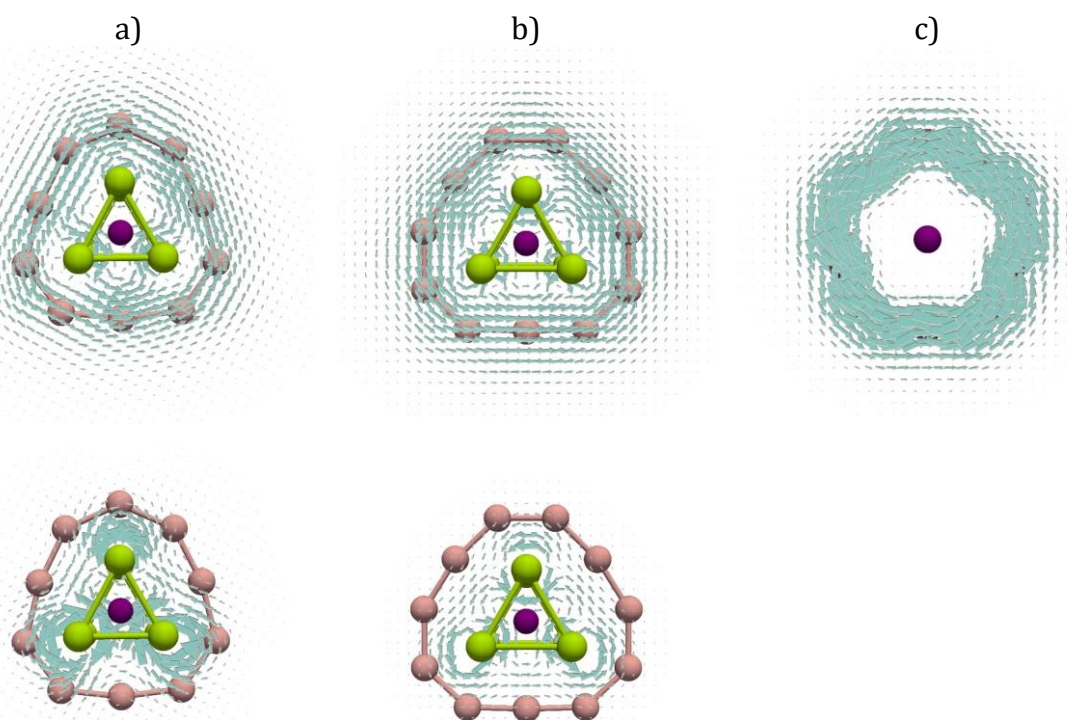
Dijatropne gustine struja π elektrona u $Be_6B_{10}^{2-}$ posledica su sledećih translacionih prelaza: HOMO-2→LUMO+4 i HOMO-3→LUMO+4. Prelaz iz HOMO-2 (a_2) u LUMO+4 (a_2) u $Be_6B_{10}^{2-}$ translaciono je dozvoljen jer proizvod simetrija orbitala ($a_2 \times a_2 (= a_1)$) sadrži simetriju translacije u ravni (a_1). Slično, prelaz iz HOMO-3 (b_1) u LUMO+4 (a_2) je translaciono dozvoljen jer proizvod simetrija orbitala ($b_1 \times a_2 (= b_2)$) sadrži simetriju translacije u ravni (b_2). Postoje i dva dodatna translaciona prelaza, ali manjeg doprinosa, i to: HOMO-2→LUMO+2 ($a_2 \times b_1 (= b_2)$) i HOMO-3→LUMO+2 ($b_1 \times b_1 (= a_1)$). I u $Be_6B_{11}^-$ postoje analogni translacioni prelazi: HOMO-3→LUMO+1 ($a_2 \times a_2 (= a_1)$), HOMO-2→LUMO+1 ($b_1 \times a_2 (= b_2)$), HOMO-3→LUMO+4 ($a_2 \times b_1 (= b_2)$) i HOMO-2→LUMO+4 ($b_1 \times b_1 (= a_1)$). Na sličan način se mogu objasniti i intenzivne π struje u C_{10} usled dominantnog translacionog prelaza: HOMO-1→LUMO+1 ($e_2'' \times e_2'' (= e_1')$). Kako je translacioni prelaz iz HOMO-1 u LUMO+1 u C_{10} mnogo intenzivniji od translacionih prelaza π elektrona u $Be_6B_{10}^{2-}$ i $Be_6B_{11}^-$ samim tim su i gustine struja π elektrona u C_{10} mnogo intenzivnije od gustine struja π elektrona u $Be_6B_{10}^{2-}$ i $Be_6B_{11}^-$.

Dijatropne gustine struja σ elektrona u $Be_6B_{10}^{2-}$ posledica su sledećih translacionih prelaza: HOMO→LUMO+5 ($b_2 \times b_2 (= a_1)$), HOMO→LUMO+6 ($b_2 \times a_1 (= b_2)$), HOMO-1→LUMO+5 ($a_1 \times b_2 (= b_2)$) i HOMO-1→LUMO+6 ($a_1 \times a_1 (= a_1)$), a u $Be_6B_{11}^-$: HOMO→LUMO+2 ($b_2 \times b_2 (= a_1)$), HOMO→LUMO+6 ($b_2 \times a_1 (= b_2)$), HOMO-1→LUMO+2 ($a_1 \times b_2 (= b_2)$) i HOMO-1→LUMO+6 ($a_1 \times a_1 (= a_1)$). Rezultati iz tabele 3.10 i slika 3.25 i 3.26 pokazuju da dijatropne struje σ elektrona su mnogo slabije nego dijatropne struje π elektrona. Ovo se može objasniti postojanjem rotacionog prelaza iz σ molekularskih orbitala u ispitivanim molekulima. Postoje dva rotaciona prelaza u $Be_6B_{10}^{2-}$: HOMO→LUMO+1 ($b_2 \times a_1 (= b_2)$) i HOMO-1→LUMO+3 ($a_1 \times b_2 (= b_2)$), a u $Be_6B_{11}^-$:

HOMO→LUMO+5 ($b_2 \times a_1 (= b_2)$) i HOMO-1→LUMO+3 ($a_1 \times b_2 (= b_2)$). Ovi prelazi slabe ukupne dijatropne σ gustine struja. Analogni rotacioni prelaz u C_{10} je iz HOMO u LUMO ($e_2' \times e_2' (= a_2')$). Ovaj rotacioni prelaz u C_{10} iz HOMO u LUMO ima veći doprinos gustini struja nego rotacioni prelazi u $Be_6B_{10}^{2-}$ i $Be_6B_{11}^-$ pa su samim tim dijatropne σ struje u C_{10} slabije nego u $Be_6B_{10}^{2-}$ i $Be_6B_{11}^-$.

U tabeli 3.10 mogu se videti vrednosti jačine struja računane samo pomoću dve najviše popunjene σ i dve najviše popunjene π molekulske orbitale, dok se mape struja mogu pronaći u dodatnom materijalu rada¹⁷⁶. Dobijeni rezultati potvrdili su da predloženu interpretaciju gustina struje zasnovanu na svega nekoliko elektrona. Na ovaj način se može reprodukovati više od 90% jačine struja (tabela 3.10).

Kako bi se ispitala lokalna aromatičnost u Be_3 prstenu u Be-B klasterima izračunate su mape gustina struja u Be_3 prstenu (slika 3.29) ali i 1 bor iznad ravni Be_3 prstena. Ove mape gustina struja ukazuju na dijatropno kruženje na perimetru Be_3 prstena što ukazuje na aromatični karakter. Primenom CTOCD-DZ metode, ukupna gustina struja može se podeliti na doprinose molekulskih orbitala, ali i na doprinose atomskih orbitala. Na slici 3.29 prikazane su mape gustina struja izračunate u Be_3 prstenu samo preko atomskih orbitala na atomima berilijuma. Ove atomske orbitale imaju najveći doprinos lokalnim kruženjima oko atoma berilijuma, ali i veoma mali doprinos dijatropnim strujama na perimetru Be_3 prstena. To znači da su dijatropna kruženja na perimetru Be_3 prstena posledica π elektronskog sistema koji ima najveći doprinos sa atomskih orbitala bora.



Slika 3.29. Mape gustina struja u $Be_6B_{10}^{2-}$ (a), $Be_6B_{11}^-$ (b) i C_{10} (c). (a) i (b) ukupne gustine struja (vrh) i doprinosi atomskih orbitala atoma berilijuma (podnožje) računane u ravni Be_3 prstena. (c) ukupne gustine struja računane 1 Å iznad C_{10} ravni. Prikazani su Bq atomi (ljubičasto) neophodni za računanje indeksa NICS(0) u Be_3 prstenu u molekulima $Be_6B_{10}^{2-}$ i $Be_6B_{11}^-$ i za NICS(1) u C_{10} .

NICS rezultati ukazuju na aromatičnost prstena Be_3 u ispitivanim Be-B klasterima (tabela 3.9). U tabeli 3.9 prikazane su i NICS vrednosti izračunate 2 Å iznad $B_{10}/B_{11}/C_{10}$ u

molekulima $\text{Be}_6\text{B}_{10}^{2-}$, $\text{Be}_6\text{B}_{11}^-$ i C_{10} . NICS(1) i NICS(2) vrednosti za $\text{B}_{10}/\text{B}_{11}$ prsten imaju slične vrednosti kao i NICS(0) i NICS(1) za Be_3 prsten. Slično je i za NICS_{zz} vrednosti. Uglavnom je prihvaćeno da NICS vrednosti pružaju uvid u jačinu gustina struje u ispitivanim molekulima. Ako se uporede $\text{NICS}(0)/\text{NICS}(0)_{zz}$ i $\text{NICS}(1)/\text{NICS}(1)_{zz}$ za Be_3 i $\text{NICS}(1)/\text{NICS}(1)_{zz}$ i $\text{NICS}(2)/\text{NICS}(2)_{zz}$ za C_{10} molekul, može se očekivati da struja gustine indukovane u Be_3 prstenu su jače nego gustine struja računate 1 Å iznad C_{10} prstena. Međutim, na slici 3.29 se vidi da to nije slučaj. Mape gustina struja daju kvalitativni uvid u izračunate NICS vrednosti. Ovakvo neslaganje pronađeno je i za H_3^+ i Li_3^+ . Pokazano je da oba sistema imaju veliku negativnu vrednost NICS indeksa, ali samo u H_3^+ postoje dijatropne struje. Negativna vrednost NICS indeksa u Li_3^+ povezana je sa jakim lokalnim strujama oko atoma litijuma. Slično tome, u ispitivanim Be-B klasterima, NICS(0) vrednosti za Be_3 prsten i NICS(1) vrednosti za $\text{B}_{10}/\text{B}_{11}$ prsten imaju veliki doprinos od lokalnih struja indukovanih oko atoma berilijuma. Samim tim, NICS(1) vrednosti za $\text{B}_{10}/\text{B}_{11}$ prsten ne daju uvid u opis aromatičnosti π elektronskog sistema u ispitivanim Be-B kompleksima.

3.5. Veza između magnetnih osobina i elektronske strukture klastera bora

Dobro je poznato da se magnetne osobine nekih molekula mogu predvideti na osnovu broja elektrona. Tako, Hikelovo i Berdovo pravilo uspešno predviđaju aromatični/antiaromatični karakter, a samim tim i magnetne osobine, monocikličnih anulena u singletnom i prvom pobuđenom tripletnom stanju.^{73,178} Ova pravila su nađena kod organskih jedinjenja, ali je pokazano da se ona mogu generalizovati. Stoga, cilj ovog istraživanja je bio da ispitamo vezu između broja elektrona i nađenih magnetnih osobina klastera bora. Tokom ovog istraživanja, uvideli smo da u obzir treba uzeti i Mandadovo pravilo, koje je opštije u odnosu na prethodno pomenuta pravila. Ovo je bio prvi put da se Mandadovo pravilo primeni na klasterne bora.

Fokus istraživanja opisanih u prethodnom delu disertacije su heterogeni klasteri bora, kod kojih se monociklična struktura nalazi u sendviču između jedinica koje čine heteroatomi.^{159,160,165,176} Kako bismo ispitali vezu između magnetnih osobina i elektronske strukture ispitivanih klastera, dobijeni rezultati su sumirani u tabeli 3.11. Cilj je da se vidi da li na osnovu broja elektrona možemo predvideti nađene magnetne osobine ispitivanih klastera. U klasteru Be_2B_6 u singletnom i tripletnom stanju π elektronski sistem ima konfiguraciju zatvorene ljuske sa $4n + 2$ elektrona, i nađeno je da ovaj elektronski sistem indukuje dijatropne struje, tako da π elektroni u ovom klasteru u oba spinska stanja doprinose aromatičnom karakteru, što bi bilo u skladu sa Hikelovim pravilom (tabela 3.11). Konfiguraciju zatvorene ljuske σ pod sistema sa 4 elektrona u singletnom stanju klastera Be_2B_6 , karakterišu indukovane paratropne struje što možemo takođe objasniti na osnovu Hikelovog $4n$ pravila (tabela 3.11). Sa druge strane, 4 σ elektrona u tripletnom molekulu Be_2B_6 imaju konfiguraciju otvorene ljuske i indukuju dijatropne struje, tj. doprinose aromatičnosti molekula, što možemo objasniti uopštavanjem Berdovog pravila aromatičnosti (tabela 3.11).

Tabela 3.11. Karakter π i σ struja u ispitivanim sistemima. Oznaka * je za konfiguraciju otvorene ljuske. Oznaka # je za tripletne strukture oblika kišobrana.

molekul	spinsko stanje	broj π elektrona	karakter π struja	broj σ elektrona	karakter σ struja
Be ₂ B ₆	singlet	6	dijatropan	4	paratropan
	triplet	6	dijatropan	4*	dijatropan
Mg ₂ B ₆	singlet	6	dijatropan	4	nema globalnih struja
	triplet	6	dijatropan	4*	dijatropan
Ca ₂ B ₆	singlet	6	dijatropan	4	nema globalnih struja
	triplet	6	dijatropan	4*	dijatropan
Sr ₂ B ₆	singlet	6	dijatropan	4	nema globalnih struja
	triplet	6	dijatropan	4*	dijatropan
Ba ₂ B ₆	singlet	6	dijatropan	4	nema globalnih struja
	triplet	6	dijatropan	3*	dijatropan
Be ₂ B ₇ ⁺	singlet	6	dijatropan	4	paratropan
	triplet	6	dijatropan	4*	dijatropan
Be ₂ B ₈ ²⁺	singlet	6	dijatropan	4	paratropan
	triplet	6	dijatropan	4*	dijatropan
BeB ₈	singlet	6	dijatropan	6	dijatropan
	triplet	4*	dijatropan	6	dijatropan
	triplet [#]	6	dijatropan	6*	paratropan
MgB ₈	singlet	6	dijatropan	6	dijatropan
	triplet	6	dijatropan	6*	paratropan
	triplet [#]	6*	paratropan	6	dijatropan
Be ₆ B ₁₀ ²⁻	singlet	12	dijatropan	12	dijatropan
Be ₆ B ₁₁ ⁻	singlet	12	dijatropan	12	dijatropan

Ova pravilnost se donekle može proširiti i na klustere tipa M₂B₆ (M = Mg, Ca, Sr i Ba). U svim klasterima M₂B₆ (M = Mg, Ca, Sr i Ba) šest π elektrona zadržava konfiguraciju zatvorene ljuske i u singletnom i u tripletnom stanju, i u skladu sa generalizovanim Hikelovim pravilom, doprinose aromatičnosti (indukuju dijatropne struje, tabela 3.11). Međutim, situacija je malo složenija sa σ elektronskim sistemom klastera M₂B₆ (M = Mg, Ca, Sr i Ba). Na osnovu Hikelovog pravila četiri σ elektrona u singletnom stanju bi trebalo da doprinose antiaromatičnosti (indukuju paratropne struje). Međutim, rezultati našeg istraživanja pokazuju da je ciklična delokalizacija σ elektrona veoma slaba i nema globalnih gustina struje, što ukazuje da je sistem σ -nearomatičan. Dok u tripletnom stanju, σ podsistem sa konfiguracijom otvorene ljuske u kome se nalazi četiri elektrona doprinosi aromatičnosti, što je u skladu sa Berdovim pravilom.

Hikelovo i Berdovo pravilo se mogu posmatrati kao specijalni slučajevi opštijeg pravila koje je definisao Mandado sa saradnicima, koje se može povezati i sa magnetnim osobinama.^{74,179} U oba spinska stanja klastera Be₂B₆ π podsistem ima 3 α i 3 β elektrona, pa je nađeni α -aromatični i β -aromatični karakter u skladu sa Mandadovim pravilom. σ podsistem u tripletnom klasteru ³Be₂B₆ ima 3 α elektrona i 1 β elektron, i nađeno je da je α -aromatičan i β -aromatičan. Sa druge strane, ovo pravilo se može primeniti i na konfiguraciju zatvorene ljuske σ podsistema koji sadrži 2 α i 2 β elektrona i pokazuje da α -antiaromatičan, ali i β -antiaromatičan. U preostalim molekulima serije M₂B₆ (M = Mg, Ca, Sr i Ba), u oba spinska stanja podsistem sa 6 π elektrona (3 α i 3 β) je α -aromatičan i

β -aromatičan, što je u skladu sa Mandadovim pravilom. Sa druge strane, ovo pravilo daje pogrešna predviđanja da je u singletnom stanju σ elektronski podsistem sa 4 elektrona (2α i 2β) α -antiaromatičan i β -antiaromatičan, jer u ovim sistemima nema globalnih struja. Mandadovo pravilo daje tačna predviđanja za σ elektronski podsistem konfiguracije otvorene ljuske koji sadrži 4 elektrona (3α i 1β), i koji je i α -aromatičan, ali i β -aromatičan. Prednost Mandadovog pravila je što se može primeniti na sisteme sa neparnim brojem elektrona, kao što je slučaj σ podsistema klastera ${}^3\text{Ba}_2\text{B}_6$. U klasteru ${}^3\text{Ba}_2\text{B}_6$ σ podsistem sadrži 3 elektrona (2α i 1β), pa je α -antiaromatičan i β -aromatičan. Ovakva predviđanja nisu moguća primenom ni Hikelovog, ni Berdovog pravila, jer se ova pravila mogu primeniti samo na paran broj elektrona. Karakter suprotstavljene aromatičnosti α i β elektrona σ podsistema u klasteru ${}^3\text{Ba}_2\text{B}_6$ potvrđen je i vrednostima SCI indeksa (tabela 3.2). Međutim, ova predviđanja nisu u skladu sa dobijenima mapama gustina struja.¹⁵⁹ Stoga, klaster ${}^3\text{Ba}_2\text{B}_6$ je dobar primer da pravila zasnovana na broju elektrona, koja su kvalitativne prirode, ne mogu da pruže kvantitativna predviđanja magnetnih osobina različitih spinskih stanja, tj. u slučaju suprotstavljene α - i β -aromatičnosti ne mogu predvideti koja će komponenta imati dominantan doprinos.

Klaster Be_2B_6 pripada seriji klastera tipa $\text{Be}_2\text{B}_x^{x-6}$ koji sadrže x -člani prsten bora između dva atoma berilijuma. Na osnovu pravila zasnovanih na broju elektrona može se predvideti da će svi kompleksi tipa $\text{Be}_2\text{B}_x^{x-6}$ pokazati karakter dvostruke aromatičnosti (σ -aromatičan i π -aromatičan) u tripletnom stanju i karakter suprotstavljene aromatičnosti (σ -antiaromatičan i π -aromatičan) u singletnom stanju. To je potvrđeno za klaster Be_2B_7^+ i $\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$ (tabela 3.11).

Pravila zasnovana na broju elektrona se uspešno mogu primeniti u predviđanju aromatičnog karaktera klastera BeB_8 i MgB_8 (tabela 3.11). Najstabilnija struktura klastera BeB_8 i MgB_8 sadrži šest σ i šest π elektrona, koji indukuju dijatropne struje. Ovi sistemi su dvostruko aromatični (σ -aromatični i π -aromatični), što je u skladu sa Hikelovim pravilom. U najstabilnijoj tripletnoj strukturi klastera BeB_8 , šest π elektrona ima konfiguraciju zatvorene ljuske na koju se može uspešno primeniti Hikelovo pravilo, jer ovi elektroni indukuju dijatropne struje. Međutim, konfiguracija σ elektrona je otvorene ljuske, pa se na njih može primeniti Berdovo pravilo. Četiri σ elektrona indukuju dijatropne struje, u skladu sa Berdovim pravilom. Ova pravila uspešno predviđaju karakter suprotstavljene aromatičnosti najstabilnije tripletne strukture klastera MgB_8 : σ elektroni indukuju dijatropne struje, dok π elektroni indukuju paratropne struje. Šest σ elektrona ima konfiguraciju zatvorene ljuske na koju se primenjuje Hikelovo pravilo, pa je sistem σ -aromatičan, dok šest π elektrona ima konfiguraciju otvorene ljuske, pa u skladu sa Berdovim pravilom, ovaj sistem je π -antiaromatičan. U tripletnim strukturama oblika kišobrana klastera BeB_8 i MgB_8 javlja se karakter suprotstavljene magnetne aromatičnosti, u skladu sa Hikelovim i Berdovim pravilom. U klasteru BeB_8 σ elektroni doprinose antiaromatičnosti, dok π elektroni doprinose aromatičnosti, suprotno od MgB_8 gde σ elektroni doprinose aromatičnosti, a π elektroni antiaromatičnosti.

U klasterima $\text{Be}_6\text{B}_{10}^{2-}$ i $\text{Be}_6\text{B}_{11}^-$ i u σ i u π podgrupi nalazi se 12 elektrona. Ako jednostavno primenimo Hikelovo pravilo, ono ne bi dalo dobro predviđanje. Međutim, na osnovu izgleda molekulskih orbitala (slika 3.23) možemo reći da je 10 elektrona delokalizovano u prstenu atoma bora, dok su 2 elektrona podeljena na dva Be_3 prstena. Samim tim, generalizovano Hikelovo pravilo je u skladu sa dijatropnim strujama koje indukuju elektroni ovih podgrupa.

3.5.1. Disk klasteri

Do sada su pravila zasnovana na broju elektrona primenjena na monociklične strukture klastera bora. Međutim, postavlja se pitanje da li će ova pravila važiti kod složenijih sistema, kakvi su disk klasteri bora. Grupa disk klastera je složenije strukture, jer u sebi ima više ciklova (spoljašnji, unutrašnji).

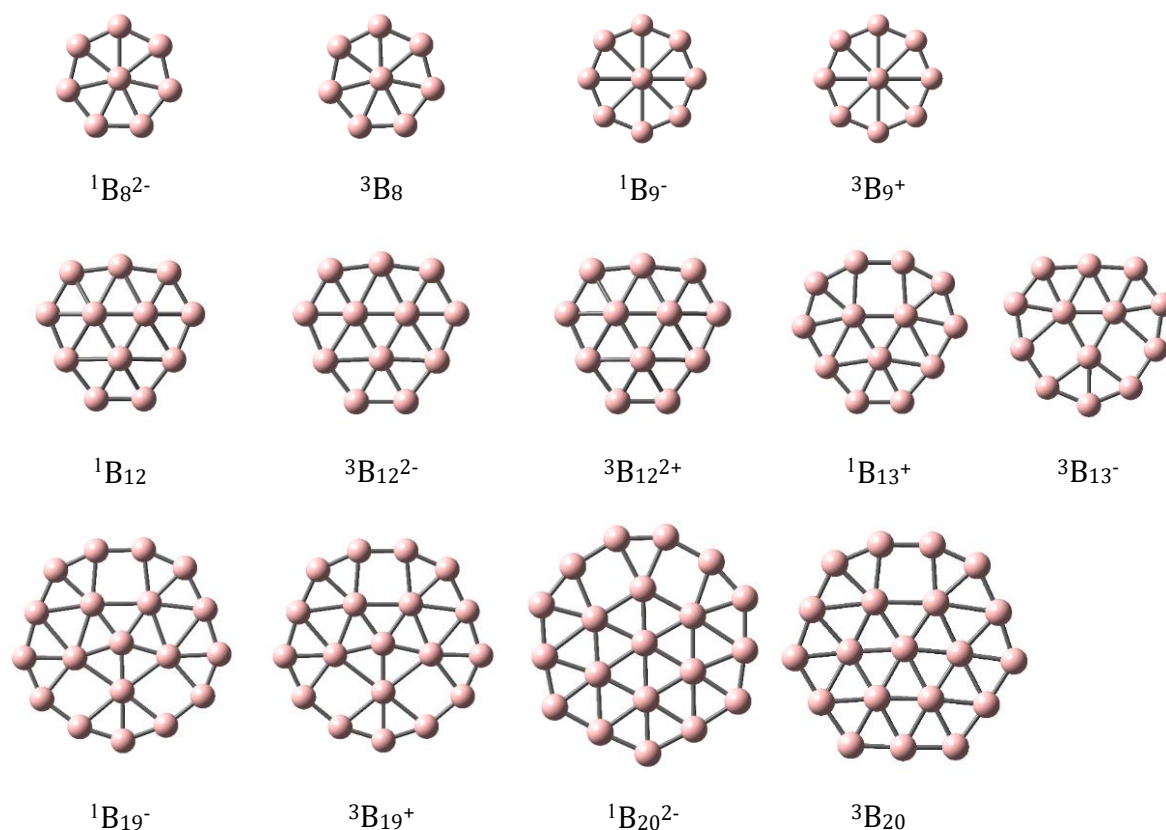
Disk klasteri bora optimizovani su na B3LYP/def2-TZVP nivou teorije (slika 3.30). Gustine magnetno indukovanih struja su izračunate primenom CTOCD-DZ metode na B3LYP/def2-TZVP nivou teorije.

Disk klastere bora koje smo ispitivali čine klasteri $^1B_8^{2-}$, $^1B_9^-$, $^1B_{12}$, $^1B_{13}^+$, $^1B_{19}^-$ i $^1B_{20}^{2-}$ koji su u osnovnom stanju singletni molekuli (slika 3.30). Od optimizovanih geometrija ovih molekula, naelektrisanje klastera je povećano/smanjeno za 2, pa su geometrije optimizovane i u singletnom i u tripletnom stanju. Naime, pravila zasnovana na broju elektrona predviđaju drastičnu promenu (anti)aromatičnosti kada se broj π elektrona promeni za 2. Postavlja se pitanje da li, i kojoj meri se mogu generalizovati Hikelovo i Berdovo pravilo za slučaj disk klastera bora. Treba napomenuti da smo pošli od disk klastera bora za koje je već nađeno da su aromatični, a onda smo u tim sistemima broj elektrona smanjivali/povećavali za 2. Pri tome, ograničili smo se na one klastere za koje apsolutna vrednost naelektrisanja nije prešla 2, jer sistemi sa većim naelektrisanjem nisu eksperimentalno relevantni. Primera radi, ako posmatramo klaster $^1B_{20}^{2-}$, razmatran je klaster $^3B_{20}$, ali ne i $^3B_{20}^{4-}$.

Iako su disk klasteri bora prethodno intenzivno ispitivani, i dalje ne postoji opšte prihvaćeni način kako opisati elektronsku strukturu ovakvih klastera. Kao primer možemo navesti klaster B_{19}^- koji ima 58 valentnih elektrona, od kojih 12 pripada π sistemu, dok preostalih 46 pripada σ sistemu. Jan (Yan) je sa saradnicima pokazao da 26 σ elektrona pripada B_{13} prstenu, 10 σ elektrona je delokalizovano unutar B_6 jedinice, a preostalih 10 σ elektrona je delokalizovano između spoljašnjeg i unutrašnjeg prstena.¹⁸⁰ Nedavno je Li (Li) sa saradnicima primenom AdNDP i CMO analize došao do drugačijeg opisa elektronske strukture u ovom klasteru, 6 σ elektrona je delokalizovano unutar B_6 jedinice i 14 σ elektrona delokalizovano između spoljašnjeg i unutrašnjeg prstena.¹⁸¹ Ono oko čega su se oba istraživanja složila je to da je ovaj sistem dvostruko aromatičan.

U ovom delu biće prikazana primena jednostavnog modela čestice u prstenu kako bi se opisala elektronska struktura disk klastera bora, kako u singletnom, tako i u tripletnom stanju. Za takvu podelu molekulskih orbitala zasnovanoj isključivo na molekulskim orbitalama i njihovim nodalnim karakteristikama ispitivane su gustine magnetno indukovanih struja.¹⁸² Pravila zasnovana na broju elektrona primenjena su na seriju disk klastera bora u singletnom i tripletnom stanju.

Optimizovane strukture ispitivanih disk klastera bora prikazane su na slici 3.30. Svi prikazani klasteri su planarni, osim $^1B_{12}$ i $^3B_{12}^{2+}$ koji imaju oblik činije, ali odstupanje od planarnosti je veoma malo. Klasteri bora koji su dobijeni iz osnovnih molekula promenom naelektrisanja, stabilniji su u tripletnom stanju, nego u singletnom stanju. Reč je o klasterima B_8 , B_9^+ , B_{12}^{2-} , B_{12}^{2+} , B_{13}^- , B_{19}^+ i B_{20} kod kojih je singlet-triplet separacija u opsegu od 8,6 do 50,2 kJ mol⁻¹.¹⁸² Samo za B_{19}^+ i B_{20} dobijene disk strukture nisu strukture globalnog minimuma, jer klasteri sa brojem atoma većim od osamnaest grade trodimenzionalne strukture.



Slika 3.30. Optimizovane strukture disk klastera bora

Ispitivani disk klasteri bora imaju $3n - q$ valentnih elektrona, gde n predstavlja broj atoma bora, a q naelektrisanje klastera. Kod neplanarnih sistema, podela molekulskih orbitala na σ i π formalno nije moguća. Međutim, većina ispitivanih disk klastera bora je planarna, dok su kod ${}^1B_{12}$ i ${}^3B_{12}^{2+}$ odstupanja od potpune planarnosti veoma mala. Stoga je podela molekulskih orbitala u ispitivanim klasterima bora izvršena vizuelno. σ i π molekulske orbitale su one koje su simetrične i antisimetrične u odnosu na horizontalnu ravan refleksije molekula. Stoga, bilo je lako odrediti ukupan broj σ i π elektrona. Elektronska struktura disk klastera bora ispitivana je primenom jednostavnog modela čestice na prstenu. Naime, rešenja Šredingerove jednačine za česticu koja se kreće u prstenu su funkcije koje se razlikuju po broju i prirodi nodalnih površina. Nađeno je da postoji slaganje između molekulskih orbitala disk klastera bora i sopstvenih funkcija u modelu čestice na prstenu. Ako je R radijus prstena, μ masa čestice, $a_{m,n}$ radijus koji odgovara nultoj funkciji, dok su n i m radijalni i angularni kvantni brojevi, energija je definisana na sledeći način:¹⁷

$$E = \frac{\hbar^2(a_{m,n})^2}{2\mu R^2}, n = 1,2,3, \dots; m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.3)$$

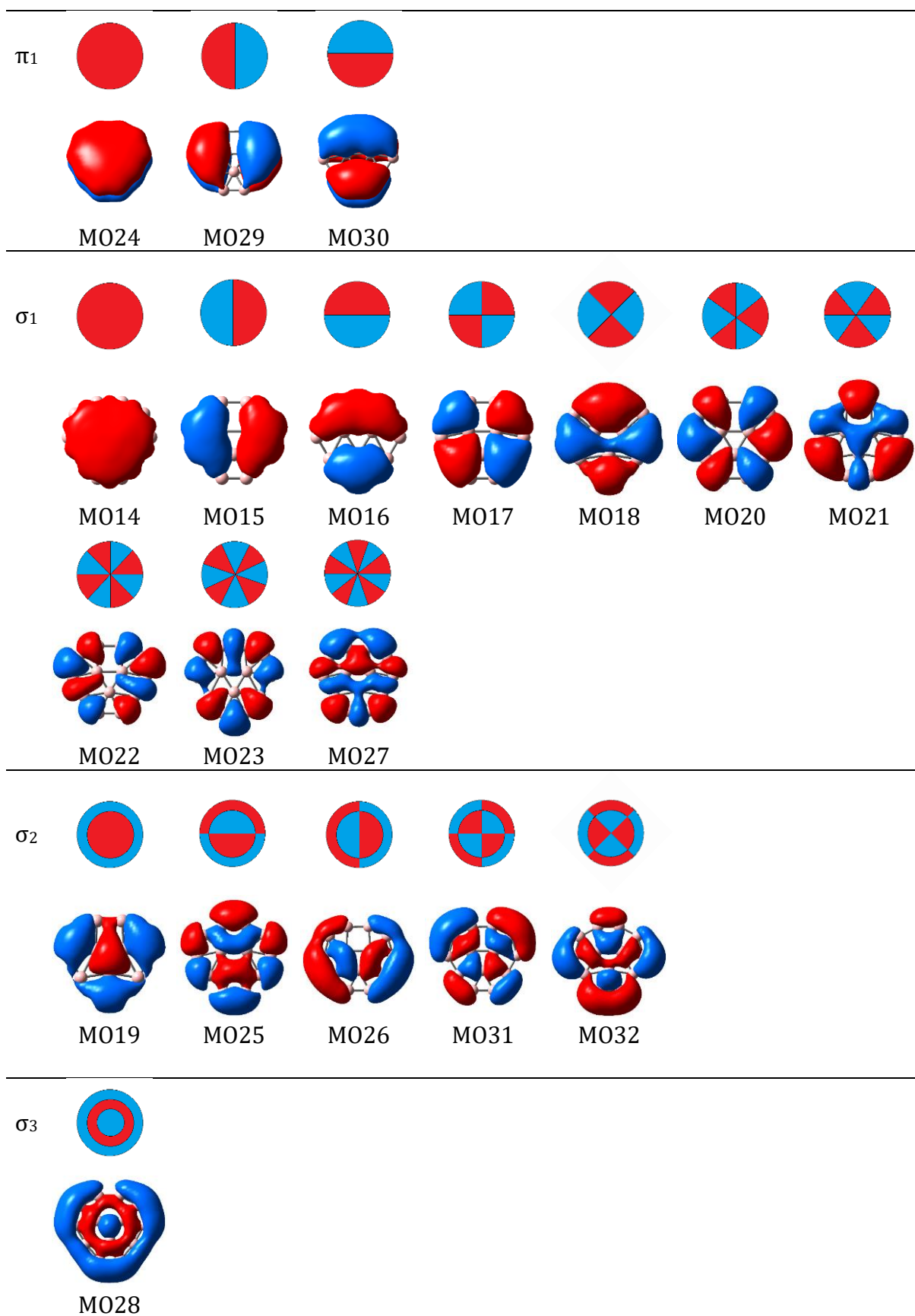
Svako stanje u modelu čestice na prstenu određeno je kombinacijom radijalnih (n) i angularnih (m) kvantnih brojeva. Za svaku σ i π molekulsku orbitalu, kvantni brojevi n i m određeni su na osnovu nodalnih karakteristika, što, u stvari, predstavlja broj radijalnih i angularnih čvornih ravni. Model čestice na prstenu predviđa da je svaka molekulska orbitala okarakterisana sa $n - 1$ radijalnih čvornih ravni i $|m|$ angularnih čvornih ravni. σ i π molekulske orbitale koje imaju isti broj radijalnih čvornih ravni grupisane su u

odgovarajuće σ_n i π_n podgrupe. U okviru svake σ_n i π_n podgrupe, ne-(kvazi)-degenerisane molekulske orbitale se razlikuju po broju angularnih čvornih ravni.

Tabela 3.12. Podela valentnih elektrona na σ i π doprinose, koji su zatim podeljene na σ_n i π_n podgrupe na osnovu broja radijalnih čvornih ravni ($n - 1$)

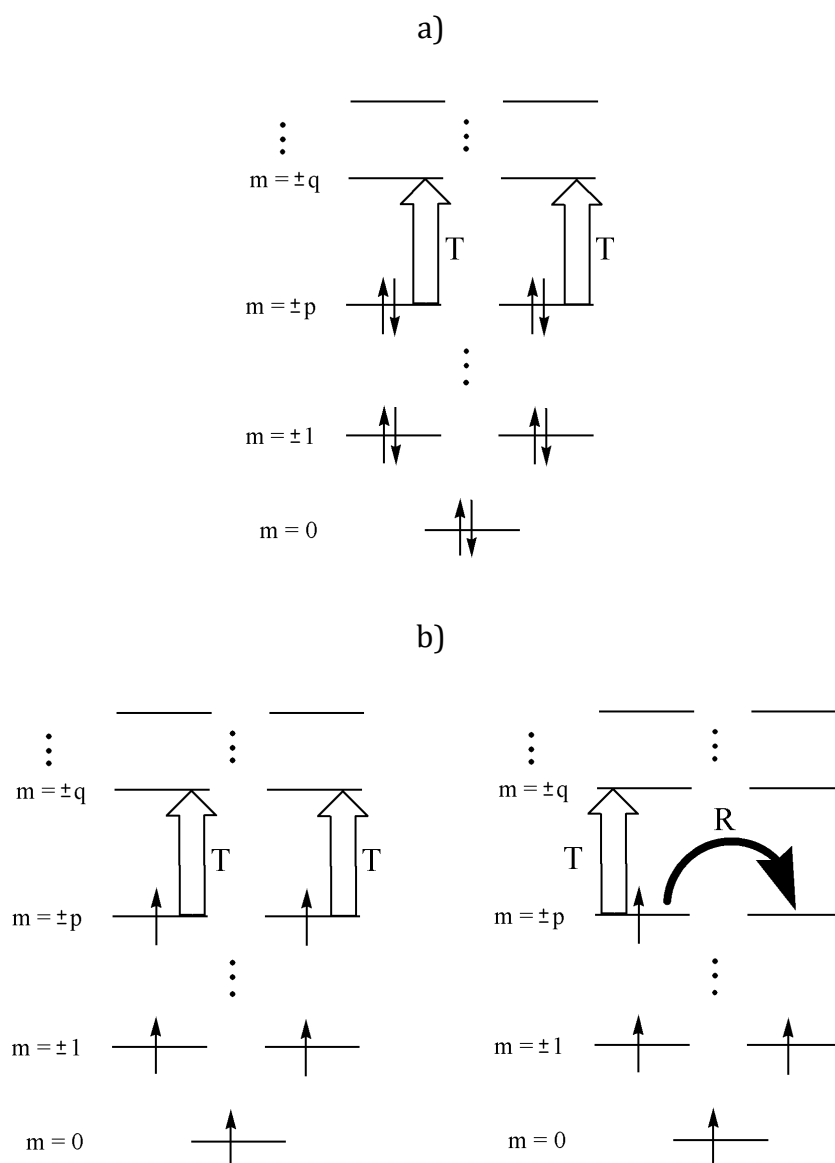
	N_{total}	$N_{\sigma total}$	N_{σ_1}	N_{σ_2}	N_{σ_3}	$N_{\pi total}$	N_{π_1}	N_{π_2}
$^1B_8^{2-}$	26	20	14	6		6	6	
3B_8	24	20	14	6		4	4	
$^1B_9^-$	28	22	16	6		6	6	
$^3B_9^+$	26	22	16	6		4	4	
$^1B_{12}$	36	30	18	10	2	6	6	
$^3B_{12}^{2-}$	38	30	18	10	2	8	8	
$^3B_{12}^{2+}$	34	28	18	8	2	6	6	
$^1B_{13}^+$	38	32	20	10	2	6	6	
$^3B_{13}^-$	40	32	20	10	2	8	8	
$^1B_{19}^-$	58	46	26	14	6	12	10	2
$^3B_{19}^+$	56	46	26	14	6	10	9	1
$^1B_{20}^{2-}$	62	50	26	14	10	12	10	2
$^3B_{20}$	60	48	26	14	8	12	10	2

Kao primer, na slici 3.31 prikazane su valentne CMO klastera $^1B_{13}^+$. Postoji šest π elektrona koji popunjavaju 3 CMO koje nemaju radijalnih čvornih ravni ($n = 1$) pa ove orbitale pripadaju π_1 podgrupi. Na analogan način se ova analiza može izvršiti i nad σ elektronima. Međutim, treba imati u vidu da su σ CMO nešto složenije jer nastaju iz $2s$ - $2p_x$ - $2p_y$ mešanja, dok π molekulske orbitale su zasnovane samo na $2p_z$ atomskim orbitalama. U svakom slučaju, nodalne karakteristike σ molekulskih orbitala se mogu jednostavno odrediti (tabela 3.12). U klasteru B_{13}^+ , postoji 10 σ orbitala bez radijalnih čvornih ravni koje pripadaju σ_1 podgrupi, 5 σ orbitala sa jednom radijalnom čvornom ravni koje pripadaju σ_2 podgrupi i 1 σ orbitala sa dve radijalne čvorne ravni koja pripada σ_3 podgrupi. Kako su σ i π podgrupe popunjene elektronima prikazano je u tabeli 3.12. Na isti način analizirani su i ostali ispitivani klasteri bora.¹⁸²



Slika 3.31. Prikaz valentnih CMO orbitala klastera ${}^1B_{13}^+$ podjeljenih na σ_n i π_n podgrupe na osnovu broja radijalnih čvornih ravni ($n - 1$). Slike iznad prikazuju izgled i broj radijalnih i angularnih čvornih ravni. Svaka podgrupa ima isti broj radijalnih čvornih ravni, dok se broj angularnih čvornih ravni u podgrupi razlikuje.

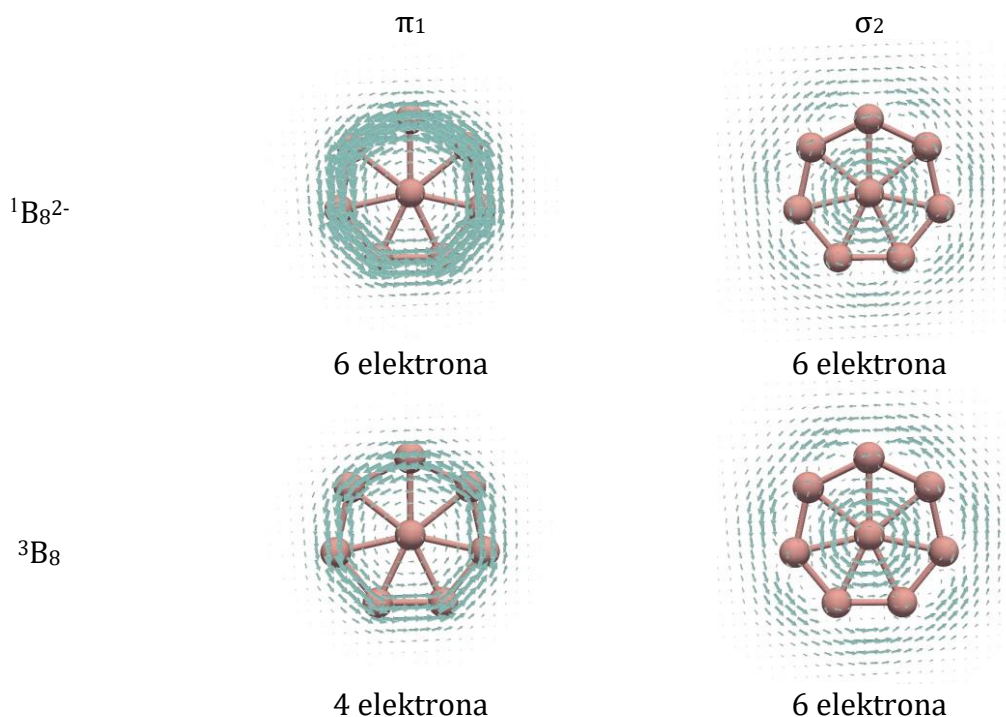
Ispitivani klasteri bora grupisani su na osnovu elektronskih i geometrijskih karakteristika. Za sve sisteme, analizirani su doprinosi σ_n i π_n podgrupa gustini struje. CTOCD-DZ metoda daje vezu između gustina indukovanih struja i elektronske strukture posmatranog molekula na sledeći način: dijatropne (ili paratropne) gustine struja dolaze iz virtuelnih translacionih (ili rotacionih) prelaza iz popunjenih u virtuelne orbitale.^{138,141} Udeo posmatranog orbitalnog prelaza određen je i energetsom razlikom. Sa povećanjem energetske razlike između popunjenih i virtuelnih orbitala, doprinos takvog prelaza je manji. Samim tim se poreklo gustine struja može objasniti pomoću nekoliko elektrona koji popunjavaju orbitale blizu najviše popunjene orbitale (HOMO). Pokušali smo da ova izborna pravila zasnovana na simetriji i energiji koja važe za monociklične sisteme primenimo na disk klastere bora. Ova pravila se mogu preformulisati kroz broj angularnih čvornih ravni orbitale: dijatropne struje se javljaju ako se prelazi dešavaju iz popunjene orbitale koja ima jednu angularnu čvornu ravan manje nego odgovarajuća virtuelna orbitala, dok su paratropne struje posledica prelaza kod kojih i popunjena i virtuelna orbitala imaju isti broj angularnih čvornih ravni. Ako ova pravila primenimo na σ_1 podsistem, možemo zaključiti da će ova podgrupa dati veoma slabe gustine struja, jer je ova podgrupa u potpunosti popunjena, pa ne postoje prelazi u ovoj podgrupi. Računi su pokazali da σ_1 podgrupa daje zanemarljiv doprinos gustini struja, pa je ispitivanje doprinosa ove podgrupe isključeno. Ova izborna pravila se mogu iskoristiti za predviđanje doprinosa gustini struje preostalih σ_n i π_n podgrupa. Na osnovu modela čestice na prstenu za svaki elektronski podsistem, molekulske orbitale dolaze u paru, osim za $m = 0$. Tako da u σ_n i π_n podgrupama koje imaju konfiguraciju zatvorene ljuske sa $2k + 2$ elektrona (2, 6, 10, 14, ...) jedini mogući translacioni prelaz je iz HOMO u najnižu nepopunjenu molekulsku orbitalu koja ima jednu angularnu čvornu ravan više, pa će ovaj podsistem dati dijatropne struje (slika 3.32). Ovakvo izborno pravilo se može primeniti i na konfiguraciju otvorene ljuske. Kako u neograničenoj metodi α i β elektroni popunjavaju dve odvojene serije orbitala, onda su jedini dozvoljeni prelazi oni koji se dešavaju u posmatranoj seriji. Stoga, ako α (ili β) σ_n i π_n podgrupa ima $2k + 1$ elektrona (1, 3, 5, 7, ...), jedini mogući translacioni prelazi su oni u kojima dolazi do povećanja angularnih čvornih ravni za 1, pa će ovakva podgrupa dati doprinos dijatropnim strujama (slika 3.32). Sa druge strane, ako je broj α (ili β) elektrona u podgrupi paran (2, 4, 6, ...), onda je dominantan prelaz između orbitala koje imaju isti broj angularnih čvornih ravni, što će rezultovati paratropnim strujama. Na ovaj način, primena Hikelovog, Berdovog i Mandadovog pravila na ispitivane klastere bora može se racionalizovati kombinovanjem izbornih pravila zasnovanih na simetriji, energiji i spinu koja su primenjena u modelu čestice na prstenu.



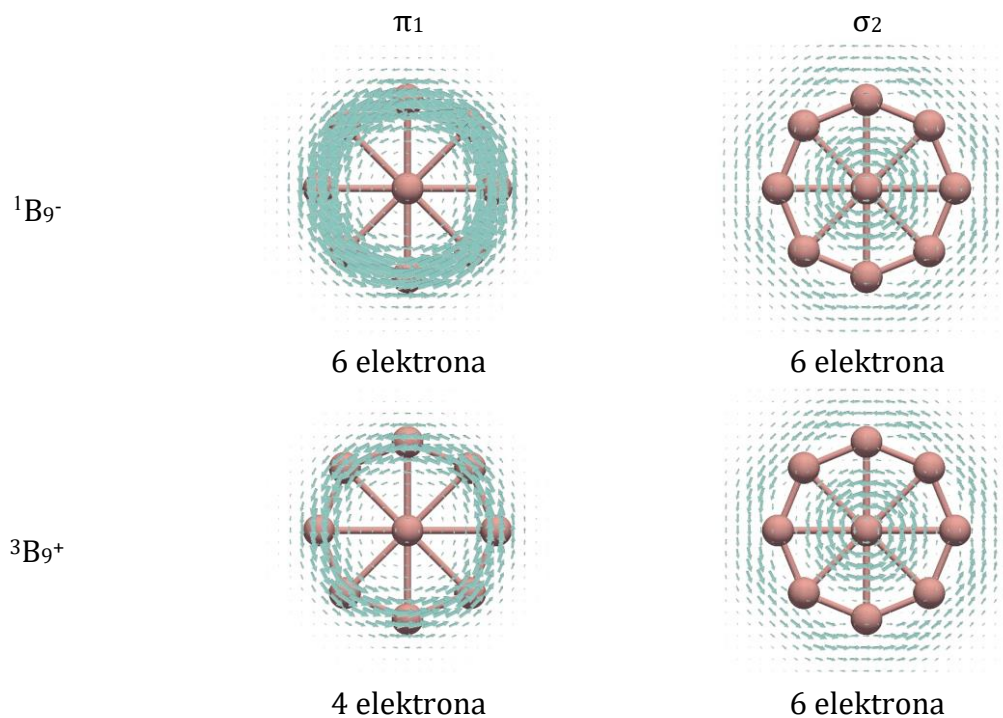
Slika 3.32. Orbitale u modelu čestice na prstenu u podljusci radijalnog kvantnog broja n , i dozvoljene kombinacije angularnog kvantnog broja m , kao i njihov doprinos gustini struje. Rotaciono dozvoljeni prelazi (kada broj angularnih čvornih ravni ostaje isti) su označene iskrivljenim (crnim) strelicama, a translaciono dozvoljeni prelazi (kada se broj angularnih čvornih ravni povećava za 1) označene su praznim (belim) strelicama. a) Konfiguracija zatvorene ljuske sa $4p + 2$ elektrona. Jedini dozvoljeni prelazi su translacioni prelaz iz HOMO u LUMO koji daje dijatropne struje. b) Konfiguracija otvorene ljuske sa $2p + 1$ α (ili β) elektrona (levo): jedini translaciono dozvoljeni prelazi su između HOMO i LUMO nivoa. Konfiguracija otvorene ljuske sa $2p$ α (ili β) elektrona (desno): postoje i translaciono i rotaciono dozvoljeni prelazi. Usled male energetske razlike, rotacioni prelazi dominantno daju doprinos paratropnim strujama

3.5.1.1. Klasteri ${}^1\text{B}_8^{2-}$, ${}^3\text{B}_8$, ${}^1\text{B}_9^-$, ${}^3\text{B}_9^+$

${}^1\text{B}_8^{2-}$ i ${}^1\text{B}_9^-$ klasteri su sličnih geometrijskih i elektronskih osobina. Oba sistema su strukture planarnog molekuskog točka u kojoj je centralni atom bora hepta- i oktakoordinovan. Kada se uporede σ_n i π_n podgrupe klastera ${}^1\text{B}_8^{2-}$ i ${}^1\text{B}_9^-$, jedina razlika je u broju elektrona koji pripadaju σ_1 podgrupi, što se može objasniti različitom veličinom spoljašnjeg prstena u ovim klasterima. Na slikama 3.33 i 3.34 prikazane su mape gustina indukovanih struja za π_1 i σ_2 podsisteme. U tabeli 3.13 prikazane su jačine struja kao srednja vrednost za sve B-B veze u spoljašnjem prstenu. Jačine struja u ovom istraživanju računane su primenom disk metode. Prilikom računa jačina σ struja disk je usmeren duž date veze, kao što je i opisano, dok je za π struje, površina za integraciju obuhvatala dva diska, jedan ispod i jedan iznad ravni molekula. Podešeno je da ukupna površina za integraciju bude ista, i za σ i za π elektrone. Radi lakšeg poređenja jačina struje π elektrona za benzen na istom nivou teorije iznosi $6,7 \text{ nA T}^{-1}$. Intenzitet i distribucija gustine indukovanih struja su veoma slične u ${}^1\text{B}_8^{2-}$ i ${}^1\text{B}_9^-$, kao i u ${}^3\text{B}_8$ i ${}^3\text{B}_9^+$. π_1 i σ_2 podsistemi u ${}^1\text{B}_8^{2-}$ i ${}^1\text{B}_9^-$ indukuju jake dijatropne struje. Priroda dobijenih gustina struje može se objasniti Hikelovim pravilom, jer i π_1 i σ_2 podgrupe u ${}^1\text{B}_8^{2-}$ i ${}^1\text{B}_9^-$ imaju šest elektrona. Do ovih rezultata su takođe došli i Fauvler i Grej (Gray).¹⁷²



Slika 3.33. Mape gustina struja π_1 i σ_2 podsistema u klasterima ${}^1\text{B}_8^{2-}$ i ${}^3\text{B}_8$.



Slika 3.34. Mape gustina struja π_1 i σ_2 podsistema u klasterima ${}^1B_9^-$ i ${}^3B_9^+$.

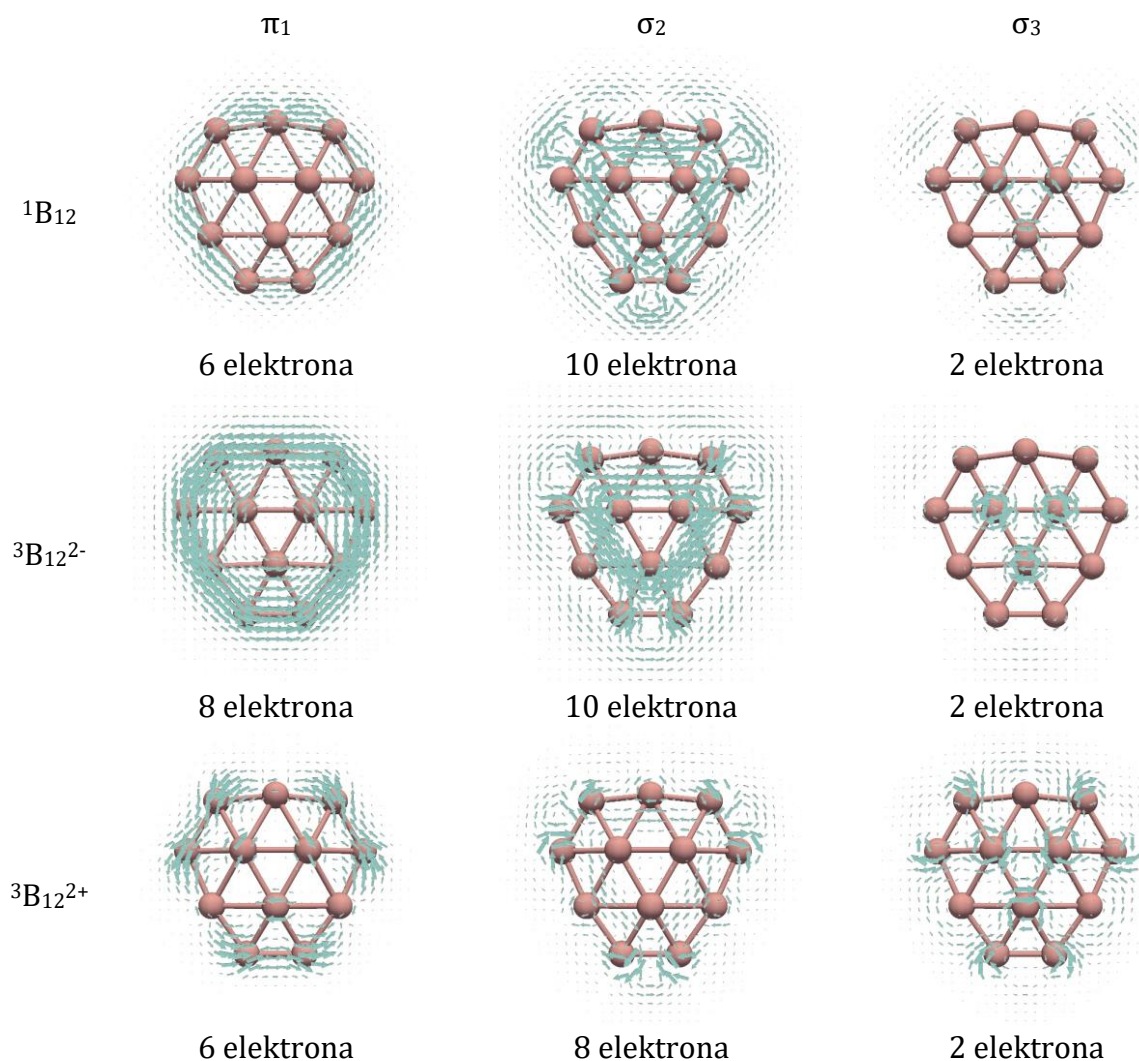
U tripletnim klasterima 3B_8 i ${}^3B_9^+$, konfiguraciju zatvorene ljuske zadržava σ_2 podsistem sa šest elektrona, kao i kod ${}^1B_8^{2-}$ i ${}^1B_9^-$. σ_2 podsistem indukuje jake dijatropne struje što je u skladu sa Hikelovim pravilom. Kao što se može videti u tabeli 3.13, intenzitet struja σ_2 podsistema veoma je sličan u molekulima prikazanim na slikama 3.33 i 3.34. Sa druge strane, konfiguracija otvorene ljuske sa 4 elektrona javlja se u π_1 podgrupi tripletnog stanja molekula 3B_8 i ${}^3B_9^+$. Ovi elektroni indukuju dijatropne struje što se može objasniti Berdovim pravilom. Na osnovu mapa prikazanih na slikama 3.33 i 3.34, kao i na osnovu jačina struja prikazanih u tabeli 3.13 intenzitet struja koje indukuju elektroni π_1 podsistema u 3B_8 i ${}^3B_9^+$ slabiji je od struja u ${}^1B_8^{2-}$ i ${}^1B_9^-$.

Tabela 3.13. Jačine struja (j , u nA T⁻¹) računane kao srednja vrednost svih bor-bor veza uključenih u posmatrani unutrašnji/spoljašnji prsten ispitivanih klastera.

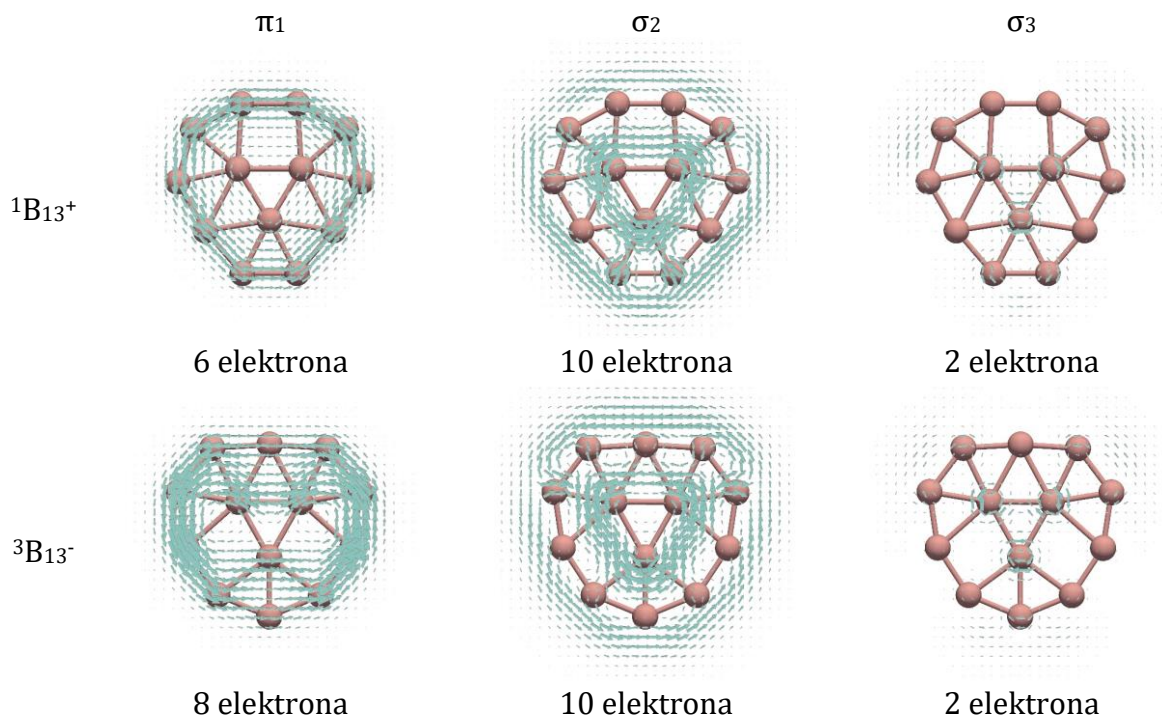
molekul	prsten	σ_2	σ_3	π_1	π_2
¹ B ₈ ²⁻		4,8		6,0	
³ B ₈		5,1		4,1	
¹ B ₉ ⁻		4,6		6,3	
³ B ₉ ⁺		4,6		4,2	
¹ B ₁₂	unutrašnji	1,9	0,3	1,1	
	spoljašnji	3,8	0,2	3,6	
³ B ₁₂ ²⁻	unutrašnji	2,7	0,2	1,2	
	spoljašnji	4,5	0,01	6,2	
³ B ₁₂ ²⁺	unutrašnji	1,4	0,4	0,3	
	spoljašnji	1,6	0,4	2,8	
¹ B ₁₃ ⁺	unutrašnji	3,0	0,4	1,2	
	spoljašnji	4,8	0,4	4,2	
³ B ₁₃ ⁻	unutrašnji	3,0	0,3	1,0	
	spoljašnji	5,2	0,3	5,1	
¹ B ₁₉ ⁻	unutrašnji	5,9	1,4	1,9	1,3
	spoljašnji	5,2	1,0	6,0	0,6
³ B ₁₉ ⁺	unutrašnji	6,5	1,2	-3,6	0,5
	spoljašnji	4,7	1,1	-6,5	0,3
¹ B ₂₀ ²⁻	unutrašnji	2,0	-7,6	3,3	0,9
	spoljašnji	2,5	0,6	7,3	0,7
³ B ₂₀	unutrašnji	2,4	-1,9	3,9	0,6
	spoljašnji	2,0	1,6	6,7	0,7

3.5.1.2. Klasteri ${}^1\text{B}_{12}$, ${}^3\text{B}_{12}{}^{2-}$, ${}^3\text{B}_{12}{}^{2+}$, ${}^1\text{B}_{13}{}^+$, ${}^3\text{B}_{13}{}^-$

Strukturu klastera ${}^1\text{B}_{12}$ i ${}^1\text{B}_{13}{}^+$ čine tročlani prsten u centru okružen devetočlanim i desetočlanim spoljašnjim prstenom. Dok je struktura klastera ${}^1\text{B}_{13}{}^+$ planarna, ${}^1\text{B}_{12}$ ima strukturu koja podseća na činiiju. Različita veličina spoljašnjeg prstena razlog je različite popunjenosti σ_1 podgrupe. Postoji 18 elektrona u σ_1 podgrupi klastera ${}^1\text{B}_{12}$, i 20 elektrona u σ_1 podgrupi klastera ${}^1\text{B}_{13}{}^+$. π_1 , σ_2 i σ_3 podsistemi sadrže 6, 10 i 2 elektrona u klasterima ${}^1\text{B}_{12}$ i ${}^1\text{B}_{13}{}^+$. Kao što se na mapama prikazanim na slikama 3.35 i 3.36 može videti, π_1 i σ_2 podsistemi indukuju dijatropne struje, dok elektroni u σ_3 podsistemu indukuju veoma slabe struje u klasterima ${}^1\text{B}_{12}$ i ${}^1\text{B}_{13}{}^+$. Za ove klasterne, jačine struja računata su za sve B-B veze u spoljašnjem i unutrašnjem prstenu, kao što je prikazano u tabeli 3.13. Ovi podaci takođe ukazuju na to da su indukovane struje u klasterima B_{12} i $\text{B}_{13}{}^+$ veoma slične za sve ispitivane podgrupe.



Slika 3.35. Mape gustina struja π_1 , σ_2 i σ_3 podsistema u klasterima ${}^1\text{B}_{12}$, ${}^3\text{B}_{12}{}^{2-}$ i ${}^3\text{B}_{12}{}^{2+}$.



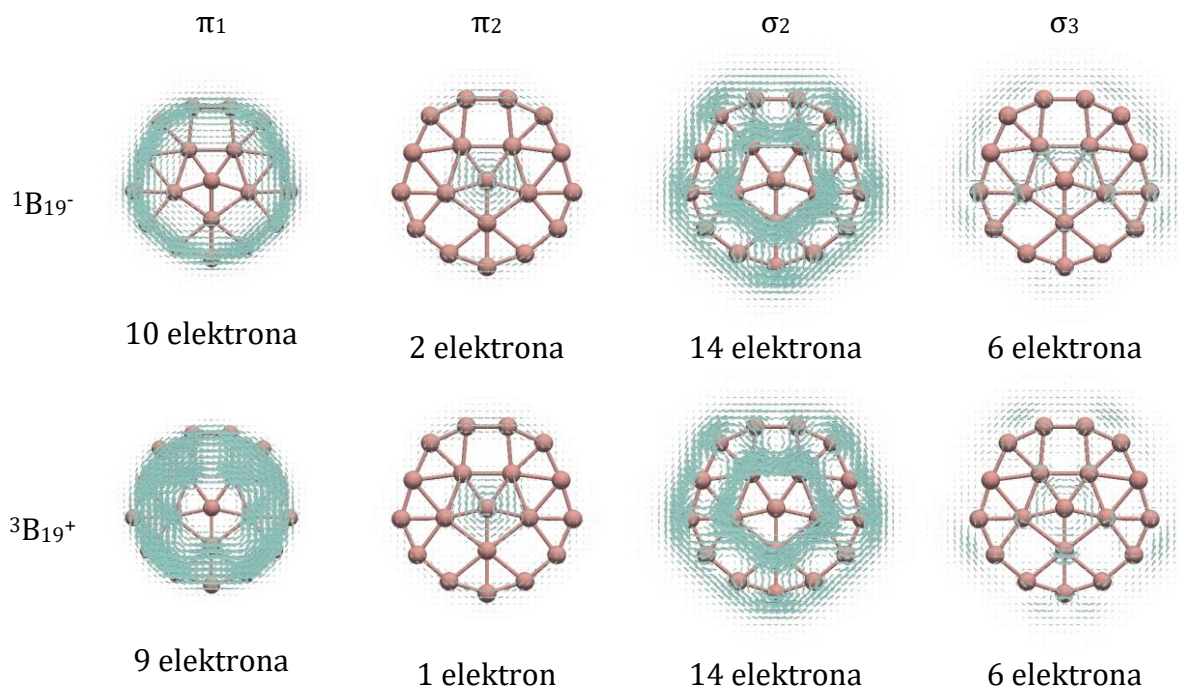
Slika 3.36. Mape gustina struja π_1 , σ_2 i σ_3 podsistema u klasterima ${}^1B_{13}^+$ i ${}^3B_{13}^-$.

U tripletnim molekulima ${}^3B_{12}^{2-}$ i ${}^3B_{13}^-$, σ_2 i σ_3 podsistemi su iste popunjenosti kao i u klasterima ${}^1B_{12}$ i ${}^1B_{13}^+$, dok se dodatna dva elektrona smestaju u π_1 podgrupu koja je konfiguracije otvorene ljuske sa osam elektrona. Na osnovu mapa sa slika 3.35 i 3.36 vidi se da elektroni u π_1 podgrupi indukuju dijatropne struje kako i Berdovo pravilo predviđa. Gustina struja π_1 elektrona u ${}^3B_{12}^{2-}$ i ${}^3B_{13}^-$ jače su nego u klasterima ${}^1B_{12}$ i ${}^1B_{13}^+$.

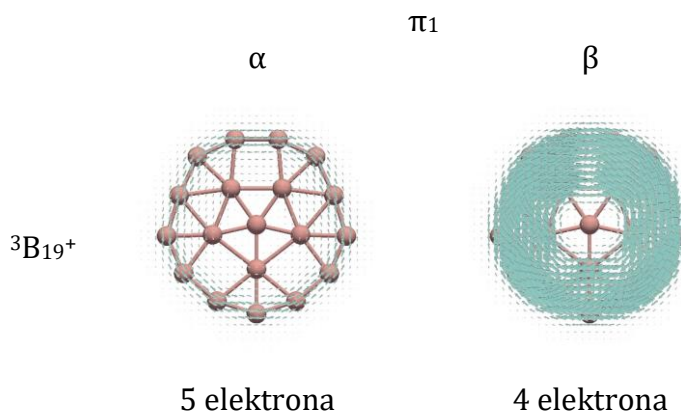
U tripletnom ${}^3B_{12}^{2+}$, nesporeni elektroni su u σ_2 podgrupi. Ovih osam elektrona indukuje dijatropne struje, što je u skladu sa Berdovim pravilom. Sa druge strane, elektroni u π_1 i σ_3 su konfiguracije zatvorene ljuske sa istim brojem elektrona (tabela 3.12) i veoma sličnim magnetnim odgovorom (tabela 3.13) kao i u ${}^1B_{12}$.

3.5.1.3. Klasteri ${}^1\text{B}_{19^-}$, ${}^3\text{B}_{19^+}$

Struktura klastera ${}^1\text{B}_{19^-}$ je planarna i čini je pentagonalna B_6 jedinica okružena prstenom od 13 atoma bora. U klasteru ${}^1\text{B}_{19^-}$ π molekulske orbitale na osnovu broja radijalnih čvornih ravni mogu da se podele u dve podgrupe, π_1 i π_2 . 10 elektrona pripada π_1 podgrupi, dok 2 elektrona pripada π_2 podgrupi. σ sistem može da se opiše pomoću σ_1 , σ_2 i σ_3 podgrupe u kojima se nalazi 26, 14 i 6 elektrona. Jačine struja računane su kao srednja vrednost svi B-B veza koje čine prsten i to posebno za spoljašnji trinaestočlani prsten, a posebno za unutrašnji petočlani prsten (tabela 3.13). Na osnovu analize gustine struja, svi π i σ podsistemi indukuju dijatropne struje, u skladu sa Hikelovim pravilom (slika 3.37). Najintenzivnije gustine struja indukuju elektroni iz π_1 i σ_2 podsistema, dok elektroni u π_2 i σ_3 podgrupi indukuju mnogo slabije struje. U tripletnom klasteru ${}^3\text{B}_{19^+}$, svi σ podsistemi imaju konfiguraciju zatvorene ljuske kao i u klasteru ${}^1\text{B}_{19^-}$. Razlika između klastera ${}^1\text{B}_{19^-}$ i ${}^3\text{B}_{19^+}$ je u broju elektrona u π sistemu. U klasteru ${}^3\text{B}_{19^+}$, devet elektrona se nalazi u π_1 podgrupi, i jedan elektron u π_2 podgrupi. Ako uporedimo gustine struja koje indukuju elektroni koji pripadaju σ_1 , σ_2 i σ_3 podgrupama, u oba sistema su ove gustine veoma sličnog intenziteta. Sa druge strane, elektroni π_1 podsistema klastera ${}^3\text{B}_{19^+}$ indukuju intenzivne paratropne gustine struja. U klasteru ${}^3\text{B}_{19^+}$ nailazimo na ograničenja Hikelovog i Berdovog pravila, jer se mogu primeniti samo na sisteme sa parnim brojem elektrona. Međutim, Mandadovo pravilo daje tačna predviđanja da pet α elektrona indukuje dijatropne struje, dok četiri β elektrona indukuje paratropne struje (slika 3.38). Mandadovo pravilo može da se primeni i na π_2 podgrupu klastera ${}^3\text{B}_{19^+}$ u kojoj se nalazi jedan α elektron. Mandadovo pravilo uspešno predviđa α i β suprotstavljenu aromatičnost π_1 podsistema klastera ${}^3\text{B}_{19^+}$, ali ovo pravilo ne može da predvidi koji će tip preovladati.



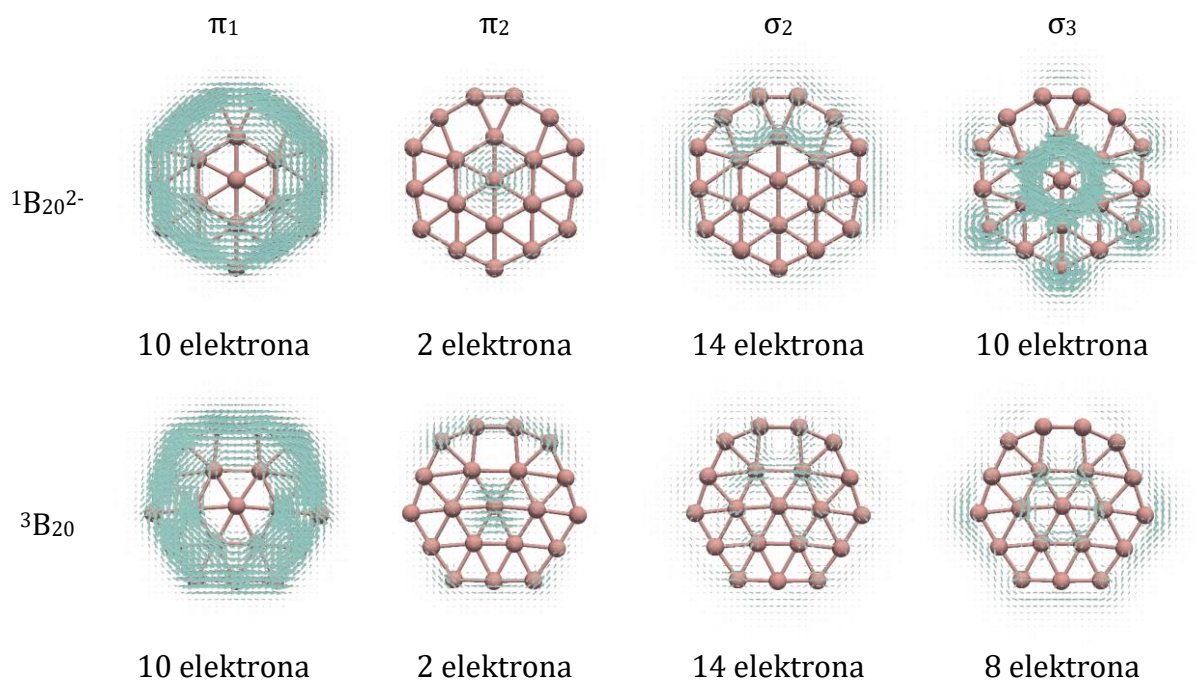
Slika 3.37. Mape gustina struja π_1 , π_2 , σ_2 i σ_3 podsistema u klasterima ${}^1\text{B}_{19^-}$ i ${}^3\text{B}_{19^+}$.



Slika 3.38. Mape gustina struja α - i β -elektrona π_1 podsistema u klasteru ${}^3B_{19}^+$.

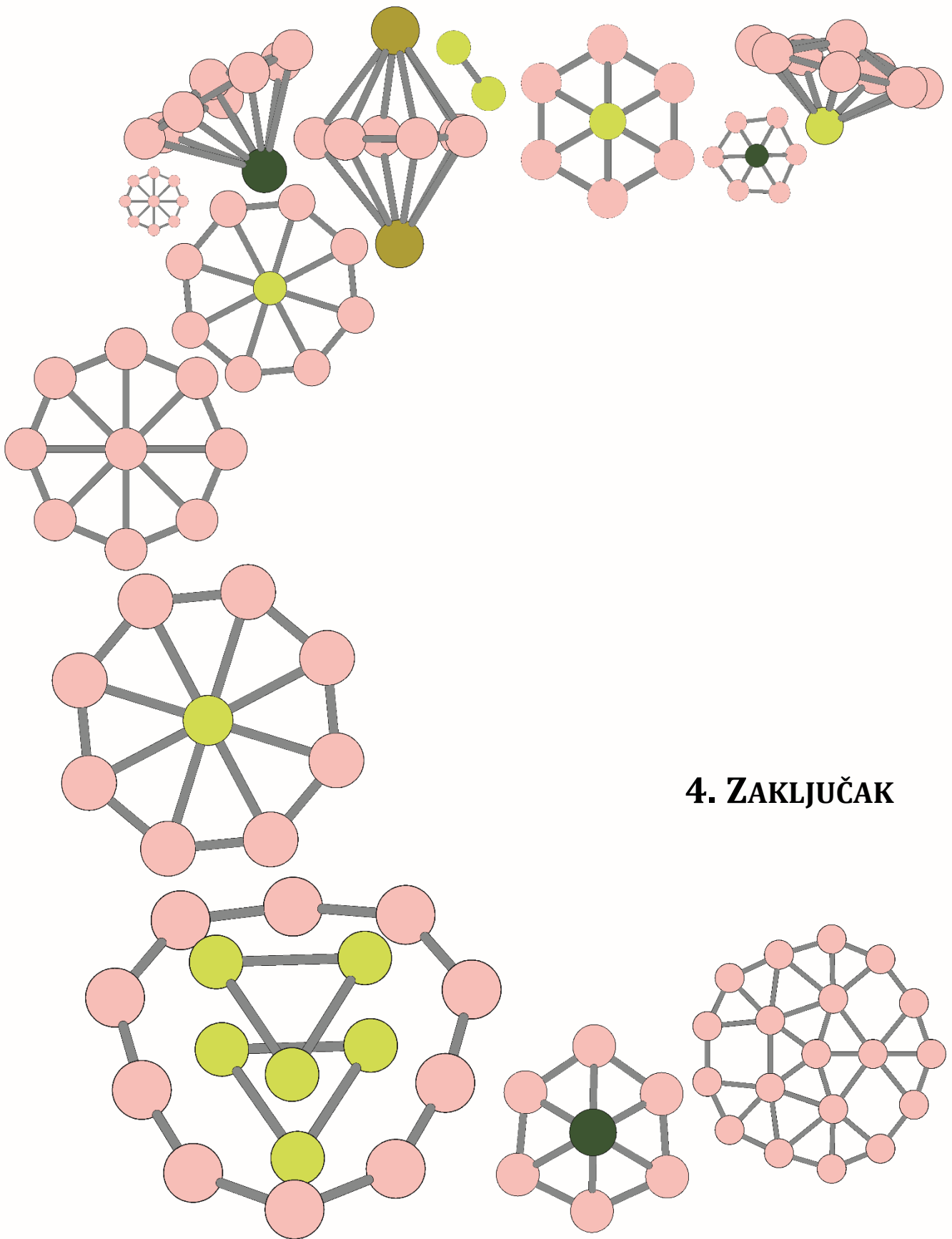
3.5.1.4. Klasteri ${}^1B_{20}^{2-}$, ${}^3B_{20}$

Strukturu klastera ${}^1B_{20}^{2-}$ čine dva koncentrična prstena, spoljašnji B_{13} prsten i unutrašnja heksagonalna B_7 jedinica. Elektronska struktura ovog klastera identična je elektronskoj strukturi klastera ${}^1B_{19}^-$. U klasteru ${}^1B_{20}^{2-}$, baš kao i u ${}^1B_{19}^-$, u π_1 i π_2 podgrupi nalaze se 10 i 2 elektrona, ali i 26 i 14 elektrona u σ_1 i σ_2 podgrupi. Jedina razlika između klastera ${}^1B_{20}^{2-}$ i ${}^1B_{19}^-$ je u broju elektrona koji pripadaju σ_3 podgrupi. U klasteru ${}^1B_{20}^{2-}$ u σ_3 podgrupi ima 10 elektrona. Kako je i popunjenost π podgrupa u klasterima ${}^1B_{20}^{2-}$ i ${}^1B_{19}^-$ tako je i intenzitet i distribucija gustina indukovanih struja veoma slična (slika 3.39). Sa druge strane, σ_2 i σ_3 podsistemi u klasteru ${}^1B_{20}^{2-}$ pokazuju nešto složenije mape gustina struja. U obe σ podgrupe, postoje paratropne struje duž centralnog prstena i dijatropne struje na perimetru. Dobijene gustine struja su u skladu sa prethodnim istraživanjima, i ovakvo magnetno ponašanje se ne može objasniti ni jednim od postojećih pravila zasnovanih na broju elektrona. Ono što se može videti iz mapa gustine struja i jačina struja je da na gustinu struje σ_3 podgrupe veliki doprinos imaju neki od atoma bora na perimetru. Naši računi pokazali su da najveći doprinos gustini struja σ_3 podgrupe imaju orbitale 50 i 51 (HOMO i HOMO-1).¹⁸² Iako su ove dve orbitale formalno dodeljene σ_3 podgrupi, može se videti da se ove orbitale ne slažu u potpunosti sa sopstvenim funkcijama predviđenim modelom čestice na prstenu za $n = 3$ i $m = \pm 2$. Naime, u klasteru ${}^1B_{20}^{2-}$ koji pripada C_{2v} grupi simetrije, kod orbitala 50 (b_2) i 51 (a_1) dolazi do mešanja dva stanja u modelu čestice na disku, jednim okarakterisanim sa $n = 3$ i $m = \pm 2$, i drugim stanjem okarakterisanim sa $n = 2$ i $m = \pm 4$. Do mešanja dva stanja dolazi i kod nepopunjenih orbitala, i to orbitala 56 (b_2) i 57 (a_1). U C_{2v} grupi simetrije, translacije u ravni su a_1 u b_2 simetrije, a rotacije su b_2 simetrije. Samim tim, prelazi $M050 \rightarrow M056$ i $M051 \rightarrow M057$ su translaciono dozvoljeni i indukuju dijatropne struje, jer njihovi proizvodi $b_2 \times b_2$ i $a_1 \times a_1$ daju a_1 . Prelazi $M050 \rightarrow M057$ i $M051 \rightarrow M056$ su dozvoljeni i translaciono (indukuju dijatropne struje) i rotaciono (indukuju paratropne struje) jer njihov proizvod $b_2 \times a_1$ simetrije daje b_2 . U klasteru ${}^3B_{20}$ popunjenost π_1 , π_2 , σ_1 i σ_2 podgrupa je ista kao i u ${}^1B_{20}^{2-}$. U σ_3 podgrupi nalazi se osam elektrona sa konfiguracijom otvorene ljuske. U ovom sistemu dijatropne struje su intenzivne oko B_{13} prstena, ali su u centralnoj jedinici paratropne struje slabe.



Slika 3.39. Mape gustina struja π_1 , π_2 , σ_2 i σ_3 podsistema u klasterima ${}^1B_{20}^{2-}$ i ${}^3B_{20}$.

Rezultati ovog dela našeg istraživanja pokazuju da se jednostavan model čestice na disku može primeniti za opis i racionalizaciju elektronske strukture disk klastera bora. Ovaj model je naročito lako primenjiv kod manjih klastera, dok kod većih dolazi do izvesnih poteškoća. Dalje, nađeno je da se u singletnim i tripletnim stanjima disk klastera bora sa 8, 9, 12, 13 i 19 atoma, magnetne osobine su uspešno racionalizovane primenom pravila zasnovanih na broju elektrona: Hikelovog, Berdovog i Mandadovog pravila. Izuzetak su klasteri ${}^1B_{20}^{2-}$ i ${}^3B_{20}$, kod kojih se magnetni odgovor σ elektronskog sistema se ne može objasniti nijednim od postojećih pravila zasnovanih na broju elektrona.



4. ZAKLJUČAK

Klasteri bora pokazuju niz jedinstvenih elektronskih i strukturnih osobina, koje se često pripisuju elektronskoj deficitarnosti atoma bora. Proučavanje strukture i hemijskog vezivanja u klasterima bora predstavlja izazov, ne samo za teorijsku hemiju, već otvara vrata za različite primene ovih klastera. Klasteri bora pokazuju značajan potencijal u razvoju novih materijala sa željenim električnim, magnetnim i optičkim osobinama. Sve to ukazuje na značaj poznavanja geometrije, elektronske strukture i magnetnih osobina klastera bora.

Jedan deo ove doktorske disertacije bavi se heteronuklearnim klasterima bora koji imaju strukturu inverznog sendviča. Reč je o monocikličnim strukturama koju čine atomi bora, a koja je stabilizovana atomima zemnoalkalnih metala. U ovoj disertaciji ispitivani su sledeći klasteri koji imaju strukture inverznog sendviča: M_2B_6 ($M = Be, Mg, Ca, Sr$ i Ba), $Be_2B_7^+$, $Be_6B_{10}^{2-}$ i $Be_6B_{11}^-$. U prethodnim istraživanjima je nađeno je da su klasteri Be_2B_6 i $Be_2B_7^+$ u svom osnovnom stanju tripletni molekuli. Ovaj rezultat je bio motiv da istražimo kakva će biti elektronska struktura, magnetne osobine i stabilnost analognih klastera M_2B_6 ($M = Mg, Ca, Sr$ i Ba) u kojima je berilijum zamenjen nekim drugim zemnoalkalnim metalom. Naša istraživanja su pokazala da su najstabilnije strukture klastera Mg_2B_6 , Ca_2B_6 , Sr_2B_6 i Ba_2B_6 strukture inverznog sendviča, ali u singletnom stanju. Razlika u stabilnosti singletnih i tripletnih stanja kompleksa zemnoalkalnih metala M_2B_6 može se objasniti aromatičnim osobinama ovih klastera. Gustine magnetno indukovanih struja i multicentrični delokalizacioni SCI indeks su iskorišćeni u analizi aromatičnog karaktera ovih klastera. Nađeno je da u svim M_2B_6 ($M = Be, Mg, Ca, Sr$ i Ba) klasterima šest π elektrona zadržava konfiguraciju zatvorene ljuske i u singletnom i u tripletnom stanju, i indukuje dijatropne struje, što ukazuje na to da su ovi molekuli π -aromatični. Sa druge strane, podsistem sa četiri σ elektrona u singletnom stanju sa konfiguracijom zatvorene ljuske u klasterima M_2B_6 ($M = Mg, Ca, Sr$ i Ba) ne doprinosi aromatičnosti, ciklična delokalizacija elektrona je veoma slaba i nema globalnih gustina struja. Međutim, u klasteru Be_2B_6 , u singletnom stanju σ elektroni indukuju intenzivne paratropne struje što ukazuje na to da je ovaj sistem σ -antiaromatičan, i što objašnjava zašto je ovaj molekul tripletan u svom osnovnom stanju. S druge strane, u tripletnom stanju klastera M_2B_6 ($M = Be, Mg, Ca, Sr$ i Ba), σ podsistem sa konfiguracijom otvorene ljuske u kome se nalazi četiri elektrona doprinosi aromatičnosti.

Klasteri Be_2B_6 i $Be_2B_7^+$ su u svom osnovnom stanju tripletni molekuli, kako su prethodna istraživanja Vanga pokazala.²⁶ Klasteri Be_2B_6 i $Be_2B_7^+$, za koje je nađeno da su tripletni u osnovnom stanju, mogu se posmatrati kao deo serije opšte formule $Be_2B_x^{x-6}$ koji sadrže x -člani prsten bora između dva atoma berilijuma. Ovoj seriji pripadaju i $Be_2B_5^-$ i $Be_2B_8^{2+}$. Kako je najstabilnija struktura klastera $Be_2B_5^-$ već ispitana, sa ciljem da proverimo da li dva atoma Be mogu da stabilizuju i veće monociklične strukture od B_7 , razmatrali smo strukturu klastera $Be_2B_8^{2+}$. Pretragom strukture globalnog minimuma, nađeno je da najstabilnija struktura ovog kompleksa nije struktura inverznog sendviča, već izdužena trakasta struktura sa atomima berilijuma na krajevima u singletnom stanju. Pokazali smo da $Be_2B_7^+$ i $Be_2B_8^{2+}$ imaju karakter dvostruke aromatičnosti (σ -aromatičan i π -aromatičan) u tripletnom stanju, kao i karakter suprotstavljene aromatičnosti (σ -antiaromatičan i π -aromatičan) u singletnom stanju. Međutim, i pored dvostruke aromatičnosti u strukturi inverznog sendviča klastera $Be_2B_8^{2+}$, ova geometrija ne odgovara strukturi globalnog minimuma.

Kako bismo detaljno ispitali efekat prisustva različitih atoma zemnoalkalnih metala u razmatranim klasterima, detaljno smo uporedili osobine klastera BeB_8 i MgB_8 . Ovim

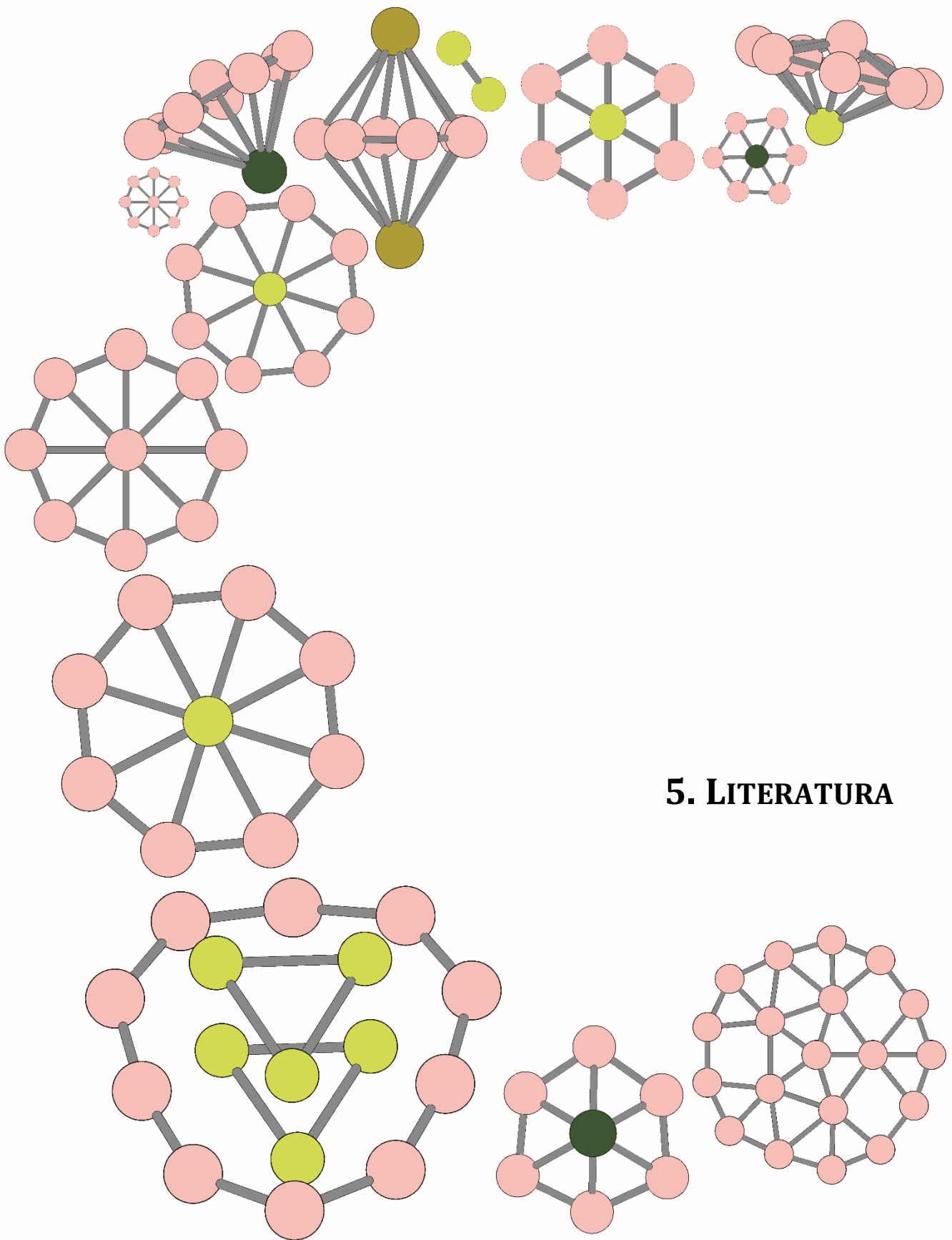
istraživanjem je ujedno pokazano da jedan atom berilijuma ili magnezijuma nisu dovoljni da stabilizuju monocikličnu strukturu koju grade atomi bora. Pretragom globalnog minimuma klastera BeB_8 i MgB_8 nađeno je da su najstabilnije strukture ovih klastera BeB_8 i MgB_8 one u kojima se B_7 prsten nalazi između atoma bora i atoma berilijuma/magnezijuma. Kako je rastojanje između B_7 jedinice i atoma bora mnogo kraće od rastojanja B_7 jedinice i atoma berilijuma/magnezijuma, ova struktura podseća na strukturu oblika kišobrana. NBO analizom utvrđeno je da se ovi klasteri mogu predstaviti kao $[\text{M}]^{2+}[\text{B}_8]^{2-}$ kompleksi sa transferom naelektrisanja sa atoma metala na B-jedinicu. Jon Be^{2+} pokazuje jače vezivne interakcije sa B_8^{2-} fragmentom, nego Mg^{2+} . Glavna komponenta vezivanja između fragmenata $[\text{M}]^{2+}$ i $[\text{B}_8]^{2-}$ potiče od elektrostatičke interakcije, kako je EDA analizom pokazano. Međutim, u klasteru BeB_8 postoje izraženije interakcije kovalentnog tipa, nego u MgB_8 klasteru. CMO i AdNDP analizom dobijeno je da ovi kompleksi sadrže šest σ i šest π elektrona. U najstabilnijim strukturama klastera BeB_8 i MgB_8 i σ i π elektroni indukuju intenzivne dijatropne struje. Prostorna distribucija gustine indukovanih struja u ovim strukturama je različita, kao posledica različitih interakcija između fragmenata $[\text{M}]^{2+}$ i $[\text{B}_8]^{2-}$.

Za klasterne $\text{Be}_6\text{B}_{10}^{2-}$ i $\text{Be}_6\text{B}_{11}^-$ je pokazano da ih čine monociklični $\text{B}_{10}/\text{B}_{11}$ prsten stabilizovan pomoću dve ciklične Be_3 jedinice, jednom iznad i jednom ispod ravni prstena bora. U ovom istraživanju je pokazano da klasterne $\text{Be}_6\text{B}_{10}^{2-}$ i $\text{Be}_6\text{B}_{11}^-$ odlikuju globalne dijatropne struje i izražene negativne vrednosti indeksa NICS, koje su upoređene sa tipičnim dvostruko aromatičnim klasterom C_{10} . Gustine indukovanih struja ovih Be-B klastera su slabije nego u klasteru C_{10} . Kako i σ i π elektroni indukuju dijatropne struje, ovi klasteri spadaju u dvostruko aromatične sisteme. Jačine struja pokazuju da je intenzitet struja σ i π elektrona u Be-B klasterima veoma sličan. Međutim, intenzitet π struja u ovim klasterima je oko 20% slabiji nego u C_{10} , dok je, sa druge strane, intenzitet σ struja 10-20% jači nego u molekulu C_{10} . U svim ispitivanim klasterima su nađeni magnetni odgovori σ i π elektrona mogu biti objašnjeni analizom elektronskih prelaza iz popunjenih u virtuelne molekulske orbitale.

Drugi deo ove doktorske disertacije istražuje primenu pravila zasnovanih na broju elektrona za predviđanje magnetnih osobina heterogenih i homogenih klastera bora. Magnetne osobine klastera M_2B_6 ($\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ i Ba), Be_2B_7^+ , $\text{Be}_2\text{B}_8^{2+}$, BeB_8 , MgB_8 , $\text{Be}_6\text{B}_{10}^{2-}$ i $\text{Be}_6\text{B}_{11}^-$ mogu se predvideti generalizacijom pravila zasnovanim na broju elektrona koja se koriste u organskim molekulima. Jedino u singletnim klasterima M_2B_6 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ i Ba) σ elektroni ne indukuju globalne struje, pa su predviđanja antiaromatičnog karaktera na osnovu generalizovanog Hikelovog pravila pogrešna.

Serijski monociklični struktura klastera bora stabilizovanih atomima zemnoalkalnih metala dopunjena je serijom homogenih klastera bora složenije strukture, nazvanih disk klasteri bora. Ove klasterne odlikuje prsten bora koji u centru sadrži atom bora ili drugi prsten bora. Ispitivani disk klasteri bora u singletnom stanju su B_8^{2-} , B_9^- , B_{12} , B_{13}^+ , B_{19}^- i B_{20}^{2-} . Ova serija disk klastera bora dopunjena je serijom klastera koji su nastali kada se naelektrisanje ovih klastera poveća/smanji za dva. Nađeno je da se molekulske orbitale ovih klastera mogu povezati sa sopstvenim funkcijama modela čestice na prstenu. Molekulske orbitale su grupisane u podgrupe na osnovu broja radijalnih čvornih ravni. Izračunate gustine struja pokazale su da se doprinos svake od dobijenih podgrupa molekulske orbitale mogu uspešno predvideti generalizovanim Hikelovim i Berdovim pravilima. U tripletnom klasteru ${}^3\text{B}_{19}^+$, π elektronski sistem sadrži neparan broj elektrona, pa je doprinos ovog elektronskog podsistema moguće primeniti jedino

Mandadovo pravilo. Odstupanja od nađenih pravilnosti javlja se kod klastera ${}^1\text{B}_{20}{}^{2-}$ gde elektroni u σ podgrupi indukuju i dijatropne i paratropne struje, kao i kod ${}^1\text{B}_{20}{}^{2-}$ i ${}^3\text{B}_{20}$, kod kojih elektroni u σ podsistemima indukuju dijatropne struje na B_{13} perimetru i paratropne struje u centralnom prstenu. Ovakav magnetni odgovor se ne može objasniti nijednim od postojećih pravila zasnovanih na broju elektrona.



5. LITERATURA

1. I. Boustani, *Molecular Modelling and Synthesis of Nanomaterials*, 2020, 290.
2. *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, 2014.
3. G. C. Benson, R. Shuttleworth, *J Chem Phys*, 1951, **19**, 130–131.
4. F. A. Cotton, *Inorg Chem*, 1964, **3**, 1217–1220.
5. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, 1985, **318**, 162–163.
6. A. P. Sergeeva, I. A. Popov, Z. A. Piazza, W. L. Li, C. Romanescu, L. S. Wang, A. I. Boldyrev, *Acc Chem Res*, 2014, **47**, 1349–1358.
7. J. Weßing, C. Ganesamoorthy, S. Kahlal, R. Marchal, C. Gemel, O. Cador, A. C. H. Da Silva, J. L. F. Da Silva, J.-Y. Saillard, R. A. Fischer, *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, **57**, 14630–14634.
8. O. Janka, S. M. Kauzlarich, *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, 2021, 1–19.
9. J. Benigna, *J Chem Educ*, 2014, **91**, 1299–1305.
10. A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H. J. Zhai, L. S. Wang, *Coord Chem Rev*, 2006, 250, 2811–2866.
11. E. Weintraub, *Transactions of the American Electrochemical Society*, 1909, **16**, 165–184.
12. B. Albert, H. Hillebrecht, *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, **48**, 8640–8668.
13. J. Barroso, S. Pan, G. Merino, *Chem Soc Rev*, 2022, **51**, 1098–1123.
14. S. Pan, J. Barroso, S. Jalife, T. Heine, K. R. Asmis, G. Merino, *Acc Chem Res*, 2019, **52**, 2732–2744.
15. D. Moreno, S. Pan, L. L. Zeonjuk, R. Islas, E. Osorio, G. Martínez-Guajardo, P. K. Chattaraj, T. Heine, G. Merino, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 8140–8143.
16. W. Huang, A. P. Sergeeva, H.-J. Zhai, B. B. Averkiev, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *Nat Chem*, 2010, **2**, 202–206.
17. T. B. Tai, R. W. A. Havenith, J. L. Teunissen, A. R. Dok, S. D. Hallaert, M. T. Nguyen, A. Ceulemans, *Inorg Chem*, 2013, **52**, 10595–10600.
18. A. P. Sergeeva, Z. A. Piazza, C. Romanescu, W. L. Li, A. I. Boldyrev, L. S. Wang, *J Am Chem Soc*, 2012, **134**, 18065–18073.
19. E. Shakerzadeh, L. van Duong, E. Tahmasebi, M. T. Nguyen, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, **21**, 8933–8939.
20. X. Wu, L. Sai, S. Zhou, P. Zhou, M. Chen, M. Springborg, J. Zhao, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, **22**, 12959–12966.

21. D. J. Joshi, N. I. Malek, S. K. Kailasa, *New J. Chem.*, 2022, **46**, 4514–4533.
22. R. B. King, *J Phys Chem A*, 2022, **126**, 901–909.
23. H. J. Zhai, Y. F. Zhao, W. L. Li, Q. Chen, H. Bai, H. S. Hu, Z. A. Piazza, W. J. Tian, H. G. Lu, Y. B. Wu, Y. W. Mu, G. F. Wei, Z. P. Liu, J. Li, S. D. Li, L. S. Wang, *Nat Chem*, 2014, **6**, 727–731.
24. F. Li, P. Jin, D. Jiang, L. Wang, S. B. Zhang, J. Zhao, Z. Chen, *J Chem Phys*, 2012, **136**, 074302.
25. L. Sai, X. Wu, F. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, **24**, 15687–15690.
26. Y.-J. Wang, C.-Q. Miao, J.-J. Xie, Y.-R. Wei, G.-M. Ren, *New Journal of Chemistry*, 2019, **43**, 15979–15982.
27. Y. J. Wang, M. M. Guo, G. L. Wang, C. Q. Miao, N. Zhang, T. D. Xue, *Phys Chem Chem Phys*, 2020, **22**, 20362–20367.
28. Y.-J. Wang, L. Xu, L.-H. Qiao, J. Ren, X.-R. Hou, C.-Q. Miao, *Int J Hydrogen Energy*, 2020, **45**, 12932–12939.
29. Y.-J. Wang, G.-L. Wang, M.-M. Guo, C.-Q. Miao, H.-P. Chen, H.-J. Zhai, *Int J Hydrogen Energy*, 2021, **46**, 24225–24232.
30. Z. H. Cui, W. S. Yang, L. Zhao, Y. H. Ding, G. Frenking, *Angewandte Chemie - International Edition*, 2016, **55**, 7841–7846.
31. T.-T. Chen, W.-L. Li, J. Li, L.-S. Wang, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 2534–2542.
32. J. Du, G. Jiang, *Int J Hydrogen Energy*, 2021, **46**, 19023–19030.
33. H. Huang, B. Wu, Q. Gao, P. Li, X. Yang, *Int J Hydrogen Energy*, 2017, **42**, 21086–21095.
34. R. Yu, J. Barroso, M. Wang, W. Liang, C. Chen, X. Zarate, M. Orozco-Ic, Z. Cui, G. Merino, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 12312–12320.
35. Y.-J. Wang, L.-Y. Feng, J.-C. Guo, H.-J. Zhai, *Chem Asian J*, 2017, **12**, 2899–2903.
36. X. Y. Zhang, J. C. Guo, *J Mol Model*, 2020, **26**, 30.
37. Y.-J. Wang, L.-Y. Feng, H.-J. Zhai, *Chem Asian J*, 2019, **14**, 2945–2949.
38. Y. J. Wang, L. Y. Feng, H. J. Zhai, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, **21**, 18338–18345.
39. R. Islas, D. Inostroza, D. Arias-Olivares, B. Zúñiga-Gutiérrez, J. Poater, M. Solà, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, **22**, 12245–12259.
40. C. Xu, L. Cheng, J. Yang, *J Chem Phys*, 2014, **141**, 124301.
41. H.-R. Li, H. Liu, X.-Y. Zhao, L. Pei, N. Chen, W.-Y. Zan, H.-G. Lu, Y.-K. Wang, Y.-W. Mu, S.-D. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 25009–25015.

42. W. Liang, J. Barroso, S. Jalife, M. Orozco-Ic, X. Zarate, X. Dong, Z. Cui, G. Merino, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 7490–7493.
43. X. Dong, S. Jalife, A. Vásquez-Espinal, J. Barroso, M. Orozco-Ic, E. Ravell, J. L. Cabellos, W. Liang, Z. Cui, G. Merino, *Nanoscale*, 2019, **11**, 2143–2147.
44. X. Dong, Y. Liu, W. Tiznado, J. L. Cabellos-Quiroz, J. Zhao, S. Pan, Z. Cui, *Inorg Chem*, 2022, **61**, 14553–14559.
45. T. N. Griбанова, R. M. Minyaev, V. I. Minkin, *Chem Phys*, 2019, **522**, 44–54.
46. Q. Xu, C. Liu, L. Yang, P. Jin, C. Tang, Z. Chen, *J Mol Model*, 2016, **22**, 184.
47. H. C. Longuet-Higgins, R. P. Bell, *J. Chem. Soc.*, 1943, 250–255.
48. M. Miličić, S. Zarić, *Hemijski pregled*, 2008, **49**, 87–91.
49. M. Miličić, S. Zarić, *Hemijski pregled*, 2008, **49**, 131–137.
50. M. Miličić, S. Zarić, *Hemijski pregled*, 2008, **49**, 110–115.
51. Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. von R. Schleyer, *Chem Rev*, 2005, **105**, 3842–3888.
52. S. Đorđević, S. Radenković, R. Puchta, H. Jiao, N. J. R. Van Eikema Hommes, *Hemijski pregled*, 2022, **63**, 12–16.
53. P. R. von Schleyer, H. Jiao, 1996, **68**, 209–218.
54. A. W. Von Hofmann, *Proceedings of the Royal Society of London*, 1857, **8**, 1–3.
55. M. Faraday, *Philos Trans R Soc Lond*, 1825, **115**, 440–466.
56. A. Hirsch, Z. Chen, H. Jiao, *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, **39**, 3915–3917.
57. I. Gutman, S. Bosanac, *Tetrahedron*, 1977, **33**, 1809–1812.
58. I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić, *J Am Chem Soc*, 1977, **99**, 1692–1704.
59. J. Aihara, *J Am Chem Soc*, 1995, **117**, 4130–4136.
60. T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, *Chem Rev*, 2001, **101**, 1385–1420.
61. D. Sundholm, H. Fliegl, R. J. F. Berger, *WIREs Computational Molecular Science*, 2016, **6**, 639–678.
62. A. Stanger, *J Org Chem*, 2006, **71**, 883–893.
63. F. Feixas, E. Matito, J. Poater, M. Solà, *Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics*, 2016, **22**, 321–335.
64. E. Hückel, *Zeitschrift für Physik*, 1931, **70**, 204–286.
65. W. Von E. Doering, L. H. Knox, *J Am Chem Soc*, 1954, **76**, 3203–3206.
66. M. Solà, *Front Chem*, 2013, 1.

67. A. I. Boldyrev, L. S. Wang, *Chem Rev*, 2005, **105**, 3716–3757.
68. H. Jiao, P. von R. Schleyer, Y. Mo, M. A. McAllister, T. T. Tidwell, *J Am Chem Soc*, 1997, **119**, 7075–7083.
69. P. W. Fowler, E. Steiner, L. W. Jenneskens, *Chem Phys Lett*, 2003, **371**, 719–723.
70. N. C. Baird, *J Am Chem Soc*, 1972, **94**, 4941–4948.
71. A. Soncini, P. W. Fowler, *Chem Phys Lett*, 2008, **450**, 431–436.
72. M. Rosenberg, C. Dahlstrand, K. Kilså, H. Ottosson, *Chem Rev*, 2014, **114**, 5379–5425.
73. D. Chen, D. W. Szczepanik, J. Zhu, M. Solà, *Chemical Communications*, 2020, **56**, 12522–12525.
74. M. Mandado, A. M. Graña, I. Pérez-Juste, *J Chem Phys*, 2008, **129**, 164114–164120.
75. J. Poater, M. Solà, *Chemical Communications*, 2011, **47**, 11647–11649.
76. K. Wade, *J. Chem. Soc. D*, 1971, 792–793.
77. D. M. P. Mingos, *Nature Physical Science*, 1972, **236**, 99–102.
78. H. T. Pham, K. Z. Lim, R. W. A. Havenith, M. T. Nguyen, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18**, 11919–11931.
79. J. Poater, C. Viñas, I. Bennour, S. Escayola, M. Solà, F. Teixidor, *J Am Chem Soc*, 2020, **142**, 9396–9407.
80. J. Chandrasekhar, E. D. Jemmis, P. von Ragué Schleyer, *Tetrahedron Lett*, 1979, **20**, 3707–3710.
81. J. Aihara, *J Phys Chem A*, 2001, **105**, 5486–5489.
82. M. D. Wodrich, C. Corminboeuf, S. S. Park, P. Von Ragué Schleyer, *Chemistry - A European Journal*, 2007, **13**, 4582–4593.
83. C. Romanescu, T. R. Galeev, W.-L. Li, A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, *Acc Chem Res*, 2013, **46**, 350–358.
84. R. Li, X.-R. You, H.-J. Zhai, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, **22**, 25084–25094.
85. L. Van Duong, M. T. Nguyen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 17619–17626.
86. L. Pizzorno, *Integr Med (Encinitas)*, 2015, **14**, 35–48.
87. T. M. Goszczyński, K. Fink, J. Boratyński, *Expert Opin Biol Ther*, 2018, **18**, 205–213.
88. R. N. Grimes, *J Chem Educ*, 2004, **81**, 657.
89. N. Murphy, E. McCarthy, R. Dwyer, P. Farràs, *J Inorg Biochem*, 2021, **218**, 111412.

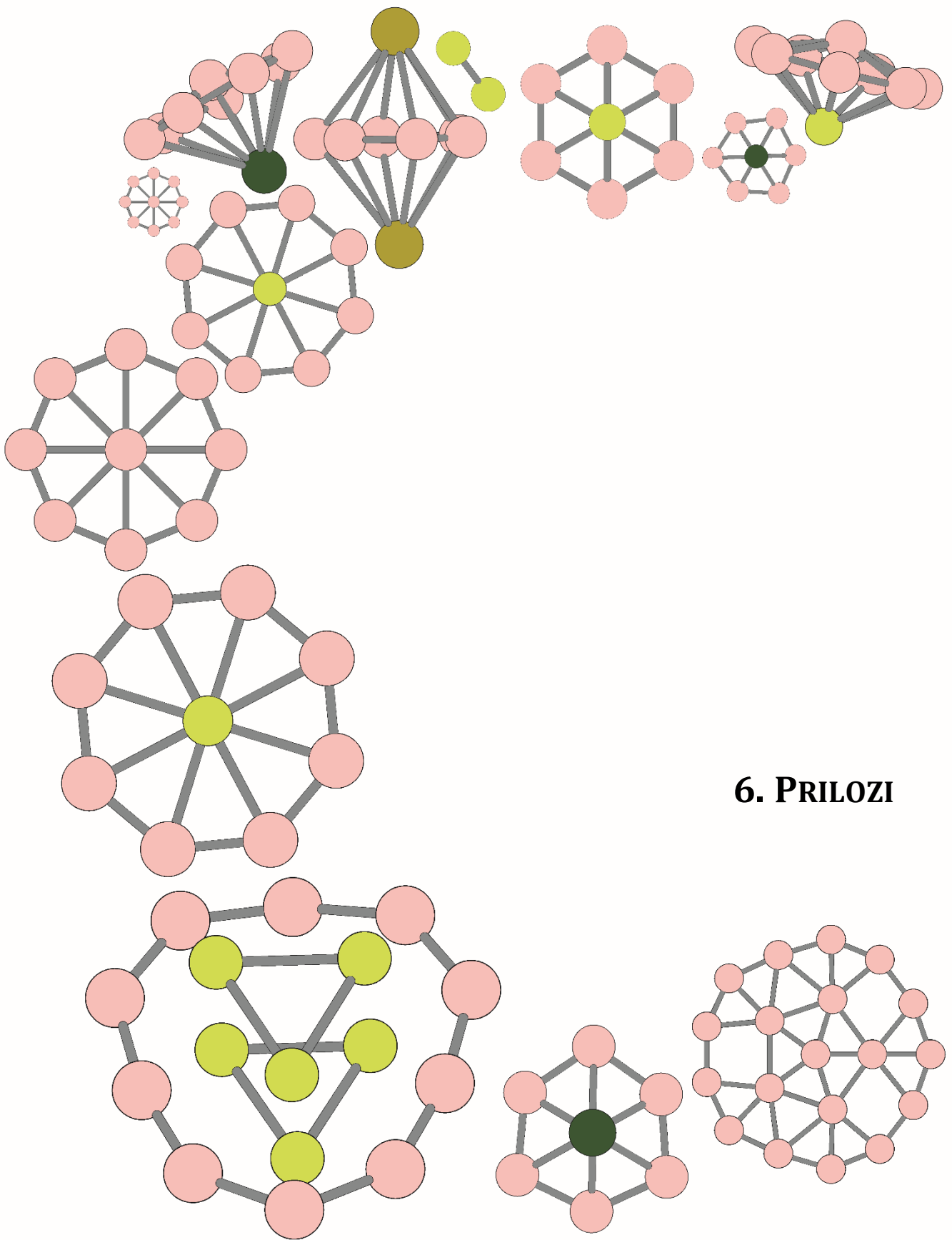
90. E. Oleshkevich, A. Morancho, A. Saha, K. M. O. Galenkamp, A. Grayston, S. G. Crich, D. Alberti, N. Protti, J. X. Comella, F. Teixidor, A. Rosell, C. Viñas, *Nanomedicine*, 2019, **20**, 101986.
91. L. Zhang, Y. L. Ye, X. H. Li, J. H. Chen, W. M. Sun, *J Mol Liq*, 2021, **342**, 117533.
92. A. Barba-Bon, G. Salluce, I. Lostalé-Seijo, Khaleel. I. Assaf, A. Hennig, J. Montenegro, W. M. Nau, *Nature*, 2022, **603**, 637–642.
93. M. Nuez-Martinez, C. I. G. Pinto, J. F. Guerreiro, F. Mendes, F. Marques, A. Muñoz-Juan, J. A. M. Xavier, A. Laromaine, V. Bitonto, N. Protti, S. G. Crich, F. Teixidor, C. Viñas, *Cancers* **2021**, *13*, 6367.
94. J. Plešek, *Chem Rev*, 1992, **92**, 269–278.
95. Z. J. Leśnikowski, *Expert Opin Drug Discov*, 2016, **11**, 569–578.
96. Z. J. Leśnikowski, *J Med Chem*, 2016, **59**, 7738–7758.
97. P. Hunter, *EMBO Rep*, 2009, **10**, 125–128.
98. W. Tjarks, *J Organomet Chem*, 2000, **614–615**, 37–47.
99. J. P. Scheifers, Y. Zhang, B. P. T. Fokwa, *Acc Chem Res*, 2017, **50**, 2317–2325.
100. W. Shao, G. Tai, C. Hou, Z. Wu, Z. Wu, X. Liang, *ACS Appl Electron Mater*, 2021, **3**, 1133–1141.
101. C.-C. He, S.-G. Xu, Y.-J. Zhao, H. Xu, X.-B. Yang, *Nanoscale*, 2021, **13**, 9881–9887.
102. W. Shao, G. Tai, C. Hou, Z. Wu, Z. Wu, X. Liang, *ACS Appl Electron Mater*, 2021, **3**, 1133–1141.
103. G. Duret, R. Quinlan, P. Bissereet, N. Blanchard, *Chem Sci*, 2015, **6**, 5366–5382.
104. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature*, 2001, **410**, 63–64.
105. Z. Zhang, E. S. Penev, B. I. Yakobson, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 6746–6763.
106. M.-A. Légaré, C. Prankevicius, H. Braunschweig, *Chem Rev*, 2019, **119**, 8231–8261.
107. L. Kong, K. Wu, L. Chen, *Front Phys (Beijing)*, 2018, **13**, 138105.
108. Y. Duo, Z. Xie, L. Wang, N. Mahmood Abbasi, T. Yang, Z. Li, G. Hu, H. Zhang, *Coord Chem Rev*, 2021, **427**, 213549.
109. E. K. Yildirim, *Int J Mod Phys B*, 2015, **29**, 1550172.
110. J. Wang, H.-Y. Zhao, Y. Liu, *ChemPhysChem*, 2014, **15**, 3453–3459.
111. J.-J. Guo, H.-Y. Zhao, J. Wang, Y. Liu, *RSC Adv.*, 2020, **10**, 8303–8308.

112. K. B. Idrees, K. O. Kirlikovali, C. Setter, H. Xie, H. Brand, B. Lal, F. Sha, C. S. Smoljan, X. Wang, T. Islamoglu, L. K. Macreadie, O. K. Farha, *J Am Chem Soc*, 2023, **145**, 23433–23441.
113. M. Goodarzi, F. Nazari, F. Illas, *J Comput Chem*, 2018, **39**, 1795–1805.
114. J. C. Axtell, L. M. A. Saleh, E. A. Qian, A. I. Wixtrom, A. M. Spokoyny, *Inorg Chem*, 2018, **57**, 2333–2350.
115. P. Lodahl, A. Ludwig, R. J. Warburton, *Phys Today*, 2022, **75**, 44–50.
116. T. Guo, Q. Tang, Y. Guo, H. Qiu, J. Dai, C. Xing, S. Zhuang, G. Huang, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, **13**, 306–311.
117. J. Hao, G. Tai, J. Zhou, R. Wang, C. Hou, W. Guo, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, **12**, 17669–17675.
118. B. Averkiev, Utah State University, 2009.
119. H. Zhai, M.-A. Ha, A. N. Alexandrova, *J Chem Theory Comput*, 2015, **11**, 2385–2393.
120. H. Wang, Y. Wang, J. Lv, Q. Li, L. Zhang, Y. Ma, *Comput Mater Sci*, 2016, **112**, 406–415.
121. P. Mitikiri, G. Jana, S. Sural, P. K. Chattaraj, *Int J Quantum Chem*, 2018, **118**, e25672.
122. F. Weinhold, C. R. Landis, E. D. Glendening, *Int Rev Phys Chem*, 2016, **35**, 399–440.
123. F. Weinhold, *J Comput Chem*, 2012, **33**, 2363–2379.
124. D. Yu. Zubarev, A. I. Boldyrev, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 5207–5217.
125. J. P. Foster, F. Weinhold, *J Am Chem Soc*, 1980, **102**, 7211–7218.
126. J. Pedersen, K. V Mikkelsen, *RSC Adv.*, 2022, **12**, 2830–2842.
127. P. Bultinck, R. Ponec, S. Van Damme, *J Phys Org Chem*, 2005, **18**, 706–718.
128. M. Giambiagi, M. S. de Giambiagi, C. D. dos Santos Silva, A. P. de Figueiredo, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2000, **2**, 3381–3392.
129. I. Gutman, B. Furtula, S. Radenković, 2004, **59**, 699–704.
130. A. B. Sannigrahi, T. Kar, *J Chem Educ*, 1988, **65**, 674.
131. M. Giambiagi, M. S. de Giambiagi, K. C. Mundim, *Struct Chem*, 1990, **1**, 423–427.
132. P. Lazzeretti, *Prog Nucl Magn Reson Spectrosc*, 2000, **36**, 1–88.
133. D. Sundholm, M. Dimitrova, R. J. F. Berger, *Chem. Commun.*, 2021, **57**, 12362–12378.
134. Fias Stijn, Ghent University, 2011.

135. P. W. Atkins, R. S. Friedman, *Molecular quantum mechanics*, Oxford university press, 2011.
136. P. Lazzeretti, M. Malagoli, R. Zanasi, *Chem Phys Lett*, 1994, **220**, 299–304.
137. T. A. Keith, R. F. W. Bader, *Chem Phys Lett*, 1993, **210**, 223–231.
138. E. Steiner, P. W. Fowler, *J Phys Chem A*, 2001, **105**, 9553–9562.
139. S. Coriani, P. Lazzeretti, M. Malagoli, R. Zanasi, *Theor Chim Acta*, 1994, **89**, 181–192.
140. R. Zanasi, *J Chem Phys*, 1996, **105**, 1460–1469.
141. E. Steiner, P. W. Fowler, *Chemical Communications*, 2001, 2220–2221.
142. E. Steiner, P. W. Fowler, R. W. A. Havenith, *J Phys Chem A*, 2002, **106**, 7048–7056.
143. P. von R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. van E. Hommes, V. G. Malkin, O. L. Malkina, *J Am Chem Soc*, 1997, **119**, 12669–12670.
144. S. Radenković, S. Đorđević, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, **23**, 11240–11250.
145. P. Lazzeretti, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 217–223.
146. E. Steiner, P. W. Fowler, L. W. Jenneskens, *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, **40**, 362–366.
147. C. Corminboeuf, T. Heine, G. Seifert, P. von R. Schleyer, J. Weber, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 273–276.
148. I. Cernusak, P. W. Fowler, E. Steiner, *Mol Phys*, 2000, **98**, 945–953.
149. S. Van Damme, G. Acke, R. W. A. Havenith, P. Bultinck, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 11746–11755.
150. P. Bultinck, *Faraday Discuss.*, 2007, **135**, 347–365.
151. E. Steiner, A. Soncini, P. W. Fowler, *Org Biomol Chem*, 2005, **3**, 4053–4059.
152. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian Inc., Wallingford CT*, 2009.

153. R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, 2019.
154. A. Utkarsh, 2015.
155. H. Fliegl, D. Sundholm, S. Taubert, J. Jusélius, W. Klopper, *J Phys Chem A*, 2009, **113**, 8668–8676.
156. G. Monaco, R. Zanasi, S. Pelloni, P. Lazzeretti, *J Chem Theory Comput*, 2010, **6**, 3343–3351.
157. T. J. P. Irons, L. Spence, G. David, B. T. Speake, T. Helgaker, A. M. Teale, *Journal of Physical Chemistry A*, 2020, **124**, 1321–1333.
158. S. Elhay, J. Kautsky, *ACM Trans. Math. Softw.*, 1987, **13**, 399–415.
159. S. Đorđević, S. Radenković, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, **24**, 5833–5841.
160. S. Đorđević, S. Radenković, *New Journal of Chemistry*, 2020, **44**, 19780–19788.
161. O. Yañez, R. Báez-Grez, D. Inostroza, W. A. Rabanal-León, R. Pino-Rios, J. Garza, W. Tiznado, *J Chem Theory Comput*, 2019, **15**, 1463–1475.
162. A. C. Ross, B. H. Caballero, R. J. Cousins, K. L. Tucker, T. R. Ziegler, *Modern nutrition in health and disease*, Wolters Kluwer Health Adis (ESP), 2012.
163. J. R. Balmes, J. L. Abraham, R. A. Dweik, E. Fireman, A. P. Fontenot, L. A. Maier, J. Muller-Quernheim, G. Ostiguy, L. D. Pepper, C. Saltini, C. R. Schuler, T. K. Takaro, P. F. Wambach, *Am J Respir Crit Care Med*, 2014, **190**, e34–e59.
164. Z. Pu, M. Ge, Q. Li, *Sci China Chem*, 2010, **53**, 1737–1745.
165. S. Đorđević, S. Radenković, *ChemPhysChem*, 2022, **23**, e202200070.
166. A. P. Sergeeva, B. B. Averkiev, H.-J. Zhai, A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, *J Chem Phys*, 2011, **134**, 224304.
167. Y. Wang, J. Lv, L. Zhu, Y. Ma, *Phys Rev B*, 2010, **82**, 94116.
168. Y. Wang, J. Lv, L. Zhu, Y. Ma, *Comput Phys Commun*, 2012, **183**, 2063–2070.
169. M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery Jr, *J Comput Chem*, 1993, **14**, 1347–1363.
170. T. Lu, F. Chen, *J Comput Chem*, 2012, **33**, 580–592.
171. P. Su, H. Li, *J Chem Phys*, 2009, **131**, 014102.
172. P. W. Fowler, B. R. Gray, *Inorg Chem*, 2007, **46**, 2892–2897.
173. L. Y. Feng, J. C. Guo, P. F. Li, H. J. Zhai, *Chem Asian J*, 2020, **15**, 1094–1104.
174. L. Y. Feng, J. C. Guo, P. F. Li, H. J. Zhai, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, **20**, 22719–22729.

175. J. C. Guo, L. Y. Feng, Y. J. Wang, S. Jalife, A. Vásquez-Espinal, J. L. Cabellos, S. Pan, G. Merino, H. J. Zhai, *Angewandte Chemie - International Edition*, 2017, **56**, 10174–10177.
176. S. Đorđević, S. Radenković, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, **21**, 7105–7114.
177. P. W. Fowler, N. Mizoguchi, D. E. Bean, R. W. A. Havenith, *Chemistry - A European Journal*, 2009, **15**, 6964–6972.
178. D. E. Bean, P. W. Fowler, A. Soncini, *Chem Phys Lett*, 2009, **483**, 193–197.
179. A. Soncini, P. W. Fowler, *Chemistry - A European Journal*, 2013, **19**, 1740–1746.
180. M. Yan, H.-R. Li, X.-Y. Zhao, X.-Q. Lu, Y.-W. Mu, H.-G. Lu, S.-D. Li, *J Comput Chem*, 2019, **40**, 966–970.
181. R. Li, X.-R. You, J.-C. Guo, H.-J. Zhai, *J Phys Chem A*, 2021, **125**, 5022–5030.
182. S. Đorđević, M. Solà, S. Radenković, *Inorg Chem*, 2022, **61**, 10116–10125.



6. PRILOZI

6.1. Indeks

AdNDP, 32

Aromatičnost, 20

ASE, 21

Berdovo pravilo, 23

BRE, 21

CALYPSO, 30

CK, 30

CTOCD-DZ, 41

Dvostruka aromatičnost, 25

Energetski efekat (*ef*), 21

Energija rezonancije (RE), 21

Hikelovo pravilo, 23

HOMA, 21

Mandadovo pravilo, 24

MCI, 34

NICS, 21, 44

NBO, 31

PSO algoritmi, 30

Gustina struje, 21, 37

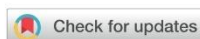
TRE, 21

6.2. Lista skraćenica

AdNDP	adaptive natural density partitioning
AFFCK	adaptive force-field coalescence kick
A _j	a- l'aromaticité, j-Julg
AO	atomic orbital
ARE	aromatic stabilisation energy
BAC	bond alternation coefficient
BDE	bond dissociation energy
BRE	bond resonance energy
CALYPSO	crystal structure analysis by particle swarm optimization
CK	coalescence kick
CMO	canonical molecular orbital
CSGT	the continuous set of gauge transformations
CTOCD	the continuous transformation of the origin of the current density
CTOCD-DZ	continuous transformation of origin of current density – diamagnetic zero
ECSA	electronic confined space analogy
EDA	energy decomposition analysis
ef	energy effect
FLU	aromatic fluctuation index
GEGA	gradient embedded genetic algorithm
GIAO	the gauge-independent atomic orbital
GIMIC	the gauge-including magnetically induced currents
GM	global minimum
HMO	Hückel molecular orbital (theory)
HOMA	harmonic oscillator model of aromaticity
HOMO	highest occupied molecular orbital
I ₆	Bird's aromaticity index
LED	light emitting diode
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
MCI	multicenter bond index
MICD	magnetically induced current density
MO	molecular orbital
NAO	natural atomic orbitals
NBO	natural bond orbital
NHO	natural hybrid orbitals
NICS	nucleus independent chemical shift
NLMO	natural localised molecular orbitals
NMR	nuclear magnetic resonance
PDI	para-delocalization index
PES	potential energy surface
PSO	particle swarm optimization
RE	resonance energy
SCI	six-center delocalization index
TRE	topological resonance energy
UV	ultraviolet

6.3. Objavljeni radovi u kojima su prezentovani rezultati doktorske disertacije

1. **Slađana Đorđević**, Slavko Radenković
Magnetically induced current density in triple-layered beryllium–boron clusters
Physical Chemistry Chemical Physics **21** (2019) 7105-7114.
DOI: [10.1039/C9CP00541B](https://doi.org/10.1039/C9CP00541B)
ISSN: 1463-9076
IF = 3,430 за 2019. годину; 8/37: област: Physics, Atomic, Molecular & Chemical
2. **Slađana Đorđević**, Slavko Radenković
Singlet and triplet states of the sandwich-type Be₂B₆ and Be₂B₇⁺ clusters. A test for electron counting rules of aromaticity
New Journal of Chemistry **44** (2020) 19780-19788.
DOI: [10.1039/D0NJ04643D](https://doi.org/10.1039/D0NJ04643D)
ISSN: 1144-0546
IF = 3,591 за 2020. годину; 75/178: област: Chemistry, Multidisciplinary
3. **Slađana Đorđević**, Slavko Radenković
Electronic structure, stability, and aromaticity of M₂B₆ (M = Mg, Ca, Sr, and Ba): an interplay between spin pairing and electron delocalization
Physical Chemistry Chemical Physics **24** (2022) 5833-5841.
DOI: [10.1039/D1CP04791D](https://doi.org/10.1039/D1CP04791D)
ISSN: 1463-9076
IF = 3,300 за 2022. годину; 9/35: област: Physics, Atomic, Molecular & Chemical
4. **Slađana Đorđević**, Slavko Radenković
Spatial and Electronic Structures of BeB₈ and MgB₈: How far Does the Analogy Go?
ChemPhysChem **23** (2022) e202200070.
DOI: [10.1002/cphc.202200070](https://doi.org/10.1002/cphc.202200070)
ISSN: 1439-4235
IF = 2,900 за 2022. годину; 12/35: област: Physics, Atomic, Molecular & Chemical
5. **Slađana Đorđević**, Miquel Solà, Slavko Radenković
Aromaticity of Singlet and Triplet Boron Disk-like Clusters: A Test for Electron Counting Aromaticity Rules
Inorganic Chemistry **61**(26) (2022) 10116-10125.
DOI: [10.1021/acs.inorgchem.2c01197](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01197)
ISSN: 0020-1669
IF = 4,600 за 2022. годину; 5/42: област: Chemistry, Inorganic & Nuclear

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, 21, 7105

Magnetically induced current density in triple-layered beryllium–boron clusters†

Slađana Đorđević  and Slavko Radenković *

Magnetically induced current densities were used to examine the aromatic character of two charged Be–B clusters, $\text{Be}_6\text{B}_{10}^{2-}$ (**1**) and $\text{Be}_6\text{B}_{11}^-$ (**2**). The current densities were computed by means of the diamagnetic-zero variant of the continuous transformation of the origin of the current density (CTOCD-DZ) method. It has been shown in previous studies that **1** and **2** have a triple-layered structure in which a $\text{B}_{10}/\text{B}_{11}$ central ring is sandwiched between two Be_3 rings. The current density calculations for the examined Be–B clusters revealed their double aromatic nature, which arises from the presence of two orthogonal, cyclically delocalized electronic subsystems within these molecules. The pattern of the current density distribution in the triple-layered Be–B clusters was found to be analogous to the one in the monocyclic C_{10} cluster, which is a prototypical double aromatic system. The present study demonstrated that the current-density-based analysis provides much more information about the aromatic nature of the studied molecules than that based on the nucleus independent chemical shifts (NICS) index.

Received 28th January 2019,
Accepted 11th March 2019

DOI: 10.1039/c9cp00541b

rsc.li/pccp

Introduction

Elemental boron clusters have been extensively studied experimentally and theoretically in the past decades.^{1–6} The understanding of the structure and chemical bonding of atomic clusters is important for the rational design of nanosystems with desired chemical and physical properties. Previous studies have revealed that boron-containing clusters can adopt several different structural forms, such as the planar,² quasi-planar,^{2,7} double ring and multiple ring,^{5,8} bowl-shaped^{9,10} and fullerene-like forms.¹¹ Small boron atomic clusters prefer planar or quasi-planar geometries.^{2,7} The 2D to 3D structural transition for B_n clusters occurs at $n = 20$ for neutral,⁷ $n = 27$ for negatively charged^{8,12} and $n = 16$ for positively charged boron clusters.¹³

The chemistry of boron and carbon is quite different, even though carbon and boron are neighbours in the periodic table. This is attributed to the electron-deficiency of the boron atom. This can be seen from the structures of small atomic clusters. In the case of carbon, the monocyclic and linear structures are energetically preferred.^{14–16} In the case of boron-based nanoclusters, monocyclic structures are quite rare.² In two recent papers,^{17,18} the triple-layered $\text{Be}_6\text{B}_{10}^{2-}$ (**1**) and $\text{Be}_6\text{B}_{11}^-$ (**2**) complexes were found to correspond to the global minimum of the potential energy surface (Fig. 1). The Be–B complexes **1** and **2** possess monocyclic B_{10} and B_{11} fragments sandwiched by

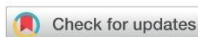
two Be_3 rings. High-level quantum chemical calculations have shown that the obtained structures of **1** and **2** correspond to the most stable structural isomers having the formula $\text{Be}_6\text{B}_{10}^{2-}$ and $\text{Be}_6\text{B}_{11}^-$, respectively. Beside their distinctive geometrical features, complexes **1** and **2** have very intriguing bonding and electronic structure. It has been shown that the examined Be–B systems have a highly charged nature, due to electron transfer from the Be_3 to the B_{10} and B_{11} units in **1** and **2**. The highly charged nature of these complexes has been formally expressed through formulas $[\text{Be}_3]^{14+}[\text{B}_{10}]^{10-}[\text{Be}_3]^{4+}$ and $[\text{Be}_3]^{14+}[\text{B}_{11}]^{9-}[\text{Be}_3]^{4+}$ for **1** and **2**, respectively.^{17,18}

The aromatic character of boron clusters has been extensively studied.^{19–25} It has been shown that atomic boron clusters can exhibit aromaticity, antiaromaticity, and double or even conflicting aromaticity. In the 1970s, Schleyer²⁶ introduced the double aromaticity concept, defined as the presence of two mutually orthogonal cyclically delocalized electronic systems within the same molecule. The very first experimental evaluation of double aromaticity has recently been performed using the hexakis(phenylselenenyl)benzene dication.²⁷ The feature of ring planarity and the delocalised nature of the canonical molecular orbitals were taken as indicators of the double aromatic nature of **1** and **2**.^{17,18} In addition, the calculated NICS²⁸ (nucleus independent chemical shift) values confirmed the aromatic character of these systems.^{17,18} Despite the fact that the NICS is one of the most popular aromaticity indices, in a series of previous papers it has been shown that the interpretation of the NICS values for polycyclic conjugated systems should be done with great care.^{29–33}

A widely accepted criterion for aromaticity is based on current density calculations: an aromatic system should sustain

Faculty of Science, University of Kragujevac, P. O. Box 60, 34000 Kragujevac, Serbia. E-mail: slavoradenkovic@kg.ac.rs

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c9cp00541b

Cite this: *New J. Chem.*, 2020, **44**, 19780

Singlet and triplet states of the sandwich-type Be_2B_6 and Be_2B_7^+ clusters. A test for the electron counting rules of aromaticity†

Slađana Đorđević  and Slavko Radenković *

The double aromatic character of Be_2B_6 and Be_2B_7^+ complexes in their triplet and singlet spin states was examined by means of their magnetically induced current densities, which were calculated at the B3LYP/def2-TZVP level of theory using the diamagnetic-zero variant of the continuous transformation of origin of current density (CTOCD-DZ) method. The studied complexes exhibit double aromaticity (π aromatic and σ aromatic) in their triplet spin states. The found aromatic characteristics are in line with the predictions of Hückel and Baird's rules, which can be separately applied for cyclically delocalized closed-shell and open-shell electronic subsystems in the examined molecules. By employing these electron counting rules of aromaticity, the obtained regularities can be generalized to all complexes of $\text{Be}_2\text{B}_x^{x-6}$ having a planar x -membered boron ring sandwiched between two Be atoms.

Received 18th September 2020,
Accepted 24th October 2020

DOI: 10.1039/d0nj04643d

rsc.li/njc

1. Introduction

Pure boron clusters have attracted much attention during the past two decades.^{1–3} Due to the electron-deficiency of the boron atom, elemental boron clusters can exhibit a wide range of different structural forms. Such abundance of distinct geometries and electronic structures makes boron clusters interesting as candidates for different applications in material science, such as semiconducting,⁴ magnetic,⁵ and superconductive⁶ materials. In addition, boron clusters have been found to play a very promising role as building blocks of novel bioactive compounds.⁷

Elemental boron clusters can acquire several structural styles, like planar,¹ quasi-planar,^{1,8} bowl-shaped,^{9,10} tubular-shaped,^{11–13} cage-shaped,¹³ drum-shaped,¹⁴ double and multiple ring,^{15,16} and fullerene-like forms.¹⁷ Among all these structural forms, monocyclic planar elemental boron rings are very rare.¹ Doping of boron clusters has been found to be a useful strategy to stabilize monocyclic boron structures.^{18–28} For example, boron wheel structures with the metal at the center can be found in transition-metal-doped systems.^{18,19} Boron planar rings can be stabilized in sandwich-like forms between two metal atoms,²⁴ or two rings.²⁹

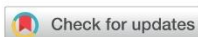
Along with the plethora of different structural and bonding properties, boron clusters provide a fruitful ground for aromaticity studies.^{10,11,23–26,30–39} The bonding and electronic properties of boron-based complexes provided further evolution of the

aromaticity concept, which was traditionally related to well-known organic molecules. Thus, it has been shown that B_{20} should be considered as superaromatic with ring currents 3.5 times stronger than in benzene.³¹ The antiaromatic nature of B_6^- was confirmed by ring current calculations.³⁹ It has been found that planar boron rings possess two sets of delocalized π and σ electrons, which gives rise to the doubly aromatic character of these systems. Recall that the double aromaticity concept was originally proposed by Schleyer, defined by the presence of two aromatic systems in perpendicular planes.⁴⁰ Boron toroids (B_{2n} , $n = 6–14$) and boron wheels have been found to be doubly aromatic.^{36,37}

Although the concept of aromaticity is rather elusive, the aromatic character is widely used to predict and rationalize different molecular properties and chemical behavior.^{41–43} There exists several simple electron counting rules that can be used to predict the aromatic character of molecules.⁴⁴ Electron counting rules provide an instant and qualitative description of aromaticity. The well-known Hückel's rule predicts that annulenes with $4n + 2$ ($4n$) π -electrons are aromatic (antiaromatic).⁴⁵ This rule was extended by Baird for open-shell annulenes: in contrast to Hückel's rule, the $4n + 2$ ($4n$) π -electron triplet annulenes show antiaromatic (aromatic) character.⁴⁶ With the discovery of fullerene and other spherical aromatic compounds, new counting rules of aromaticity have been established.^{47,48} Hückel and Baird's rules were originally established for π -electron monocyclic hydrocarbon systems, but eventually these rules were extended to polycyclic,^{49,50} σ and δ electron systems.^{3,51} However, it has been found that Hückel's rule can give wrong predictions on aromaticity in

University of Kragujevac, Faculty of Science, P. O. Box 60, 34000 Kragujevac, Serbia. E-mail: slavkoradenkovic@kg.ac.rs

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d0nj04643d



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2022, 24, 5833

Electronic structure, stability, and aromaticity of M_2B_6 ($M = Mg, Ca, Sr,$ and Ba): an interplay between spin pairing and electron delocalization†

Slađana Đorđević  and Slavko Radenković *

It has been shown in previous studies that the Be_2B_6 complex exhibits a triplet ground state with double aromaticity. In this work, the stability, electronic structure, and aromaticity of the homologous series M_2B_6 ($M = Mg, Ca, Sr$ and Ba) were examined and compared to those of Be_2B_6 . At the CCSD(T)/def2-TZVP//B3LYP/def2-TZVP level of theory, the target molecules were found to be more stable in the singlet than in the triplet spin state. Magnetically induced current densities and multicentre delocalization index (MCI) were employed to assess the aromatic character of the studied complexes. Both employed methods agree that M_2B_6 ($M = Mg, Ca, Sr$ and Ba) are π aromatic and σ nonaromatic in the singlet ground state, and double aromatic in the triplet state. It was demonstrated that the electron counting rules of aromaticity cannot be used to correctly predict the aromaticity and relative stability of the examined molecules in different spin states.

Received 20th October 2021,
Accepted 11th February 2022

DOI: 10.1039/d1cp04791d

rsc.li/pccp

Introduction

In the past two decades combined experimental and theoretical studies have been systematically undertaken to characterize the structure and bonding properties of size-selected boron clusters.^{1–4} Bare boron clusters can adopt a diverse variety of geometric structures, such as planar,¹ quasi-planar,^{1,4} bowl,^{5,6} cage,⁷ tubular,^{8,9} multiple ring¹⁰ and fullerene-like structures.¹¹ Isolated bare boron clusters exhibit different geometrical shapes from the clusters found as building blocks in the bulk phase of elemental boron. For instance, the B_{12} cluster which is the common building unit for many bulk phases of elemental boron has the icosahedron cage structure,^{12,13} whereas the isolated B_{12} cluster adopts a C_{3v} quasi-planar structure.¹⁴ Such an abundance of different geometries and electronic structures is attributed to the electron-deficient nature of the boron atom. The plethora of distinct chemical structures with different electronic properties makes boron clusters interesting as candidates for application in many diverse fields, such as in the development of semiconducting,¹⁵ magnetic,¹⁶ superconductive,¹⁷ hydrogen-storage^{18–20} and bioactive materials.^{21,22}

Due to the electron-deficient nature of boron and its tendency to form multicentred chemical bonds, boron clusters are characterized with highly delocalized σ and π bonding, which gives rise to the aromatic/antiaromatic characteristics of these

systems.^{4,23,24} There are several simple electron counting rules which can be used to predict and rationalize the aromatic character of molecules.^{25,26} The Hückel²⁷ and Baird rules²⁸ were originally established for monocyclic hydrocarbon systems, but eventually these rules were extended to many other classes of molecules^{25,26} and clusters.²⁹ Quite recently, the Baird rule has been corroborated by the experimental realization of a triplet ground state benzene dianion which exhibits an aromatic behavior.³⁰ The Hückel and Baird rules have been successfully used to rationalize the aromaticity of many boron-based clusters.^{4,31,32} However, there are boron clusters for which it has been found that the Hückel rule can give wrong predictions on the aromaticity.^{33,34} Further limitations of the electron counting rules of aromaticity have been recently demonstrated in the case of molecules which exhibit dual aromaticity in both the lowest singlet and triplet states.³⁵

Metal-doping of boron clusters has been found to be a useful strategy to further increase the diversity of structural forms and to rationally design clusters with the desired properties. Transition metal boron-based clusters have been much studied,^{36,37} and it has been shown that they can adopt a variety of forms, like half-sandwich structures,³⁸ metal centered boron wheels,³⁶ molecular drums³⁹ and inverse sandwiches.⁴⁰ Quite recently, the main group metal doped-boron clusters have received a great deal of attention.^{41–46} It has been shown that Li atoms can stabilize the smallest double-ring boron tube of Li_2B_{12} ,⁴⁴ or triple-ring boron tube in Li_2B_{24} .⁴⁷ In addition, a planar B_7 wheel can be incorporated in a sandwich-like structure between Li- and Na-based subunits.^{48,49} The Mg_2B_8 cluster, having a compass-like geometry, exhibits highly characteristic dynamic fluxional properties.⁴³ On

University of Kragujevac, Faculty of Science, P. O. Box 60, 34000 Kragujevac, Serbia. E-mail: slavkoradenkovic@kg.ac.rs

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d1cp04791d

Spatial and Electronic Structures of BeB₈ and MgB₈: How far Does the Analogy Go?

Slađana Đorđević^[a] and Slavko Radenković^{✉[a]}

Doping boron clusters with Be and its heavier alkaline-earth congener, Mg, usually leads to complexes of different geometry and electronic structure. In this work we show that both neutral BeB₈ and MgB₈ exhibit a singlet ground state umbrella-like form. In addition, the stability, electronic structure, and aromaticity of the target molecules are compared. The magnetically induced current densities show that BeB₈ and MgB₈ are double aromatic systems: π and σ electrons induce strong

diatropic currents. The current densities induced in the studied complexes are of very similar intensity, but with a different spatial distribution. The differences in the current density patterns observed for BeB₈ and MgB₈ arise from the very nature of the bonding interactions between the M atom and B₈ fragment, as demonstrated through the energy decomposition analysis.

Introduction

Boron has a significant role as a constituent of nanomaterials.^[1] Similar to carbon, boron can be produced in the forms of fullerenes or nanotubes.^[2–7] Beside the pure boron nanostructures, together with other elements boron can be a component of nanostructures which can adopt a variety of different structural shapes. For instance, in boron nitride nanotubes the boron and nitrogen atoms are arranged in hexagonal networks.^[8] Due to an electron-deficient nature of boron and its tendency to form multicentred chemical bonds, pure boron clusters can have wide range of structural forms. Boron clusters below twenty atoms can adopt planar or quasi-planar structures,^[9,10] while those with more than twenty atoms exist in variety of forms: tubular structures are found for B₂₀–B₂₆,^[11,12] bowl shaped forms are characteristic of B₃₀–B₃₆,^[13–15] but also fullerene-like,^[15] cage^[16,17] and triple-ring structures^[15,18] are known. Boron-based clusters have proven or potential applications in very different fields, such as development of new magnetic,^[19,20] semiconductive,^[21] superconductive^[22] and hydrogen storage^[23–26] materials. In addition, boron clusters are interesting as building blocks of bioactive materials,^[27–29] breast cancer therapeutics^[30] and carriers of anticancer drugs.^[5] There is a continuous progress in the synthesis and experimental characterization of boron-based materials, such as borophene sheets,^[7,31] boron nanosheets and films,^[32–35] crystalline boron quantum dots,^[36] and hydrogenated borophenes.^[37]

Pure boron clusters are characterized with delocalized bonds, which gives rise to aromatic behaviour of these systems. Aromatic character of boron clusters has been much studied in the past.^[38–42] Many boron-based clusters exhibit two orthogo-

nal sets of orbitals, which can cause double, or even conflicting aromaticity.^[39,40,43–47] Another unique characteristic of boron clusters is the disk aromaticity which can be found in planar and quasi-planar pure boron clusters.^[15,48,49] There are several electron counting rules that can be used to predict and rationalize the aromaticity and antiaromaticity of a given system.^[50] The Hückel and Baird's rules have been successfully applied to many boron-based clusters.^[51–53] On the other hand, it has been shown that Hückel's rule can give wrong characterization of aromaticity of some boron clusters.^[38,54,55]

Metal-doping can further increase diversity of structural forms of boron-based clusters. It was found that doping with the alkali or alkaline-earth atoms give rise to variety of boron-based structures, such as sandwich,^[40] inverse sandwich^[43] or wheel-like structures.^[56,57] Among the alkaline-earth metals, Be has shown to be very useful in stabilizing monocyclic boron-structures.^[44,45,58] If Be is changed with Mg the obtained boron-based clusters usually exhibit very different spatial- and electronic-structure properties. For instance, BeB₈^{2–} has a planar wheel D_{8h} structure, whilst MgB₈^{2–} takes the pyramidal C_{3v} form.^[57] Furthermore, Mg₂B₈ exhibits a compass like structure with a very characteristic dynamical behaviour,^[59] while Be₂B₈ adopts the sandwich-like structure.^[60] It is also well known that Mg and Be have very different roles in biosystems. Mg is a cofactor in more than 300 enzymes that regulate diverse chemical reactions in our body,^[61] while overexposure to Be can cause several diseases, such as beryllium sensitization, chronic beryllium disease, and even lung cancer.^[62] One might ask whether it is possible to obtain Be- and Mg-doped boron-based clusters which would have analogous structural and electronic properties. To tackle this question, we performed a detailed study of the geometry, electronic structure and aromatic properties of neutral BeB₈ and MgB₈ clusters. During the preparation of this article, the global minima structure of BeB₈ has been reported.^[58] To the best of the authors' knowledge, the global minima structure of MgB₈ has not been characterized yet. As it will be shown here, the global minima structures of BeB₈ and MgB₈ adopt the same spatial form. In addition, the

[a] S. Đorđević, Prof. S. Radenković
University of Kragujevac
Faculty of Science
P. O. Box 60, 34000 Kragujevac (Serbia)
E-mail: slavkoradenkovic@kg.ac.rs

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/cphc.202200070>

Aromaticity of Singlet and Triplet Boron Disk-like Clusters: A Test for Electron Counting Aromaticity Rules

Sladana Đorđević, Miquel Solà, and Slavko Radenković*

Cite This: *Inorg. Chem.* 2022, 61, 10116–10125

Read Online

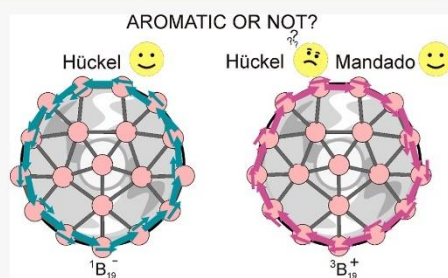
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: Boron clusters are polyhedral boron-containing structures that have unique features and properties. The disk-like boron clusters are among the most fascinating boron cluster forms. These clusters have a molecular orbital (MO) distribution similar to the one derived from the simple particle-on-a-disk model. In this model, the MOs come in pairs except for $m = 0$. Disk-like boron clusters in their singlet ground state are aromatic when they reach a closed-shell structure. One could expect that disk-like aromatic boron clusters in the singlet state, when acquiring or releasing two electrons, may also be aromatic in the lowest-lying triplet state. We use magnetically induced current densities and bond current strengths to analyze the aromatic character of a series of disk-like boron clusters. Our results show that, with the exception of triplet ${}^3\text{B}_{19}^-$, the disk-like boron clusters follow Hückel and Baird's rules if one considers the different MOs grouped by their symmetry. We also found that if the lowest-lying triplet state in disk-like boron clusters is aromatic, this triplet state is the ground state for this species.



INTRODUCTION

Bare boron clusters have gained a lot of attention in the past few decades from both experimental and theoretical chemists.^{1–5} Elemental boron clusters were found to exist in a wide range of different geometrical forms, thanks to the electron-deficient nature of boron and its affinity to create multi-centered chemical bonds.^{6–8} There is a continuous development of procedures for the synthesis of pure and functionalized boron clusters.^{9,10} Due to the appearance of such diverse spatial and electronic structures, boron clusters have become interesting for applications in many fields, such as development of new bioactive,^{11–17} magnetic,^{18,19} semiconductive,²⁰ superconductive,²¹ and hydrogen storage materials.^{22–24}

Understanding the electronic structure and chemical bonding in boron clusters has become a very challenging task.^{25–29} The aromaticity has been widely employed to rationalize the structure, reactivity, and stability of boron clusters.^{30–34} The studies of electronic properties of boron-based complexes have further evolved the aromaticity concept. Boron clusters can exhibit aromaticity, antiaromaticity, disk, double, or even conflicting aromaticity.^{2,30,35} The aromaticity concept is traditionally related to organic molecules, and several simple electron counting rules have been established, which can instantly provide molecular aromaticity characterization.^{36,37} The well-known Hückel rule states that the $4n + 2$ monocyclic annulenes exhibit aromaticity, while $4n$ ones exhibit antiaromaticity.³⁸ The Baird rule predicts the reversed aromatic properties of the lowest-lying triplet state of annulenes.^{39,40} The Hückel and Baird rules have been

successfully extended and applied to many other organic and inorganic systems, including boron-based clusters.^{36,41} For some of boron clusters, it has been shown that the Hückel rule can give wrong characterization of molecular aromaticity.^{26,42,43} It is worth mentioning that it has been shown that the Hückel and Baird rules can be viewed as a part of a more general rule which considers separate contributions of α and β electrons.⁴⁴ As Mandado and his co-workers⁴⁴ have proposed, systems with an odd number of α (or β) π electrons are α (or β) aromatic, while those with an even number of α (or β) π electrons are α (or β) antiaromatic. This counting rule has been successfully applied to rationalize the magnetic properties of aromatic species.⁴⁵ We are grateful to an anonymous referee for directing our attention to the recent work of Valiev et al.⁴⁶ in which the Hückel and Baird rules have been unified and reformulated in terms of the number of doubly and singly occupied orbitals: molecules are aromatic (or antiaromatic) if they have an odd (or even) number of doubly and singly occupied conjugated valence orbitals.

It has been shown that disk-like boron clusters exhibit a singlet ground state, and their aromaticity was described by

Received: April 8, 2022

Published: June 23, 2022



BIOGRAFIJA AUTORA



Slađana Đorđević je rođena 4. juna 1993. godine u Prištini. Osnovnu i srednju školu je završila u Kruševcu. Osnovne akademske studije je završila 27. septembra 2016. godine sa prosečnom ocenom 9,71. Tokom školske 2013/14. godine izabrana je za najboljeg studenta hemije. Master akademske studije, na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Kragujevcu je završila 6. jula 2017. godine, sa prosečnom ocenom 10,00. Doktorske akademske studije upisala je školske 2017/18. godine pod mentorstvom prof. dr Slavka Radenkovića. Dobitnica je stipendije Fonda za mlade talente Republike Srbije tokom završne godine osnovnih i master studija. Nosilac je Specijalnog priznanja koje dodeljuje Srpsko hemijsko društvo za ostvaren uspeh tokom osnovnih akademskih studija. Dobitnica je Svetosavske nagrade koju dodeljuje grad Kruševac za izuzetan uspeh tokom završne godine osnovnih akademskih studija.

Slađana Đorđević se bavi naučno-istraživačkim radom iz oblasti teorijske hemije. Predmet njenih istraživanja je ispitivanje elektronske strukture i magnetnih osobina u molekulima. Pored toga, bavi se i primenom savremenih metoda teorije valentne veze na analizu prirode hemijskog vezivanja. Rezultati dosadašnjeg naučnog istraživanja objavljeni su u 21 naučnom radu. Pored toga ima i šest saopštenja na naučnim skupovima. Bila je učesnica bilateralnih projekata. U sklopu bilateralnih projekata sa Republikom Slovenijom i Narodnom Republikom Kinom ostvarena je kratka poseta Univerzitetu u Mariboru i Univerzitetu u Šiamenu tokom 2022. i 2023. godine. Zaposlena je kao asistent, i do sada je četiri puta nagrađivana kao najbolje ocenjeni asistent na osnovu rezultata studentske ankete. Koordinator je grupe entuzijasta koji se bave popularizacijom i promocijom nauke.

ИЗЈАВА АУТОРА О ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ

Изјављујем да докторска дисертација под насловом:

Теоријско испитивање електронске структуре и магнетних особина кластера бора

представља *оригинално ауторско дело* настало као резултат *сопственог истраживачког рада*.

Овом Изјавом такође потврђујем:

- да сам *једини аутор* наведене докторске дисертације,
- да у наведеној докторској дисертацији *нисам извршио/ла повреду* ауторског нити другог права интелектуалне својине других лица,

У Крагујевцу, 25. децембра 2023. године,

Слађана Ђорђевић

потпис аутора

***ИЗЈАВА АУТОРА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНЕ И ЕЛЕКТРОНСКЕ ВЕРЗИЈЕ
ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ***

Изјављујем да су штампана и електронска верзија докторске дисертације под насловом:

Теоријско испитивање електронске структуре и магнетних особина кластера бора
истоветне.

У Крагујевцу, 25. децембра 2023. године,

Снежана Ђорђевић

потпис аутора

ИЗЈАВА АУТОРА О ИСКОРИШЋАВАЊУ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Ја, Слађана Ђорђевић,

дозвољавам

не дозвољавам

Универзитетској библиотеци у Крагујевцу да начини два трајна умножена примерка у електронској форми докторске дисертације под насловом:

Теоријско испитивање електронске структуре и магнетних особина кластера бора

и то у целини, као и да по један примерак тако умножене докторске дисертације учини трајно доступним јавности путем дигиталног репозиторијума Универзитета у Крагујевцу и централног репозиторијума надлежног министарства, тако да припадници јавности могу начинити трајне умножене примерке у електронској форми наведене докторске дисертације путем *преузимања*.

Овом Изјавом такође

дозвољавам

не дозвољавам¹

припадницима јавности да тако доступну докторску дисертацију користе под условима утврђеним једном од следећих *Creative Commons* лиценци:

- 1) Ауторство
- ② Ауторство - делити под истим условима
- 3) Ауторство - без прерада
- 4) Ауторство - некомерцијално
- 5) Ауторство - некомерцијално - делити под истим условима

¹ Уколико аутор изабере да не дозволи припадницима јавности да тако доступну докторску дисертацију користе под условима утврђеним једном од *Creative Commons* лиценци, то не искључује право припадника јавности да наведену докторску дисертацију користе у складу са одредбама Закона о ауторском и сродним правима.

6) Ауторство - некомерцијално - без прерада²

У Крагујевцу, 25. децембра 2023. године,

Слађана Ђорђевић

потпис аутора

² Молимо ауторе који су изабрали да дозволе припадницима јавности да тако доступну докторску дисертацију користе под условима утврђеним једном од *Creative Commons* лиценци да заокруже једну од понуђених лиценци. Детаљан садржај наведених лиценци доступан је на: <http://creativecommons.org.rs/>