

УДК 547.173+539.194

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПЕНТАКООРДИНИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА NF_2X_3 ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$): РАСЧЕТЫ *AB INITIO*© 2008 **И.В. Гетманский, Р.М. Миняев***¹Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону

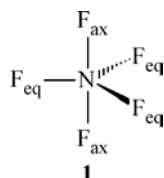
Статья поступила 29 мая 2007 г.

Выполнены квантово-химические расчеты соединений с пентакоординированным атомом азота NF_2H_3 (в приближении CCSD(Full)/6-311++G(*d,p*)), NF_2Cl_3 и NF_2Br_3 (в приближении B3LYP/6-311+G(*d*)). Обнаружено, что молекулы NF_2Cl_3 и NF_2Br_3 обладают структурной устойчивостью, но являются термодинамически неустойчивыми, изомеризуясь в молекулярные комплексы $\text{NFCl}_2 \dots \text{FCl}$ и $\text{NFBBr}_2 \dots \text{FBr}$ соответственно. Полная энергия комплексов $\text{NFCl}_2 \dots \text{FCl}$ и $\text{NFBBr}_2 \dots \text{FBr}$ меньше полной энергии молекул NF_2Cl_3 и NF_2Br_3 на 62 и 64 ккал/моль соответственно. Тригонально-бипирамидальная форма молекулы NF_2H_3 симметрии D_{3h} является структурно неустойчивой — на поверхности потенциальной энергии системы ей соответствует седловая точка 1-го порядка. На реакционном пути (IRC) изомеризации системы NF_2H_3 обнаружена седловая точка 2-го порядка.

Ключевые слова: пентакоординированный атом азота, термодинамическая устойчивость, поверхность потенциальной энергии, реакционный путь, седловая точка.

ВВЕДЕНИЕ

Гиперкоординация элементов главных групп в различных системах в последнее время привлекает все большее внимание исследователей [1—5]. Наиболее изученной является гиперкоординация углерода в различных органических и элементоорганических системах [1—5]. В то же время гиперкоординации атома азота посвящено сравнительно небольшое число работ [5—10]. Ранние квантово-химические расчеты молекулы NF_5 симметрии D_{3h} (**1**), выполненные методом Хартри—Фока, приводили к выводу, что структуре **1** на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) системы соответствует седловая точка 1-го порядка [6].



Последующие расчеты *ab initio* с учетом корреляции электронов (MP2, CCSD) показали, что структуре **1** на ППЭ соответствует точка локального минимума [7—10]. Однако молекула **1** является термодинамически неустойчивой относительно распада на два фрагмента: NF_3 и F_2 [9, 10]. Согласно правилу полярности, тригонально-бипирамидальную структуру стабилизируют сильно электроотрицательные лиганды, введенные в аксиальные положения, и электро-

* E-mail: minyaev@ipoc.rsu.ru

положительные лиганды, введенные в экваториальные положения [11]. Поэтому можно ожидать, что замена атомов фтора в экваториальных положениях менее электроотрицательными атомами — атомами водорода, хлора или брома — будет способствовать термодинамической стабилизации тригонально-бипирамидальной структуры относительно ее распада на фрагменты.



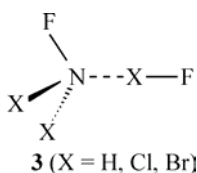
Настоящая работа посвящена исследованию с помощью расчетов методами теории функционала плотности (DFT) и *ab initio* структурной и термодинамической устойчивости молекул **2** (X = H, Cl, Br) симметрии D_{3h} , в которых атомы фтора занимают аксиальные положения, а менее электроотрицательные атомы — экваториальные положения.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты систем NF_2X_3 (X = H, Cl, Br) были выполнены методом теории функционала плотности с трехпараметрическим функционалом B3LYP [12, 13] с базисом 6-311++G(d,p). Система NF_2H_3 была также рассчитана методом связанных кластеров с учетом всех электронов CCSD(Full) с базисом 6-311++G(d,p). Все расчеты были выполнены с помощью программы Gaussian-03 [14]. Оптимизацию геометрических характеристик всех систем проводили с критерием сходимости "VeryTight". Идентификация стационарных точек на ППЭ (точка минимума или седловая точка) была выполнена с помощью расчета гармонических колебательных частот. Наличие и параметры химических связей в системах проверяли расчетом молекулярных графов для каждой структуры с помощью программы AIM [15]. Реакционный путь (IRC) изомеризации NF_2H_3 и значения частот гармонических колебаний вдоль этого пути найдены в приближении MP2(Full)/6-311++G(d,p). Все полученные результаты относятся к газовой фазе.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Расчеты показали, что структуры **2**_{X=Cl} и **2**_{X=Br} соответствуют минимумам на ППЭ, а структура **2**_{X=H} отвечает переходному состоянию для реакции изомеризации NF_2H_3 в комплекс **3**_{X=H}.



Также были рассчитаны комплексы **3**_{X=Cl}, **3**_{X=Br} и геометрические характеристики систем, соответствующих стационарным точкам на пути изомеризации **2**_{X=H} → **3**_{X=H} (структуры **4** и **5**).

Рассчитанные геометрические характеристики всех структур, соответствующих стационарным точкам на ППЭ, представлены на рис. 1 и 2, а энергетические характеристики даны в табл. 1 и 2. В табл. 3 для структур **2** и **3** (X = Cl, Br) приведены найденные значения функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ и ее лапласиана $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ во всех критических точках \mathbf{r}_b типа (3, -1) функции $\rho(\mathbf{r})$, согласно теории Бейдера [15].

Системы **2**_{X=Cl} и **2**_{X=Br} с пентакоординированным атомом азота являются структурно устойчивыми, что подтверждают высокие значения всех гармонических колебательных частот. Топологический AIM-анализ [15] функции распределения электронной плотности для каждой из

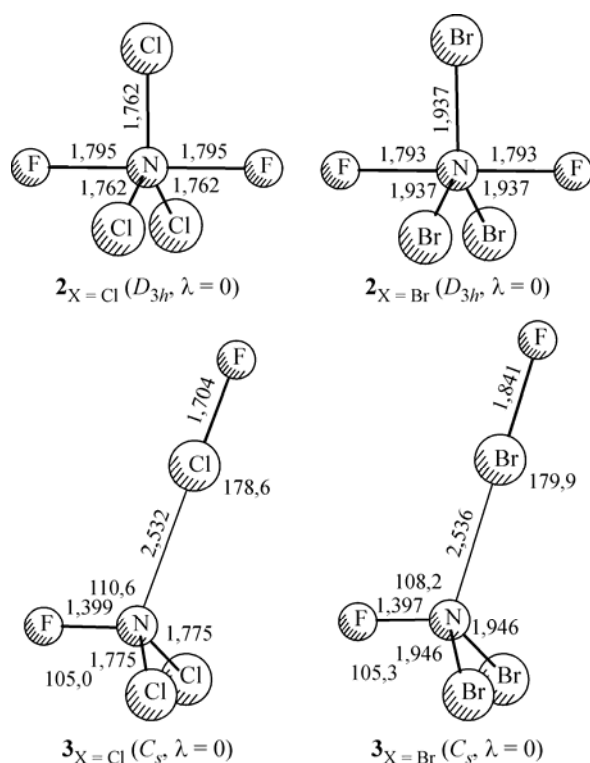


Рис. 1. Молекулярные структуры, соответствующие точкам локальных минимумов на ППЭ систем NF_2Cl_3 и NF_2Br_3 .

Межатомные расстояния даны в ангстремах, валентные углы — в градусах. Толщина каждой линии, изображающей химическую связь, прямо пропорциональна значению функции распределения электронной плотности в критической точке типа (3, -1) данной химической связи [15]

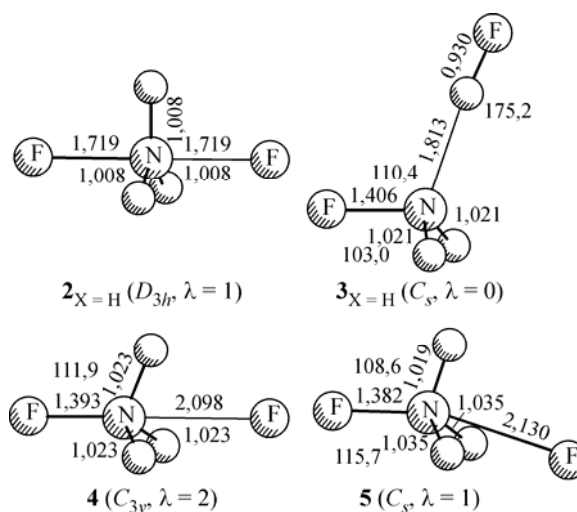


Рис. 2. Молекулярные структуры, соответствующие стационарным точкам на ППЭ системы NF_2H_3 .

Межатомные расстояния даны в ангстремах, валентные углы — в градусах. Толщина каждой линии, изображающей химическую связь, прямо пропорциональна значению функции распределения электронной плотности в критической точке типа (3, -1) данной химической связи [15]

этих структур показывает пять критических точек типа (3, -1), соответствующих химическим связям N—F, N—Cl и N—Br. Графы этих структур, представленные на рис. 3, ясно показывают, что атом азота связан химическими связями со всеми пятью лигандами, и это однозначно указывает на пентакоординацию атома азота в этих соединениях. Характер этих связей определяется знаком лапласиана $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$ и величиной $\rho(\mathbf{r}_b)$. Если $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b) > 0$, то связь является ион-

Т а б л и ц а 1

Вычисленные в приближении V3LYP/6-311+G(d) значения энергетических параметров молекулярных структур **2** и **3** ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

Структура	E , ат. ед.	ΔE , ккал/моль	λ	$E_{\text{ЗРЕ}}$, ат. ед.	$\Delta E_{\text{ЗРЕ}}$, ккал/моль	ω , см^{-1}
$2_{\text{X}=\text{Cl}}$	-1634,8555832	62,19	0	0,010045	62,12	179
$3_{\text{X}=\text{Cl}}$	-1634,9546840	0,00	0	0,010146	0,00	57
$2_{\text{X}=\text{Br}}$	-7976,6555311	64,18	0	0,007997	63,64	113
$3_{\text{X}=\text{Br}}$	-7976,7578088	0,00	0	0,008851	0,00	51

Примечание. E — полная энергия (1 ат. ед. = 627,5095 ккал/моль); $E_{\text{ЗРЕ}}$ — энергия нулевых колебаний, вычисленная в гармоническом приближении; λ — число отрицательных собственных значений матрицы Гессе; ΔE и $\Delta E_{\text{ЗРЕ}}$ — относительные энергии без учета и с учетом нулевых колебаний; ω — наименьшая или мнимая частота гармонического колебания.

Т а б л и ц а 2

Вычисленные в приближении CCSD(Full)/6-311++G(d,p) значения энергетических параметров молекулярных структур $2_{X=H}$, $3_{X=H}$, 4 и 5^*

Структура	E , ат. ед.	ΔE , ккал/моль	λ	E_{ZPE} , ат. ед.	ΔE_{ZPE} , ккал/моль	ω , см^{-1}
$2_{X=H}$	-255,6870935	54,82	1	0,042404	55,15	i639
$3_{X=H}$	-255,7744520	0,00	0	0,041876	0,00	83
4	-255,7044465	43,93	2	0,042104	44,07	i186
5	-255,7049137	43,64	1	0,041809	43,59	i583

* См. примечание к табл. 1.

Т а б л и ц а 3

Значения параметров химических связей в структурах 2 и 3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), полученные методом AIM [15]

Структура	Связь	Длина связи, Å	Количество связей	$\rho(\mathbf{r}_b)$, ат. ед.	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$, ат. ед.	Структура	Связь	Длина связи, Å	Количество связей	$\rho(\mathbf{r}_b)$, ат. ед.	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$, ат. ед.
$2_{X=Cl}$	N—F	1,795	2	0,111	0,304	$2_{X=Br}$	N—F	1,793	2	0,110	0,313
	N—Cl	1,762	3	0,187	-0,097		N—Br	1,937	3	0,135	0,069
$3_{X=Cl}$	N—F	1,399	1	0,295	-0,133	$3_{X=Br}$	N—F	1,397	1	0,295	-0,137
	N—Cl	1,775	2	0,187	-0,085		N—Br	1,946	2	0,139	0,037
	N—Cl	2,532	1	0,030	0,105		N—Br	2,536	1	0,035	0,107
	F—Cl	1,704	1	0,172	0,110		F—Br	1,841	1	0,132	0,254

Примечание. $\rho(\mathbf{r}_b)$ и $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$ — значения функции распределения электронной плотности и ее лапласиана в критической точке \mathbf{r}_b типа $(3, -1)$ функции $\rho(\mathbf{r})$, лежащей между атомами, образующими химическую связь.

ной, если $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b) < 0$ и $\rho(\mathbf{r}_b) \geq 0,1$ — связь ковалентная, если же $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b) < 0$ и $\rho(\mathbf{r}_b) < 0,1$ — связь промежуточного типа (промежуточная между ковалентной и ионной). Исходя из значений $\rho(\mathbf{r}_b)$ и $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$, представленных в табл. 3, экваториальные связи N—Cl являются ковалентными, а экваториальные связи N—Br и аксиальные связи N—F относятся к промежуточному типу, причем связи N—F носят более ионный характер, чем связи N—Br.

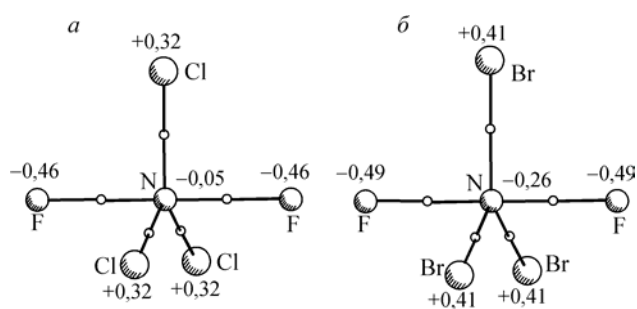


Рис. 3. Молекулярные графы для структур $2_{X=Cl}$ и $2_{X=Br}$, полученные методом AIM [15]. На связевых путях изображены критические точки типа $(3, -1)$ функции $\rho(\mathbf{r})$. Приведены атомные заряды по Бейдеру [15]

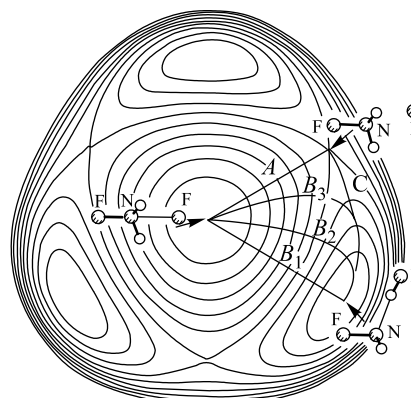
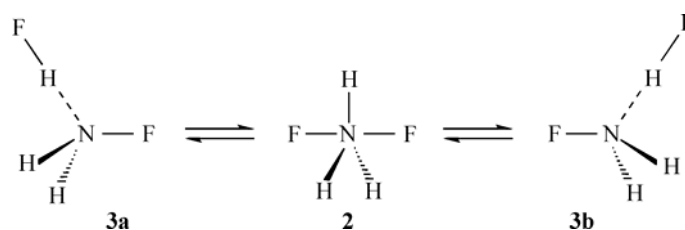


Рис. 4. Схематическое сечение ППЭ в области стационарных точек, соответствующих структурам $3_{X=H}$, 4 и 5 , и соединяющие эти стационарные точки градиентные линии

Структуры $2_{\text{X=Cl}}$ и $2_{\text{X=Br}}$, так же как и структура **1**, являются термодинамически менее выгодными, чем их изомерные комплексы $3_{\text{X=Cl}}$, $3_{\text{X=Br}}$ и $3_{\text{X=F}}$. Так, комплекс $3_{\text{X=Cl}}$ энергетически более выгоден, чем структура $2_{\text{X=Cl}}$, на 62,2 ккал/моль (62,1 ккал/моль с учетом ZPE), а комплекс $3_{\text{X=Br}}$ энергетически более выгоден, чем структура $2_{\text{X=Br}}$, на 64,2 ккал/моль (63,6 ккал/моль с учетом ZPE). Эти значения больше, чем для системы NF_5 (42 ккал/моль [10]), а значит, молекулы NF_2Cl_3 и NF_2Br_3 обладают меньшей термодинамической устойчивостью, чем молекула NF_5 .

Согласно нашим расчетам, тригонально-бипирамидальная форма молекулы NF_2H_3 (структура $2_{\text{X=H}}$) является структурно неустойчивой. Этой структуре симметрии D_{3h} на ППЭ системы соответствует седловая точка 1-го порядка, и она является истинным переходным состоянием для реакции изомеризации ее в комплекс $\text{NH}_2\text{F}\dots\text{HF}$ (структура $3_{\text{X=H}}$).



При этом реакционный путь изомеризации (РПИ) обладает интересной особенностью. Градиентная линия, выходящая по направлению переходного вектора из седловой точки 1-го порядка, соответствующей структуре $2_{\text{X=H}}$, входит в соседнюю седловую точку 2-го порядка (структура **4**). Одна из бесконечного числа градиентных линий, выходящих из этой седловой точки 2-го порядка (линия *A* на рис. 4), входит в следующую седловую точку 1-го порядка (структура **5**), а остальные градиентные линии (линии *B*₁, *B*₂ и *B*₃ на рис. 4) входят в точку минимума (структура $3_{\text{X=H}}$). Седловая точка 1-го порядка (структура **5**) соответствует истинному переходному состоянию для реакции перекоординации атома фтора с одного атома водорода на другой. Таким образом, реакционный путь из переходного состояния (структура $2_{\text{X=H}}$) симметрии D_{3h} обязательно проходит через седловую точку 2-го порядка (структура **4**). Столь необычное поведение реакционного пути ранее было отмечено в работе [16].

Реакционный путь, несмотря на многие спорные примеры [17—23], до сих пор рассматривается как гладкая линия на ППЭ молекулярной системы [24]. Обычно считается, что реакционный путь состоит из двух градиентных линий (линий наискорейшего спуска), соединяющих седловую точку 1-го порядка (переходное состояние) с двумя соседними локальными минимумами (реагент и продукт). Однако реакционный путь может состоять из более чем двух градиентных линий. Такие ситуации реализуются в случаях, когда градиентная линия, выходящая из седловой точки 1-го порядка (переходное состояние), входит не в точку минимума, а в другую седловую точку 1-го порядка [17, 18, 21]. В этом случае реакционный путь в этой точке переходит с одной градиентной линии на другую, ортогональную первоначальной. Такой реакционный путь уже не является гладкой линией [18].

В нашем случае на реакционном пути появляется седловая точка 2-го порядка. Из нее выходит бесконечное число градиентных линий, которые могут составлять реакционный путь. Таким образом, в этом случае реакционный путь становится множественным. Первый пример молекулярной системы, на ППЭ которой существуют такие градиентные линии, мы привели в [16]. Как оказалось, ППЭ молекулярной системы NF_2H_3 также обладает таким свойством.

Вдоль градиентной линии $2_{\text{X=H}} \rightarrow \mathbf{4}$ сохраняется точечная группа симметрии C_{3v} , вдоль градиентных линий *A* и *B*₁ сохраняется точечная группа симметрии C_s (сохраняется плоскость симметрии, проходящая через атом фтора, атом азота и один из атомов водорода), вдоль градиентных линий *B*₂, *B*₃ и *C* отсутствуют сохраняющиеся элементы симметрии. Таким образом, не существует общих правил сохранения симметрии вдоль всего реакционного пути, выходящего из одного минимума и входящего в другой минимум.

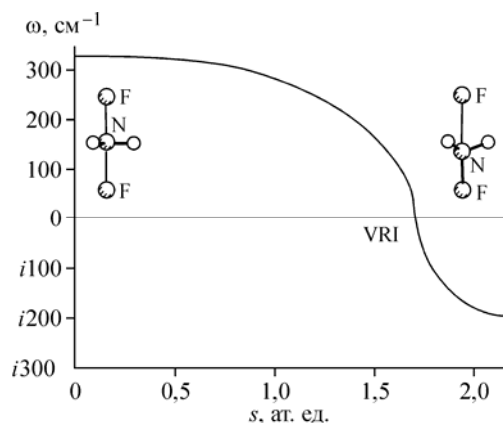


Рис. 5. Изменение частоты ω двукратно вырожденного колебания (в гармоническом приближении) системы NF_2H_3 вдоль градиентной линии в пространстве масс-взвешенных декартовых координат ядер (длина пути вдоль РПИ обозначена через s) от седловой точки 1-го порядка, соответствующей структуре $2_{X=H}$, до седловой точки 2-го порядка, соответствующей структуре 4

Поведение частот всех 11 линейно независимых гармонических колебательных мод вдоль отрезка реакционного пути, соединяющего стационарные точки на ППЭ, соответствующие структурам $2_{X=H}$ и 4 , имеет следующие особенности (заметим, что в точке, не являющейся стационарной, т.е. лежащей на склоне ППЭ, количество линейно независимых гармонических колебательных мод на единицу меньше, чем в стационарной точке). Вблизи седловой точки 1-го порядка, соответствующей структуре $2_{X=H}$, частоты всех 11 мод являются вещественными. Вблизи седловой точки 2-го порядка, соответствующей структуре 4 , частоты девяти мод являются вещественными, а двух мод — мнимыми. Поведение частот этих двух мод вдоль всего отрезка реакционного пути, соединяющего стационарные точки, соответствующие структурам $2_{X=H}$ и 4 , представлено на рис. 5 (вследствие вырождения частоты этих двух мод одинаковы). Отметим, что на данном отрезке реакционного пути находится так называемая точка бифуркации (на рис. 5 она обозначена как VRI — valley-ridge inflection), в которой частоты этих двух мод обращаются в нуль.

ВЫВОДЫ

Таким образом, выполненные квантово-химические расчеты показали, что молекулы NF_2Cl_3 и NF_2Br_3 симметрии D_{3h} , в которых атом азота координирован с пятью атомами галогенов, обладают структурной устойчивостью, но термодинамически менее выгодны, чем молекулярные комплексы $\text{NFCl}_2 \dots \text{FCl}$ и $\text{NFBr}_2 \dots \text{FBr}$ соответственно. Тригонально-бипирамидальная форма молекулы NF_2H_3 симметрии D_{3h} является структурно неустойчивой и распадается с образованием водородно-связанного комплекса $\text{NFH}_2 \dots \text{FH}$, и на этом реакционном пути изомеризации находится седловая точка 2-го порядка (двумерный холм).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-03-00223).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ола Дж.А., Пракаш Г.К.С., Уильямс Р.Е. и др. Химия гиперкоординированного углерода. — М.: Мир, 1990.
2. Минкин В.И., Миняев Р.М., Хоффманн П. // Успехи химии. — 2002. — **71**, № 11. — С. 989 — 1014.
3. Minkin V.I., Minyaev R.M. // Mendeleev Commun. — 2004. — P. 43 — 46.
4. Keese R. // Chem. Rev. — 2006. — **106**. — P. 4787 — 4808.
5. Minyaev R.M., Minkin V.I., Griбанова Т.Н., Starikov A.G. // Heteroatom Chem. — 2006. — **17**. — P. 464 — 474.
6. Murrell J.N., Scollary C.E. // J. Chem. Soc., Dalton. — 1976. — P. 818.
7. Ewig C.S., Van Wazer J.R. // J. Amer. Chem. Soc. — 1989. — **111**. — P. 4172 — 4178.
8. Ewig C.S., Van Wazer J.R. // Ibid. — 1990. — **112**. — P. 109 — 114.
9. Michels H.H., Montgomery Jr. J.A. // J. Chem. Phys. — 1990. — **93**. — P. 1805 — 1813.
10. Bettinger H.F., Schleyer P.v.R., Schaefer III H.F. // J. Amer. Chem. Soc. — 1998. — **120**. — P. 11439 — 11448.
11. Гиллеспи Р., Харгиттау И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул: Пер. с англ. — М.: Мир, 1992.
12. Becke A.D. // J. Chem. Phys. — 1993. — **98**. — P. 5648 — 5652.
13. Stephens P.J., Devlin F.J., Frisch M.J., Chabalowski C.F. // J. Phys. Chem. — 1994. — **98**. — P. 11623 — 11627.

14. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian-03, Revision C.02. – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
15. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах. Квантовая теория. – М.: Мир, 2001.
16. *Миняев Р.М., Гетманский И.В., Квант В.* // Журн. физ. химии. – 2004. – **78**, № 9. – С. 1700 – 1705.
17. *Minyaev R.M.* // Int. J. Quant. Chem. – 1994. – **49**. – P. 105 – 127.
18. *Minyaev R.M., Wales D.J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1994. – **90**. – P. 1831 – 1837.
19. *Fukui K.* // Acc. Chem. Res. – 1981. – **14**. – P. 363 – 368.
20. *Quapp W., Heidrich D.* // Theor. Chim. Acta. – 1984. – **66**. – P. 245 – 260.
21. *Миняев Р.М.* // Успехи химии. – 1994. – **63**, № 11. – С. 939 – 961.
22. *Hrovat D.A., Borden W.T.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1992. – **114**. – P. 5879.
23. *Quapp W.* // J. Theor. Comput. Chem. – 2003. – **2**. – P. 385 – 417.
24. *Schaad L.J., Hu J.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1998. – **120**. – P. 1571 – 1580.