количеством холодной воды, и сушили сначала на воздухе, затем в эксикаторе над хлористым кальцием.

Хелатное строение полученных соединений подтверждено ИК – спектроскопическим методом анализа. ИК – спектры регистрировали в виде суспензии в вазелиновом масле между призмами KBr на ИК Фурье – спектрометре Shimadzu Irtaffinity – 1. На ИК – спектрах наблюдались интенсивные широкие полосы поглощения в области валентных колебаний ν (ОН) при $3600 - 3700\text{ см}^{-1}$ и полосы деформационных колебаний δ групп ОН средней интенсивности в диапазоне $1625 - 1675\text{ см}^{-1}$, что говорит о наличии кристаллогидратной воды в комплексах.

1. Л.П. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. Комплексоны и комплексонаты металлов – М.: Химия, 1988. – 544 с.
2. Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, И.Д. Колпакова. Комплексоны – М.: Химия, 1970. – 417 с.
3. S. Chabereck, A.E. Martell. J. Amer. Chem. Soc., 74, 6228.
4. Е.М. Уринович, Н.М. Дятлова. Этилендиаминдиацетаты меди, кобальта, никеля / Методы получения химических реактивов и препаратов, вып. 26. М.: ИРЕА, 1974. – 309 с.
5. В.М. Пешкова, М.И. Громова. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии – М.: Высш. школа, 1976. – 280 с.
6. К. Накамото. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений – М.: Мир, 1991. – 536 с.
7. К. Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений – М.: Мир, 1965. – 216 с.

Шакирова Э.И.¹, Кузнецов В.В.^{1,2}

Компьютерное моделирование внутреннего вращения вокруг связи В-N в трифтороамминборе (III)

¹Уфимский государственный авиационный технический университет

²Уфимский государственный нефтяной технический университет
(Россия, Уфа)

doi: 10.18411/lj-06-2019-125

idsp: ljjournal-06-2019-125

Аннотация

В рамках расчетных приближений HF, PBE и MP2 показано, что поверхность потенциальной энергии молекулы трифтороамминбора, $\text{BF}_3 \leftarrow \text{NH}_3$, содержит минимум, соответствующий конформеру шахматной формы и переходное состояние, отвечающее заслоненной конформации. Отсутствие надежных экспериментальных критериев для оценки барьера внутреннего вращения вокруг связи $\text{B} \leftarrow \text{N}$ и ее длины, а также результаты расчета дают основание полагать, что приближение PBE/3 ζ вполне достоверно для определения структурных и энергетических характеристик трифтороамминбора.

Ключевые слова: координационные соединения, трифтороамминбор, конформер, компьютерное моделирование, квантовая химия, барьер внутреннего вращения, длина связи.

Abstract

Using approximations HF, DFT and MP2 it has been shown that the potential energy surface of ammonia-boron trifluoride molecule, $\text{BF}_3 \leftarrow \text{NH}_3$, contains minimum, corresponds to the staggered conformer and transition state – eclipsed form. The absence of reliable experimental criteria for the estimation of the rotation barrier around coordinative $\text{B} \leftarrow \text{N}$ bond and its length as well as computational results suggest that PBE/3 ζ approach is quite accurate for the determination of structural and energetical properties of ammonia-boron trifluoride.

Keywords: coordinative compounds, ammonia-boron trifluoride, conformer, computer simulation, quantum chemistry, barrier of internal rotation, bond length.

Введение

Известно, что тетраэдрическое пространственное строение соединений бора характерно для комплексных производных с координационной связью $B \leftarrow X$, образованной за счет перекрывания вакантной орбитали атома бора с p -электронной парой донорного атома X . Типичными представителями данных веществ являются комплексы с $B \leftarrow N$ связью [1]. Исторически первым соединением такого рода, полученным еще в начале XIX века, является трифтороамминбор, $BF_3 \leftarrow NH_3$ [2]. Он обладает этаноподобной структурой, которая в последние десятилетия активно изучалась методами рентгеноструктурного анализа [3], микроволновой спектроскопии [4, 5], дифракции нейтронов и ЯМР [6, 7], а также с помощью расчетных DFT и *ab initio* приближений [6, 8-10]. Сама молекула трифтороамминбора характеризуется заторможенным вращением; при этом минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) отвечает шахматный конформер, а переходному состоянию – заслоненная форма [3-10]. Следует отметить, что внутреннее вращение вокруг $B \leftarrow N$ связи характеризуется двумя барьерами, обусловленными движением BF_3 и NH_3 групп. Для твердой фазы экспериментальное значение потенциального барьера перехода между шахматными конформерами в случае волчка BF_3 составляет 25.02 кДж/моль (5.98 ккал/моль) [7]; для вращения группы NH_3 эта величина равна 3.91 кДж/моль (0.93 ккал/моль) [7] либо 9.5 кДж/моль (2.3 ккал/моль) [6]; в случае газовой фазы последний параметр, установленный по данным микроволновой спектроскопии, составляет 7 кДж/моль (1.6 ккал/моль) [5].

Таким образом, экспериментальные факты весьма противоречивы. В то же время расчетное значение высоты барьера внутреннего вращения в трифтороамминборе невелико; в рамках DFT приближения при 0 К оно составляет 0.73 ккал/моль [9], а при использовании метода MP2 – 1.17 ккал/моль (408 cm^{-1}) [11]. При этом число методов, использованных для расчета относительной стабильности конформеров трифтороамминбора, весьма ограничено. Между тем в последние годы становится весьма актуальным исследование структурных и конформационных характеристик молекул, включенных в полость нанотрубок и фуллеренов. Инкапсулированная молекула ведет себя в этих условиях как в среде особого растворителя. В частности для этана в нанотрубках минимуму отвечает не шахматная, а заслоненная форма [12]. Для этаноподобной молекулы трифтороамминбора в перспективе представляет интерес детальное изучение ее конформационного поведения в нанообъектах. Однако для этого необходим подбор расчетного приближения, адекватно оценивающего как параметры наноструктуры, так и относительные энергии конформаций, отвечающих стационарным точкам на ППЭ молекулы трифтороамминбора в ее полости.

Цель исследования

В этой связи целью настоящей работы является компьютерное моделирование внутреннего вращения вокруг $B-N$ связи в молекуле трифтороамминбора с применением расчетных методов Хартри-Фока, DFT и MP2 в рамках пакетов HyperChem [13] и ПРИРОДА [14]. При этом был использован широкий набор современных базисов, применяемых в квантовохимических расчетах энергетических и структурных параметров молекул.

Результаты и их обсуждение

Моделирование конформационных превращений трифтороамминбора включало создание с помощью средств программного обеспечения HyperChem исходной молекулы (шахматный конформер), после чего ее геометрия оптимизировалась в рамках полуэмпирического приближения AM1 (HyperChem), а затем и других методов

(HyperChem и ПРИРОДА). Для расчета переходного состояния задавалось вращение вокруг связи $B \leftarrow N$ с шагом 10^0 (угол $\tau = HBNH$) и проводился соответствующий расчет в режиме сканирования. Принадлежность стационарных точек ППЭ к минимумам подтверждалась отсутствием мнимых частот, а к переходным состояниям наличием одной мнимой частоты в соответствующем гессиане. Следует отметить, что в рамках компьютерного моделирования невозможно оценить барьер, обусловленный вращением отдельного волчка (BF_3 либо NH_3); в ходе сканирования энергии они вращались одновременно с преимущественным движением более «легкой» части молекулы группы NH_3 .

Установлено, что ППЭ молекулы трифтороамминбора содержит минимум, отвечающий шахматной форме (**A**), и переходное состояние, соответствующее заслоненной конформации (**B**) (рис. 1 и 2, таблица).

Рис. 1. Конформации, отвечающие стационарным точкам на ППЭ трифтороамминбора

Рис. 2. Зависимость энергии системы $BF_3 \leftarrow NH_3$ от торсионного угла τ , 0 K, энергия шахматной формы принята за нуль, данные PBE/3 ζ

Таблица
Значения барьера внутреннего вращения вокруг $B \leftarrow N$ связи в трифтороамминборе и длина этой связи

Метод расчета/базис	$\Delta E_0^\ddagger$ ккал/моль	$\Delta H_{298}^\ddagger$ ккал/моль	$\Delta G_{298}^\ddagger$ ккал/моль	$-\Delta S_{298}^\ddagger$ кал/моль К	$r_{B \leftarrow N}$, Å ^{**}
HF/6-311++g2d2p	1.19	0.49	1.28	2.65	1.677
HF/aug-cc-pVDZ	1.28	0.67	1.49	2.75	1.663
HF/pVDZ	0.93	-0.37	1.13	3.02	1.679
PBE/3 ζ	0.47	0.008	1.00	3.32	1.695
PBE/6-311++G(3df,3pd)	0.78	0.34	1.28	3.13	1.690
RIMP2/ λ 2	0.66	0.24	1.12	2.95	1.683

*¹) Относительно формы **A**. **²) В конформере **A**.

Результаты расчета изолированной молекулы трифтороамминбора в настоящей работе подтверждают известные данные об относительной выгодности шахматной формы (табл.). Однако сравнение экспериментальной величины барьера вращения вокруг $B \leftarrow N$ связи для газовой фазы (1.6 ккал/моль [5]) с расчетной $\Delta G_{298}^\ddagger$ за исключением приближения HF/aug-cc-pVDZ свидетельствует, как и данные литературы [9, 11], о заниженной расчетной оценке этого параметра. С другой стороны все использованные приближения заметно завышают длину связи $B \leftarrow N$ ($r_{B \leftarrow N}$), экспериментальная величина которой составляет 1.60 Å для твердого состояния [3] и 1.59 Å для газообразного [5]. Между тем в работе [8] показано, что для большинства соединений с $B \leftarrow N$ связью значение $r_{B \leftarrow N}$ для газовой фазы выше, чем для твердой (на 0.09–0.8 Å). На этом основании делается вывод о вероятной экспериментальной ошибке определения величины $r_{B \leftarrow N}$ по данным микроволновой спектроскопии в работе [5]; ее реальное значение должно быть около 1.68 Å [8]. Отсюда следует, что и величина барьера внутреннего вращения, установленная авторами [5], также должна быть иной. Необходимо отметить и другие разночтения, связанные с данным параметром. В частности, значение экспериментального активационного барьера в твердом образце трифтороамминбора должно быть выше, чем в газообразном из-за наличия в первом случае межмолекулярных водородных связей. Однако этому противоречат отмеченные выше результаты работы [7], согласно которым для волчка NH_3 в твердом образце $BF_3 \leftarrow NH_3$ величина $\Delta G_{298}^\ddagger$ равна 0.93 ккал/моль, что в 2.5 раза ниже аналогичного значения по данным [6] (2.3 ккал/моль).

Заключение

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что надежных экспериментальных критериев для оценки барьера внутреннего вращения вокруг связи $B \leftarrow N$ в трифтороамминборе на сегодняшний день не существует. Как отсутствуют и четкие критерии для определения степени корректности расчетной длины этой связи. Отсюда следует, что выбор необходимого расчетного приближения должен быть основан на общей пригодности конкретного метода к оценке энергетических и структурных параметров исследуемого класса соединений. Ранее [15] нами были подробно изучены строение и свойства молекулы амминоборана, $BH_3 \leftarrow NH_3$, и показано, что наиболее пригодным методом расчета в его конформационном анализе является DFT приближение PBE/3ζ. На этом основании, а также данных литературы [9, 11] и результатах настоящего исследования можно сделать вывод о достаточной надежности отмеченного метода и в отношении трифтороамминбора, $BF_3 \leftarrow NH_3$.

1. Ниденцу К., Даусон Дж. Химия боразотных соединений. М.: Мир, 1968. 238 с.
2. Staubitz A., Robertson A.P.M., Sloan M.E., Manners I. Ammine- and phosphine-borane adducts: new interest in old molecules // Chemical Reviews. 2010. V. 110. N 7. P. 4023–4078.
3. Hoard J.L., Geller S., Cashin W.M. Structures of molecular addition compounds. III. Ammonia-boron trifluoride, $NH_3 \cdot BF_3$ // Acta Crystallography. 1951. V. 4. N 5. P. 396–398.
4. Fujiang D., Fowler P., Legon A.C. Geometric and electric properties of the donor-acceptor complex $H_3N \cdot BF_3$ // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. 1995. N 1. P. 113–114.
5. Legon A.C., Warner H.E. The identification of the classical donor-acceptor complex $NH_3 \cdot BF_3$ in the gas phase // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. 1991. N 19. P. 1397–1399.
6. Penner G.H., Ruscitti B., Reynolds J., Swainson I. Structure and dynamics of $ND_3 \cdot BF_3$ in the solid and gas phases: a combined NMR, neutron diffraction, and ab initio study // Inorganic Chemistry. 2002. V. 41. N 26. P. 7064–7071.
7. Yamauchi J., McDowell C.A. Magnetic relaxation study of solid ammonia-boron trifluoride complex // Journal of Chemical Physics. 1981. V. 75. N 2. P. 577–583.
8. Volker J., Frenking G., Reetz M.T. Comparative theoretical study of Lewis acid-base complexes of BH_3 , BF_3 , BCl_3 , $AlCl_3$ and SO_2 // Journal of the American Chemical Society. 1994. V. 116. N 19. P. 8741–8753.
9. Ghosh D.C., Bhattacharyya S. Molecular orbital and density functional study of the formation, charge transfer, bonding and the conformational isomerism of the boron trifluoride (BF_3) and ammonia (NH_3) donor-acceptor complex // International Journal of Molecular Sciences. 2004. V. 5. N 2. P. 239–264.

10. Hirao H., Omoto K., Fujimoto H. Lewis acidity of boron trihalides // *Journal of Physical Chemistry A*. 1999. V. 103. N 29. P. 5807-5811.
11. Salvador P., Duran M. The effect of counterpoise correction and relaxation energy term to the internal rotation barriers: Application to the BF₃-NH₃ and C₂H₄-SO₂ dimers // *Journal of Chemical Physics*. 1999. V. 111. N 10. P. 4460-4465.
12. Кузнецов В.В. Конформационные свойства этана и его аналогов в нано-трубках // *Российский химический журнал*. 2017. Т. 61. № 1. С. 37-47.
13. HyperChem 8.0. <http://www.hyper.com>.
14. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. ПРИРОДА-04: квантовохимическое про-граммное обеспечение. Новые возможности для изучения молекулярных систем с применением параллельных вычислений // *Известия РАН. Серия химическая*. 2005. N 3. С. 804-810.
15. Шакирова Э.И., Кузнецов В.В. Компьютерное моделирование внутрен-него вращения вокруг связи В-N в амминоборане // *Проблемы и вопросы современной науки*. Science-publishing.ru; Самара, 2018. №1. Ч.2. С. 13-16.