

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Институт Химии

Кафедра квантовой химии

Направление подготовки Химия

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Расчет стабилизации донорно-акцепторных комплексов галогенидов бора в полярных растворителях

Студент IV курса

Штыров Андрей Андреевич



Уровень/ступень образования:

Бакалавриат



Заведующий кафедрой:

д. ф.-м. н., профессор Эварестов Р. А.



Научный руководитель:

Д. х. н., профессор Барановский В. И.

Санкт-Петербург

2016

Содержание

Введение	3
1. Обзор литературы	4
2. Экспериментальная часть	8
2.1 Химические свойства веществ	8
2.2 Методика расчетов	9
3. Результаты	10
4. Обсуждение результатов	18
4.1 Комплексы 1:1	18
4.2 Сканирование	22
4.3 Характер связей бор – лиганд	28
Выводы	31
Список литературы	32

Введение

Химические связи, осуществляемые за счет донорно-акцепторных взаимодействий, по своим энергетическим характеристикам являются промежуточными между ковалентными связями и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Следует ожидать, что в растворителях, молекулы которых являются сильными донорами за счет неподеленных электронных пар таких атомов, как азот, кислород или сера, энергетические, а также структурные характеристики соединений с донорно-акцепторными связями будут заметно изменяться в зависимости от свойств растворителя. Удобными объектами для исследования этих явлений являются комплексы тригалогениды бора, в которых донорно-акцепторные связи осуществляются за счет переноса электронной плотности с лиганда на вакантную орбиталь атома бора. Возможность присоединения второй молекулы в транс-положении к первому лиганду позволяет проследить за взаимным влиянием донорно-акцепторных связей и возможных процессах присоединения и замещения в комплексах тригалогенидов бора в полярных растворителях.

Целью данной работы являлось квантовохимическое исследование структуры и энергетических характеристик комплексов с BF_3 и BCl_3 в различных средах, а также их изменение при переходе от одного полярного растворителя к другому. В качестве этапов выполнения этой программы были сформулированы следующие конкретные задачи:

1. Рассчитать структурные и энергетические параметры для составных фрагментов комплексов с тригалогенидами бора.
2. Исследовать зависимость энтальпии образования комплексов $\text{BX}_3 \cdot \text{L}$ от свойств растворителя.
3. Изучить взаимодействие молекул растворителя с комплексами $\text{BX}_3 \cdot \text{L}$.
4. Методом натуральных орбиталей связи проанализировать характер донорно-акцепторных связей в комплексах $\text{BX}_3 \cdot \text{L}$ и $\text{BX}_3 \cdot \text{LL}'$, где L' - молекула растворителя.

Объектами изучения были комплексы с нитрилами (аммиак, ацетонитрил, бензонитрил), диэтиловым эфиром, а в качестве растворителей – ацетонитрил, диэтилсульфид.

1. Обзор литературы

Экспериментальное и теоретическое изучение тригалогенидов бора и их комплексов (в основном с малыми молекулами) производилось в основном в газовой фазе и в обычно используемых для этих целей матрицах. Первыми теоретическими работами были исследования, в которых для анализа результатов использовались такие понятия, как электроотрицательность, донорно-акцепторные способности и т.д. В последние годы в основе исследований лежат квантовохимические расчеты среднего уровня точности.

Для оценки стабильности комплексов с различными лигандами можно воспользоваться концепции жестких и мягких кислот Льюиса. Из предположения о том, что кислотность атома бора находится в прямой зависимости от электроотрицательности атома X, следует, что комплекс аммиака с BF_3 должен быть более стабильным, чем с BCl_3 , что противоречит экспериментальным фактам. В работе [1] было показано, что ситуация является более сложной. Было показано, что кислотность центрального атома контролируется двумя факторами: поляризуемостью борного центра и локализованностью вакантных орбиталей бора, ответственных за образование связи.

В работе [2] на основе экспериментальных данных о комплексообразовании $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ с трифторидом и тригидридом бора проведен анализ донорной способности атомов серы, фосфора и азота. Была оценена их относительная донорная способность в зависимости от состава соединения

В работе [3] были выполнены расчеты потенциальной кривой системы ацетонитрил – трифторид бора вдоль валентного колебания В - N. Расчеты проводились методами MP2, B3LYP и WWP91 с двадцатью двумя базисными наборами различной сложности. Было обнаружено, что отсутствие диффузных функций в базисе приводит к большим ошибкам при определении межатомного расстояния В – N. Ошибка может достигать до 0,7 Å.

В работе [4] методом MP2/6-311G(2d,p) были рассчитаны структура и спектр комплексов $\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{BF}_3$ и $\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{BCl}_3$. Рассчитанная длина связи В – N равна 1,800 Å в комплексе $\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{BF}_3$ и 1,602 Å в комплексе $\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{BCl}_3$. Экспериментальные значения равны 1,630 Å и 1,562 Å соответственно. Теоретический колебательный спектр находится в хорошем согласии с определенным экспериментально. Энергия

связи для связывания $\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{BF}_3$ и $\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{BCl}_3$ составляет 30.2 и 40.1 кДж/моль соответственно. Было показано, что BCl_3 является более эффективным электронным акцептором.

В работе [5] был выполнен расчет системы пиридин - BF_3 . Было обнаружено 8 конформеров с разным характером связи пиридин – трифторид бора, представленных на рис.1. Конформер под номером 1 соответствует глобальному минимуму, так как в нем образуется ковалентная связь между пиридином и фторидом бора, а остальные конформеры соответствуют либо локальным минимумам, либо седловым точкам на энергетической гиперповерхности. Для конформеров 6,7,8 при расчете ИК спектра авторы получили мнимые частоты, что указывает на то, что они являются седловыми точками. Для всех, кроме 1^{ого} соединения, анализ NBO (Nature Bond Orbitals) указал на отсутствие перекрывания между молекулярными орбиталями, из чего авторами статьи [5] был сделан вывод, что в этих случаях имеются лишь ван-дер-ваальсовы взаимодействия между молекулами. Исследование характера взаимодействия показали, что для конформеров 2,3 реализуется π -взаимодействие, а для остальных пяти σ - взаимодействие.

В работе [6] авторы рассчитали структуру и спектр комплексов $\text{NH}_3\cdot\text{BF}_3$, $\text{NH}_2\text{CH}_3\cdot\text{BF}_3$, $\text{NH}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{BF}_3$, $\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{BF}_3$. Результаты для энергии связывания представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, с ростом степени метилирования растет и энергия образования, при этом длина связи не имеет зависимости от энергии образования.

Таблица 1. Энергия связывания (ккал/моль), энтальпия образования (ккал/моль), длина связи (Å) для комплексов: $\text{BF}_3\cdot\text{NH}_3$, $\text{BF}_3\cdot\text{CH}_3\text{NH}_2$, $\text{BF}_3\cdot(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $\text{BF}_3\cdot(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (из работы [6]).

Комплекс	Энергия связывания	Энтальпия образования	R(B – N)
$\text{BF}_3\cdot\text{NH}_3$	-160,35	-150,47	1,6687
$\text{BF}_3\cdot\text{CH}_3\text{NH}_2$	-191,72	-182,34	1,6525
$\text{BF}_3\cdot(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	-209,72	-200,34	1,6516
$\text{BF}_3\cdot(\text{CH}_3)_3\text{N}$	-217,23	-207,85	1,6586

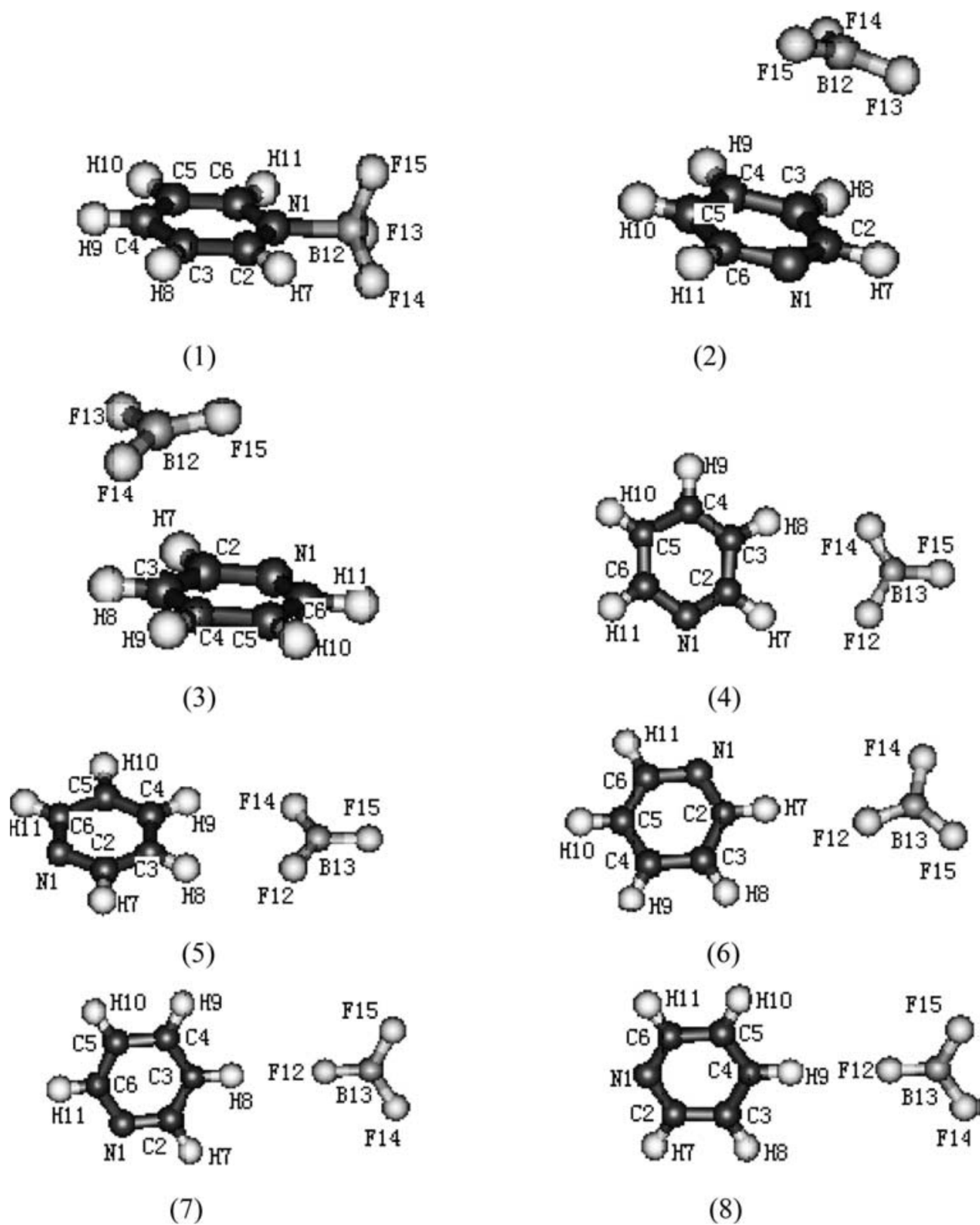


Рис. 1. Комплексы трифторида бора с пиридином (из статьи [10])

В работе [7] были детально теоретически изучены колебательные спектры комплекса ацетонитрила с трифторидом бора в различных матрицах. Расчеты проводились методами MP2 и B3LYP в достаточно широких базисах. Наблюдается большой разброс в значениях полученных длин связи бор – азот: от 1,796 до 2,381 Å.

Большое влияние методики расчета на рассчитанные геометрические структуры комплексов трифторида бора с нитрилами (в частности, комплексов с ацетонитрилом) было обнаружено и в работе [8]. Были изучены как экспериментально, так и теоретически, колебательные спектры указанных соединений как в газовой, так и в конденсированной фазах. Отмечается, что влияние конденсированной фазы наиболее сильно проявляет себя в случае комплекса $\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{BF}_3$ и в меньшей степени – в случае $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}\cdot\text{BF}_3$ и $(\text{CH}_3)_3\text{CN}\cdot\text{BF}_3$.

В работе 1996 г. Форд и Штееле [9] изучили методами ССП (Само Согласованного Поля) и MP2 в 6-31G* 6-31+G* базисах структуру и свойства комплекса $\text{BF}_3\cdot\text{NF}_3$. Рассчитанная энергия связи мала и составляет около 8 кДж/моль.

Анане и др. [10] в рамках модели G2(MP2) изучили сравнительную стабильность комплексов $\text{H}_3\text{Y}\cdot\text{BX}_3$ (X=H, F, Cl, Y= N,P). Было установлено, что комплексы с соединениями азота более устойчивы, чем соединения фосфора, хотя перенос заряда на атом бора сильнее в производных фосфора.

Исследование природы связи между BH_3 , BF_3 и CO, NH_3 выполнено в работе [11] методом MP2/6-31G**. В большинстве случаев энергия связи достигает 80 – 120 кДж/моль, что хорошо согласуется с экспериментом; в комплексе $\text{BF}_3\cdots\text{CO}$ энергия связи близка к 4 кДж/моль. Тем не менее, авторы рассматривают все изученные комплексы как соединения с ван-дер-ваальсовой связью.

В обзорной работе [12] рассматриваются в основном комплексы BF_3 с относительно простыми лигандами (аммиак, его метилпроизводные, некоторые фосфины). Для нас интерес представляет энергия связи в системе $\text{BF}_3\cdot\text{NH}_3$, равная 155 кДж/моль.

2. Экспериментальная часть

2.1 Химические свойства веществ

Бензонитрил. Брутто-формула C_7H_5N . Бесцветная жидкость, имеющая $T_{кип.}=191-193^{\circ}C$, с запахом миндального масла. Бензонитрил смешивается в любых количествах с ацетоном, бензолом и другими органическими растворителями, плохо растворим в воде. Бензонитрил вступает в типичные для ароматических соединений реакции (например: галогенирование и нитрования ароматического кольца), а также участвует в реакциях, характерных для нитрилов (например: гидролиз, восстановление нитрила).

Ацетонитрил. Брутто-формула CH_3CN . Бесцветная жидкость, кипящая при температуре $80-82^{\circ}C$, со слабо эфирным запахом. Ацетонитрил смешивается с водой, этанолом, ацетоном, и не смешивается с углеводородами. По своим химическим свойствам типичный нитрил.

Аммиак. Брутто-формула NH_3 . Бесцветный газ, конденсирующийся при температуре $-33,3^{\circ}C$, с резким запахом. Аммиак вступает в реакции с образованием донорно-акцепторных комплексов различного состава.

Диэтиловый эфир. Брутто-формула $C_4H_{10}O$. Легкокипящая жидкость с температурой кипения $34,6^{\circ}C$. Диэтиловый эфир растворяется в спиртах, бензоле, слабо растворим в воде ($6,5$ при $20^{\circ}C$). Эфир вступает в характерные для простых алифатических эфиров реакции, так же реагирует с кислотами Льюиса, образуя комплексы состава 1:1.

Диэтилсульфид. Брутто-формула $C_4H_{10}S$. Легко воспламеняющаяся жидкость с температурой кипения $90-92^{\circ}C$, имеющая чесночный запах. Диэтилсульфид растворяется в эфире, ацетоне, метаноле и хлороформе, при этом нерастворим в воде. Как и диэтиловый эфир, сульфид является слабым основанием, участвует в реакциях восстановления до сероводорода или же в реакции окисления.

Трифторид бора. Брутто-формула BF_3 . Бесцветный газ с удушливым запахом, конденсирующийся при температуре $-100^{\circ}C$. Трифторид бора является сильной льюисовской кислотой и образует донорно-акцепторные комплексы со многими соединениями, такими как амины, эфиры, сульфиды, спирты и другие.

Трихлорид бора. Брутто-формула BCl_3 . При нормальных условиях жидкость с температурой кипения $12,5^{\circ}C$. Также, как и фторид, является сильной льюисовской

кислотой.

2.2 Методика расчетов

В данной работе расчеты проводились с помощью программы Gaussian 09w версии C[12]. Все вычисления проводились с помощью функционала плотности M06X. В своей статье [13] Трулар рекомендует использовать этот функционал, для расчетов термодинамики и кинетики соединений главной группы, для учета не ковалентных связей и для исследования термодинамики металлорганических и неорганических соединений.

При расчетах использовались два корреляционно согласованных базиса *cc-pVTZ*, применялся для оптимизации геометрии мономолекулярных комплексов, вычисление термодинамических и электрических характеристик соединений, и *cc-pVDZ*, использовался при выполнении сканирования относительно связи В – донорный атом активного лиганда: растворитель, исследуемый лиганд.

Для учета распределения зарядов по атомам использовался метод NPA (Nature Populate Analysis), а для анализа природы связей использовался метод NBO (Nature Bond Orbitals).

Для учета влияния среды использовалась модель поляризуемого континуума PCM (Polarizable Continuum Model). В рамках этой модели растворитель, представлен в виде однородной изотропной среды, характеризующейся статической диэлектрической проницаемостью ϵ . Молекула растворенного вещества помещена в полость, образованную сферами радиуса R_i вокруг каждого атома i . Радиусы сфер на 10 % больше ван-дер-ваальсовых радиусов.

3. Результаты расчетов

В данной работе исследовались комплексы трифторида и трихлорида бора со следующими лигандами: бензонитрил, ацетонитрил, аммиак, диэтиловый эфир. Расчет их оптимальной геометрии, электронных, термодинамических характеристик проводился в газовой фазе, диэтилсульфиде и ацетонитриле. Результаты расчетов представлены в таблицах 2-7, а оптимизированные геометрические структуры для комплексов состава 1:1 приведены на рис. 1-4.

Таблица 2. E – Полная электронная энергия (кДж./моль) для комплексов: $C_7H_5N \cdot BX_3$, $C_4H_{10}O \cdot BX_3$, $NH_3 \cdot BX_3$, $CH_3CN \cdot BX_3$ (где X=F,Cl) и их компонентов в средах: газ, диэтилсульфид, ацетонитрил.

КОМПЛЕКСЫ	Газовая фаза	Диэтилсульфид	Ацетонитрил
C_7H_5N	-324,469931	-324,476041	-324,477704
BCl_3	-1405,59114	-1405,59185	-1405,59207
BF_3	-324,599181	-324,601026	-324,60156
$C_7H_5N \cdot BF_3$	-649,083218	-649,097600	-649,101359
$C_7H_5N \cdot BCl_3$	-1730,07755	-1730,09288	-1730,09679
CH_3CN	-56,5497210	-56,5535588	-56,5546941
BCl_3	-1405,59114	-1405,59185	-1405,59207
BF_3	-324,599181	-324,601026	-324,60156
$CH_3CN \cdot BF_3$	-457,358510	-457,374535	-457,378799
$CH_3CN \cdot BCl_3$	-1538,35213	-1538,36943	-1538,37397
NH_3	-132,745235	-132,751816	-132,753587
BCl_3	-1405,59114	-1405,59185	-1405,59207
BF_3	-324,599181	-324,601026	-324,60156
$NH_3 \cdot BF_3$	-381,188628	-381,205574	-381,21031
$NH_3 \cdot BCl_3$	-1462,18786	-1462,20367	-1462,20846
$C_4H_{10}O$	-233,63384	-233,635924	-233,636653
BCl_3	-1405,59114	-1405,59185	-1405,59207
BF_3	-324,599181	-324,601026	-324,60156
$C_4H_{10}O \cdot BF_3$	-558,260501	-558,269403	-558,272212
$C_4H_{10}O \cdot BCl_3$	-1639,245039	-1639,254439	-1639,263033

Таблица 3. Н – энтальпия (кДж./моль) для комплексов: $C_7H_5N \cdot BX_3$, $C_4H_{10}O \cdot BF_3$, $NH_3 \cdot BF_3$, $CH_3CN \cdot BF_3$ (где $X=F, Cl$) и их компонентов в средах: газ, диэтилсульфид, ацетонитрил.

комплексы	Газовая фаза	Диэтилсульфид	Ацетонитрил
C_7H_5N	-324,362862	-324,368967	-324,370653
BCl_3	-1405,578196	-1405,579039	-1405,579256
BF_3	-324,582052	-324,584085	-324,58467
$C_7H_5N \cdot BF_3$	-648,957319	-648,971717	-648,975553
$C_7H_5N \cdot BCl_3$	-1729,954954	-1729,970292	-1729,974296
CH_3CN	-132,695047	-132,70171	-132,703503
BCl_3	-1405,578196	-1405,579039	-1405,579256
BF_3	-324,582052	-324,584085	-324,58467
$CH_3CN \cdot BF_3$	-457,289591	-457,306704	-457,310088
$CH_3CN \cdot BCl_3$	-1538,286377	-1538,303998	-1538,3086
NH_3	-56,511347	-56,515278	-56,516441
BCl_3	-1405,578196	-1405,579039	-1405,579256
BF_3	-324,582052	-324,584085	-324,58467
$NH_3 \cdot BF_3$	-381,129483	-381,146395	-381,15115
$NH_3 \cdot BCl_3$	-1462,131926	-1462,147762	-1462,15249
$C_4H_{10}O$	-233,488208	-233,49044	-233,491225
BCl_3	-1405,578196	-1405,579039	-1405,579256
BF_3	-324,582052	-324,584085	-324,58467
$C_4H_{10}O \cdot BF_3$	-558,095435	-558,104493	-558,107363
$C_4H_{10}O \cdot BCl_3$	-1639,083820	-1639,145267	-1639,108126

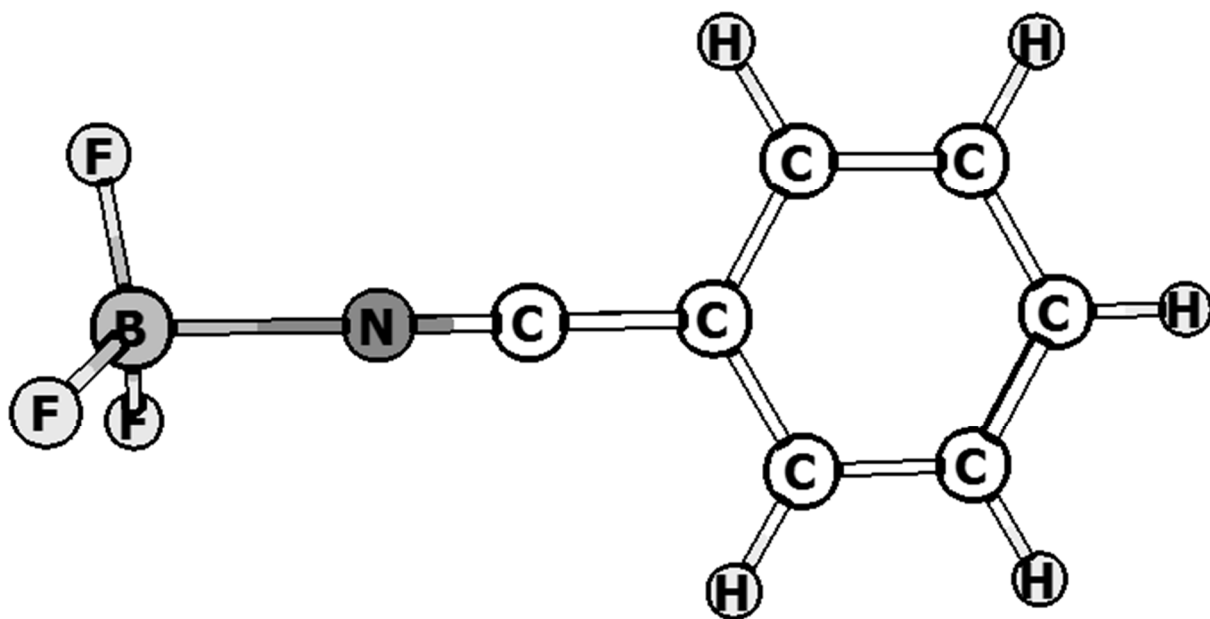


Рис.2. Геометрическая структура $C_7H_5N \cdot BF_3$

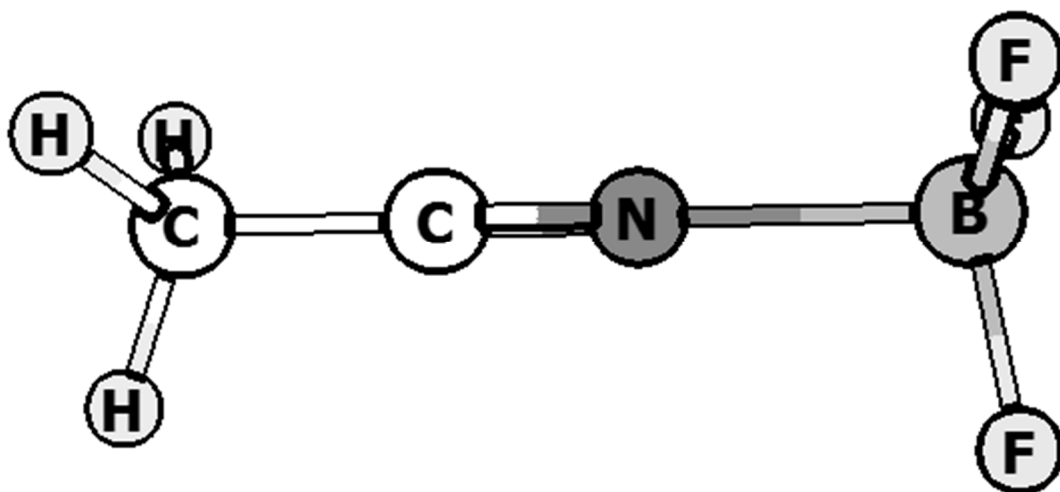


Рис.3. Геометрическая структура $CH_3CN \cdot BF_3$

Таблица 4. Заряды на атомах (а.е), Длины связей (Å), Дипольный момент (D), Углы (град.) для комплексов: $C_7H_5N \cdot BF_3$, $C_7H_5N \cdot BCl_3$ в следующих средах: газ, диэтилсульфид, ацетонитрил и их компонентов (в газовой фазе).

	Категория данных	Элемент	Газовая фаза	Диэтил-сульфид	Ацетонитрил	Компоненты
$C_7H_5N \cdot BF_3$	Заряды на атомах	N	-0,344	-0,375	-0,384	-0,302
		F	-0,515	-0,526	-0,529	-0,48
		B	1,333	1,265	1,257	1,44
		C(N)	0,468	0,56	0,578	0,274
		Δq	-0,212	-0,314	-0,33	-
	Длины связи	CN	1,143	1,14	1,141	1,148
		CC	1,384	1,383	1,383	1,385
BN		1,819	1,669	1,649	-	
BF		1,344	1,362	1,365	1,308	
Углы	FBN	101,4	104,7	105,4	-	
Дип. Мом.	D	9,8772	12,578	13,12	-	
$C_7H_5N \cdot BCl_3$	Заряды на атомах	N	-0,313	-0,365	-0,378	-0,302
		Cl	-0,221	-0,24	-0,245	-0,117
		B	0,298	0,317	0,323	0,351
		C(N)	0,552	0,612	0,627	0,274
		Δq	-0,359	-0,402	-0,413	-
	Длины связи	CN	1,139	1,141	1,142	1,148
		CC	1,383	1,382	1,382	1,385
BN		1,585	1,556	1,549	-	
BCl		1,829	1,837	1,84	1,741	
Углы	ClBN	105,3	106,9	106,9	-	
Дип. Мом.	D	11,69	13,953	14,532	-	

Таблица 5. Заряды на атомах (а.е), Длины связей (Å), Дипольный момент (D), Углы (град.) для комплексов: $\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{BF}_3$, $\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{BCl}_3$ в следующих средах: газ, диэтилсульфид, ацетонитрил и их компонентов (в газовой фазе).

	Категория данных	Элемент	Газовая фаза	Диэтил-сульфид	Ацето-нитрил	Компо-ненты
$\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{BF}_3$	Заряды на атомах	N	-0,362	-0,389	-0,401	-0,328
		F	-0,514	-0,526	-0,529	-0,48
		B	1,346	1,266	1,256	1,44
		C(N)	0,473	0,577	0,599	0,287
		Δq	-0,196	-0,312	-0,331	-
	Длины связи	CN	1,138	1,137	1,138	1,146
		BN	1,848	1,671	1,65	-
		BF	1,342	1,361	1,365	1,308
	Углы	CCH	109,32	108,95	108,88	109,8
		NBF	100,7	104,57	105,2	-
Дип. Мом.	D	8,2002	10,639	11,138	-	
$\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{BCl}_3$	Заряды на атомах	N	-0,316	-0,374	-0,389	-0,328
		Cl	-0,243	-0,238	-0,218	-0,117
		B	0,295	0,315	0,321	0,351
		C(N)	0,559	0,631	0,65	0,287
		Δq	-0,353	-0,399	-0,411	-
	Длины связи	CN	1,136	1,138	1,138	1,146
		BN	1,596	1,561	1,552	-
		BCl	1,826	1,836	1,839	1,741
	Углы	CCH	109,1	108,8	108,8	109,8
		NBCl	105	106,5	106,9	-
Дип. Мом.	D	9,7195	11,696	12,245	-	

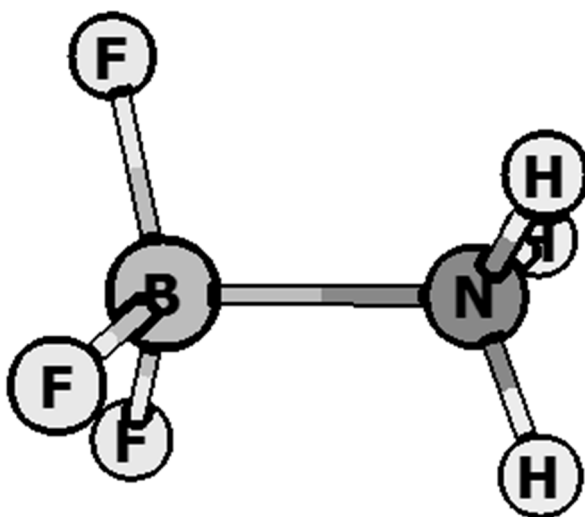


Рис.4. Геометрическая структура $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$

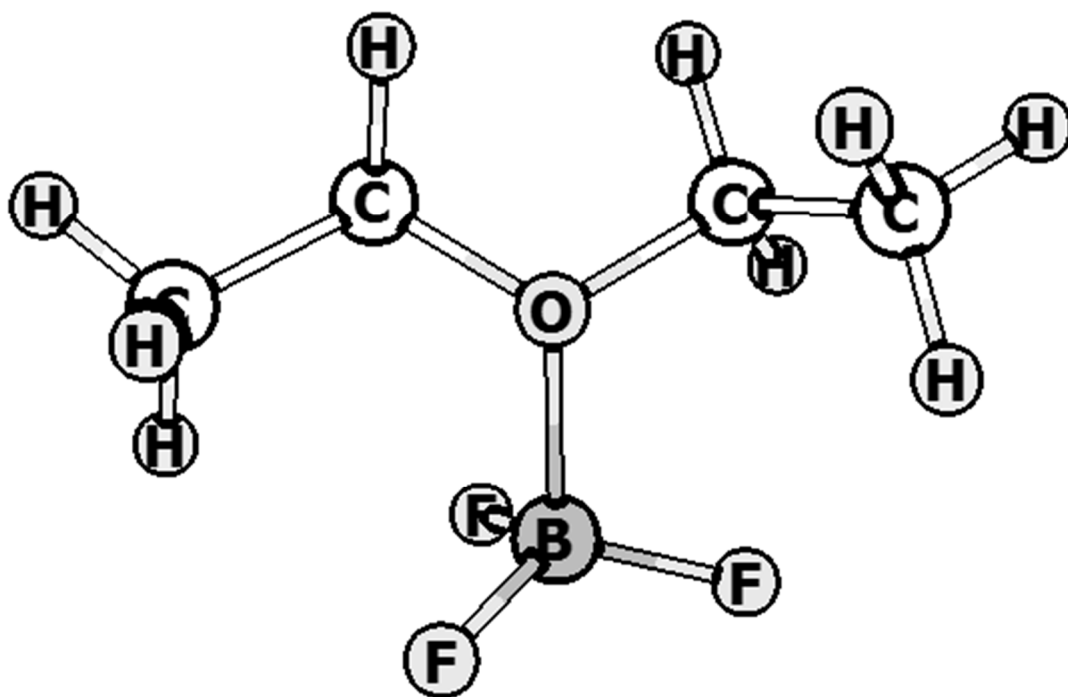


Рис. 5. Геометрическая структура $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{BF}_3$

Таблица 6. Заряды на атомах (а.е), длины связей (Å), дипольный момент (D), Углы (град.) для комплексов: $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$, $\text{NH}_3 \cdot \text{BCl}_3$ в следующих средах: газовая фаза, диэтилсульфид, ацетонитрил и их компонентов (в газовой фазе).

	Категория данных	Элемент	Газовая фаза	Диэтил-сульфид	Ацето-нитрил	Компо-ненты
$\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$	Заряды на атомах	N	0,904	-0,904	-0,904	-1,039
		F	-0,527	-0,538	-0,541	-0,48
		B	1,254	1,235	1,231	1,44
		H	0,41	0,427	0,432	0,346
		Δq	-0,326	-0,377	-0,392	-
	Длины связи	HN	1,015	1,017	1,02	1,012
		BN	1,68	1,631	1,62	-
		BF	1,364	1,375	1,377	1,308
	Углы	BNH	110,7	111,1	111,38	-
		NBF	103,89	106	106,5	-
Дип. Мом.	D	6,1014	7,3391	7,6815	-	
$\text{NH}_3 \cdot \text{BCl}_3$	Заряды на атомах	N	-0,894	-0,9	-0,901	-1,039
		Cl	-0,199	-0,26	-0,266	-0,117
		B	0,319	0,351	0,359	0,351
		H	0,428	0,443	0,447	0,346
		Δq	-0,39	-0,429	-0,44	-
	Длины связи	HN	1,018	1,02	1,02	1,012
		BN	1,615	1,591	1,584	-
		BCl	1,83	1,84	1,843	1,741
	Углы	BNH	109,84	110,8	111,3	-
		NBCl	105,09	106,6	107	-
Дип. Мом.	D	6,2394	7,7576	8,2431	-	

Таблица 7. Заряды на атомах (а.е), Длины связей (Å), Дипольный момент (D), Углы (град.) для комплексов: $C_4H_{10}O \cdot BF_3$, $C_4H_{10}O \cdot BCl_3$ в следующих средах: газ, диэтилсульфид, ацетонитрил и их компонентов (в газовой фазе).

	Категория данных	Элемент	Газовая фаза	Диэтил-сульфид	Ацетонитрил	Компоненты
$C_4H_{10}O \cdot BF_3$	Заряды на атомах	O	-0,53	-0,531	-0,531	-0,57
		F	-0,526	-0,535	-0,537	-0,48
		B	1,335	1,321	1,318	1,44
		C(O)	-0,023	-0,022	-0,022	-0,029
		Δq	-0,244	-0,293	-0,296	-
	Длины связи	CO	1,453	1,462	1,464	1,411
		BO	1,662	1,602	1,587	-
BF		1,359	1,367	1,369	1,308	
Углы	OBF	103,63	105,18	106,05	-	
Дип. Мом.	D	5,4934	7,0469	7,5359	-	
$C_4H_{10}O \cdot BCl_3$	Заряды на атомах	O	-0,550	-0,562	-0,560	-0,57
		Cl	-0,256	-0,264	-0,271	-0,117
		B	0,446	0,479	0,487	0,351
		C(O)	-0,023	-0,017	-0,021	-0,029
		Δq	-0,286	-0,313	-0,326	-
	Длины связи	CO	1,473	1,482	1,475	1,411
		BO	1,596	1,554	1,528	-
BCl		1,835	1,840	1,844	1,741	
Углы	OBF	107,73	108,40	108,05	-	
Дип. Мом.	D	6,7330	8,5865	9,2940	-	

4. Обсуждение результатов

4.1 Комплексы 1:1

В свободном состоянии трихлориды и трифториды бора имеют структуру плоского треугольника. В комплексах происходит искажение структуры этих фрагментов, в частности, значения углов FBN ; FBO лежат в промежутке $[101^\circ, 109^\circ]$, то есть приближаются к тетраэдрическим. При координации происходит удлинение связей $\text{B} - \text{X}$ в среднем на $0,055 \text{ \AA}$ для фторидов и на $0,095 \text{ \AA}$ в случае хлоридов. Для лигандов изменения геометрической структуры при координации выражены гораздо слабее. Действительно изменение длин связей между атомами внутри лигандов нигде не превышает $0,013 \text{ \AA}$, кроме случаев $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{BF}_3$ и $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{BCl}_3$, где максимальное изменение длины связи $\text{C} - \text{O}$ составило $0,071 \text{ \AA}$.

Длина связи $\text{B} - \text{лиганд}$ для большинства случаев лежит в промежутке $[1.7 \text{ \AA} - 1.5 \text{ \AA}]$, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными. Для комплексов трифторида бора с ацетонитрилом и бензонитрилом в газе она имеет длину $1,848$ и $1,819 \text{ \AA}$ соответственно, что указывает, как упоминалось выше, что для данных комплексов связь имеет не совсем ковалентную природу, поэтому ее более детальный анализ будет проведен в разделе природа связи.

На примере комплекса трифторида бора с бензонитрилом нами была рассмотрена потенциальная кривая, соответствующая вращению молекулы бензонитрила вокруг связи $\text{B} - \text{N}$ (Рис. 6). Как видно, это вращение можно рассматривать как свободное.

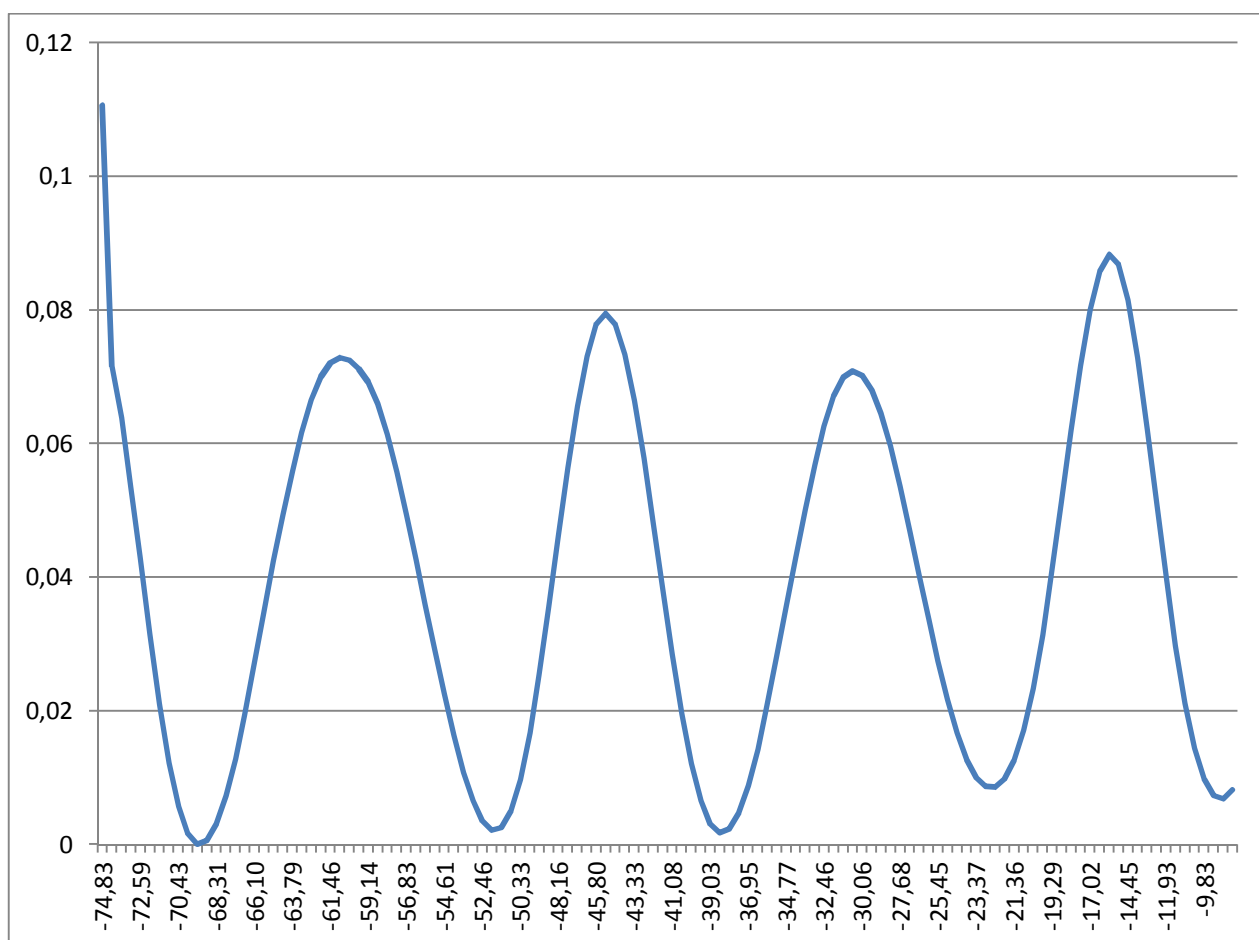


Рис.6. График сканирования потенциальной энергии (кДж/моль) как функции угла FBCC (град.).

В таблицах 8,9,10,11 приведены значения энергии связывания, энтальпии образования и энтальпии стабилизации при 298,15К и при давлении 1 атм. Исходя из данных таблиц, самым устойчивыми являются соединения $\text{NH}_3 \cdot \text{BCl}_3$, $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$, за ними располагается $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{BF}_3$, после идет $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ и наконец $\text{C}_7\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BX}_3$, $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BX}_3$, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{BCl}_3$. Энергия связывания (ΔE_0) – электронная энергия образования комплекса с поправкой на нулевые колебания. $\Delta H_{\text{стаб}}$ – разница между энтальпией образования в растворителе и газовой фазе.

Результаты расчетов показывают, что в растворителях энтальпия образования увеличивается по абсолютной величине, то есть связывание становится более сильным. Мы связываем это с увеличением поляризации комплексов при переходе в раствор, что отражается в увеличении дипольных моментов. Таким образом, можно полагать, что стабилизация комплексов в растворителях имеет своей причиной усиление электростатических взаимодействий.

Таблица 8. Зависимость энергии связывания (кДж./моль), энтальпии образования, энтальпия стабилизации от диэлектрической постоянной среды (ϵ) для комплексов: $C_7H_5N \cdot BF_3$, $C_7H_5N \cdot BCl_3$.

Среда	ϵ	Соединение	(ΔE_0)	(ΔH)	(ΔH) _{стаб.}
Газовая фаза	1		-32,17	-31,34	0,00
Диэтилсульфид	5,72	$C_7H_5NBF_3$	-47,09	-47,16	-15,82
Ацетонитрил	35,69		-50,93	-51,11	-19,77
Газовая фаза	1		-37,00	-36,48	0,00
Диэтилсульфид	5,72	$C_7H_5NBCl_3$	-58,92	-58,51	-22,03
Ацетонитрил	35,69		-31,61	-64,03	-27,54

Таблица 9. Зависимость энергии связывания (кДж./моль), энтальпии образования, энтальпия стабилизации, разница энергией между седловой точкой и глобальным минимумом от диэлектрической постоянной среды (ϵ): $CH_3CN \cdot BF_3$, $CH_3CN \cdot BCl_3$.

Среда	ϵ	Соединение	ΔE_0	ΔH	ΔH _{стаб.}	Разница энергией между седл. точкой и глоб. минимумом
Газовая фаза	1		-31,98	-31,56	0,00	-0,03
Диэтилсульфид	5,72	CH_3CNBF_3	-49,98	-52,83	-22,27	-0,1
Ацетонитрил	35,69		-54,49	-55,37	-23,81	-0,11
Газовая фаза	1		-34,30	-34,48	0,00	-0,07
Диэтилсульфид	5,72	CH_3CNBCl_3	-60,55	-61,04	-26,56	-0,31
Ацетонитрил	35,69		-67,35	-67,85	-33,36	-0,27

Таблица 10. Зависимость энергии связывания (кДж./моль), энтальпии образования, энтальпия стабилизации, разница энергией между седловой точкой и глобальным минимумом от диэлектрической постоянной среды (ϵ): $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$, $\text{NH}_3 \cdot \text{BCl}_3$.

Среда	ϵ	Соединение	ΔE_0	ΔH	$\Delta H_{\text{стаб.}}$	Разница энергией между седл. точкой и глоб. минимумом
Газовая фаза	1		-86,82	-91,17	0,00	-3,54
Диэтилсульфид	5,72	$\text{NH}_3 \text{BF}_3$	-114,17	-118,83	-27,66	-4,22
Ацетонитрил	35,69		-121,72	-126,42	-35,26	-4,23
Газовая фаза	1		-106,5	-111,28	0	-9,77
Диэтилсульфид	5,72	$\text{NH}_3 \text{BCl}_3$	-135,53	-140,32	-29,04	-10,1
Ацетонитрил	35,69		-144,22	-149,11	-37,83	-10,13

Таблица 11. Зависимость энергии связывания (кДж./моль), энтальпии образования, энтальпия стабилизации от диэлектрической постоянной среды (ϵ): $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{BF}_3$ и $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{BCl}_3$.

Среда	ϵ	Соединение	ΔE_0	ΔH	$\Delta H_{\text{стаб.}}$
Газовая фаза	1		-61,85	-63,60	0,00
Диэтилсульфид	5,723	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{OBF}_3$	-73,81	-75,71	-12,11
Ацетонитрил	35,688		-77,56	-79,50	-15,90
Газовая фаза	1		-44,53	-45,73	0,00
Диэтилсульфид	5,723	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{OBCl}_3$	-61,24	-62,48	-16,75
Ацетонитрил	35,688		-64,98	-64,78	-19,05

4.2 Сканирование

Целью проведения процедуры сканирования было изучение процесса присоединения второй молекулы (лиганда или растворителя) к комплексу BX_3 с одной молекулой лиганда во внутренней сфере и оценки относительной прочности связей в различных лигандах (в том числе молекул растворителя). Сканирование проводилось следующим образом. В качестве стартовой структуры брался комплекс состава $BX_3 \cdot L$; на расстоянии 4 \AA от атома бора в транс-положении по отношению к лиганду L помещалась «входящая» молекула L' . Далее производилось сканирование потенциальной поверхности с последовательным уменьшением межатомного расстояния $R(B-L')$ с шагом 0.1 \AA . При этом под $R(B-L')$ понималась межатомное расстояние между атомом бора и «активным» (то есть координирующим) атомом лиганда L' . В каждой точке сканирования с фиксированным значением параметра $R(B-L')$ производилась оптимизация геометрической структуры по всем остальным геометрическим параметрам. Для каждой точки число шагов процесса оптимизации было ограничено (пять – семь шагов), то есть оптимизация не была полной. Следствием является недостаточная плавность полученных потенциальных кривых, а полученные относительные энергии могут иметь ошибку вплоть до нескольких кДж/моль. Тем не менее, как показала практика, такая процедура позволяет приблизительно определить положения минимумов и максимумов (активационных барьеров) на пути реакции присоединения или замещения. Ввиду недостаточно полной оптимизации промежуточных геометрических структур можно ожидать появления в точке, соответствующей переходному состоянию, не одной, а большому числу мнимых колебательных частот. Проведенные расчеты подтвердили это предположение. Тем не менее, среди мнимых частот обязательно находится одна, соответствующая колебанию вдоль пути реакции.

На рис. 7, 8 показаны типичные потенциальные кривые, полученные в результате описанной процедуры. Можно выделить два типа полученных потенциальных кривых, ход которых соответствует хорошо различимым этапам. В случае первого типа потенциальных кривых (Рис. 7) при больших значениях $R(B-L')$ уменьшение этого межатомного расстояния сопровождается

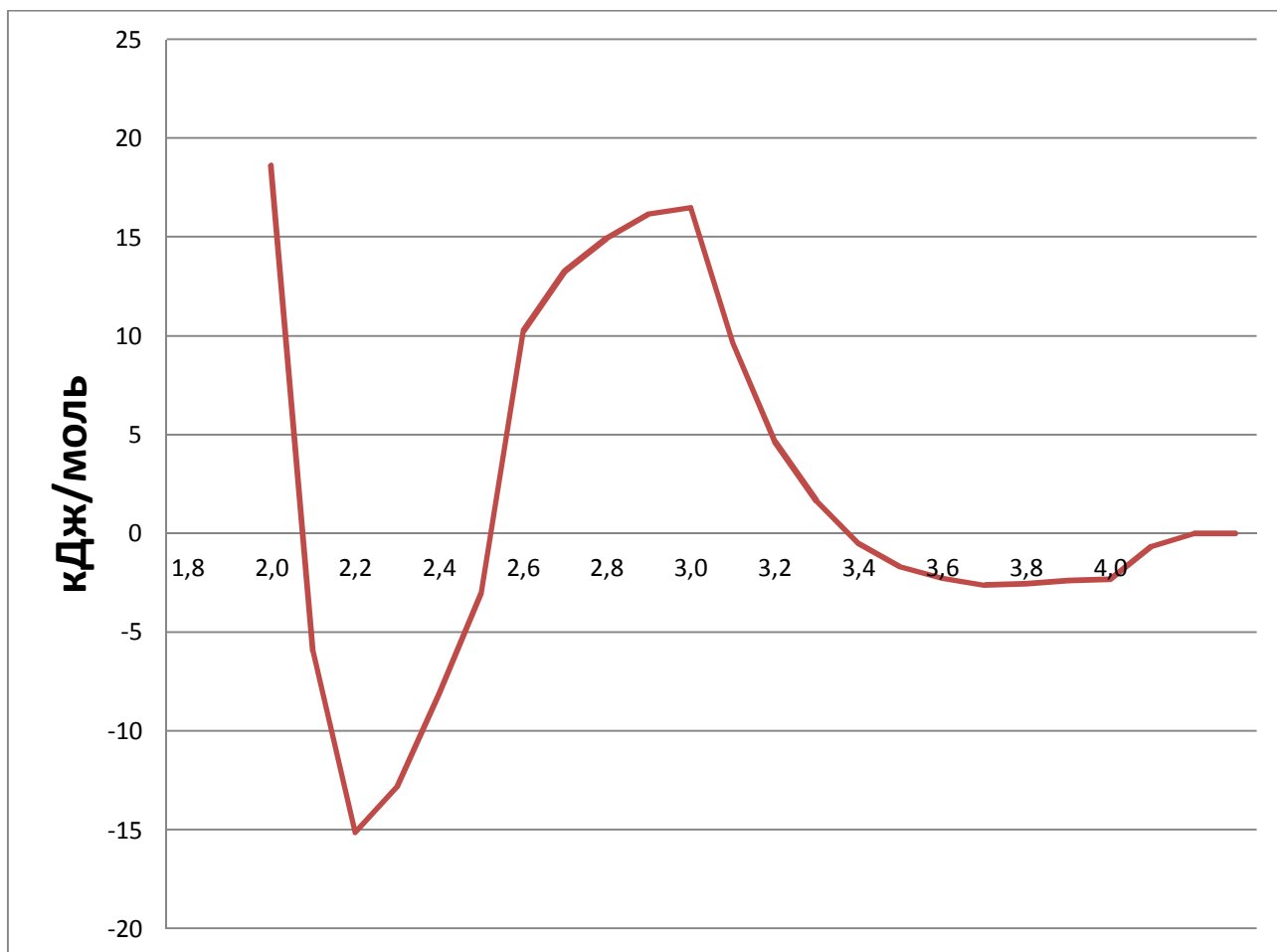


Рис.7. Потенциальная кривая для системы $C_7H_5N \cdot BF_3 + C_4H_{10}S$, по оси X: $R(B - S)$ Å, по оси Y: $E(x) - E(x=4)$ кДж/моль (где, $E(x)$ – значение полной энергии в соответствующие структуре с длиной $R(B - S) = x$) растворитель: диэтилсульфид.

незначительным ростом потенциальной энергии или образование неглубокого минимума, связанного со слабыми (по-видимому, ван-дер-ваальсовыми) взаимодействиями $B-L'$. В области $R(B-L') = 2 - 2.5$ Å имеются максимумы на полученных потенциальных кривых, после чего наблюдается образование обычно достаточно выраженной потенциальной ямы. В области потенциального барьера межатомные расстояния $B - L$ и $B - L'$ во всех случаях весьма близки, но после прохождения активационного барьера расстояние $B - L$ начинает возрастать, достигая в точке минимума 3.5 - 4.0 Å. Разность энергий в минимуме этой потенциальной ямы и «стартовой» структуры дает приближенную оценку относительной прочности связи бора с лигандами L и L' . В том случае, если L и L' – одна и та же молекула, следует ожидать, что эта разность равна нулю, что и наблюдается в проведенных расчетах.

Для потенциальных кривых второго типа (Рис. 8) характерно наличие двух относительно глубоких минимумов, соответствующих образованию стабильных комплексов с различающимися межатомными расстояниями $R(B-L)$ и $R(B-L')$. Эти минимумы разделены четко выраженным активационным барьером. Второй минимум характеризуется малым (порядка 1,6 -1.7 Å) расстоянием $B - L'$, но длина связи $B - L$ оказывается равной приблизительно 3.0 -3,1 Å, то есть прочность связи двух лигандов существенно различается. Можно считать, что в обеих точках минимума образуются асимметричные комплексы, один из которых образует очень слабую связь за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

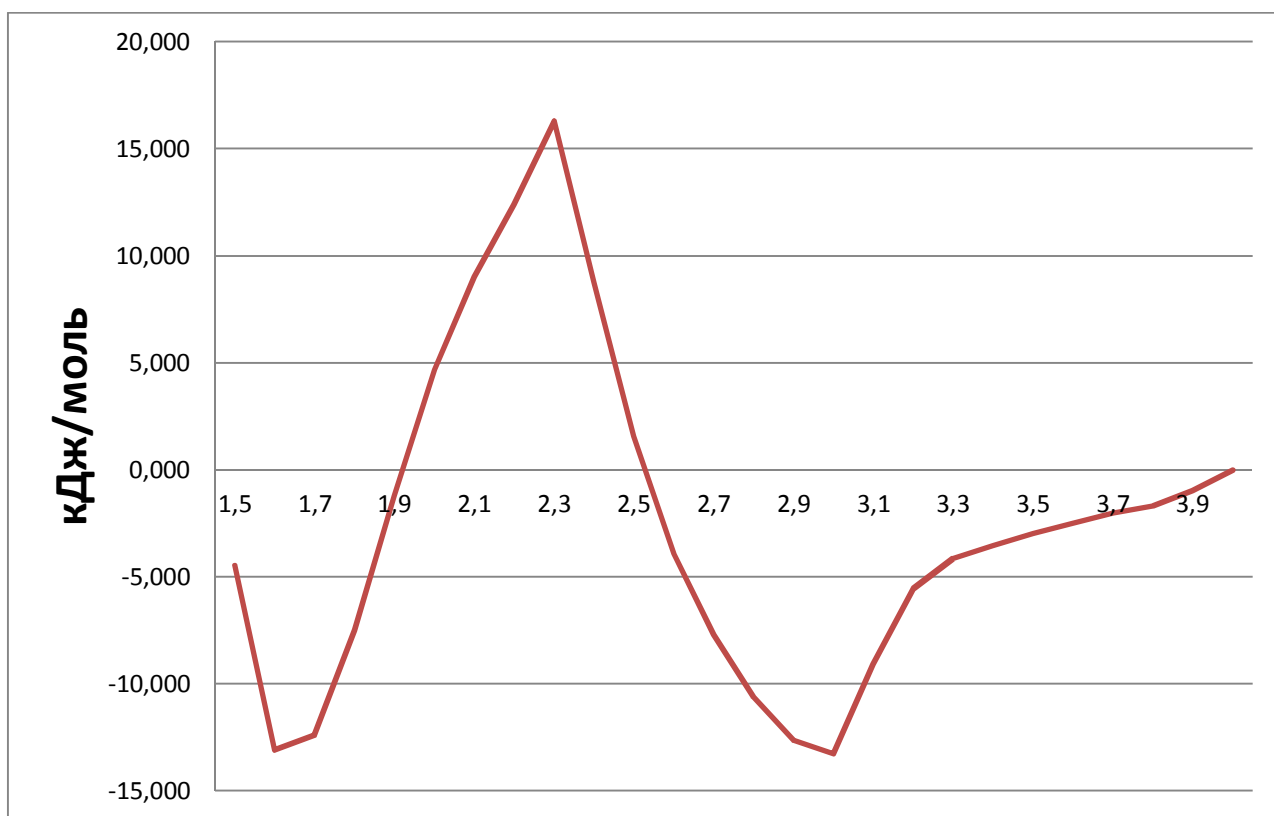


Рис. 8. Потенциальная кривая для системы График сканирования $C_4H_{10}O \cdot BF_3 + C_4H_{10}O$, по оси X: $R(B - O)$ Å, по оси Y: $E(x) - E(x=4)$ кДж/моль (где, $E(x)$ – значение полной энергии в соответствующие структуре с длиной $R(B - S)=x$), растворитель: диэтилсульфид.

Результаты анализа данных сканирований собраны в табл. 12. Во всех случаях глубины минимумов показаны относительно энергии исходного состояния,

описанного выше, а высота активационных барьеров – по отношению к предшествующим минимумам. В первом столбце приведено начальное соединение В-L, к которому постепенно будут приближаться лиганд L', который обозначен во втором столбце. Первые две строки для каждого комплекса соответствуют реакциям замещения начального лиганда L молекулой растворителя L'. Последние две строки содержат результаты процесса присоединения второй молекулы лиганда L, что необходимо для проверки возможности образования комплекса с двумя молекулами лиганда. Первая из этих строчек относится к случаю, когда растворителем является диэтилсульфид, данные второй строки получены в среде ацетонитрила. Для комплексов с ацетонитрилом данные в четвертой строке должны совпадать с результатами во второй строке, которая поэтому здесь опускается. Третий столбец, соответствующий первому локальному минимуму, включает результаты, связанные с образованием первой потенциальной ямы за (как правило, за счет слабых (ван-дер-ваальсовыми) взаимодействий). Четвертый столбец соответствует потенциальному барьеру реакции, пик которого, как ожидается, расположен в окрестностях истинного переходного состояния. Пятый столбец содержит данные о второй потенциальной яме: длина связи В – Y (где Y -донорный атом присоединяемой молекулы), соответствующая структуре с минимальной потенциальной энергией, и глубина самой потенциальной ямы.

Несколько необычна потенциальная кривая для системы $C_4H_{10}O \cdot BCl_3 + CH_3CN$, которая представлена на Рис. 9. Эта потенциальная кривая относится к первому типу. Как видно, пик потенциального барьера расположен ниже нулевого уровня (энергия системы соответствующей стартовой точке), при этом разница полных энергий между минимумом во второй потенциальной яме (комплекс трихлорида с ацетонитрилом) и начальной структурой равна -62,8 кДж/моль. Это указывает на то, что соединение хлорида бора с молекулой ацетонитрила более стабильно, чем начальный комплекс $C_4H_{10}O \cdot BCl_3$, и малая высота активационного барьера позволяет ожидать, реакция образования $CH_3CN \cdot BCl_3$ протекает незамедлительно при внесении соединения $C_4H_{10}O \cdot BCl_3$ в ацетонитрил.

Данные, представленные в Табл. 12, позволяют сделать некоторые общие выводы.

Таблица 12. Положение по оси X (Å) и глубина первого локального минимума (кДж./моль), положение по X (Å) и высота барьера реакции (кДж./моль), положение по оси X (Å) и глубина второго локального минимума (кДж./моль) для реакций замещения лигандов: C₇H₅N, C₄H₁₀O, NH₃, CH₃CN в комплексах с BCl₃ и BF₃ на молекулу растворителя (ацетонитрил, бензонитрил) или на тот же лиганд.

Комплекс	Второй лиганд	Первый локальный минимум		Барьер реакции		Второй локальный минимум	
		R(B-L')	Глубина минимума	R(B-L')	Высота барьера	R(B-L')	Глубина минимума
C ₇ H ₅ N•BF ₃	C ₄ H ₁₀ S	3,5	-2,61	2,80	19,00	2,0	-15,14
	CH ₃ CN	-	-	2,60	12,99	1,7	-3,85
	C ₇ H ₅ N	-	-	2,10	5,39	1,7	0,08
	C ₇ H ₅ N	-	-	2,60	18,83	1,7	0,78
C ₇ H ₅ N•BCl ₃	C ₄ H ₁₀ S	3,8	-2,04	2,60	85,28	2,0	-9,61
	CH ₃ CN	-	-	2,20	104,07	1,6	-4,79
	C ₇ H ₅ N	-	-	2,10	112,00	1,6	-4,98
	C ₇ H ₅ N	-	-	2,20	104,00	1,6	-0,85
C ₄ H ₁₀ O•BF ₃	C ₄ H ₁₀ S	3,5	-1,85	2,60	45,00	2,1	13,50
	CH ₃ CN	-	-	2,20	53,69	1,7	20,31
	C ₄ H ₁₀ O	3,0	-13,25	2,30	29,56	1,6	-13,08
	C ₄ H ₁₀ O	2,9	-8,45	2,30	31,57	1,6	-11,39
C ₄ H ₁₀ O•BCl ₃	C ₄ H ₁₀ S	3,6	-14,19	2,60	47,49	2,0	-11,17
	CH ₃ CN	2,9	-9,40	2,30	4,84	1,6	-62,79
	C ₄ H ₁₀ O	3,2	-14,32	2,40	23,24	1,6	-15,23
	C ₄ H ₁₀ O	3,4	-13,55	2,3	29,63	1,6	-17,37
NH ₃ •BF ₃	C ₄ H ₁₀ S	3,4	-3,86	2,30	101,02	2,2	76,11
	CH ₃ CN	-	-	2,00	113,99	1,7	92,23
	NH ₃	3,2	-8,43	2,10	70,91	1,7	2,34
	NH ₃	3,1	-3,76	2,10	80,76	1,6	0,15
NH ₃ •BCl ₃	C ₄ H ₁₀ S	-	-	2,10	183,65	1,9	99,76
	CH ₃ CN	-	-	1,70	179,56	1,5	102,39
	NH ₃	-	-	1,90	83,72	1,6	2,08
	NH ₃	3,3	3,06	1,70	93,57	1,6	11,53
CH ₃ CN•BF ₃	C ₄ H ₁₀ S	3,4	-3,73	2,70	25,66	2,1	-8,96
	CH ₃ CN	-	-	2,50	19,13	1,7	1,01
	CH ₃ CN	-	-	2,60	8,77	1,7	0,67
CH ₃ CN•BCl ₃	C ₄ H ₁₀ S	3,8	-1,48	2,60	85,18	2,0	-4,22
	CH ₃ CN	-	-	2,10	109,4	1,6	-0,17
	CH ₃ CN	-	-	2,10	118,8	1,6	-0,49

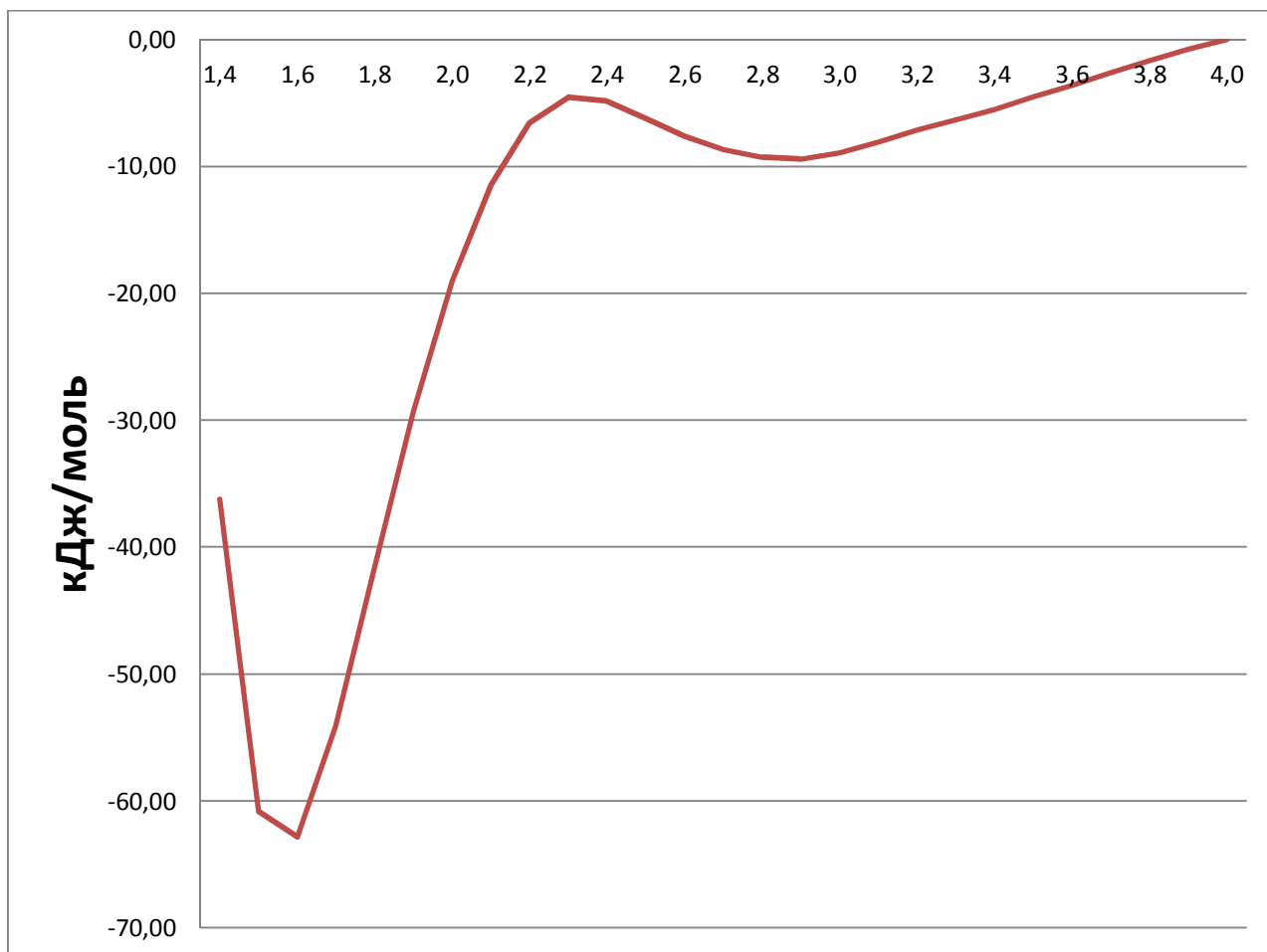


Рис.9. Потенциальная кривая для системы $C_4H_{10}O \cdot BCl_3 + CH_3CN$, по оси X $R(B - N)$ Å, по оси Y $E(x) - E(x=4)$ кДж/моль (где, $E(x)$ – значение полной энергии в соответствующие структуре с длиной $R(B - S)=x$), растворитель: ацетонитрил.

В большинстве случаев процессы, происходящие при подходе второго лиганда, описываются потенциальными кривыми первого типа. Как правило, тепловой эффект замещения или равен нулю (в случае, если $L' = L$), или незначителен. Это говорит о том, что образование комплексов состава 1:2 маловероятно. При этом следует учитывать наличие активационного барьера на пути реакции. Малые величины активационных барьеров указывают на то, что замещение лиганда L (в случае экзотермических процессов) может проходить с большой скоростью.

Образование асимметричных комплексов с одной дативной, а другой ван-дер-ваальсовой связью характерно для случаев, когда и входящий, и уходящий лиганды имеют в качестве донорных атомов кислород или серу. Отметим, что, по видимому, большей донорной способностью обладает диэтилсульфид, который способен (хотя и с небольшим тепловым эффектом) вытеснить из комплексов как ацетонитрил, так и

бензонитрил.

Из таблицы видно, что для ряда систем активационный барьер достаточно велик, особенно в случае трихлорида бора.

Особый случай представляет собой аммиак, образующий связи, заметно более прочные по отношению к остальным лигандами молекулам растворителя.

4.3 Характер связей бор - лиганд

Для анализа характера связей в рассматриваемых комплексах использовался метод NBO (Nature Bond Orbitals). В методе NBO орбитали получают путем диагонализации матрицы плотности $1^{го}$ порядка, за которой следует ряд процедур усреднения и ортогонализации. Как правило, полученные орбитали локализованы на атомах и связях. В программе Gaussian принята следующая классификация и символика:

BD – ковалентная или ковалентно-полярная связь с заселённостью близкой к двум.

LP – неподеленная электронная пара, с заселённостью равной двум или несколько меньше.

BD* - разрыхляющая орбиталь, с заселённостью в десятые доли единицы.

LP* - «неподеленная электронная пара» с малой заселённостью.

В выходном файле приведены вклады отдельных орбиталей атомов, что позволяет приблизительно охарактеризовать структуру гибридных орбиталей, участвующих в соответствующей натуральной орбитали связи, в рамках понятий о гибридизации (не обязательно совпадающую с канонической).

Кроме того, в рамках анализа NBO приводятся результаты оценки рассчитанных методом теории возмущений второго порядка энергий взаимодействия между донорными и акцепторными орбиталями.

Для комплексов $C_7H_5N \cdot BCl_3$; $C_4H_{10}O \cdot BX_3$; $CH_3CN \cdot BX_3$ и $NH_3 \cdot BX_3$ (где $X=F, Cl$) анализ NBO показывает наличие локализованной связи B – донорный атом лиганда. Данные о составе этих орбиталей и о гибридизации на атомах бора, азота и кислорода приведены в табл. 13. Вклад орбиталей бора в эти орбитали составляет около 20% для нитрилов и 15% для диэтилового эфира, что дает основание рассматривать эти связи как дативные или же как полярные ковалентные. Почти во всех случаях состав связывающей орбитали при переходе в растворитель практически не изменяется.

Исключение составляет комплекс трифторида бора с ацетонитрилом, для которого локализация на атоме бора составляет 11,5% в газовой фазе и заметно увеличивается при переходе к растворителю.

Таблица 13. Гибридизация и значения процент локализации на атомах В,N,O для комплексов: $C_7H_5N \cdot BCl_3$; $C_4H_{10}O \cdot BF_3$; $CH_3CN \cdot BX_3$ $NH_3 \cdot BX_3$ (где X=F,Cl), в газовой фазе, диэтилсульфиде и ацетонитриле.

Комплекс	Параметры связи	Газовая фаза		Диэтилсульфид		Ацетонитрил	
		В	N	В	N	В	N
$C_7H_5N \cdot BCl_3$	заселенность	21,8	78,2	22,9	77,1	23,2	76,8
	гибридизация	$sp^{3,86}$	$sp^{0,89}$	$sp^{3,46}$	$sp^{0,91}$	$sp^{3,36}$	$sp^{0,91}$
$CH_3CN \cdot BF_3$	заселенность	11,5	88,5	17,3	82,7	18,1	81,9
	гибридизация	$sp^{6,15}$	$sp^{1,01}$	$sp^{4,2}$	$sp^{1,01}$	$sp^{3,96}$	$sp^{1,01}$
$CH_3CN \cdot BCl_3$	заселенность	21,5	78,5	22,8	77,2	23,1	77,9
	гибридизация	$sp^{3,96}$	$sp^{0,88}$	$sp^{3,46}$	$sp^{0,91}$	$sp^{3,36}$	$sp^{0,91}$
$NH_3 \cdot BF_3$	заселенность	19,8	80,2	19,8	80,2	20,4	79,6
	гибридизация	$sp^{3,52}$	$sp^{2,48}$	$sp^{3,52}$	$sp^{2,48}$	$sp^{3,37}$	$sp^{2,46}$
$NH_3 \cdot BCl_3$	заселенность	21,3	78,7	22,7	77,3	23	77
	гибридизация	$sp^{3,7}$	$sp^{1,94}$	$sp^{3,3}$	$sp^{1,89}$	$sp^{3,2}$	$sp^{1,87}$
комплекс	Параметр связи	В	О	В	О	В	О
$C_4H_{10}O \cdot BF_3$	заселенность	14,8	85,2	14,8	85,2	15,7	84,3
	гибридизация	$sp^{3,98}$	$sp^{2,3}$	$sp^{3,98}$	$sp^{2,3}$	$sp^{3,83}$	$sp^{2,23}$
$C_4H_{10}O \cdot BCl_3$	заселенность	15,7	84,3	16,2	83,8	16,4	83,6
	гибридизация	$sp^{3,69}$	$Sp^{1,40}$	$sp^{3,59}$	$sp^{1,45}$	$sp^{3,42}$	$sp^{1,47}$

Анализ NBO комплекса $C_4H_{10}O \cdot BCl_3$ в диэтилсульфиде, проведенный для системы с межатомным расстоянием В – О, равным 2,83 Å, показывает отсутствие ковалентной связи. Однако, среди вкладов донорно-акцепторных взаимодействий имеется одна, на два порядка превосходящий остальные. Этот вклад соответствует взаимодействию между неподеленной парой азота с заселенностью 1,66 электрона LP^* , локализованной на атоме бора, заселенность которой составляет 0,41 электрона.

Это явно указывает на наличие достаточно сильного классического дативного взаимодействия.

Выводы

1. При образовании комплексов тригалогенидов бора с ацетонитрилом, бензонитрилом и диэтиловым эфиром фрагменты BX_3 приобретают тетраэдрическую структуру. Длины связи бор – лиганд несколько больше, чем это характерно для типичных ковалентных связей.
2. Влияние растворителя приводит к увеличению по абсолютной величине теплот образования комплексов тригалогенидов бора с рассмотренными лигандами, в которых в качестве донорных атомов выступают азот и кислород .
3. При присоединении второй молекулы (изученных лигандов или растворителя) не происходит образования комплексов состава 2:1.
4. Анализ Натуральных Орбиталей Связи указывает, но то, что связь в изученных комплексах может быть описана как дативная, имеющая признаки полярной ковалентной связи.

Список литературы

1. Hirao H., Omoto K., Fujimoto H. // J. Phys. Chem., 1999, Vol. A 103, P.5807.
2. Graham W. A. G., Stone F. G. A. The relative stabilities of some molecular addition compounds of boron // J. Inorg. Nucl. Chem., 1956, Vol. 3, P 165-177.
3. Giesen D. J., Phillips J. A. Structure, Bonding, and Vibrational Frequencies of CH₃CN-BF₃: New Insight into Medium Effects and the Discrepancy between the Experimental and Theoretical Geometries // J. Phys. Chem., 2003, Vol. A 107, P. 20.
4. Cho H-G., Cheong. B.-S. A theoretical investigation of the structure and vibrational frequencies of CH₃CN–BF₃ and CH₃CN–BCl₃ // J. Mol. Struct: THEOCHEM, 2000, Vol. 496, P. 185.
5. Meng F., Yuxiang Bu, Chengbu L. Theoretical study of the pyridine- BF₃ complex // J. of Mol. Structure: THEOCHEM, 2002, Vol. 588, P 1.
6. Gaffor F., Ford T. A. The vibrational spectra of the boron halides and their molecular complexes Part 10. The complexes of boron trifluoride with ammonia and its methyl derivatives. An ab initio study // Spectrochimica Acta Part 2008. Vol. A 71. P. 550.
7. Hattori R., Suzuki E., Shimizu K. FTIR studies of the CH₃CN–BF₃ complex in solid Ar, N₂, and Xe: Matrix effects on vibrational spectra // J. of Mol. Struct., 2005, Vol. 750, P. 123.
8. Phillips J. A., Giesen D. J., Wells N. P., Halfen J. A., Knutson C. C., Wrass J. P. J. Phys. Chem., 2005, Vol. A 109, № 36, P. 8199.
9. T. A. Ford, D. Steele, An *ab Initio* Study of the Complex BF₃•NF₃ // J. Phys. Chem., 1996, Vol. 100, P. 19336.
10. Anane H., Boutalib A., Nebot-Gil I., Tomas F. // J. Phys. Chem., Vol. A 102, 1998, № 35, P. 7070.
11. Rayon V.M., Sordo J.A. // J. of Mol. Struct. : THEOCHEM, 1998, Vol. 426, P. 171.
12. Young N. A. Main group coordination chemistry at low temperatures: A review of matrix isolated Group 12 to Group 18 complexes // Coordination Chemistry Reviews, 2013, Vol. 257, P. 956.
13. Gaussian 09, Revision C.01, 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, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, 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, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

14. Truhlar D. G., Zhao Y. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals// *Theor. Chem. Account*, 2008, Vol. 120. P. 215.