

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ, ОБРАЗОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ БОРА

Кузнецов В.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет

<sup>2</sup>Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН

Интерес к структурным исследованиям соединений тригонального бора связан с особенностями их строения (присутствие электроноакцепторного атома бора), наличием ценных фармакологических свойств, а также с использованием в качестве реагентов тонкого органического синтеза [1,2]. Необходимость корректной оценки геометрических и энергетических параметров таких систем и их изменения в присутствии молекул растворителя, а также важная роль компьютерного моделирования в современных структурных исследованиях делают актуальной проблему оценки применимости квантово-химических методов к анализу строения молекулярных комплексов соединений бора.

Настоящая работа посвящена оценке применимости полуэмпирических (AM1, PM3) и неэмпирических [RHF/STO-3G, 3-21G, 6-31G(d)] квантово-химических методов к расчетам энтальпии образования ряда молекулярных комплексов соединений бора и длин донорно-акцепторных связей бор-элемент в рамках программного обеспечения HyperChem [3]. В качестве объектов исследования использованы комплексы ациклических соединений бора с азот-, фосфор- и кислородсодержащими лигандами, для которых известны соответствующие данные эксперимента [4].

Результаты расчетов длины координационной связи  $X \rightarrow B$  (табл.1) и энтальпии образования комплексов (табл. 2) свидетельствуют о существенном влиянии природы исследуемого аддукта на величину относительной погрешности. В группе боразотных ассоциатов (соединения 1-5) наилучшие результаты расчета длины связи  $N \rightarrow B$  принадлежат методу PM3. С другой стороны, ни один из использованных методов не смог обеспечить достаточно высокую воспроизводимость экспериментальных значений энтальпии образования отмеченных комплексов. Если принять за необходимый уровень точности значение относительной погрешности  $\leq 5\%$ , то он был достигнут только в двух случаях (табл.2): PM3 (ассоциат 2) и 3-21G (соединение 4). В случае комплексов с координационной связью  $O \rightarrow B$  и  $P \rightarrow B$  наименьшую погрешность в определении длины связи также дает полуэмпирический расчет в приближении PM3 (табл.1). Минимальная погрешность в расчете энтальпии образования составляет 39% (STO-3G, комплекс 6) и 26% (3-21G, ассоциат 7, табл.2). Таким образом, точность расчета величины  $\Delta H$  в рамках использованных приближений в целом неудовлетворительна и требует использования других методов расчета.

Таблица 1

**Расчетные и экспериментальные длины донорно-акцепторной связи в молекулярных комплексах (Å)**

№	Соединение	Эксперимент (метод)	Методы расчета (относительная погрешность, %)				
			AM1	PM3	STO-3G	3-21G	6-31G(d)
1	Me <sub>3</sub> N·BH <sub>3</sub>	1.609 (MBC) 1.656 (ЭГ)	1.660 (3) (2)	1.661 (3) (0.3)	1.670 (4) (0.8)	1.685 (5) (2)	1.677 (4) (1)
2	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N·BH <sub>3</sub>	1.610 (MBC)	1.582 (2)	1.598 (1)	1.646 (2)	1.679 (4)	1.666 (3)
3	Me <sub>3</sub> N·BMe <sub>3</sub>	1.698 (MBC)	1.737 (2)	1.705 (1)	1.741 (3)	1.775 (5)	1.827 (8)
4	Me <sub>2</sub> NH·BMe <sub>3</sub>	1.656 (РСА)	1.688 (2)	1.681 (1)	1.711 (3)	1.752 (6)	1.764 (7)
5	Me <sub>3</sub> N·BF <sub>3</sub>	1.636 (MBC) 1.664 (ЭГ)	1.992(22) (20)	1.717 (5) (3)	1.889(15) (14)	1.641(0.3) (1)	1.677 (3) (1)
6	Me <sub>2</sub> O·BF <sub>3</sub>	1.75 (ЭГ)	1.894 (8)	1.722 (2)	1.801 (3)	1.598 (9)	1.703 (3)
7	Et <sub>3</sub> P·BF <sub>3</sub>	2.028 (РСА)	2.097 (3)	1.991 (2)	2.661(31)	2.118 (4)	2.083 (3)

Примечание: MBC – микроволновая спектроскопия, ЭГ – электронография, РСА - рентгено-структурный анализ

Таблица 2

**Расчетные и экспериментальные энтальпии образования молекулярных комплексов (ккал/моль)**

№	Соединение	Эксперимент, -ΔH (метод)	Методы расчета (относительная погрешность, %)				
			AM1	PM3	STO-3G	3-21G	6-31G(d)
1	Me <sub>3</sub> N·BH <sub>3</sub>	32 (KM п)	21 (28)	25 (22)	44 (38)	38 (19)	27 (16)
2	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N·BH <sub>3</sub>	29 (KM p)	24 (17)	30 (3)	42 (45)	42 (45)	22 (24)
3	Me <sub>3</sub> N·BMe <sub>3</sub>	18 (ГД)	-0.25 (99)	10 (44)	21 (17)	16 (11)	3.3 (82)
4	Me <sub>2</sub> NH·BMe <sub>3</sub>	19 (ГД)	8 (59)	16 (16)	27 (42)	20 (5)	8 (58)
5	Me <sub>3</sub> N·BF <sub>3</sub>	27 (KM п)	-2 (107)	59 (119)	15 (44)	52 (93)	25 (7)
6	Me <sub>2</sub> O·BF <sub>3</sub>	23 (ГД)	7 (70)	9 (61)	14 (39)	41 (78)	12 (48)
7	Et <sub>3</sub> P·BF <sub>3</sub>	19 (ГД)	-26 (237)	-0.4 (102)	1 (95)	14 (26)	7 (63)

Примечание: KM п (KM p) – калориметрия в парах (калориметрия в растворе), ГД - газофазная диссоциация

Данные работ [5,6] дают основание полагать, что более перспективными для расчета энтальпии образования молекулярных комплексов соединений бора являются методы DFT и MP2.

### Литература

1. Несмеянов А.Н., Соколик Р.А. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. М.: Наука, 1964. 499 с.
2. Михайлов Б.М., Бубнов Ю.Н. Борорганические соединения в органическом синтезе. М.: Наука, 1977. 515 с.
3. HyperChem 5.02. Trial version. www.hyper.com.
4. Ромм И.П., Носков Ю.Г., Мальков А.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2007, 1869.
5. Rasul G., Prakash S.G.K., Olah G.A. J. Mol. Struct. Theochem. 2007. V.818. N 1-3. P.65.
6. Plumley J.A., Evanseck J.D. J. Phys. Chem. A. 2007. V.111. N 51. P.13472.