

**КВАНТОВАЯ ХИМИЯ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 547.173+539.194

**БЫСТРЫЙ СИНХРОННЫЙ ОБМЕН АТОМОВ ФТОРА  
В ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСАХ  
ИНТЕРГАЛОГЕНОВ  $(XF_3)_2$  (ГДЕ  $X = Cl, Br, I$ ) И  $(FH)_2 \cdots ClF_3$**

© 2000 г. Р. М. Миняев

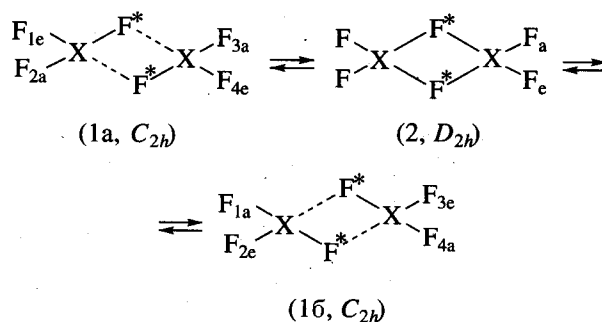
*Научно-исследовательский институт физической и органической химии  
Ростовского государственного университета*

С помощью *ab initio* методов (RHF, MP2(fc) и B3LYP с базами 6-31G\*\*, 6-311++G\*\* и LanL2DZ показано, что интергалогены  $XF_3$ , где  $X = Cl, Br, I$ , в газовой фазе образуют стабильные димеры с резко возрастающей энергией димеризации при переходе от Cl к Br и к I, и в этих димерах  $(XF_3)_2$  происходит быстрый синхронный (“концертный”) двойной фторный обмен с низкими энергетическими барьерами  $\approx 2$ –10 ккал/моль. Установлено, что молекула  $ClF_3$  может также образовывать достаточно стабильные би- $(FH \cdots ClF_3)$  и тримолекулярные  $(FH)_2 \cdots ClF_3$  комплексы, в которых происходит быстрый концертный обмен атомов фтора с низкими энергетическими барьерами ( $\approx 10$ –15 ккал/моль).

Выяснение природы слабых межмолекулярных взаимодействий, формирующих стабильные многомолекулярные комплексы, – первый шаг на пути качественного и количественного понимания на микроскопическом уровне различных явлений в конденсированных средах, кластерах и биологических системах [1–4]. Важную роль на этом пути играют исследования слабых межмолекулярных взаимодействий в газовой фазе [3–6]. Первое хорошо изученное межмолекулярное взаимодействие – водородная связь (H-связь) [7–9], которая, согласно современным представлениям, имеет донорно-акцепторную природу [10]. Интенсивные экспериментальные и теоретические исследования различных межмолекулярных комплексов последних двух десятилетий показали, что донорно-акцепторное взаимодействие имеет значительно более широкий спектр действия, чем предполагалось ранее, почти всегда вносит преобладающий вклад в стабилизацию комплекса и определяется взаимодействием электроноизбыточного фрагмента одной молекулы и электронодефицитного другой молекулы межмолекулярного комплекса [10].

Недавно было показано, что донорно-акцепторное взаимодействие ответственно за формирование димерной структуры интергалогенов  $(XF_3)_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ) [11]. В настоящей работе с помощью неэмпирических расчетов показывается, что донорно-акцепторное взаимодействие не только стабилизирует устойчивую структуру димеров интергалогенов  $(XF_3)_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ), но также формирует межмолекулярные “проводящие мостики”, по которым происходит быстрый (низкобарьерный) межмолекулярный синхронный

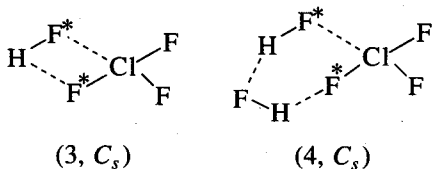
(“концертный”, одностадийный или кооперативный) двойной перенос атомов фтора:



Предположение, что фторный обмен в растворах  $ClF_3$  с активационным барьером в 4.8 ккал/моль происходит межмолекулярно через первоначальное образование димера  $(ClF_3)_2$ , было сделано еще в 1957 г. на основании исследования концентрационной и температурной зависимостей  $^{19}F$  ЯМР-спектров [12]. Позже было показано, что ускорению лигандного обмена в растворах  $ClF_3$  способствуют небольшие примеси  $FH$ , образующиеся при взаимодействии  $ClF_3$  с водой [13]. Теоретические исследования внутримолекулярного фторного обмена в  $ClF_3$ , предсказывающие более чем в 3–5 раз (в зависимости от уровня приближения) превышающие экспериментальные значения энергетического барьера [14, 15], также свидетельствовали в пользу межмолекулярного лигандного обмена. Однако детальный механизм лигандного обмена, возможность и энергетика образования би- $((ClF_3)_2$  и  $ClF_3 \cdots FH$ ) или тримолекулярных  $(ClF_3 \cdots (FH)_2)$  комплексов, а также структуры переходных состояний в реакциях

фторного обмена остаются неясными до настоящего времени.

В данной работе с помощью *ab initio* методов также показывается, что молекулы  $\text{ClF}_3$  и  $\text{FH}$  могут образовывать довольно прочные би- ( $3, C_s$ ) и тримолекулярные ( $4, C_s$ ) комплексы



стабилизированные образованием  $\text{Cl}\cdots\text{F}$ - и  $\text{H}$ -связей, и в этих комплексах может происходить быстрый концертный фторный обмен с достаточно низкими энергетическими барьерами.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Первоначальная оптимизация геометрии проводилась ограниченным методом Хартри-Фока (RHF) с базисами 6-31G\*\*, 6-311++G\*\* и псевдопотенциальным базисом LanL2DZ [16, 17]. Полученные RHF-результаты в качестве стартовых затем использовались в расчетах с учетом электронной корреляции (режим замороженного остова, frozen-core) по теории возмущения Мёллера-Плессета второго порядка (MP2) и DFT (B3LYP) с использованием пакета программ Gaussian-94 [17] и Gamess [16] на рабочих станциях Durango и DEC Alphastation-500. Оптимизация геометрии молекулярных структур, отвечающих стационарным точкам (минимумам ( $\lambda = 0$ ) и седловым ( $\lambda = 1$ )<sup>1</sup>) на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), проводилась до величины градиента  $10^{-6}$  а. е./бор (режим "tight" в Gaussian-94). Расчеты матриц силовых постоянных в программе Gaussian-94 осуществлялись аналитически, а в Gamess – численно.

Энергии димеризации и комплексации (энергии образования водородных и донорно-акцепторных  $\text{X}\cdots\text{F}$ -связей) рассчитывались без учета суперпозиционной (BSSE) ошибки [19], как разности полных энергий димеров или комплексов и составляющих их изолированных молекул. Суперпозиционная ошибка – не физическое явление, и ее учет до сих пор вызывает дискуссии [20] (см. также комментарии в [21]). Полные энергии мономеров, используемые для оценки энергии водородных связей в ассоциатах и димерах, находились оптимизацией геометрии со стартовыми параметрами, взятыми из конформаций, которую они имели в соответствующих ассоциатах или димерах.

<sup>1</sup> Здесь и далее  $\lambda$  – число отрицательных собственных значений матрицы Гессе в данной стационарной точке [18].

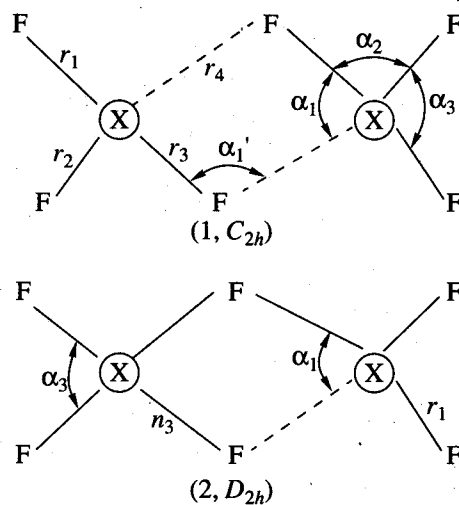


Рис. 1. Геометрические структуры устойчивого димера 1 и переходного состояния 2.

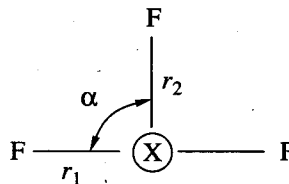


Рис. 2. Геометрическая структура устойчивых мономеров  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$  и  $\text{IF}_3$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### Фторный обмен в димере $(\text{ClF}_3)_2$ и комплексах $\text{ClF}_3\cdots\text{FH}$ , $\text{ClF}_3\cdots(\text{FH})_2$

В данной работе исследовались только комплексы, в которых межмолекулярный фторный обмен приводит к тополимеризации (обмену экваториальных и аксиальных атомов фтора). Из таких систем, согласно *ab initio*- и DFT-расчетам, образуются только прочные би- ( $1 (C_{2h})$  и  $3 (C_s)$ ) и тримолекулярные ( $4 (C_s)$ ) комплексы. Тримеры  $(\text{ClF}_3)_3$ , тетрамолекулярные и другие комплексы не изучались. Исследуемые структуры приведены на рис. 1–3. Рассчитанные геометрические и энергетические характеристики устойчивых структур мономера и димера 2 молекулы  $\text{ClF}_3$  представлены в табл. 1–6.

Димер 1 ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) имеет плоскую структуру и стабилизирован формированием двух достаточно прочных молекулярных донорно-акцепторных  $\text{F}\cdots\text{Cl}$ -связей, определяемых взаимодействием неподеленной электронной пары  $n_\sigma(\text{F})$  атома фтора и вакантной  $\sigma^*$ -орбитали, локализованной на атоме хлора [11]. Энергия димеризации  $\text{ClF}_3$  в зависимости от уровня приближения находится в пределах 6–9 ккал/моль и сравнима с энергиями сильных водородных связей [6–9]. Обращает на себя внимание резкое удлинение аксиальных  $\text{Cl}-\text{F}$ -связей в 2, участвующих в образовании межмолеку-

Таблица 1. Геометрические характеристики устойчивого димера 1 и переходного состояния 2 ( $r_i$ , Å;  $\alpha_i$ , град)

Параметр	X = Cl				X = Br			X = I		
	I	II	III	IV	V	VI	VII	V	VI	VII
димер 1, $C_{2h} (\lambda = 0)$										
$r_1$	1.660	1.737	1.757	1.750	1.861	1.847	—	1.958	2.018	2.020
$r_2$	1.577	1.637	1.638	1.658	1.791	1.787	—	1.901	1.976	1.972
$r_3$	1.707	1.792	1.814	1.848	1.954	1.978	—	2.043	2.152	2.123
$r_4$	2.819	2.656	2.653	2.533	2.592	2.460	—	2.629	2.485	2.557
$\alpha_1(\alpha'_1)$	70.9	74.5	72.8	75.1	(112.7)	(106.1)	—	(116.7)	(112.3)	(113.7)
$\alpha_2$	85.8	86.5	86.5	86.6	82.5	86.4	—	80.2	82.5	82.1
$\alpha_3$	88.8	88.3	88.2	89.4	85.0	90.1	—	83.1	87.5	83.1
состояние 2, $D_{2h} (\lambda = 1)$										
$r_1$	1.588	1.687	1.698	1.704	1.815	1.820	1.928	1.931	2.008	2.007
$r_3$	2.072	2.041	2.060	2.090	2.194	2.161	2.188	2.275	2.292	2.286
$\alpha_1(\alpha'_1)$	84.7	81.6	79.6	81.4	(105.7)	(102.3)	(106.7)	(110.5)	(110.3)	(111.3)
$\alpha_3$	92.4	93.3	93.7	93.8	90.6	93.8	95.7	90.3	94.7	94.8

Примечание. Методы: I – RHF/6-31G ( $d, p$ ), II – MP2/6-31G ( $d, p$ ), III – MP2/6-311 + G ( $d, p$ ), IV – B3LYP/6-311 + G ( $d, p$ ), V – RHF/LanL2DZ, VI – B3LYP/LanL2DZ, VII – MP2/LanL2DZ.

лярных Cl...F-связей, по сравнению с подобными связями в мономере ClF<sub>3</sub>. Следует отметить, что для адекватного описания геометрических и электронных характеристик гипервалентных интерга-

логенных систем требуются достаточно широкие базисы [14, 15]. Из данных табл. 2 можно видеть, что практически все представленные методы удовлетворительно описывают T-образную структуру ClF<sub>3</sub> с различающимися аксиальными и экваториальными Cl–F-связями. Поэтому можно ожидать, что димеры также описываются достаточно удовлетворительно на уровне DZP-базисов. Однако из табл. 2 можно заключить также, что только TZP-базис 6-311G(3df, 2p), включающий диффузные 3d- и 4f-функции на галогенах, приводит к результатам, согласующимся с газофазными микроволновыми данными [22].

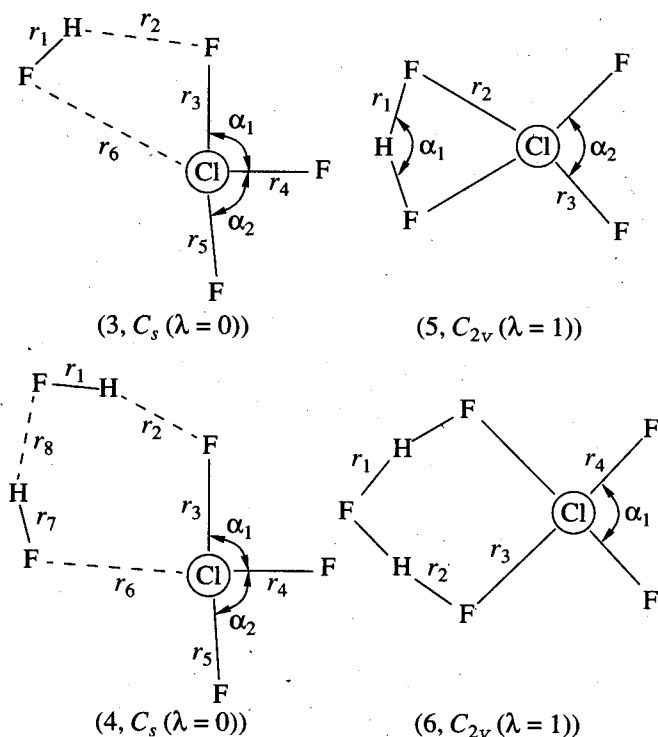


Рис. 3. Геометрические структуры устойчивых комплексов 3 и 4 молекулы ClF<sub>3</sub> с HF и переходных состояний 5 и 6 в реакциях фторного обмена.

Реакция двойного фторного обмена  $1a \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 1b$  (X = Cl) проходит через переходное состояние 2  $D_{2h}$ -симметрии (см. рис. 1). Предсказываемый расчетами энергетический барьер существенно зависит от уровня приближения. Так, HF-расчеты дают величину барьера в 22.3 ккал/моль, MP2 расчеты снижают значение барьера (10.5 – базис 6-31G\*\* и 8.2 ккал/моль – 6-311++G\*\*) более чем в 2 раза, т.е. более чем на 50% энергетический барьер реакции  $1a \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 1b$  имеет корреляционную природу. Расчеты B3LYP предсказывают самое низкое значение энергетического барьера (2.8 ккал/моль) и, по-видимому, занижают его вследствие переоценки гипервалентных свойств интергалогенов [11]. Учет энергии нулевых гармонических колебаний в среднем немного снижает ( $\approx 1$  ккал/моль) энергетический барьер. Таким образом, результаты MP2- и DFT-расчетов находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальной величиной (4.8 ккал/моль) и значительно

Таблица 2. Геометрические характеристики устойчивых мономеров  $\text{XF}_3$  ( $C_{2v}$  ( $\lambda = 0$ ), длины связей  $r_i$ , Å; валентные углы  $\alpha_i$ , град)

Метод	$r_1$	$r_2$	$\alpha$	Метод	$r_1$	$r_2$	$\alpha$
X = Cl				X = Br			
RHF/6-31G ( <i>d, p</i> )	1.672	1.578	86.3	RHF/LanL2DZ	1.884	1.795	83.5
MP2/6-31G ( <i>d, p</i> )	1.746	1.641	87.3	MP2/LanL2DZ	1.964	1.884	84.4
MP2/6-311 + G ( <i>d, p</i> )	1.765	1.642	87.1	B3LYP/6-311 + G ( <i>d, p</i> )	1.864	1.783	84.6
MP2/6-311 + G (3 <i>df</i> , 2 <i>p</i> )	1.706	1.598	87.5	опыт [26]	1.810	1.721	86.2
B3LYP/6-311 + G ( <i>d, p</i> )	1.768	1.662	87.5	X = I			
B3LYP/6-311 + G (3 <i>df</i> , 2 <i>p</i> )	1.721	1.616	87.9	RHF/LanL2DZ	1.972	1.901	81.7
опыт [22]	1.698	1.598	87.5	MP2/LanL2DZ	2.032	1.974	82.6
				B3LYP/LanL2DZ	2.031	1.975	82.7

Таблица 3. Геометрические характеристики устойчивых комплексов 3 и 4 молекулы  $\text{ClF}_3$  с FH и переходных состояний 5 и 6 в реакциях фторного обмена (рис. 3, методы I-IV см. табл. 1)

Параметр	I	II	III	IV
комплекс 3, $C_s$ ( $\lambda = 0$ )				
$r_1$	0.906	0.934	0.924	0.932
$r_2$	1.937	1.992	1.992	1.915
$r_3$	1.716	1.805	1.803	1.821
$r_4$	1.576	1.636	1.637	1.656
$r_5$	1.654	1.735	1.734	1.752
$r_6$	2.880	2.841	2.896	2.799
$\alpha_1$	85.4	86.4	86.4	86.0
$\alpha_2$	87.0	88.0	87.9	87.8
комплекс 4, $C_s$ ( $\lambda = 0$ )				
$r_1$	0.916	0.934	0.936	0.950
$r_2$	1.702	1.681	1.677	1.620
$r_3$	1.756	1.823	1.836	1.873
$r_4$	1.573	1.633	1.634	1.656
$r_5$	1.640	1.723	1.742	1.738
$r_6$	2.720	2.523	2.643	2.529
$r_7$	0.913	0.945	0.933	0.948
$r_8$	1.738	1.717	1.739	1.654
$\alpha_1$	84.7	86.0	86.1	86.2
$\alpha_2$	87.8	88.9	88.8	89.9
состояние 5, $C_{2v}$ ( $\lambda = 1$ )				
$r_1$	1.126	1.157	1.142	1.151
$r_2$	2.146	2.081	2.100	2.135
$r_3$	1.579	1.674	1.684	1.700
$\alpha_1$	152.3	147.3	149.6	149.1
$\alpha_2$	94.0	94.4	94.6	94.7
состояние 6, $C_{2v}$ ( $\lambda = 1$ )				
$r_1$	1.211	1.171	1.161	1.164
$r_2$	1.147	1.124	1.110	1.119
$r_3$	2.169	2.098	2.119	2.129
$r_4$	1.570	1.658	1.664	1.688
$\alpha_1$	93.5	93.0	93.3	93.2

Таблица 4. Полная ( $E_{\text{полн}}$ , а. е.) и относительная ( $\Delta E$ , ккал/моль) энергии, число отрицательных собственных значений гессиана ( $\lambda$ ), энергия нулевых гармонических колебаний ( $ZPE$ , а. е.) и наименьшая ( $\omega_1$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) или мнимая частоты ( $i\omega$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) в комплексах 1-6, предсказываемые расчетами

Метод	$-E_{\text{полн}}$	$\Delta E$	$\lambda$	$ZPE$	$i\omega, \omega_1$
1, $C_{2h}$ , X = Cl					
I	1514.97809	0	0	0.01743	27
II	1516.38304	0	0	0.01561	28
III	1516.83309	0			
IV	1519.22974	0	0	0.01349	42
2, $D_{2h}$ , X = Cl					
I	1514.94260	22.3	1	0.01660	$i312$
II	1516.36631	10.5	1	0.01442	$i275$
III	1516.81778	8.2			
IV	1519.22530	2.8	1	0.01270	$i142$
3, $C_s$					
I	857.50645	0	0	0.02122	54
II	858.39377	0	0	0.01989	72
III	858.69741	0	0	0.01827	44
IV	860.10005	0	0	0.01802	65
4, $C_s$					
I	957.53730	0	0	0.03510	23
II	958.61310	0	0	0.03302	18
III	958.99399	0			
IV	960.60202	0	0	0.03121	372
5, $C_{2v}$					
I	857.46425	26.5	1	0.01762	$i867$
II	858.36802	16.1	1	0.01657	$i741$
III	858.66869	18.0	1	0.01534	$i887$
IV	860.08129	11.8	1	0.01492	$i680$
6, $C_{2v}$					
I	957.50961	17.4	1	0.03054	$i695$
II	958.59728	9.9	1	0.02853	$i845$
III	958.97318	13.1			
IV	960.59021	7.4	1	0.02650	$i829$

Примечание. 1 а. е. = 627.5095 ккал/моль = 2625.5 кДж/моль. Методы I-IV см. табл. 1.

**Таблица 5.** Полная ( $E_{\text{полн}}$ , а. е.) энергия, энергии димеризации, комплексообразования ( $\Delta E$ , ккал/моль) и нулевых гармонических колебаний ( $ZPE$ , а. е.) и наименьшая частота ( $\omega_1$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) в молекулах  $\text{XF}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) и  $\text{FH}$ , предсказываемые расчетами

Метод	$-E_{\text{полн}}$	$\Delta E$	$ZPE$	$\omega_1$
$\text{ClF}_3, C_{2v}$				
I	757.48444	5.8	0.00834	374
II	758.18406	9.4	0.00733	319
III	758.41004	8.2	0.00641	281
IV	759.60949	6.7	0.00631	290
$\text{BrF}_3, C_{2v}$				
V	310.98195	15.8	0.00623	252
VII	311.43387	16.6	0.00733	179
IV	2873.59724	10.2	0.00568	217
$\text{IF}_3, C_{2v}$				
V	309.31572	21.6	0.00594	224
VII	309.74286	21.1	0.00512	181
VI	310.80355	34.0	0.00499	166
$\text{FH}, C_{\infty v}$				
I	100.01169	6.5; 18.5	0.01023	4492
II	100.19464	9.4; 24.9	0.00955	4192
III	100.27879	5.4; 16.5	0.00956	4198
IV	100.48235	5.2; 17.5	0.00934	4099

Примечание. Для  $\text{XF}_3$  величины  $\Delta E$  – относительные энергии двух изолированных молекул  $\text{XF}_3$  (энергии димеризации); для  $\text{FH}$  – относительные энергии двух  $\text{ClF}_3 + \text{FH}$  и трех  $\text{ClF}_3 + \text{FH} + \text{FH}$  (второе число) изолированных молекул (энергии комплексообразования). Методы I–VII см. табл. 1.

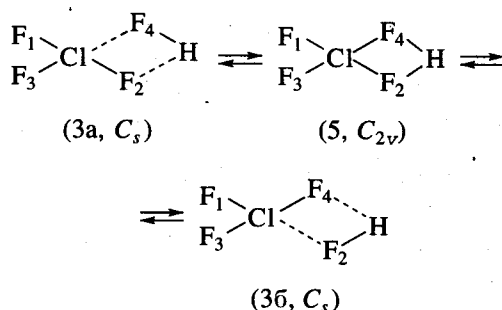
**Таблица 6.** Полная ( $E_{\text{полн}}$ , а. е.) и относительная ( $\Delta E$ , ккал/моль) энергии, число отрицательных собственных значений гессиана ( $\lambda$ ), энергия нулевых гармонических колебаний ( $ZPE$ , а. е.) и наименьшая ( $\omega_1$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) или мнимая частоты ( $i\omega$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) в комплексах 1 и 2 ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ), предсказываемые расчетами

Метод	$-E_{\text{полн}}$	$\Delta E$	$\lambda$	$ZPE$	$\omega_1, i\omega$
1, $C_{2h}, X = \text{Br}$					
VIII	621.98905	0	0	0.01350	47
VII	622.89426	0	0	0.01076	60
IV	5747.21069	0	0	0.01226	60
2, $D_{2h}, X = \text{Br}$					
V	621.97415	9.3	1	0.01260	$i191$
VII	622.89426	0	0	0.01076	60
IV	5747.20856	1.3	1	0.01143	$i89$
1, $C_{2h}, X = \text{I}$					
VIII	618.66583	0	0	0.01302	50
VII	619.51932	0	0	0.01134	44
VI	621.66125	0	0	0.01087	35
2, $D_{2h}, X = \text{I}$					
V	618.64595	12.5	2	0.01660	$i169; i40$
VII	619.51574	2.2	1	0.01052	$i61$
VI	621.66031	0.6	1	0.01029	$i46$

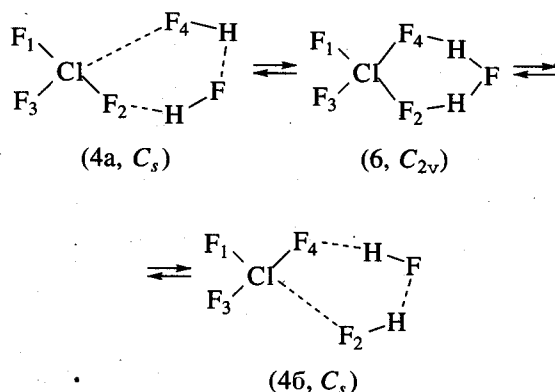
Примечание. Методы IV–VII см. табл. 1, VIII – метод HF/LanL2DZ.

ниже предсказываемого теоретически барьера внутримолекулярной топомеризации в  $\text{ClF}_3$  [14, 15].

Влияние примесей  $\text{HF}$  на механизм и энергетику процесса фторного обмена моделировалось процессами, проходящими в стабильных плоских би- (3) и тримолекулярных (4) комплексах, которые  $\text{ClF}_3$  может образовывать с  $\text{HF}$  (см. рис. 3 и табл. 4). Неплоских комплексов, отвечающих минимумам на ППЭ, найти не удалось. Комплексы 3 и 4 стабилизированы образованием достаточно прочных  $\text{H}\cdots\text{F}$ - и  $\text{F}\cdots\text{Cl}$ -связей (см. табл. 4). Так же как и в димере 1 ( $X = \text{Cl}$ ), в комплексах 3 и 4 происходит резкое удлинение аксиальных  $\text{Cl}\cdots\text{F}$ -связей, участвующих в формировании  $\text{F}\cdots\text{Cl}$ -связей. Реакция двойного фторного обмена  $3a \rightleftharpoons 5 \rightleftharpoons 3b$  в бимолекулярном комплексе 3, так же как и реакция  $1a \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 1b$  ( $X = \text{Cl}$ ), проходит синхронно через симметричное переходное состояние 5 ( $C_{2v}$ ) с предсказываемым HF-, MP2- и V3LYP-расчетами энергетическим барьером, соответственно равным 26.5, 16.1 (18.0, здесь и далее число в скобках обозначает MP2-результат с базисом 6-311++G\*\*) и 11.8 ккал/моль:



Реакция фторного обмена  $4a \rightleftharpoons 6 \rightleftharpoons 4b$  в тримолекулярном комплексе 4, аналогично предыдущим реакциям, также проходит синхронно через симметричное переходное состояние 6 ( $C_{2v}$ ) с предсказываемым HF-, MP2- и V3LYP-расчетами энергетическим барьером, соответственно равным 17.4, 9.9 (13.1) и 7.4 ккал/моль. Так же как и для димера 1, учет энергии нулевых гармонических колебаний в среднем немного снижает ( $\leq 0.5$  ккал/моль) энергетический барьер обеих реакций  $3a \rightleftharpoons 5 \rightleftharpoons 3b$  и  $4a \rightleftharpoons 6 \rightleftharpoons 4b$ , существенно не изменяя общую картину механизма этих реакций:



Таким образом, проведенные *ab initio*-расчеты показывают, что молекулы  $\text{ClF}_3$  и  $\text{IF}_3$  могут образовывать между собой достаточно прочные би- (1, 3) и тримолекулярные (4) комплексы, в которых может происходить быстрый фторный обмен. Однако в димере 1 энергетические барьеры фторного обмена ниже, чем в ди- (3) и тримолекулярном (4) комплексе, что свидетельствует о предпочтительном фторном обмене через предварительное образование димера 1 ( $X = \text{Cl}$ ).

#### Фторный обмен в димерах $(\text{BrF}_3)_2$ и $(\text{IF}_3)_2$

Согласно *ab initio*- и DFT-расчетам, молекулы  $\text{BrF}_3$  и  $\text{IF}_3$ , так же как и  $\text{ClF}_3$ , в газовой фазе образуют достаточно прочные димеры 1 ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) с симметрией  $C_{2h}$  (см. табл. 6 и рис. 1). Энергия димеризации интегралогенов, как можно видеть из данных табл. 5, растет в ряду  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$  и  $\text{IF}_3$  и для последнего достигает значений (~21–34 ккал/моль), сравнимых с энергиями ковалентных связей. Это свидетельствует об увеличении гипервалентных свойств галогенов в данном ряду [11]. Формирование димерной структуры  $(\text{BrF}_3)_2$  в жидкой фазе согласуется в данными  $^{19}\text{F}$  ЯМР [12] и ИК-спектроскопии [23], рентгенодифракционными исследованиями [24] и с расчетами радиальных функций распределения [25]. Экспериментальные данные, подтверждающие существование димерной структуры для  $\text{IF}_3$  в жидкой фазе, автору неизвестны. Так же как для  $X = \text{Cl}$ , в димерах 1 ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) происходит сильное удлинение аксиальных  $X\text{--F}$ -связей, участвующих в образовании межмолекулярных  $X\cdots\text{F}$ -связей, по сравнению с подобными связями в мономере  $\text{XF}_3$  (см. рис. 2). При этом различие между меж- ( $X\text{--F}$ ) и внутримолекулярными ( $X\cdots\text{F}$ ) связями в ряду димеров  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$  и  $\text{IF}_3$  уменьшается. Геометрия мономеров  $\text{BrF}_3$  и  $\text{IF}_3$ , рассчитанная в настоящей работе, достаточно хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными [26] и недавними расчетами [27, 28].

Реакции  $1a \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 1b$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) двойного фторного обмена проходят через переходные состояния 2 ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) симметрии  $D_{2h}$  с очень низкими барьерами (~1–10 ккал/моль). Здесь следует отметить, что для  $X = \text{I}$  метод RHF предсказывает неплоское ваннообразное строение  $C_{2v}$ -симметрии переходной структуры 2 с энергией, почти не отличающейся от плоской  $D_{2h}$ -структуры, а для  $X = \text{Br}$  расчеты MP2/LanL2DZ предсказывают существование димера  $(\text{BrF}_3)_2$  в форме 2 симметрии  $D_{2h}$ , что характерно для интергалогенов в твердой фазе [11, 29]. Эти различия между методами в предсказании типа стационарной точки на соответствующих ППЭ для  $\text{Br}$  и  $\text{I}$ , по-видимому, связаны с недостаточностью используемых базисов и

слабым учетом релятивистских поправок для этих тяжелых атомов. Учет энергии нулевых гармонических колебаний практически не изменяет ни энергий димеризаций, ни энергетических барьеров реакций  $1a \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 1b$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ).

Таким образом, проведенные неэмпирические расчеты свидетельствуют, что в газовой фазе интергалогены  $\text{XF}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) формируют стабильные димерные структуры 1 ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), связанные донорно-акцепторной  $X\cdots\text{F}$ -связью и с возрастающей в этом ряду энергией димеризации. В указанных димерах происходит быстрый (низкобарьерный) концертный (двойной одностадийный) фторный обмен. Пример реакции  $1a \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 1b$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) свидетельствует о том, что не только протоны могут участвовать в низкобарьерных концертных (кооперативных) реакциях. Другие многоэлектронные атомы или группы при подходящих стереохимических условиях [30, 31] также участвуют в низкобарьерных кооперативных реакциях переноса.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-33169а) и Министерства общего и профессионального образования (код проекта № 97-9.1-288). Расчеты димеров  $(\text{BrF}_3)_2$  и  $(\text{IF}_3)_2$  были проведены в суперкомпьютерном центре Университета Эмори (Cherry L. Emerson Center for Scientific Computation, Emory University, Atlanta, Georgia, USA).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lehn J.-M.* Supramolecular Chemistry. N.Y.: VCH, 1995. 270 p.
2. *Kirby A.J.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996. B. 35. S. 707; *Adv. Phys. Org. Chem.* 1994. V. 29. P. 87.
3. *Suhm M.A., Nesbitt D.J.* // *Chem. Soc. Rev.* 1995. P. 45.
4. *Bacič Z., Miller R.E.* // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 12945.
5. *Leopold K.R., Fraser G.T., Novick S.E., Klemperer W.* // *Chem. Rev.* 1994. V. 94. P. 1807.
6. *Legon A.C., Millen D.J.* // *Principles of Molecular Recognition* / Ed. by A.D. Buckingham, A.C. Legon, S.M. Roberts. N.Y.: Blackie Academic and Professional, 1993. P. 16–42.
7. *Jeffrey G.A., Saenger W.* Hydrogen bonding in biological structures. Berlin: Springer-Verlag, 1991. 569 p.
8. *Perrin C.L., Nielsen J.B.* // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1997. V. 48. P. 511.
9. *Hibbert F.* // *Adv. Phys. Org. Chem.* 1986. V. 22. P. 113.
10. *Haaland A.* // *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 1990. B. 28. S. 992.
11. *Landrum G.A., Goldberg N., Hoffmann R., Minyayev R.M.* // *New J. Chem.* 1998. P. 883.
12. *Muetterties E.L., Philips W.D.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1957. V. 79. P. 322.

13. *Hamer A.N., Leese J., Bently P.G.* // Chem. Abstr. 1959. V. 53. P. 15772f (see also *Alexakos L.G., Cornwell C.D.*) // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. P. 2098.
14. *Minyaev R.M.* // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 188. P. 203.
15. *Schwerdtfeger P.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 2968.
16. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347 (Gamess, Version 1996).
17. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 94, Revision A.1. Gaussian, Inc., Pittsburg PA, 1992.
18. *Миняев Р.М.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. С. 939.
19. *Cammi R., Bonaccorsi R., Tomasi J.* // Theor. Chim. Acta. 1985. V. 68. P. 271–283.
20. *Duijneveldt van F.B., Duijneveldt-van de Rijdt van J.G.C.M., Lenthe van J.H.* // Chem. Rev. 1994. V. 94. P. 1873.
21. *Стариков А.Г., Миняев Р.М.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. С. 1.
22. *Smith D.F.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 609.
23. *Frey R.A., Redington R.L., Aljibury A.L.K.* // Ibid. 1971. V. 54. P. 344.
24. *Mitt'kin V.N., Yur'ev G.S., Zemskov S.V., Kazakova V.I.* // J. Struct. Chem. 1987. V. 28. P. 60.
25. *Saxena V.* // Can. J. Chem. 1993. V. 71. P. 2189.
26. *Magnuson D.W.* // J. Chem. Phys. 1957. V. 27. P. 223.
27. *Boldyrev A.I., Zhdankin V.V., Simons J., Stang P.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 10569.
28. *Pak C., Xie Y., Huis T.J.V., Schaefer H.F.* // Ibid. 1998. V. 120. P. 1115.
29. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 2. Гл. 9. 694 с.
30. *Миняев Р.М.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 1. С. 13.
31. *Миняев Р.М., Стариков А.Г., Ленин Е.А.* // Там же. 1998. № 11. С. 2146.