

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 547.173+539.194

**СЕДЛОВАЯ ТОЧКА ВТОРОГО ПОРЯДКА НА РЕАКЦИОННОМ ПУТИ
ИЗОМЕРИЗАЦИИ КОМПЛЕКСА NH₃: *ab initio* РАСЧЕТЫ**

© 2004 г. Р. М. Миняев*, И. В. Гетманский*, В. Квапш**

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

**Институт математики Лейпцигского университета, ФРГ

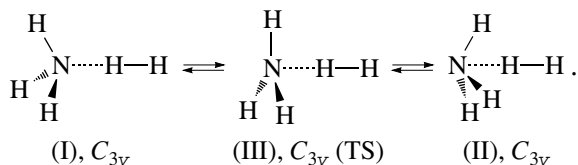
E-mail: minyaev@ipoc.rsu.ru

Поступила в редакцию 05.08.2003 г.

Методом CCD(full)/6-311++G(3df, 2p) выполнены расчеты, предсказывающие существование седловой точки второго порядка на пути распада системы NH₃ D_{3h}-симметрии, соответствующей седловой точке первого порядка (истинному переходному состоянию). Около седловой точки второго порядка найдена необычная топология поверхности потенциальной энергии. Бимолекулярный комплекс NH₃⋯H₂ отвечает минимуму на поверхности потенциальной энергии с очень малой энергией комплексообразования (~0.02 ккал/моль).

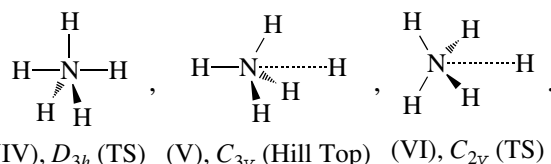
Межмолекулярные взаимодействия играют решающую роль в формировании различных газофазных комплексов и кластеров, они определяют вторичную и третичную структуру биологически важных макромолекул, а также способы упаковки молекул в кристалле [1–7]. Одним из наиболее важных типов межмолекулярного взаимодействия является донорно-акцепторное взаимодействие между элементами главной группы [2–4, 6]. В последние два десятилетия различные донорно-акцепторные комплексы в газовой фазе стали предметом быстро растущего интереса [3–7]. Теоретическое и экспериментальное изучение различных газофазных ван-дер-ваальсовых, электростатических и донорно-акцепторных комплексов позволило улучшить понимание происхождения специфических сил притяжения между электрон-дефицитными и электрон-избыточными центрами в молекулах.

Настоящая работа посвящена исследованию такого взаимодействия между молекулами H₂ и NH₃ в газовой фазе с помощью *ab initio* – расчетов, формированию слабосвязанных комплексов I и II, и изучению влияния слабого взаимодействия на пирамидальную инверсию I ⇌ III ⇌ II молекулы аммиака в таком комплексе



Кроме структурной информации, относящейся к межмолекулярному донорно-акцепторному взаимодействию NH₃⋯H₂, особое внимание уделено топологии поверхности потенциальной энергии

(ППЭ) системы NH₃ в окрестности структур IV–VI и необычным реакционным путям перегруппировок, включающих эти структуры



Реакционный путь, несмотря на многие спорные примеры [8–14], до сих пор рассматривается как гладкая непрерывная линия, соединяющая седловую точку (переходное состояние) с обоими минимумами, соответствующими реагенту и продукту [15]. Ранее было показано, что одна линия наискорейшего спуска (градиентная линия) может соединять одну седловую точку с другой соседней седловой точкой [8, 9, 12]. В таком случае реакционный путь может состоять из нескольких градиентных линий, ортогонально пересекающихся в седловой точке [9]. В настоящей работе мы приводим первый пример, показывающий ситуацию, при которой реакционный путь (линия наискорейшего спуска), выходящий из седловой точки IV ($\lambda = 1$, здесь и далее λ обозначает число отрицательных собственных значений гессиана) по касательному направлению переходного вектора, входит в ближайшую стационарную точку V, являющуюся седловой точкой второго порядка [16] ($\lambda = 2$, вершина двумерного холма).

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Все расчеты для нахождения стационарных точек в данной работе выполнены стандартным методом связанных кластеров CCD(full)/6-311++G(3df,

Таблица 1. Результаты расчетов методом *ab initio* CCD(full)/6-311++G(3df, 2p) для структур I–VI, NH₃ и H₂

| Структура | Симметрия | $-E_{\text{tot}}$ | ZPE | λ | ΔE | ΔE_{ZPE} | ΔH | ΔG | $\omega_1/i\omega_1$ |
|-----------------|----------------|-------------------|----------|-----------|------------|-------------------------|------------|------------|----------------------|
| I | C_{3v} | 57.656879 | 0.047035 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 62(e) |
| II | C_{3v} | 57.656048 | 0.045896 | 0 | 0.52 | -0.19 | 0.33 | -1.86 | 37(e) |
| III | C_{3v} | 57.648571 | 0.045240 | 1 | 5.21 | 4.09 | 4.22 | 3.72 | <i>i</i> 839 |
| IV | D_{3h} | 57.471557 | 0.046704 | 1 | 116.29 | 116.08 | 114.31 | 119.46 | <i>i</i> 1253 |
| V | C_{3v} | 57.543056 | 0.050487 | 2 | 71.42 | 73.59 | 71.68 | 76.57 | <i>i</i> 465(e) |
| VI | C_{2v} | 57.546647 | 0.049632 | 1 | 69.17 | 70.80 | 69.28 | 73.15 | <i>i</i> 936 |
| NH ₃ | C_{3v} | 56.486124 | 0.034943 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1055 |
| NH ₃ | D_{3h} | 56.477224 | 0.033524 | 1 | 5.58 | 4.07 | 4.05 | 4.52 | <i>i</i> 840 |
| H ₂ | $D_{\infty h}$ | 1.1707166 | 0.010080 | 0 | – | – | – | – | 4425 |

Обозначения: E_{tot} , а. е. – полная энергия (1 а. е. = 627.5095 ккал/моль), ZPE, а. е. – энергия нулевых колебаний в гармоническом приближении, λ – число отрицательных собственных значений гессиана, ΔE , ккал/моль – относительная энергия, ΔE_{ZPE} , ккал/моль – относительная энергия, включающая энергию нулевых гармонических колебаний, ΔH и ΔG , ккал/моль – относительные энтальпия и энергия Гиббса при стандартных условиях ($p = 1$ атм, $T = 298.1$ К), ω_1 или $i\omega_1$ – наименьшая или мнимая частота гармонического колебания.

2p) с помощью программного комплекса Gaussian-98 [17]. Оптимизация молекулярной геометрии в стационарных точках на всех уровнях приближения выполнена с критерием сходимости “tight”. Суперпозиционная ошибка (BSSE) [18] при расчете энергии комплексообразования NH₃...H₂ из молекул NH₃ и H₂ в комплексах I и II, не учитывалась, так как BSSE является нефизическим эффектом, и вопрос о ее учете остается дискуссионным [19–23]. Кроме того, найдено [23], что учет BSSE часто значительно уменьшает термодинамическую стабильность и энергию связи различных многомолекулярных комплексов (например, расчеты димера аланина дают для энергии взаимодействия значение –19.7 ккал/моль, тогда как учет BSSE дает значение +14.4 ккал/моль [23]). Все полученные результаты относятся к газовой фазе.

Величины туннельных расщеплений нижних колебательных уровней, соответствующих пирамидальной инверсии молекулы аммиака для комплекса NH₃...H₂ в двумерном потенциале, два минимума которого отвечают комплексам I и II, найдены

Таблица 2. Значения геометрических параметров молекул NH₃ и H₂, полученные с помощью методов *ab initio* и из экспериментов

| Метод | NH ₃ $r(\text{N-H}), \text{Å}$ | NH ₃ $r(\text{H...N-H}), \text{Å}$ | H ₂ $r(\text{H-H}), \text{Å}$ |
|------------|--|--|---|
| RHF | 1.001 | 107.6 | 0.733 |
| RMP2/DZ | 1.012 | 106.1 | 0.734 |
| RMP2/TZ | 1.013 | 107.3 | 0.738 |
| CCD | 1.013 | 107.1 | 0.743 |
| Эклер [24] | 1.0156 | 107.28 | 0.74142 |

Обозначения: r – длина связи, ϕ – валентный угол; метод CCD обозначает расчет CCD(full)/6-311++G(3df, 2p).

в одномерном приближении с помощью решения уравнения Шредингера с гамильтонианом

$$H = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{ds^2} + V(s),$$

где $V(s)$ – адиабатический потенциал инверсии, s – расстояние вдоль IRC [10], в а. е. В этом же приближении, для сравнения, найдены туннельные расщепления и для изолированной молекулы аммиака. Найденный численно из квантовохимических расчетов потенциал $V(s)$ аппроксимировался кусочно-линейной функцией с длиной сегмента ($\Delta s \approx 0.4$ а. е.).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Стационарные точки на ППЭ комплекса NH₃...H₂

Выполненные нами расчеты *ab initio* показали, что на ППЭ системы NH₃...H₂ существует, по крайней мере, шесть стационарных точек, которым соответствуют структуры I–VI. Нами не рассматривались структуры, соответствующие радикалам, или являющиеся результатом диссоциации молекулы аммиака. Согласно расчетам, структуры I и II соответствуют минимумам ($\lambda = 0$), структуры III, IV и VI относятся к седловым точкам ($\lambda = 1$), а структура V соответствует “двумерному холму” ($\lambda = 2$). Полные и относительные величины энергий, а также значения энергии нулевых колебаний в гармоническом приближении (ZPE) для структур I–VI, а также изолированных молекул аммиака и водорода приведены в табл. 1. Оптимизированные геометрии изомеров I–VI и молекул NH₃ и H₂ изображены на рис. 1 и табл. 2.

Результаты, полученные для NH₃ и H₂, находятся в хорошем согласии с экспериментальными

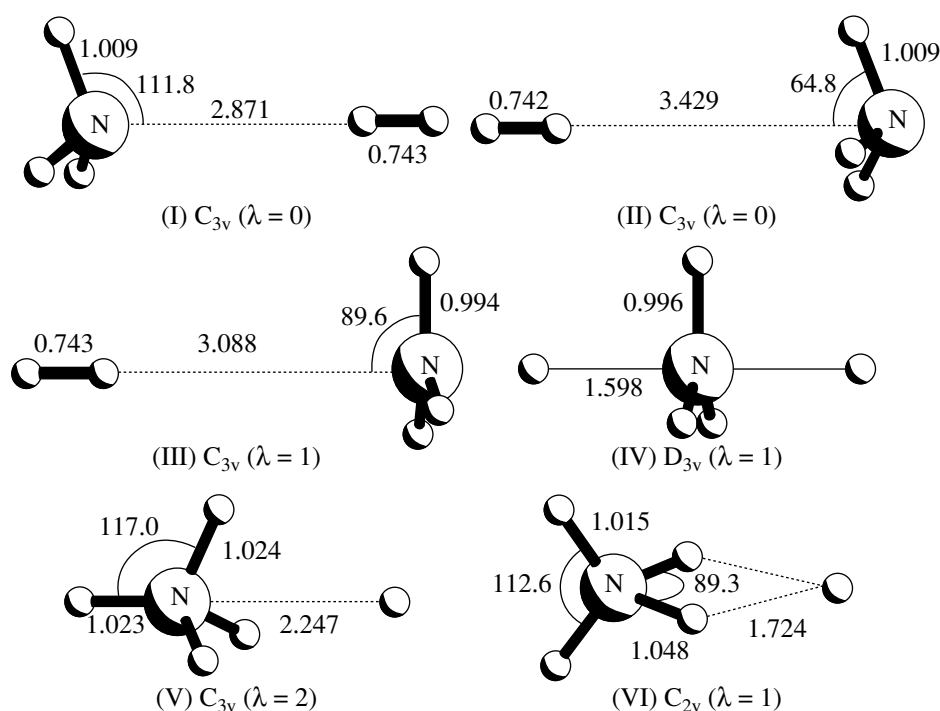


Рис. 1. Геометрические параметры для структур I–VI, полученные с помощью методов *ab initio*. Длины связей и валентные углы даны в Å и град соответственно.

данными [24]. Согласно расчетам, дипольный комплекс I имеет симметрию C_{3v} с $N\cdots H$ -расстоянием немного большим суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов азота и водорода (2.66 Å) [25] и меньшим межмолекулярного расстояния в комплексе $H_2\cdots N_2$ (3.40 Å) [26]. Энергия комплексообразования I очень мала, хотя и отрицательна (–0.024 ккал/моль), в то же время для комплекса II эта энергия положительна (0.497 ккал/моль). Это свидетельствует о нестабильности комплекса II относительно распада на фрагменты $NH_3 + H_2$.

Насколько известно авторам, в настоящее время нет экспериментальных данных по комплексу I, поэтому вычисленную энергию комплексообразования можно сравнить только с экспериментальными (0.0692 ± 0.0035 ккал/моль) и теоретическим (0.103 ккал/моль) значениями энергии стабилизации димерного комплекса $H_2\cdots H_2$ [26]. Заметим, что учет ZPE сильно уменьшает энергии формирования комплексов I (0.611 ккал/моль) и II (0.418 ккал/моль) так, что делает эти структуры I и II нестабильными относительно распада на фрагменты $NH_3 + H_2$. В то же время, соответствие комплексов I и II достаточно четким минимумам на ППЭ позволяет сделать предположение, что слабо связанный комплекс $NH_3\cdots H_2$ вполне может быть зафиксирован в водородной матрице при низкой температуре. Значения длин валентных связей и углов во фрагментах NH_3 и H_2 комплексов I и II слабо отличаются от соответствующих величин в изолированных молекулах.

Пирамидальная инверсия молекулы аммиака

Инверсия молекулы аммиака в комплексе $NH_3\cdots H_2$ происходит через переходное состояние III, соответствующее седловой точке ($\lambda = 1$) на ППЭ NH_3 с энергетическим барьером 5.21 ккал/моль. Это значение немного меньше барьера инверсии 5.58 ккал/моль, вычисленного для изолированной молекулы аммиака [24]. Интересно сравнить величину туннельного расщепления колебательных уровней, соответствующих инверсии молекулы аммиака, для комплекса I и для изолированной молекулы аммиака. Результаты расчетов колебательных уровней инверсии, выполненных в одномерном приближении, приведены на рис. 2 и в табл. 3. На рис. 2 линия 1 – кривая потенциальной энергии для инверсии $I \rightleftharpoons III \rightleftharpoons II$, а 2 – кривая потенциальной энергии для инверсии изолированной молекулы аммиака. Пять нижних колебательных уровней в двухъямном потенциале для изолированной молекулы аммиака (слева) соответствуют шести уровням инверсии $I \rightleftharpoons III \rightleftharpoons II$ (справа).

В табл. 3 приведены вычисленные значения энергии колебательных уровней, соответствующих инверсии молекулы аммиака, для комплекса $NH_3\cdots H_2$ и для изолированной молекулы аммиака, а также экспериментальные значения энергии колебательных уровней инверсии молекулы аммиака [24]. Расстояние между первыми двумя уровнями для комплекса $NH_3\cdots H_2$ намного боль-

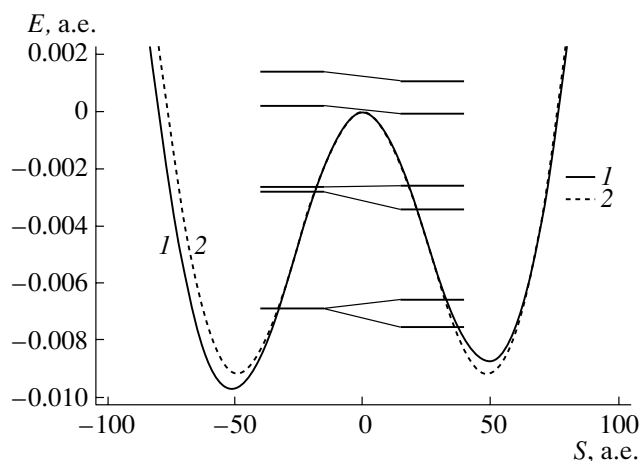


Рис. 2. Туннельное расщепление колебательных уровней, соответствующих инверсии молекулы аммиака, для изолированной молекулы NH_3 (слева) и для комплекса $\text{NH}_3 \cdots \text{H}_2$ (справа); 1 – потенциал инверсии аммиака в комплекса $\text{NH}_3 \cdots \text{H}_2$, 2 – потенциал инверсии изолированной молекулы аммиака.

ше, чем для молекулы аммиака, тогда как остальные уровни отличаются незначительно. Переход между первыми двумя уровнями инверсии для изолированной молекулы аммиака лежит в микроволновом диапазоне [27], тогда как для комплекса $\text{NH}_3 \cdots \text{H}_2$ он может быть найден в ИК-области.

Трансформация ППЭ вдоль реакционного пути

Бипирамидальная структура IV D_{3h} -симметрии соответствует седловой точке ($\lambda = 1$) и является истинным переходным состоянием для S_N2 -реакции у атома азота. Реакционный путь (путь наискорейшего спуска), выходящий из IV по касательному направлению к переходному вектору, приводит в другую стационарную точку с $\lambda = 2$,

Таблица 3. Колебательные уровни, соответствующие инверсии молекулы аммиака, для комплекса $\text{NH}_3 \cdots \text{H}_2$ и для изолированной молекулы NH_3 (см^{-1})

| n | $\text{NH}_3 \cdots \text{H}_2$ Расчет | NH_3 Расчет | NH_3 Опыт [24] |
|-----|---|-------------------------|----------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 202.91 | 1.02 | 0.79 |
| 2 | 907.24 | 903.67 | 932.43 |
| 3 | 1089.09 | 938.59 | 968.12 |
| 4 | 1638.25 | 1568.48 | 1598.47 |
| 5 | 1898.23 | 1825.47 | 1882.18 |
| 6 | 2364.02 | 2313.31 | 2384.17 |
| 7 | 2819.79 | 2785.81 | 2895.61 |

Обозначения: n – квантовое число, равное числу узлов волновой функции.

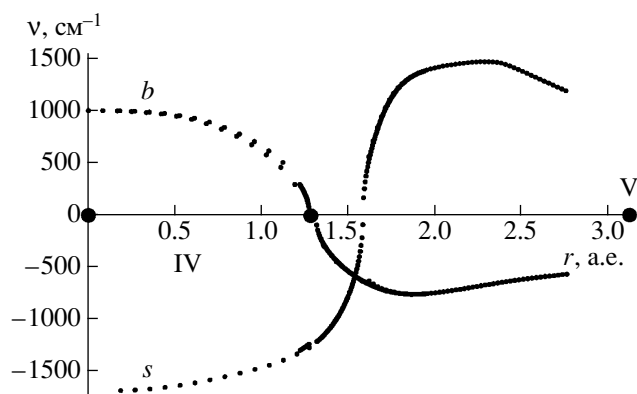


Рис. 3. Поведение мод s и b структур IV, V вдоль пути наискорейшего спуска от IV до V; r – длины вдоль реакционного пути в а. е., ν – частота.

относящуюся к структуре V. Точечная группа C_{3v} -симметрии сохраняется вдоль этого реакционного пути. Два пути наискорейшего спуска, выходящие из V по касательным направлениям к двум собственным векторам гессиана, соответствующим отрицательному двукратно вырожденному собственному значению (e -симметрия) [27, с. 241], приводят соответственно к седловой точке VI ($\lambda = 1$) и точке минимума I ($\lambda = 0$).

Необычное расположение седловой точки второго порядка на реакционном пути может быть пояснен при помощи рис. 3, где показано (на уровне расчетов MP2/6-31G**) изменение колебательных мод, отвечающих собственным числам гессиана, которые принимают отрицательные собственные значения в одной из двух рассматриваемых седловых точек. Для структуры IV мода s асимметричного растяжения вдоль оси третьего порядка (“ручка зонтика”) является “распадной” модой. Мода b отклонения от C_3 -оси имеет два вырожденных положительных собственных значения. Наискорейший спуск IV \rightarrow V является асимметричным растяжением/сжатием “ручки” зонтика. На линии наискорейшего спуска IV \rightarrow V на склоне ППЭ находится точка бифуркации VRI (valley-ridge inflection point), точка превращения долины в ребро и в этой точке моды b становятся отрицательными. Ниже этой точки на реакционном пути отрицательная растягивающая мода s превращается в положительную моду. В конечной точке V, двум отрицательным собственным значениям гессиана отвечают две моды отклонения от C_3 -оси [16]. Схематический вид ППЭ вдоль реакционного пути в сечении двумерной моды s показан на рис. 4. Такая, полученная впервые, необычная топология ППЭ приводит к следующим двум важным выводам.

1) Нет никакого ограничения на распределение различного типа стационарных точек на ППЭ. Ранее считалось, что таким ограничением

являются отношения Морзе. Однако, отношения Морзе могут быть применимы только к распределению невырожденных стационарных точек в ограниченной области ППЭ 3N-6-измерений. Необходимость исключать из рассмотрения все вырожденные стационарные точки и полюса делает применение отношений Морзе неэффективным на практике.

2) Невозможно ввести строгие правила для элементов симметрии (точечной группы симметрии), сохраняющиеся при переходе из одного минимума (реагент) через структуру переходного состояния в другой минимум (продукт). Обычные правила сохранения симметрии основаны на предположении, что реакционный путь, соединяющий два минимума (реагент и продукт) через седловую точку (переходное состояние), представляет собой единственную, гладкую и равномерно непрерывную линию наискорейшего спуска, не проходящую через другие стационарные точки. Тогда, в соответствии с теоремой Пирсона [28, 29], все элементы симметрии молекулярной структуры, отвечающие любой нестационарной точке на этой линии, сохраняются вдоль реакционного пути. В этом случае, точечная группа симметрии, которая сохраняется вдоль реакционного пути, является подгруппой точечных групп симметрии реагента, структуры переходного состояния и продукта. Однако, когда появляется другая стационарная точка с $\lambda \geq 1$, в которой реакционный путь меняет свое направление, т.е. система переходит с одной градиентной линии на другую градиентную линию, на которой другие сохраняющиеся элементы симметрии и которые могут быть совершенно не связаны с сохраняющимися элементами симметрии на первой линии. Если же на реакционном пути встречается седловая точка второго порядка, как в нашем случае, то из этой точки вниз могут спускаться бесконечное число других линий со всевозможным набором сохраняющихся элементов симметрии, т.е. с наборами элементов симметрии никак, не связанных с симметрией реагента.

Таким образом, выполненные *ab initio*-расчеты показывают, что на реакционном пути может находиться седловая точка второго порядка, а следовательно, нет никаких ограничений и на распределение стационарных точек различного типа на реакционном пути. Из этого следует, что невозможно ввести строгие правила сохранения точечной группы симметрии вдоль всего реакционного пути. Между молекулами аммиака и водорода существует слабое межмолекулярное дипольное взаимодействие, стабилизирующее линейную C_{3v} -конфигурацию комплекса $NH_3 \cdots H_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32546), Европейского

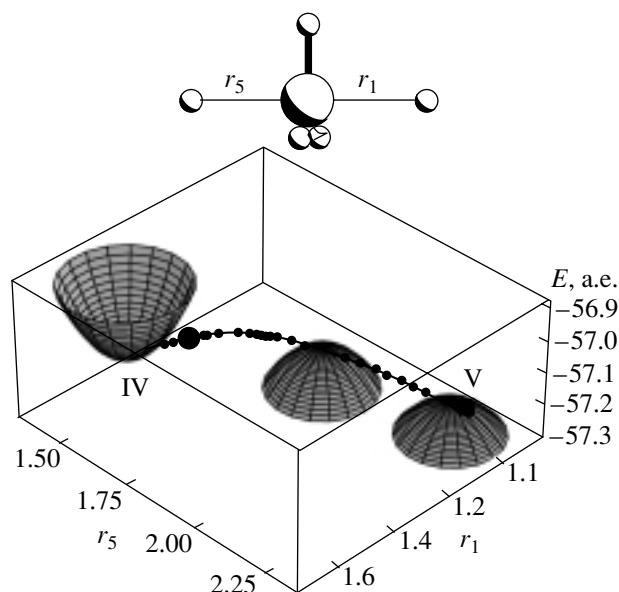


Рис. 4. Схематический двумерный вид ППЭ, представленный в координатах изгибающей моды s вдоль пути наискорейшего спуска от IV до V. Реакционный путь представлен в координатах r_1 и r_5 , Å.

фонда INTAS (грант 00-00179) и немецкого фонда (Deutsche Forschungsgemeinschaft).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jeffrey G.A., Saenger W. Hydrogen bonding in biological structures. B.: Springer-Verlag, 1991.
2. Perrin C.L., Nielsen J.B. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1997. V. 48. P. 511.
3. Hobza P., Selzle H.L., Schlag E.W. // Chem. Rev. 1994. V. 94. P. 1767.
4. Scheiner S. // Acc. Chem. Res. 1994. V. 27. P. 402.
5. Gordon M.S., Jensen J.H. // Ibid. 1996. V. 29. P. 536.
6. Principles of Molecular Recognition / Ed. by Buckingham A.D., Legon A.C., Roberts S.M. L.: Blackie Academic and Professional, 1993. P. 16-42.
7. Sadlej J., Cybulski S.M., Szczesniak M.M. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 10 875.
8. Minyaev R.M. // Int. J. Quant. Chem. 1994. V. 4. P. 105.
9. Minyaev R.M., Wales D.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. P. 1831.
10. Fukui K. // Acc. Chem. Res. 1981. V. 14. P. 363.
11. Quapp W., Heidrich D. // Theor. Chim. Acta. 1984. V. 66. P. 245.
12. Миняев Р.М. // Успехи химии. 1994. Т. 63. С. 883.
13. Hrovat D.A., Borden W.T. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 5879.
14. Quapp W. // J. Theor. Comput. Chem. 2003. accepted.
15. Shaad L.J., Hu J. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 1571.
16. Heidrich D., Quapp W. // Theor. Chim. Acta. 1986. V. 70. P. 89.

17. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A.Jr., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Baboul A.G., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A. Gaussian 98. Revision A.9. Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 1998.
18. Cammi R., Bonaccorsi R., Tomasi J. // *Theor. Chim. Acta*. 1985. V. 68. P. 271.
19. Duijneveld F.B.V., Duijneveld-van de Rijdt J.G.C.M.V., Lenthe J.H.V. // *Chem. Rev.* 1994. V. 94. P. 1873.
20. Muguet F.F., Robinson G.W. // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102. P. 3643.
21. Lendvay G., Maer I. // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 297. P. 365.
22. Simon S., Duran M., Dannenberg J.J. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 105. P. 11 024, and references cited therein.
23. Cook D.B., Sordo T.L., Sordo J.A. // *Chem. Commun.* 1990. P. 185.
24. Spirko V. // *J. Mol. Spec.* 1983. V. 101. P. 30.
25. Zefirov Yu.V., Zorkii P.M. // *Russ. Chem. Rev.* 1995. V. 64. P. 446.
26. Hobza P., Zahradnik R. // *Chem. Rev.* 1988. V. 88. P. 871.
27. Bernath P.F. *Spectra of Atoms and Molecules*. N. Y.: Oxford University Press, 1995.
28. Pearson R. // *Theor. Chim. Acta*. 1970. V. 16. P. 107.
29. *Symmetry Rules for Chemical Reactions*. N. Y.: John Wiley & Sons, 1976.