



Theoretical Study on A New Type of Cyclic Noble-Gas Containing Molecules $\text{NgO}_3\text{N}_2\text{B}_2\text{F}_2$ and $\text{NgO}_2\text{NHN}_2\text{B}_2\text{F}_2$ ($\text{Ng} = \text{Kr}, \text{Xe}$)

Wei-Te Lin, Ya-Jyun Shih, Wei-Ping Hu*

Department of Chemistry and Biochemistry, National Chung Cheng University, Chiayi, Taiwan

摘要

本研究設計一種新型含鉈氣的環狀分子 $\text{NgO}_3\text{N}_2\text{B}_2\text{F}_2$ 與 $\text{NgO}_2(\text{NH})\text{N}_2\text{B}_2\text{F}_2$ ($\text{Ng} = \text{Kr}, \text{Xe}$)。我們利用 MP2 和 DFT 方法計算這些分子的結構與穩定性。結果顯示出 $\text{Ng} = \text{Kr}$ 和 Xe ，單分子分解的能障高於 20 kcal/mol，表示在低溫下這些分子具動力學穩定性。據我們了解，這是首度發表的含鉈氣的六元環分子，我們也預測這些分子在極低溫條件下，有可能在實驗上被觀察到。

前言

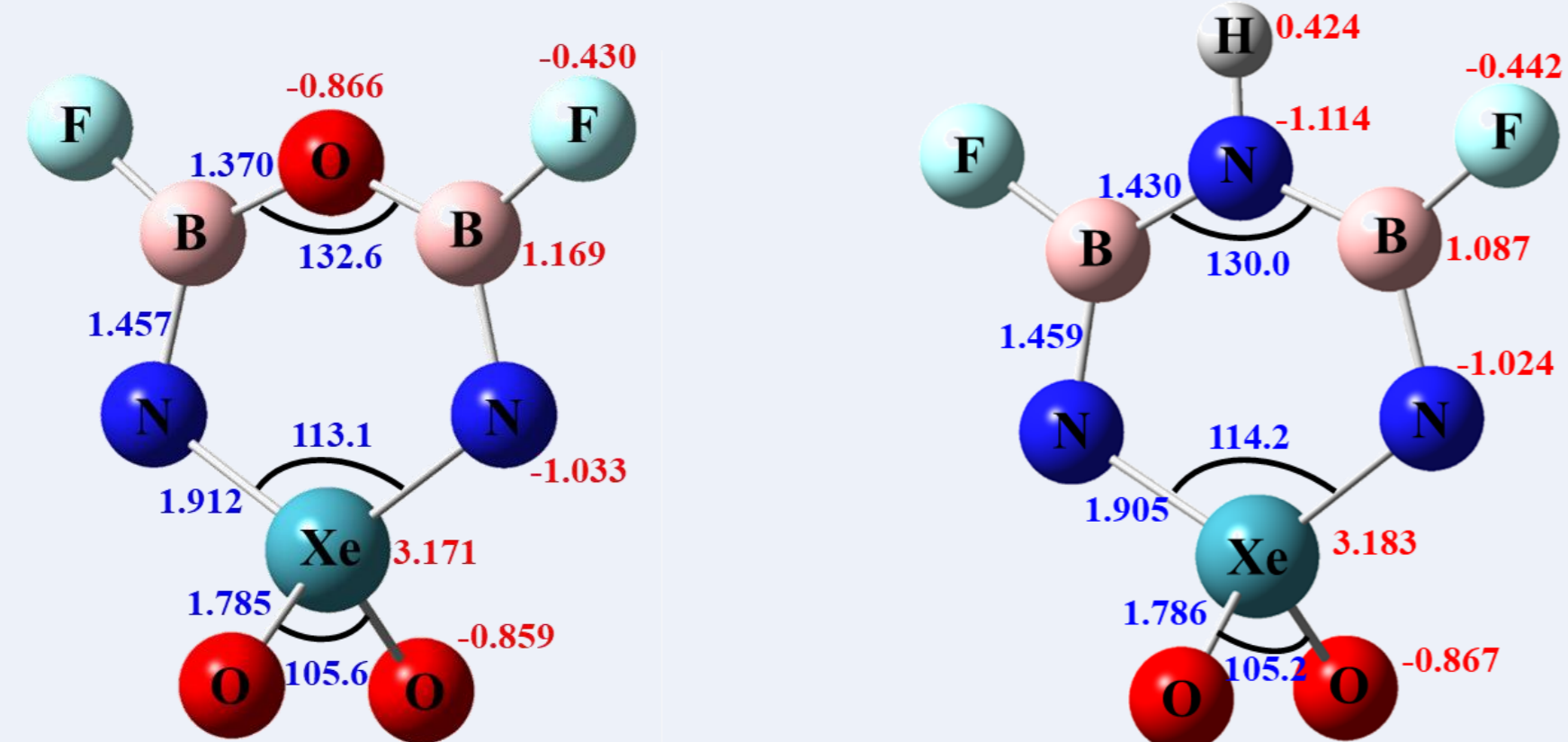
近年來的研究發現許多種類的含鉈氣的分子，如 FNgO^- 、 FNgBS^2 等直線型分子，但在文獻中目前並未看到有關於五環以上的環狀鉈氣分子，環狀分子在有機化學或無機化學都是很常見形式，鉈氣分子中由於鍵結型態的限制，不易形成環狀。過去我們在 NXeO_2^- 與 NXeO_3^- 的研究中，發現 N-Xe 可具有極短的三鍵及雙鍵特性³，由此我們延伸以往的研究設計利用 N 原子作為橋接並自然的提供鍵結的非直線性，以降低環張力，增加環中鉈氣原子的穩定性，形成一系列含鉈氣環狀分子 $\text{NgO}_3\text{N}_2\text{B}_2\text{F}_2$ 和 $\text{NgO}_2(\text{NH})\text{N}_2\text{B}_2\text{F}_2$ ($\text{Ng} = \text{Kr}, \text{Xe}$)，本研究即在探討此類分子的結構與穩定性。

計算方法

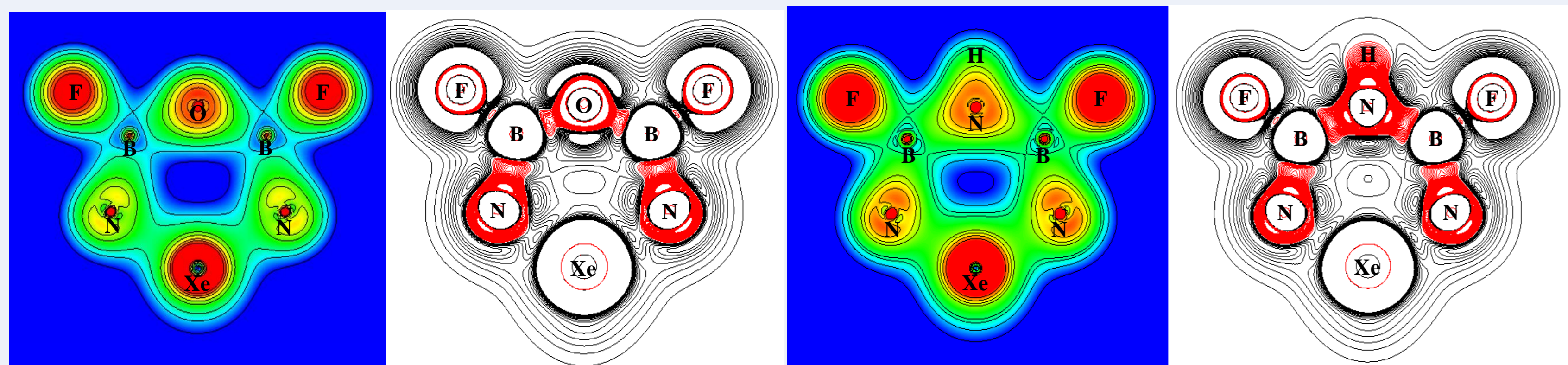
在本研究中，我們使用 MP2、CCSD(T)、B3LYP 及 M06-2X 理論搭配 Dunning type 的基底函數 aug-cc-pVnZ ($n = \text{D}, \text{T}$ ，簡稱 apdz, aptz)，對於 Xe 原子，我們使用 pseudo-potential 來描述 Xe 內層的 28 個電子，即 aug-cc-pVnZ-pp 基底函數，由可能分解之反應路徑尋找過渡態，再使用 IRC (intrinsic reaction coordinate) 的計算來確認反應路徑的正確性，並使用 CCSD(T) 理論搭配 aptz 基底函數進行更精確的單點能量計算。我們也使用 B3LYP/aptz 進行計算電荷分析以及電子密度計算。本研究使用之軟體為 Gaussian 16 rev. A03 與 C01。以下結構皆使用 B3LYP/aptz 方法所得到的結果。

結果與討論

分子結構



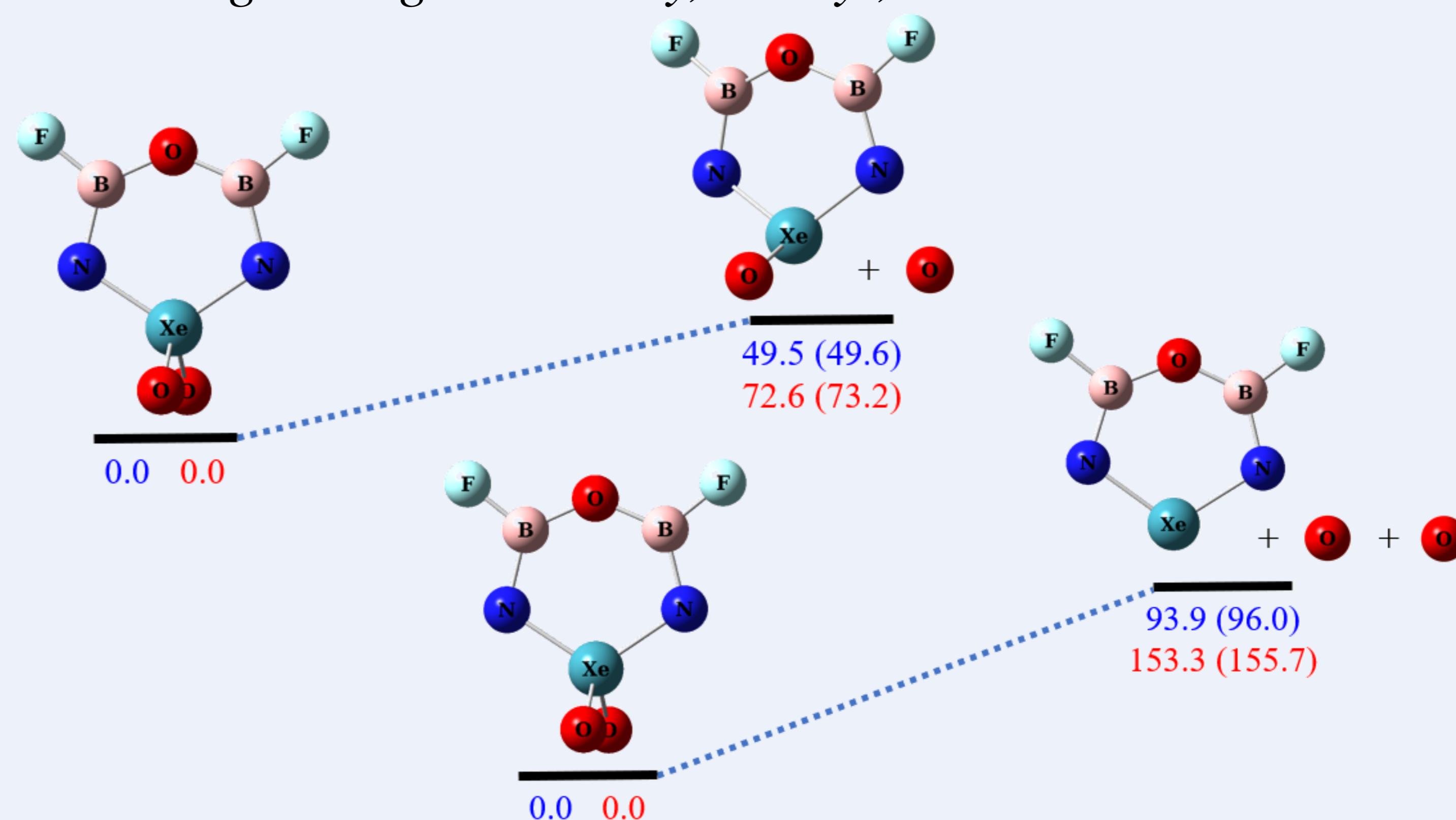
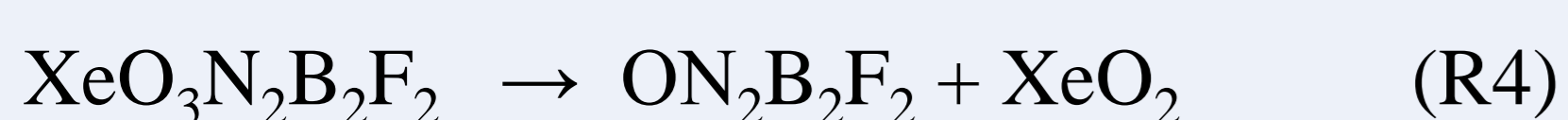
圖一. $\text{NgO}_3\text{N}_2\text{B}_2\text{F}_2$ 與 $\text{NgO}_2(\text{NH})\text{N}_2\text{B}_2\text{F}_2$ 的結構圖，紅色的值為原子電荷，藍色的值為鍵長與鍵角。



圖二. 藍底為六元環評面之電子密度圖，白底為Laplacian 等高線圖，紅色等高線為電子密度較集中區共價鍵性質較為明顯。

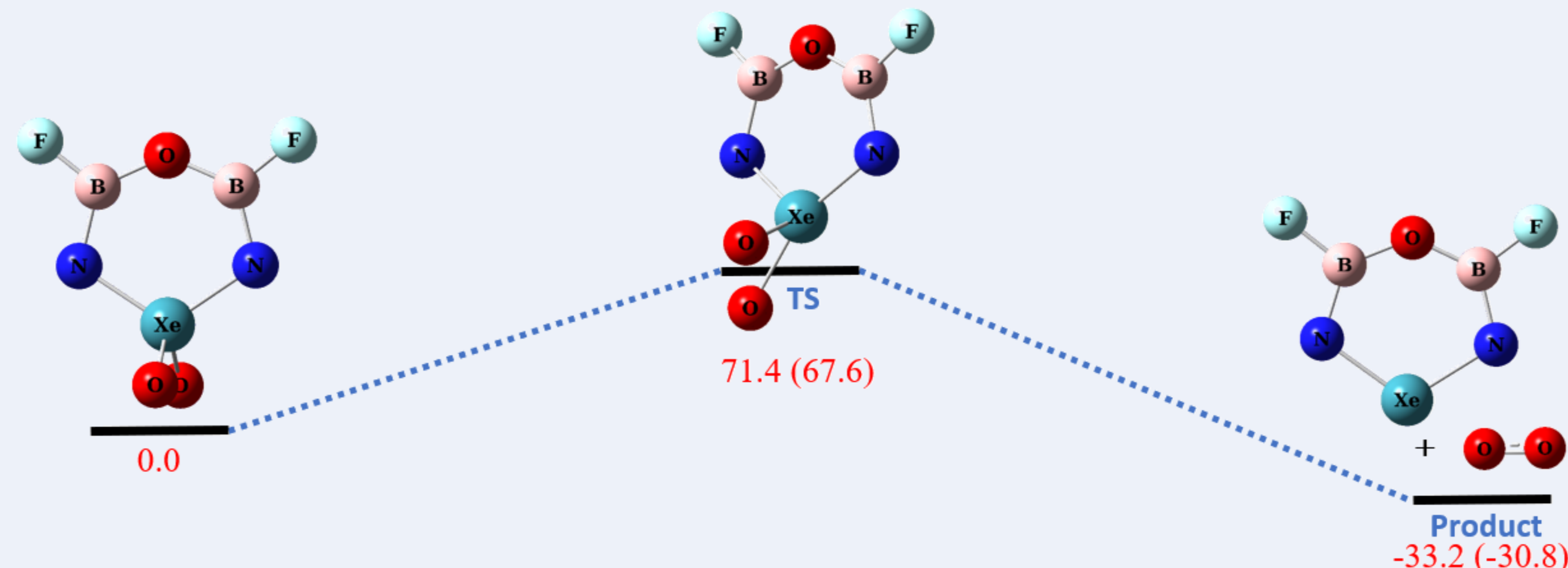
穩定性探討

我們藉由四種分解路徑來探討這些分子的穩定性，以 $\text{XeO}_3\text{N}_2\text{B}_2\text{F}_2$ 為例：



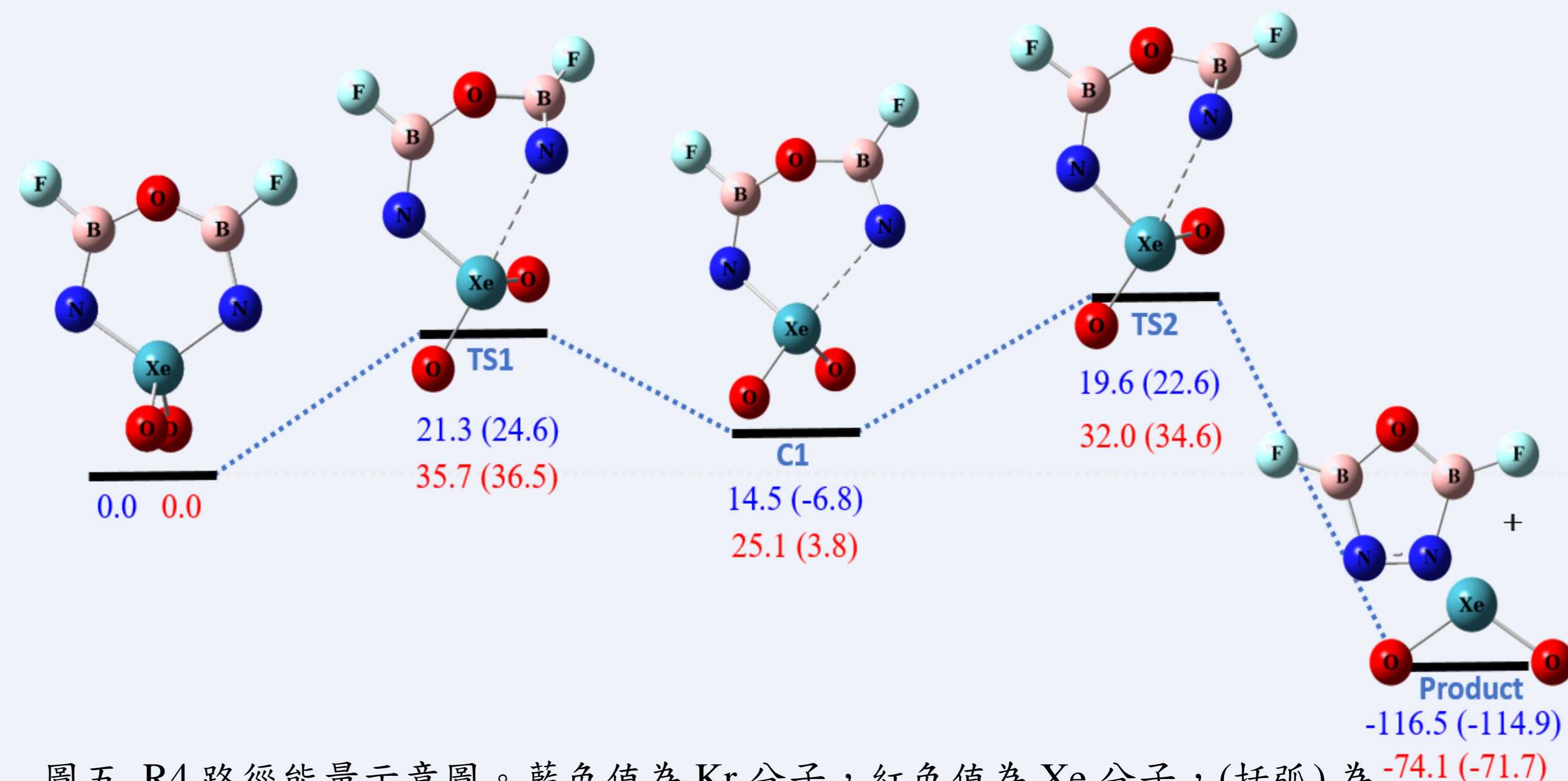
圖三. R1 與 R2 的路徑示意圖。藍色值為 Kr 分子，紅色值為 Xe 分子，(括弧) 為 $\text{NgO}_2(\text{NH})\text{N}_2\text{B}_2\text{F}_2$ 分子，能量單位為 kcal/mol。

兩種線性分解路徑能障皆有 49 kcal/mol 以上，表示環狀鉈氣分子上的氧原子不易脫離，在熱力學上有足夠的穩定性。在線性分解中， $\text{NgO}_3\text{N}_2\text{B}_2\text{F}_2$ 與 $\text{NgO}_2(\text{NH})\text{N}_2\text{B}_2\text{F}_2$ 的能障差距只有 1~3 kcal/mol，兩者穩定性差異不大。



圖四. R3 路徑能量示意圖。(括弧) 為 $\text{NgO}_2(\text{NH})\text{N}_2\text{B}_2\text{F}_2$ 分子，單位為 kcal/mol。

$\text{Ng} = \text{Xe}$ 彎曲分解的能障高達 67 kcal/mol 以上，相較於 R4 路徑更不易發生，使環狀鉈氣分子不容易以 O_2 形式脫離，且 $\text{XeO}_3\text{N}_2\text{B}_2\text{F}_2$ 能障較 $\text{XeO}_2(\text{NH})\text{N}_2\text{B}_2\text{F}_2$ 高約 4 kcal/mol，在動力學觀點上， $\text{XeO}_3\text{N}_2\text{B}_2\text{F}_2$ 會較穩定。當 Ng 為 Kr 時則沒有 R3 這條路徑存在。



圖五. R4 路徑能量示意圖。藍色值為 Kr 分子，紅色值為 Xe 分子，(括弧) 為 $\text{NgO}_2(\text{NH})\text{N}_2\text{B}_2\text{F}_2$ 分子，單位為 kcal/mol。

此路徑下 $\text{NgO}_3\text{N}_2\text{B}_2\text{F}_2$ 與 $\text{NgO}_2(\text{NH})\text{N}_2\text{B}_2\text{F}_2$ ($\text{Ng} = \text{Kr}$ and Xe) 的能障皆高於 20 kcal/mol，表示在低溫下具有動力學穩定，均不易分解為五元環分子。

結論

計算結果顯示，本研究所設計的 $\text{NgO}_3\text{N}_2\text{B}_2\text{F}_2$ 與 $\text{NgO}_2(\text{NH})\text{N}_2\text{B}_2\text{F}_2$ ($\text{Ng} = \text{Kr}$ and Xe) 分子透過環張力的降低可將分解反應能障提升，以穩定此新型的六環鉈氣分子，應有機會在在低溫條件在實驗上觀察到。藉由 BF 或 NH 上的取代基改變，亦可能形成更多種類的穩定鉈氣分子。

參考文獻

1. Tsung-Hui Li, Chun-Hao Mou, Hui-Ru Chen, and Wei-Ping Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9241-9245
2. Ayan Ghosh, Sourav Dey, Debashree Manna, and Tapan K. Ghanty, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 5732-5741
3. Yi-Lun Sun, Jie-Ting Hong, Wei-Ping Hu, *J. Phys. Chem. A* **2010** *114*, 9359-93672