

Tartu Ülikool
Füüsika-keemiateaduskond
Keemilise füüsika instituut

**Komplekseerumisentalpiad Lewisi aluste ja BF_3 vahel:
mõnede arvutuskeemia meetodite võrdlus**

Magistritöö füüsikalise ja analüütilise keemia erialal

Töö teostaja: Martin Kutsar
Töö juhendaja: professor Peeter Burk

Tartu 2005

Sisukord

Sisukord	2
1. Sissejuhatus.....	3
2. Kirjanduse ülevaade.....	4
3. Arvutuste meetodika.....	10
4. Tulemused ja arutelu.....	12
4.1. Kasutatud arvutusmeetodite võrdlus.....	16
5. Kokkuvõte.....	26
6. Kasutatud kirjandus	27
7. Summary.....	30
8. Lisad.....	31

1. Sissejuhatus

Nukleofiilsed asendused, elimineerimis- ja liitumisreaktsioonid on sageli katalüütiliselt initsieeritud elektrofiili atakist substraadile. Üheks levinumaks elektrofiiliks sellistes reaktsioonides on boortrifluoriid, BF_3 . Elektrofiili roll on interakteeruda substraadiga ja moodustada nukleofiili suhtes aktiivsem vaheühend. Katalüüsi efektiivsus sõltub substraadi nukleofiilsustsentrini aluselisusest katalüüsiva Lewis'i happe suhtes ning seda iseloomustavad Lewis'i aluse ja happe vahelise komplekseerumisreaktsiooni tasakaalukonstant või siis sidemeenergia (-entalpia) hape-alus kompleksides.

Kvantkeemilised arvutused leiavad viimasel ajal üha laialdasemat kasutamist paljude keemiliste probleemide uurimisel. Eeldusel, et uuritavate ühendite omadusi on võimalik piisava täpsusega arvutada, on arvutuslikel meetoditel võrreldes eksperimentaalsete mõõtmistega rida eeliseid: teostamise suurem kiirus ning väiksem maksumus (eriti kui arvestada tänapäeval üha kiiremini täiustuvaid arvuteid), samuti võimalus uurida eksperimentaalselt raskesti käsitletavaid süsteeme, ebapüsisivaid ühendeid ja olekuid, aga ka aineid, mis ei ole erinevatel põhjustel (hind, süsteemi keerukus) kättesaadavad.

Lewis'i hapete ja aluste komplekside uurimiseks kasutatakse traditsiooniliselt *ab initio* meetodeid. Vähem on selliste probleemide uurimiseks kasutatud tihedusfunktsionaali teooria (DFT) meetodeid. Antud töös on uuritud mõningate *ab initio* ja DFT meetodite võimet ennustada boortrifluoriidi ja valitud Lewis'i aluste vaheliste komplekside tugevust. Rakendatavad arvutusmeetodid seavad küllalt kõrgeid nõuded kasutatavatele arvutitele (kiirus, mälu- ja kettamaht) ning seega on piiratud ka arvutatavate molekulide ja komplekside suurus.

Arvutusmeetodite headuse võrdlemisel lähtuti kirjanduses avaldatud eksperimentaalsetest andmetest BF_3 ja aluste vaheliste komplekside moodustumise entalpiate kohta gaasifaasis.

2. Kirjanduse ülevaade

Rayon ja Shordo uurisid MP2/6-31G** meetodit kasutades Lewis'i aluse ja happe vahelise interaktsiooni olemust van der Waalsi doonor-aktseptorkompleksides $\text{BH}_3 \cdots \text{CO}$, $\text{BH}_3 \cdots \text{NH}_3$, $\text{BF}_3 \cdots \text{CO}$ ja $\text{BF}_3 \cdots \text{NH}_3$. Naturaalne sidemeorbitaalide analüüs ja elektrontihedused sideme kriitilistes punktides (laengutiheduse topoloogiline ehk Baderi analüüs) viitavad, et uuritud kompleksides puudub korrelatsioon laenguülekande ja sideme tugevuse vahel. Samas on leitud hea korrelatsioon laenguülekande ja vastavate sidemepikkuste vahel, kui kasutada kompleksi MO-de avaldamist fragmentide MO-de kaudu. Doonar-aktseptorsidemete tugevust kirjeldati lähtudes laenguülekandega seotud frontaalorbitaalide energiatega vahedest. [1]

Cho ning Cheong uurisid *ab initio* MP2/6-31+G(2d,p) meetodiga $\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{BF}_3$ ja $\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{BCl}_3$ komplekside struktuure, võnkesagedusi, komplekside sidemeenergiad ning komplekside siserotatsiooni barjääre. Arvutustulemused ning eksperiment langesid rahuldavas ulatuses kokku. Suhteliselt suur erinevus arvutatud ja mõõdetud N-B sidemepikkuse vahel $\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{BF}_3$ -s kompleksis oli autorite arvates tõenäoliselt tingitud tugevast korrelatsioonist N-B sidemepikkuse ning N-B-F nurga vahel. Leiti, et komplekside varjutav konformatsioon oli stabiilsem kui varjutamatu konformatsioon. $\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{BCl}_3$ suurem dipoolmoment võrreldes $\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{BF}_3$ -ga viitab sellele, et BCl_3 korral toimub kompleksi moodustumise käigus suurem laengu ümberjaotumine. Katseliselt mõõdetud IR sagedused olid hästi reprodutseeritud, välja arvatud suhteliselt suur erinevus eksperimentaalse ja arvutusliku N-B võnkesageduse vahel $\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{BF}_3$. [2]

Herrabout, Lundell ja van der Veken uurisid alküünide komplekse BF_3 -ga ($\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{BF}_3$, $\text{C}_3\text{H}_4 \cdots \text{BF}_3$, $\text{C}_3\text{H}_4 \cdots (\text{BF}_3)_2$) *ab initio* meetoditega ning eksperimentaalselt IR spektroskoopia abil. Kasutades MP2/6-31+G(d) meetodit, arvutati tasakaalulised geometriad ja võnkesagedused aluse ning BF_3 1 : 1 kompleksides. Solvendi mõju arvestamiseks kasutati polariseeritava kontiinum (SCRF/SCIPCM) mudelit. Sideme C-B pikkus on suurem kompleksis $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{BF}_3$ (2,92 Å) võrreldes $\text{C}_3\text{H}_4 \cdots \text{BF}_3$ -ga (2,81 Å). Kompleksi moodustumisel alküünidega suurenesid sidemepikkused B ja F aatomite vahel 1,3298 Å-st 1,3311 Å-ni. Eksperimentaalsed tulemused viitavad sellele, et kompleksis $\text{C}_3\text{H}_4 \cdots \text{BF}_3$ on interaktsioon veidi tugevam kui $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{BF}_3$ -s

(vastavalt $-17,8$ kJ/mol ja $-13,3$ kJ/mol). Arvutatud kompleksimoodustumise entalpiad baaside superpositsiooni vea (BSSE) korrektsiooniga ja ilma olid C_2H_2 kompleksi jaoks vastavalt $-6,81$ kJ/mol ja $-16,25$ kJ/mol ning C_3H_4 kompleksi jaoks $-9,5$ kJ/mol ja $-22,62$ kJ/mol. Korrigeerimata energiatega paremat kokkulangevust eksperimentidega seletati baaside superpositsioonivea kompenseerimisega baasi ebatäielikkuse vea (BSIE) poolt. [3]

Herrebout ja van der Veken uurisid ka alkeenide komplekse BF_3 -ga ($C_2H_4 \cdots BF_3$ ja $C_3H_6 \cdots BF_3$) *ab initio* meetoditega ning eksperimentaalselt IR spektroskoopiaga. Mõlema kompleksi jaoks arvutati optimeeritud struktuur ning harmoonilised võnkesagedused kasutades *ab initio* arvutusi MP2/6-31+G* tasemel. Keskkonnaefektide arvutamiseks kasutati polariseeritava kontiinumi (SCRF/SCIPCM) arvutusi RHF/6-31+G* tasemel. Uuriti ka tihedusfunktsionaali teooria (DFT) kasutamist alternatiivina traditsiooniliste *ab initio* meetodite kõrval. Arvutused andsid B3LYP/6-31+G* meetodit kasutades eteeni komplekseerumisenergiaks BF_3 -ga ilma baaside superpositsioonivea (BSSE) korrektsioonita $-8,031$ kJ/mol. Kasutades BSSE parandust, andis arvutuse tulemuseks $-6,21$ kJ/mol. Leiti, et DFT meetodi korral on BSSE paranduse mõju küll väiksem, kuid ka ilma BSSE korrektsioonita on selle meetodiga kompleksimoodustumise energia tugevalt alahinnatud. [4]

Jonas, Frenkig ja Reetz kasutasid kvantmehaanilisi arvutusi MP2/TZ2P tasemel, et uurida Lewis'i hapete (BH_3 , BF_3 , $AlCl_3$ ja SO_2) ja aluste (CO , NH_3 , Me_3N , HCN , CH_3CN) vaheliste doonor-aktseptorkomplekside geometriaid ning sidemeenergiad. Tulemused olid kooskõlas eksperimentaalsete mõõtmistega gaasifaasis. Arvutuste järgi on suhteliselt nõrgad sidemed kompleksides $OC \cdots BF_3$, $HCN \cdots BF_3$, $MeCN \cdots BF_3$, $OC \cdots BCl_3$ ($10,5$ - $23,9$ kJ/mol). Vahepealne dissotsiatsioonenergia ($33,6$ - $45,4$ kJ/mol) arvutati BF_3 -e kompleksidele järgnevate Lewis'i alustega: dimetüüleeter, bensaldehüüd, 2-metüülpropanaal. Tugev doonor-aktseptorside leiti ($57,7$ - $107,8$ kJ/mol) kompleksides $OC \cdots BH_3$, $H_3N \cdots BH_3$, $Me_3N \cdots BH_3$, $H_3N \cdots BF_3$ ja $Me_3N \cdots BF_3$. Kõige tugevam doonor-aktseptorside oli $Me_3N \cdots AlCl_3$ kompleksis ($129,3$ kJ/mol). Leiti, et Lewis'i happe aatomite vahelised sidemepikkused on kompleksis suuremad kui isoleeritud molekulis. BF_3 kompleksides saadi ka hea korrelatsioon doonor-aktseptorsideme tugevuse ning B-F sidemepikkuse vahel. NBO laenguanalüüsi kasutades näidati, et laenguülekande ulatuse ning sideme tugevuse vahel otsest seost ei ole. Elektrontiheduse jaotuse

topoloogiline analüüs näitas, et tugeva doonor-aktseptorsidemega kompleksides on aluse ja boori vaheline side tuntavalt kovalentse iseloomuga, samas nõrgalt seostatud kompleksides on side vaid elektrostaatiline. Doonor-aktseptorsideme lühenemine tahkefaasi ja gaasifaasi vahel oli arvutuste kohaselt tingitud peamiselt dipool-dipool vastasmõjudest. Optimeeritud geomeetriaga $\text{H}_3\text{N}^{\ominus}\text{BH}_3$ di- ja tetrameeril ning $\text{H}_3\text{N}^{\ominus}\text{BF}_3$ dimeeril on tunduvalt lühemad B-N sidemed kui vastavatel monomeeridel. [5]

Branchadell, Sbai ja Oliva uurisid tihedusfunktsionaali meetodeid kasutades doonor-aktseptorkomplekse NH_3 ja H_2CO ning MX_3 ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}$ ja $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$) vahel. Komplekside optimeeritud geomeetriaid ning nende tekkeentalpiaid võrreldi *ab initio* meetodite tulemusega. Võrdluseks kasutati NH_3 korral varasemaid MP2/6-31+G(2d,p) ning H_2CO korral MP3/6-31G**//HF/6-31G* tasemel saadud arvutusi. Uuritud meetodite vahel saadi arvutuslikult rahuldav kokkulangevus. Interaktsiooni Lewis'i happe ning aluse vahel analüüsiti steerilistest ning elektroonsetest efektidest lähtuvalt. NH_3 komplekside korral leiti, et kompleksi tugevus kasvab reas $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BH}_3$, kuid H_2CO korral vahetavad BF_3 ja BCl_3 selles reas oma kohad. [6]

Rauk, Hunt ja Keay uurisid *ab initio* meetoditega võrdlevalt hapnikku sisaldavate orgaaniliste ühendite prootoni ja BF_3 afiinsusi. Objektideks oli 17 ühendit: vesi, alkoholid, estrid, ketoonid, aldehüüdid ning tsüklilised ja atsyklilised eetrid. Kõigi ühendite geomeetriad optimeeriti RHF/6-31G* tasemel, lisaks sooritati samal tasemel ka sagedusarvutused. Energiad arvutati MP2/6-31G* ja MP3/6-31G* tasemetel ilma geomeetria optimiseerimata. RHF/6-31G* tasemel arvutatud BF_3 sidemeenergiad eetritega olid enamasti ~65% MP2 või MP3 tasemel arvutatud vastavatest energiatest. Karbonüülühendite komplekside korral oli vastav tulemus ~70%. MP2 ning MP3 meetodil arvutatud sidemeenergiad ei erinenud üksteisest enamasti üle 1 kJ/mol.

Uuritud dikoordineeritud hapnikku (-O-) sisaldanud ainetest oli BF_3 -l kui Lewis'i happel kõige nõrgem doonor-aktseptorside veega (46 kJ/mol). Side metanooliga oli veega võrreldes ~20 kJ/mol võrra tugevam. BF_3 side dimetüüleetri (atsükliline pingestamata eeter) hapnikuga on võrreldes metanooliga 6-7 kJ/mol võrra tugevam (71 kJ/mol). BF_3 side dietüületriga on autorite arvates sama tugev või veidi nõrgem, kuna vastav gaasifaasis mõõdetud sidemeenergia oli 7,6 kJ/mol võrra väiksem kui metanooli ja BF_3 vahel. Sidemeenergia teise üldkasutatava solvendiga, tetrahüdrofuraaniga (THF), saadi eksperimentaalselt 11 kJ/mol võrra suurem, kui seda

on dimetüüleetri ja BF_3 vaheline side ning 11,6 kJ/mol võrra tugevam sidemest dietüüleetri kompleksis (mõõtmised olid teostatud CH_2Cl_2 -s). Oletati, et oluline osa sidemeenergiates on lähteühendite steerikal. Tetrahüdropüraani korral, kus geomeetria pingestumine ei ole probleemiks, saadi eksperimentaalselt 6 kJ/mol võrra väiksem komplekseerumisenergia kui THF korral. Eksperimentaalselt saadud andmed langesid hästi kokku valitud arvutusmeetodil saadud tulemustega.

Arvutati ka bitsüklilise eetri (7-oksanorborneeni) komplekseerumisenergiad BF_3 liitumisel erinevatesse asenditesse kaksiksideme suhtes. Leiti, et E asendisse liitumisel on side BF_3 kompleksis 6 kJ/mol võrra tugevam kui Z asendisse liitumisel.

BF_3 sidet karbonüülse hapnikuga aldehüüdides ning ketoonides vaadeldi järgmistes ühendites: formaldehüüd, etanaal, atsetoon, propenaal ning butenoon. Selles seerias on täheldatav samasugune metüülrühma lisamisega kaasnev efekt, nagu eetrite korral. Komplekseerumisentalpiad kasvavad metüülrühmade lisamisel, kuid mitte lineaarselt. Esimese metüülrühma lisamisel kasvab sidemeenergia 15 kJ/mol ning järgmise metüülrühma lisamisel veel 6 kJ/mol võrra. Teise metüülrühma lisamise elektroonset efekti karbonüülrühmale võib eristada vastupidiselt mõjuvatest steerilistest interaktsioonidest kui võrrelda BF_3 liitumist atseetaldehüüdi Z- asendisse ja atsetoonile. See erinevus (14 kJ/mol) on tunduvalt suurem kui vastav arvutatud muutus üleminekul metanoolist dimetüüleetriks. [7]

Jiao ja Schleyer uurisid arvutuslikult keskkonna dielektrilise konstandi mõju BF_3 -e komplekside geomeetriaatele. Nad kasutasid oma töös RMP2/6-31G** meetodit ning näitasid, et $\text{HCN}\cdots\text{BF}_3$ ja $\text{H}_3\text{CCN}\cdots\text{BF}_3$ viimine gaasifaasist polaarsesse keskkonda tingib kompleksides B-N sidemepikkuse vähenemise ja nurga N-B-F suurenemise. Samuti näitasid nad kompleksi $\text{HCN}\cdots\text{BF}_3$ uurides, et dielektrilise konstandi ($\epsilon = 1-115$) tõstmine lühendab kompleksis N-B vahelist sidemepikkust ning suurendab dipoolmomenti kuni platoo tekkimiseni $\epsilon = 20$ juures. [8]

Morales uuris BF_3 interaktsiooni dimetüüleetri (DME) ning perfluorodimetüüleetriga (PFDE) poolempiirilise meetodiga (AM1) ja näitas, et eksisteerib interaktsioon BF_3 ning DME vahel, kuid PFDE ning BF_3 vahelist interaktsiooni ei tuvastatud, mis on ka kooskõlas Ball'i ja Zehe' eksperimentaalsete töödega [9]. Tulemused näitavad, et PFDE-i katalüütilist lagunemist metalloksiidi pinnal ei põhjusta mitte Lewis'i happelisuse tsentrid, vaid mingid muud tundmatud tegurid. [10]

Giesen ja Philips uurisid MP2, B3LYP ja BWP91 meetodeid kasutades CH₃CN-BF₃ kompleksi struktuuri, sidemeid ning B-N potentsiaalse energia kõverat ja võnkesagedust. Baase varieeriti alates STO-3G-st kuni aug-cc-pVQZ. Baasid, mis ei sisaldanud difuusseid funktsioone, andsid N-B sidemepikkuseks enamasti ~2,3 Å, difuusseid funktsioone sisaldavate baasidega saadi N-B sidemepikkuseks ~1,8 Å. Erandiks oli suurim valitud baas (aug-cc-pVQZ), mis andis sidemepikkuseks 2,315 Å. Leiti, et sideme B-N pikkuse muutumisele vastav potentsiaalienergia kõver on väga lame tänu kahele võistlevale sidemepikkuse miinimumile. B3LYP/aug-cc-pVQZ tasemel leiti 1.93 Å B-N pikkusele vastav väga tasane potentsiaalikõvera ala, mis pärast nullvõnkeenergia korrigeerimist ja BSSE paranduse arvestamist on vaid 0,5 kJ/mol võrra kõrgemal globaalsest miinimumist. AIM analüüs näitas, et kaks energiamiinimumi on tingitud erinevatest interaktsioonidest. Pikem side vastab valdavalt elektrostaatiliselt interaktsioonile ja lühem side on osaliselt kovalentne. Võrreldi eksperimenti ja arvutusi ning jõuti järeldusele, et B-N sidemepikkus on argooni keskkonnas märgatavalt lühem kui gaasifaasis. [11]

Coxon ja Thorpe uurisid boortrifluoriidi poolt katalüüsitud 2,3,3-trimetüül-1,2-epoksübutaani 2,3,3-trimetüülbutaaniks muutumise reaktsiooni potentsiaalse energia pinda kasutades B3LYP/6-31G* meetodit. Keskkonnaefektide arvutamiseks kasutati polariseeritava kontiinum (SCRF/SCIPCM) mudelit. Samade meetoditega arvutati esimest ja teist järku kineetilised isotoopeffektid. Näidati, et tsükli avanemine toimub üle tertsiarse karbokatioonse vaheühendi. Arvutatud ja eksperimentaalselt mõõdetud primaarne isotoopeffekt langesid suhteliselt hästi kokku. [12]

Dobrowolski ja Kawęcki uurisid B3PW91 ja MP2 meetoditega BF₃ komplekseerumist sulfiinamiinile. MeS(O)N=CHMe puhul ilmnes, et boortrifluoriid liitub ligilähedase tõenäosusega kas lämmastikule või hapnikule. Näidati, et uuritud ühendi puhul esineb tugev stereoselektiivsus nukleofiilse asendusreaktsiooni puhul, kui reaktsiooni katalüsaatoriks on boori sisaldav Lewise hape. [13]

Meng, Bu ja Liu uurisid püridiini ja BF₃ kompleksi võimalikke konformeere. Geomeetriad ja komplekseerumisenergiad arvutati B3LYP/6-311+G* meetodiga. Saadud geomeetriaalid arvutati komplekseerumisenergia ja viidi läbi naturaalse sideme orbitaalide analüüs. Energiad arvutati ka B3LYP/6-311+G(2df) ja aug-cc-pVDZ meetoditega, ilma edasise geomeetriaalide optimeerimiseta. Näidati, et BF₃ moodustab sideme vaid lämmastikuga. Leiti, et B3LYP/6-311+G* meetodiga optimeeritud

geomeetriatel B3LYP/6-311+G(2df) meetodiga arvatud komplekseerumisenergiad on väiksemad ning B3LYP/aug-cc-pVDZ/B3LYP/6-311+G* meetodil arvatud suuremad B3LYP/6-311+G* meetodiga arvatud komplekseerumisenergiast. [14]

Khavasi, Zahedi, Shahbazian, Safari, Ng ja Mohajer kasutasid HF/3-21G, HF/6-31G, HF/6-31G(d), B3LYP/3-21G, B3LYP/6-31G ja B3LYP/6-31G(d) meetodeid porfiini ja BF₃ komplekside uurimiseks. Leiti, et kõige stabiilsem kompleks BF₃-ga tekib liitumisel porfiini *trans* asendisse. Kõigi meetoditega saadi B-N kauguseks ~1,6 Å, mis annab kinnitust suhteliselt tugevast sidemest kompleksis. Näidati ka, et teise BF₃ molekuli liitumine porfiiniga on 2-6 kcal/mol võrra eksotermilisem kui esimese BF₃ liitumine. [15]

3. Arvutuste meetodika

Ab initio arvutused viidi läbi Hartree-Focki (HF) ja teist järku Moller-Plessetti häiritusmeetodiga (MP2) [16]. DFT arvutustes kasutati B3LYP [17-20] hübriidset funktsionaali. Nii MP2 kui B3LYP meetodite korral kasutati 6-311+G** baasi. MP2 meetodi korral viidi arvutused läbi ka suurema MP2/6-311G(2df,2pd) [21] baasiga. Kasutati ka ekstrapolaratsioonimeetodeid G2(MP2) [22,23] ja CBS-QB3 [24]. HF/6-311+G**, B3LYP/6-311+G**, MP2/6-311+G** arvutustes kasutati programmipaketti GAUSSIAN 98 [25] ning MP2/6-311+G(2df,2pd), G2(MP2) ja CBS-QB3 jaoks programmipaketti GAUSSIAN 03 [26].

Lewis'i aluste ja boortrifluoriidi ning komplekside geomeetriad optimeeriti ning teostati vastavad sagedusarvutused. Kõikidele kompleksidele leiti tõeline miinimum (imaginaarsete sageduste arv, $\text{Nimag}=0$). Arvutatud sagedusi kasutati komplekseerumisentalpide arvutamiseks.

Otsene komplekseerumisentalpia, $\Delta H_{\text{kompleks}}$, arvutati järgmisest valemist

$$\Delta H_{\text{kompleks}} = H(A \cdot \cdot BF_3)_{ab} - H(BF_3)_a - H(A)_b$$

kus $H(A \cdot \cdot BF_3)$, $H(BF_3)$ ja $H(A)$ on vastavalt kompleksi $A \cdot \cdot BF_3$, BF_3 ning aluse A entalpiad. Arvutatud komplekseerumisentalpiad on esitatud Tabelis 1.

Kuna on teada, et nii arvutatud kompleksimoodustumise entalpiad on kunstlikult ülehinnatud baaside superpositsiooni vea (BSSE) tõttu, arvutati kõigil tasemetel BSSE korrektsiooni suuruse hindamiseks ka niinimetatud vastutasakaalustamise (CP) korrektsioon. [27]

$$\Delta E_{CP} = E(A)_{ab} + E(BF_3)_{ab} - E(A)_a - E(BF_3)_b$$

$E(A)_{ab}$ ja $E(BF_3)_{ab}$ on aluse A ja BF_3 elektroonsed energiad nende kompleksis esineval geomeetrial ja kogu kompleksi baasiga. $E(A)_a$ ja $E(BF_3)_b$ on aluse A ja BF_3 elektroonsed energiad sama geomeetriaga, mis kompleksis, kuid ilma lisa baasifunktsioonideta.

Entalpiad on korrigeeritud BSSE suhtes järgnevat valemit kasutades:

$$\Delta H_{BSSE} = \Delta H_{kompleks} - \Delta E_{CP}$$

G2(MP2) ja CBS-QB3 meetodi jaoks BSSE parandust ei rakendatud, kuna nende energiad on ekstrapoleeritud lõpmata suurele baasile, kus baaside superpositsiooni viga enam ei ole.

BSSE parandustega komplekseerumisentalpiad on esitatud tabelis 1.

4. Tulemused ja arutelu

Arvutuseks valiti 8 alust, millele olid gaasifaasis eksperimentaalselt määratud BF_3 komplekside moodustumise entalpiate väärtused. Vaatluse all olid erinevad nukleofiilsustsentrivid (O, N, S, P). Eespool nimetatud kuuele meetodil (HF/6-311+G**, B3LYP/6-311+G**, MP2/6-311G**, MP2/6-311G(2df,2pd), G2(MP2), CBS-QB3) arvutati järgmiste Lewis'i aluste kompleksimoodustumisentalpiad BF_3 -ga: dietüüleeter, dimetüüleeter, etüülatsetaat, tetrahüdrofuraan, tetrahüdropüraan, tetrahüdrotiofeen, trimetüülamiin ja trimetüülfosfiin. Arvutuste tulemused on esitatud tabelis 1.

Tabel 1. Arvutatud (ΔH , kJ/mol) ja eksperimentaalsed Lewis'i aluste ja BF_3 kompleksimoodustumise entalpiate väärtused. ΔH_{BSSE} on komplekseerumisentaltia BSSE parandusega.

compound	HF/6-311+G**		B3LYP/6-311+G**		MP2/6-311+G**		MP2/6-311G (2df,2pd)		G2(MP2)	CBS-QB3	Exp
	ΔH_{calc}	ΔH_{BSSE}	ΔH_{calc}	ΔH_{BSSE}	ΔH_{calc}	ΔH_{BSSE}	ΔH_{calc}	ΔH_{BSSE}	ΔH_{calc}	ΔH_{BSSE}	
trimethylamine	-90.4	-78.1	-98.3	-89.2	-134.9	-93.9	-131.7	-104.0	-131.6	-131.3	-111,3[16]
trimethylphosphine	-36.1	-28.1	-53.1	-46.4	-68.2	-35.9	-61.8	-42.2	-64.4	-65.6	-79.1[17]
tetrahydrofuran	-53.3	-40.9	-56.0	-46.2	-80.1	-41.8	-75.6	-51.6	-76.4	-74.5	-70.3[18]
tetrahydropyran	-48.8	-36.3	-53.0	-43.1	-76.9	-37.8	-73.6	-48.9	-73.7	-71.6	-64,5[18]
dimethyl ether	-16.9	-5.8	-44.2	-34.8	-67.5	-31.9	-63.8	-42.2	-64.3	-61.7	-57,1[14]
ethyl acetate	-37.0	-25.9	-41.0	-33.6	-52.7	-20.0	-55.8	-34.5	-55.8	-55.7	-53.6[15]
diethyl ether	-32.0	-19.2	-37.2	-27.3	-64.3	-23.9	-60.5	-35.1	-61.7	-61.9	-49.9[14]
tetrahydrothiophene	-12.2	-3.4	-28.8	-22.2	-48.1	-15.3	-43.9	-24.0	-45.0	-41.6	-21.8[19]

Tabel 2. Keskmine absoluutne viga, korrelatsiooni koefitsiendi ruut ja korrelatsiooni võrrand eksperimentaalselt mõõdetud (ΔH_{exp}) ja teoreetiliselt arvatatud (ΔH_{calc}) Lewis'i aluste ja BF_3 komplekseerumisentalpiaate vahel. Kõik väärtused kJ/mol.

	Keskmine absoluutne viga	R^2	Korrelatsiooni võrrand
HF/6-311+G**	22.6	0.7809	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.840 \pm 0.182) * \Delta H_{\text{exp}} + (12.4 \pm 12.323)$
B3LYP/6-311+G**	13.8	0.8944	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.772 \pm 0.108) * \Delta H_{\text{exp}} + (-2.44 \pm 7.351)$
MP2/6-311+G**	13.6	0.8000	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.933 \pm 0.190) * \Delta H_{\text{exp}} + (-14.9 \pm 12.921)$
MP2/6-311+G(2df,2pd)	11.7	0.7946	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.918 \pm 0.191) * \Delta H_{\text{exp}} + (-12.6 \pm 12.931)$
G2(MP2)	11.8	0.8084	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.913 \pm 0.182) * \Delta H_{\text{exp}} + (-13.6 \pm 12.320)$
CBS-QB3	10.4	0.8383	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.946 \pm 0.170) * \Delta H_{\text{exp}} + (-10.5 \pm 11.504)$

Tabel 3. Keskmine absoluutne viga, korrelatsiooni koefitsiendi ruut ja korrelatsiooni võrrand eksperimentaalselt mõõdetud (ΔH_{exp}) ja teoreetiliselt arvatatud (ΔH_{calc}) Lewis'i aluste ja BF_3 komplekseerumisentalpiaate (lisatud BSSE korrektsioon) vahel. Kõik väärtused kJ/mol.

	Keskmine absoluutne viga	R^2	Korrelatsiooni võrrand
HF/6-311+G**	33.7	0.7985	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.820 \pm 0.168) * \Delta H_{\text{exp}} + (22.3 \pm 11.406)$
B3LYP/6-311+G**	20.7	0.8876	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.756 \pm 0.110) * \Delta H_{\text{exp}} + (5.11 \pm 7.451)$
MP2/6-311+G**	25.9	0.8264	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.867 \pm 0.162) * \Delta H_{\text{exp}} + (17.4 \pm 11.006)$
MP2/6-311+G(2df,2pd)	16.2	0.8158	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.853 \pm 0.166) * \Delta H_{\text{exp}} + (6.35 \pm 11.233)$

Tabel 4. . Keskmine absoluutne viga, korrelatsiooni koefitsiendi ruut ja korrelatsiooni võrrand eksperimentaalselt mõõdetud (ΔH_{exp}) Lewis'i aluste (v.a trimetüülfosfiin) ja BF_3 komplekseerumisentalpiaate vahel. Kõik väärtused kJ/mol.

	Keskmine absoluutne viga	R^2	Korrelatsiooni võrrand
HF/6-311+G**	19.7	0.8733	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.913 \pm 0.156) * \Delta H_{\text{exp}} + (14.34 \pm 10.284)$
B3LYP/6-311+G**	12.0	0.9374	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.815 \pm 0.094) * \Delta H_{\text{exp}} + (-1.30 \pm 6.226)$
MP2/6-311+G**	14.0	0.9006	$\Delta H_{\text{calc}} = (1.02 \pm 0.151) * \Delta H_{\text{exp}} + (-12.7 \pm 9.989)$

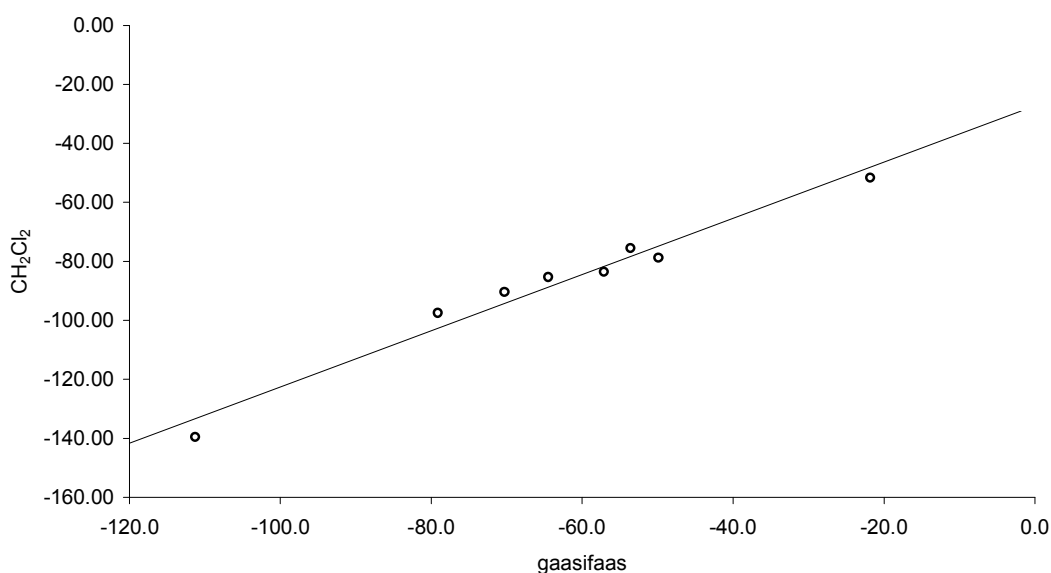
MP2/6-311+G(2df,2pd)	10.9	0.9291	$\Delta H_{\text{calc}} = (1.01 \pm 0.125) * \Delta H_{\text{exp}} + (-10.0 \pm 8.280)$
G2MP2	11.4	0.9254	$\Delta H_{\text{calc}} = (1.00 \pm 0.127) * \Delta H_{\text{exp}} + (-11.3 \pm 8.412)$
CBS-QB3	10.0	0.9329	$\Delta H_{\text{calc}} = (1.03 \pm 0.123) * \Delta H_{\text{exp}} + (-8.36 \pm 8.138)$

Tabel 5. Keskmise absoluutne viga, korrelatsiooni koefitsiendi ruut ja korrelatsiooni võrrand eksperimentaalselt mõõdetud (ΔH_{exp}) ja teoreetiliselt arvatud (ΔH_{calc}) Lewis'i aluste (v.a trimetüülfosfiin) ja BF_3 komplekseerumisentalpiaate (lisatud BSSE korrektsioon) vahel. Kõik väärtused kJ/mol.

	Keskmine absoluutne viga	R^2	Korrelatsiooni võrrand
HF/6-311+G**	31.3	0.8632	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.879 \pm 0.156) * \Delta H_{\text{exp}} + (23.8 \pm 10.344)$
B3LYP/6-311+G**	19.0	0.9152	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.790 \pm 0.108) * \Delta H_{\text{exp}} + (6.01 \pm 7.108)$
MP2/6-311+G**	23.4	0.8935	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.929 \pm 0.143) * \Delta H_{\text{exp}} + (19.1 \pm 9.484)$
MP2/6-311+G(2df,2pd)	13.3	0.9207	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.931 \pm 0.122) * \Delta H_{\text{exp}} + (8.41 \pm 8.077)$

4.1. Kasutatud arvutusmeetodite võrdlus

Erinevatest allikatest pärinevate eksperimentaalsete gaasifaasiliste komplekseerumisentlpiate usaldusväärsuse hindamiseks korreleeriti neid Maria' ja Gal'i poolt mõõdetud [34] komplekseerumisentlpiatega diklorometaanis. Saadi suhteliselt hea korrelatsioon ($R^2 = 0,970$), regressioonisirgelt tugevalt hälbevaid punkte ei olnud (vaata Joonis 1). Seega võib arvata, et eksperimentaalselt mõõdetud komplekseerumisentlpiad on usaldusväärsed.



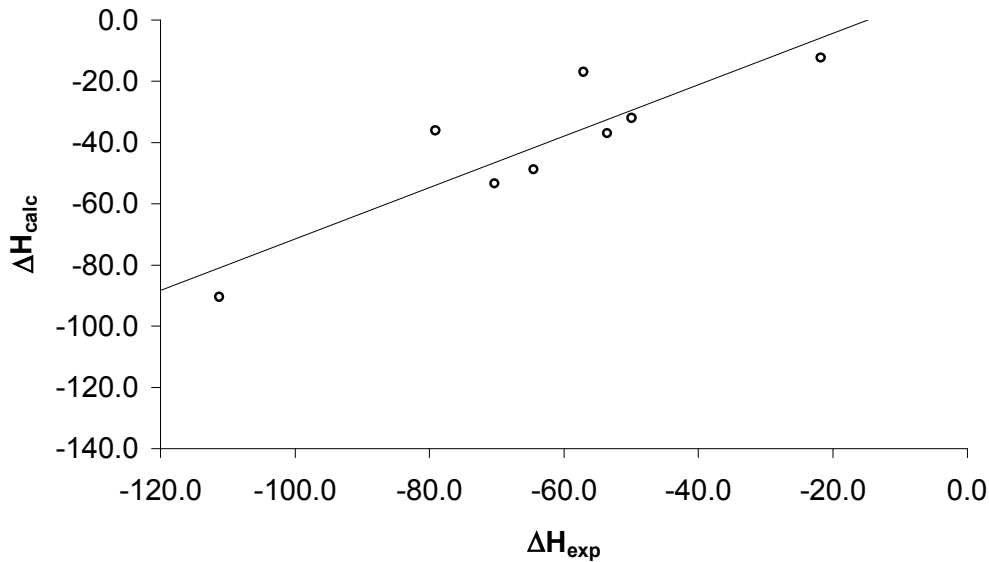
Joonis 1. Gaasifaasis ja diklorometaanis eksperimentaalselt mõõdetud komplekseerumisentlpiate (kJ/mol) võrdlus.

HF/6-311+G** meetodiga leitud kompleksimoodustamise entlpiate ja vastavate eksperimentaalsete väärtuste vaheline korrelatsioon on suhteliselt nõrk ($R^2 = 0,78$) tänu kahele hälbevale punktile (trimetüülfosfiin ja dimetüüleeter). Regressioonisirge tõus ($a = 0,84$) ja telglõik ($b = 12,4$) erinevad tunduvalt oma ideaalsetest väärtustest (1 ja 0). Kõigi HF/6-311+G** meetodiga arvutatud kompleksimoodustamise entlpiad on eksperimentaalsetest väärtustest madalamad (keskmine viga 22,6 kJ/mol). Keskmine

absoluutne hälve regressioonisirgest on 10,9 kJ/mol. BSSE korrektsiooni rakendamine HF/6-311+G** meetodi tulemusi eriti ei paranda. Keskmine viga hoopis suureneb (33,7 kJ/mol). Ekspertimentaalse väärtusete ja arvutatud kompleksseerumisentalpiate vaheline korrelatsioon $R^2 = 0,80$ ning regressioonisirge tõus $a = 0,82$ ja telglõik $b = 22,29$. Keskmine absoluutne hälve regressioonisirgest on 10,1 kJ/mol.

Trimetüülfosfiini, mis süstemaatiliselt hälbib kõigi uuritud meetodite puhul, välja jätmine regressioonist parandab korrelatsioon märgatavalt ($R^2 = 0,873$) ja keskmine viga väheneb väärtuseni 19,7 kJ/mol. Regressioonisirge tõus on 0,91 ja telglõik 14,38. Siingi BSSE paranduse rakendamine halvendab teoreetiliselt arvutatud väärtuste vastavust eksperimentaalselt mõõdetud andmete suhtes. Keskmiseks veaks on 31,3 kJ/mol, regressioonisirge tõus $a = 0,88$, telglõik $b = 23,85$ ning keskmine absoluutne hälve regressioonisirgest on 6,5 kJ/mol (BSSE korrektsiooniga 6,9 kJ/mol).

Korrelatsioonist hälbib HF/6-311+G** meetodi korral erandlikult dimetüüleeter, mida teiste uuritud arvutusmeetoditega saadud tulemustes ei esine.

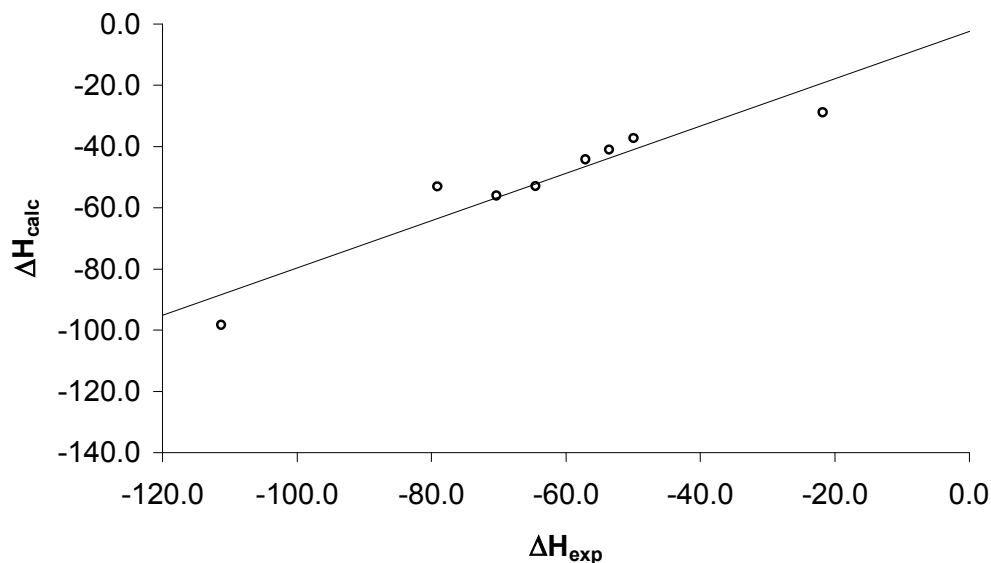


Joonis 2. Korrelatsioon HF/6-311+G** meetodil arvutatud ja eksperimentaalsete kompleksimoodustumise entalpiate vahel gaasifaasis.

Tabelis 2 toodud B3LYP/6-311+G** meetodi arvutustulemuste regressioonianalüüsist on näha, et B3LYP/6-311+G** meetodiga arvutatud ja eksperimentaalselt leitud kompleksimoodustumise entalpiate vahel on uuritud meetoditest parim korrelatsioon ($R^2 = 0,894$). Regressioonisirge tõus ($a = 0,77$) ning suhtelist suur telglõik ($b = 22,1$) näitavad süstemaatilist viga arvutatud komplekseerumisentallpiates. Kõik B3LYP/6-311+G** meetodiga arvutatud kompleksimoodustumise entalpiad on eksperimentaalsetest väärtustest madalamad (keskmine viga 13,8 kJ/mol). Jättes regressioonist välja enim hälbinud punkti, mis antud meetodi puhul on trimetüülfosfiin, paraneb korrelatsioon tunduvalt ($R^2 = 0,937$), keskmine viga on 19,0 kJ/mol, keskmine absoluutne hälve regressioonisirgest on 6,5 kJ/mol.

BSSE paranduse kasutamine B3LYP/6-311+G** meetodi korral pole samuti õigustatud - korrelatsioon halveneb ($R^2 = 0,888$), samuti regressioonisirge tõus ($a = 0,756$). Telglõigu väärtus (optimaalne $b = 0$) on siiski paranenud ($b = 5,1$). Samuti suureneb eksperimentaalselt mõõdetud ja teoreetiliselt arvutatud komplekseerumisentallpiate keskmine viga (20,7 kJ/mol). Keskmine absoluutne hälve regressioonisirgest on 7,0 kJ/mol.

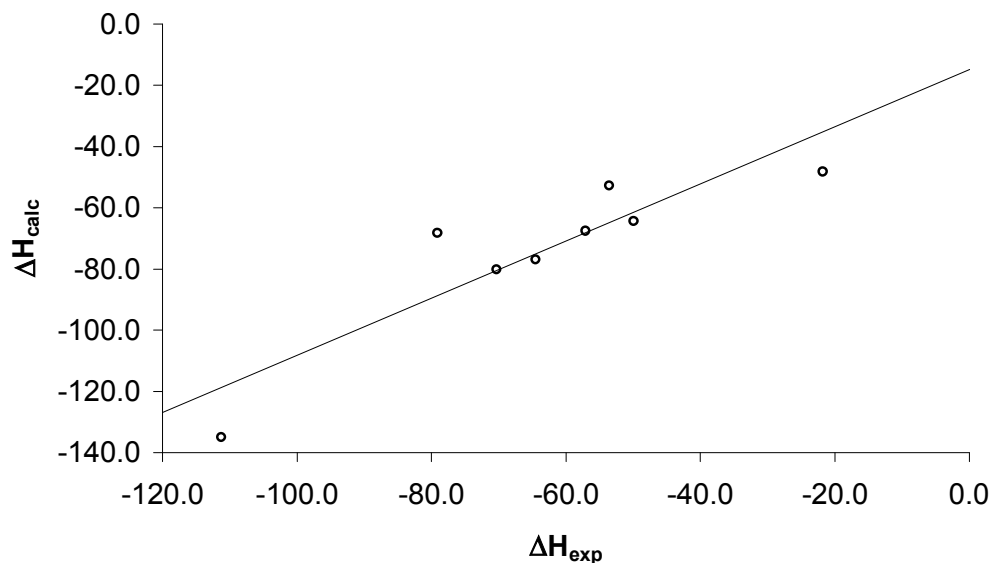
Jättes regressioonist välja enim hälbinud punkti, mis antud meetodi puhul on trimetüülfosfiin, paraneb korrelatsioon märgatavalt ($R^2 = 0,937$, BSSE parandusega $R^2 = 0,915$) ja keskmine viga on 12,0 kJ/mol (BSSE korrektsiooni rakendamise korral 19,0 kJ/mol), keskmine absoluutne hälve regressioonisirgest on 5,6 kJ/mol (BSSE parandusega 6,6 kJ/mol).



Joonis 3. Korrelatsioon B3LYP/6-311+G** meetodil arvatud ja eksperimentaalsete kompleksimoodustumise entalpiate vahel gaasifaasis.

MP2/6-311+G** meetodiga leitud kompleksimoodustumise entalpiate ja vastavate eksperimentaalsete väärtuste vaheline korrelatsioon on kehv tänu kahele hälbivale punktile, mis vastavad tetrahüdrotiofeenile ja trimetüülfosfiinile ($R^2 = 0,800$). Regressioonisirge tõus ($a = 0,933$) ja telglõik ($b = -14,9$) erinevad tunduvalt oma ideaalsetest väärtustest (1 ja 0). Kõigi MP2/6-311+G** meetodiga arvatud kompleksimoodustumise entalpiad on eksperimentaalsetest väärtustest madalamad (keskmine viga 13,6 kJ/mol). Keskmine absoluutne hälve regressioonisirgest on 9,0 kJ/mol. MP2/6-311+G** meetodi puhul on BSSE paranduse kasutamine õigustatud, sest selle kasutamisel teoreetiliselt arvatud ja eksperimentaalselt mõõdetud komplekseerumisentlapiate korrelatsioon paraneb ($R^2 = 0,826$). Regressioonisirge tõus on vastavalt 0,867 ja telglõik 17,44. Keskmine absoluutne hälve regressioonisirgest on 8,3 kJ/mol.

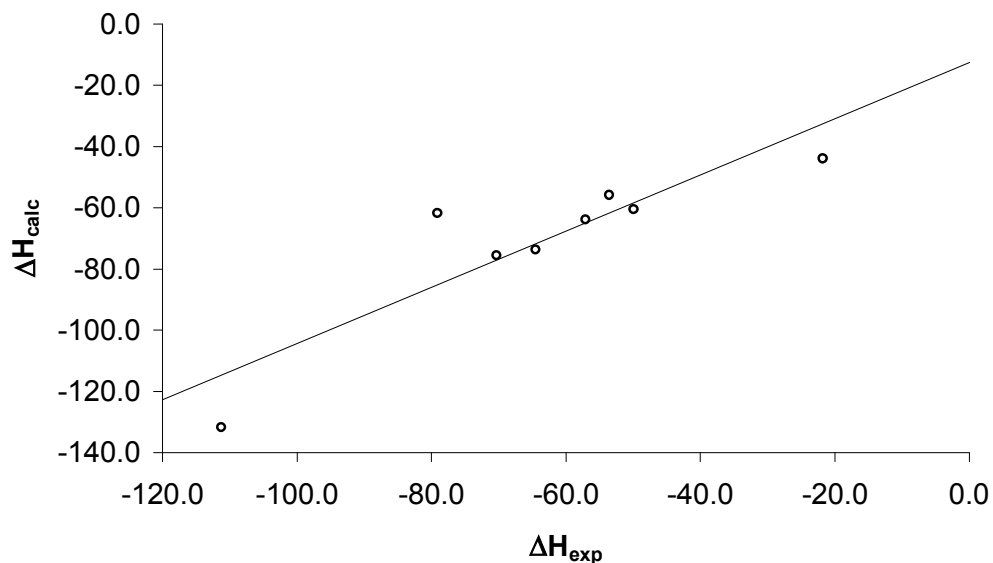
Jättes regressioonist välja tugevalt hälbinud punkti (trimetüülfosfiin), paraneb korrelatsioon märgatavalt ($R^2 = 0,901$, BSSE paranduse korral $R^2 = 0,894$) ja keskmine viga on 14,0 kJ/mol (BSSE korrelatsiooniga 23,4 kJ/mol), keskmine absoluutne hälve regressioonisirgest on 6,5 kJ/mol (BSSE parandusega 7,3 kJ/mol).



Joonis 4. Korrelatsioon MP2/6-311+G** meetodil arvutatud ja eksperimentaalsete kompleksimoodustumise entalpiate vahel gaasifaasis.

MP2/6-311G(2df,2pd) meetodi arvutustulemuste regressioonianalüüsist on näha, et MP2/6-311G(2df,2pd) meetodiga arvutatud ja eksperimentaalselt leitud kõigi kaheksa kompleksimoodustumise entalpiate vahel ei ole kuigi hea korrelatsioon ($R^2 = 0,795$). Regressioonisirge tõus ($a = 0,92$) jätab soovida ning telglõik ($b = -12,6$) erineb tunduvalt oma ideaalsest väärtusest. Kõigi MP2/6-311G(2df,2pd) meetodiga arvutatud kompleksimoodustumise entalpiad on eksperimentaalsetest väärtustest madalamad (keskmise viga 11,7 kJ/mol). Keskmise absoluutne hälve regressioonisirgest on 8,7 kJ/mol. MP2/6-311G(2df,2pd) meetodi puhul õigustab BSSE paranduse kasutamine vaid parema korrelatsiooni saamiseks ($R^2 = 0,816$). Regressioonisirge tõus on siis 0,85 ja telglõik 6,35. Keskmise absoluutne hälve korrelatsioonisirgest on 11,7 kJ/mol.

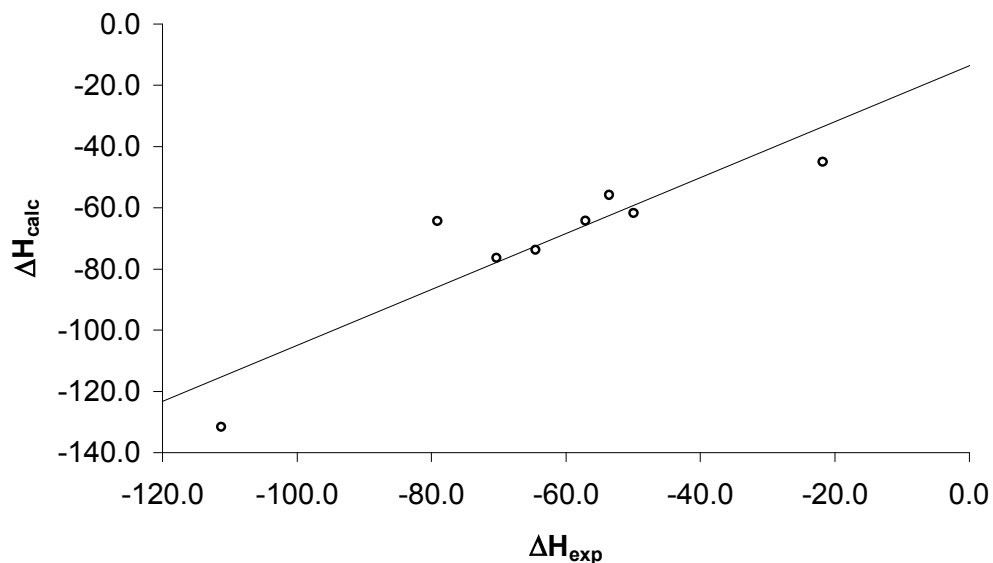
Jättes regressioonist välja tugevalt hälbiva punkti, trimetüülfosfiini, paraneb korrelatsioon märgatavalt ($R^2 = 0,929$, BSSE korrektiooni korral $R^2 = 0,921$) ja keskmine viga on 13,3 kJ/mol ning keskmine absoluutne hälve regressioonisirgest on 5,8 kJ/mol (BSSE parandusega 6,4 kJ/mol).



Joonis 5. Korrelatsioon MP2/6-311G(2df,2pd) meetodil arvatud ja eksperimentaalsete kompleksimoodustumise entalpiate vahel gaasifaasis.

G2(MP2) meetodiga leitud kompleksimoodustumise entalpiate ja vastavate eksperimentaalsete väärtuste vaheline korrelatsioon on suhteliselt kehv tänu ühele hälbivale punktile, mis vastab trimetüülfosfiinile ($R^2 = 0,804$). Regressioonisirge tõus ($a = 0,91$) ning suhteliselt suur telglõik ($b = -13,7$) näitavad süstemaatilist viga arvatud komplekseerumisentlapiates. Kõik G2(MP2) meetodiga arvatud kompleksimoodustumise entalpiad on eksperimentaalsetest väärtustest madalamad (keskmine viga 11,8 kJ/mol). Keskmine absoluutne hälve regressioonisirgest on 8,6 kJ/mol.

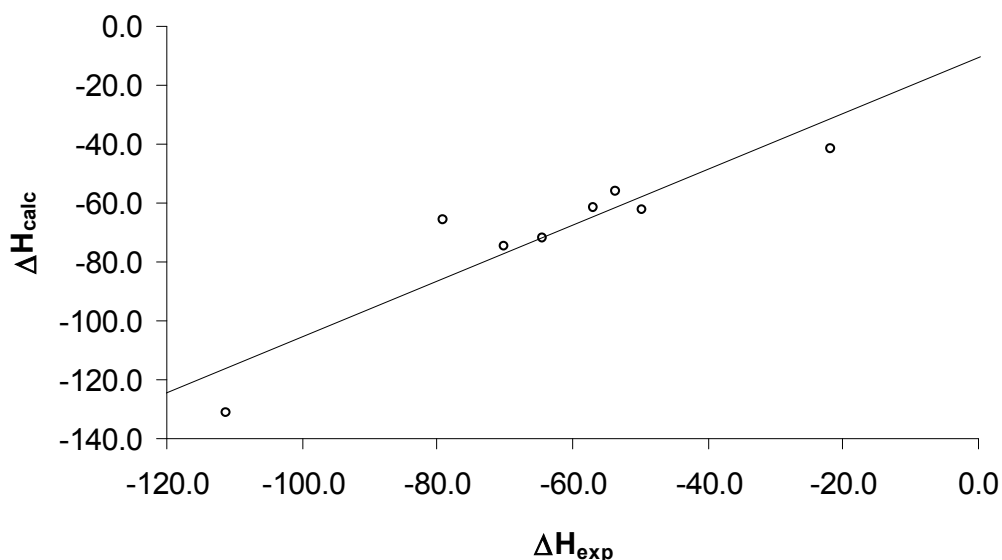
Ka G2(MP2) meetodiga arvatades võib parema kokkulangevuse saamiseks trimetüülfosfiini välja jätta. Korrelatsioon mõõdetud ja arvatud komplekseerumisentlapiate vahel on siis $R^2 = 0,925$ ja keskmine viga 11,4 kJ/mol. Keskmine absoluutne hälve regressioonisirgest on 6,0 kJ/mol.



Joonis 6. Korrelatsioon G2(MP2) meetodil arvutatud ja eksperimentaalsete kompleksimoodustumise entalpiate vahel gaasifaasis.

Tabelis 2 toodud CBS-QB3 meetodi arvutustulemuste regressioonianalüüsist on näha, et CBS-QB3 meetodiga arvutatud ja eksperimentaalselt leitud kompleksimoodustumise entalpiate vahel esineb senini uuritud meetoditest suhteliselt kõige kehvem korrelatsioon ($R^2 = 0,838$) ning regressioonisirge tõus $a = 0,95$ ja telglõik $b = -10,5$. Keskmine absoluutne hälve regressioonisirgest on 8,0 kJ/mol.

CBS-QB3 meetodi puhul annab hea tulemuse enim hälbiva punkti, trimetüülfosfiini, välja jätmine. Korrelatsioon mõõdetud ja arvutatud komplekseerumisentalpiate vahel $R^2 = 0,933$ ja keskmine viga on 10,0 kJ/mol. Keskmine absoluutne hälve regressioonisirgest on 6,1 kJ/mol.



Joonis 7. Korrelatsioon CBS-QB3 meetodil arvatud ja eksperimentaalsete kompleksimoodustumise entalpiate vahel gaasifaasis.

Regressioonianalüüs viidi läbi kõigi meetodite tulemustega. Keskmised absoluutsed vead, korrelatsioonikoefitsiendi ruudud ning korrelatsioonivõrrandid on ära toodud tabelis 2.

HF ja B3LYP meetoditega arvatud komplekseerumisentalsiigid on enamasti eksperimentaalselt määratud entalpiatest madalamad. MP2, G2(MP2) ja CBS-QB3 meetodiga arvatud tulemused olid eksperimendi andmetest suuremad, välja arvatud trimetüülfosfiin. Absoluutsed keskmised vead vähenevad järjestuses HF/6-311+G** > B3LYP/6-311+G** \approx MP2/6-311+G** > MP2/6-311+G(2df,2pd) \approx G2(MP2) > CBS-QB3 väärtuselt 22.6 kJ/mol väärtuseni 10.4 kJ/mol. On tähelepanuväärne, et kolm viimast meetodit annavad sarnaseid komplekseerumisentalsiigide erinevusega kuni 4 kJ/mol. Isegi MP2/6-311+G** meetodil arvatud tulemused on küllalt kokkulangevad CBS-QB3 meetodiga, erinedes kuni 6,6 kJ/mol võrra. Antud tulemused viitavad komplekseerumisenergiate konvergeerumisele.

Korrelatsiooni koefitsiendi ruudu (R^2) uurimine osutab, et korrelatsioon eksperimentaalselt mõõdetud ja teoreetiliselt arvatud komplekseerumisentalsiigide vahel on

küllalt kehv (alati alla 0,9). Mõnevõrra üllatuslikult annab parima korrelatsiooni B3LYP/6-311+G** meetod, kuid see tundub olevat erinevate vigade vastastikuse välja taandumise tulemus. Regressioonisirge tõus on alati alla ühe ning telglõik erineb nullist (ideaalset korrelatsiooni ja süstemaatilise veatpuudumist väljendaks olukord, kus regressioonisirge tõus oleks üks ning sirglõik null). Tuleb tähele panna, et enamasti regressioonisirge tõusud erinevad ühest vähem kui nende standardvead. Ainuke erand on B3LYP/6-311+G** meetod, kus tõus on $0,772 \pm 0,108$, mis viitab süstemaatilise vea suurele osakaalule. Sarnane olukord on telglõikude juures, mille väärtused jäävad vahemikku $-14 \dots 12$ kJ/mol ning nende väärtusete standardvead on ligikaudu sama suured. Ideaalsele olukorrale (tõus = 1 ja telgsirge = 0) lähimad väärtused saadi CBS-QB3 meetodiga ($\Delta H_C = (0,946 \pm 0,170) * \Delta H_E - (10,5 \pm 11,504)$).

Komplekseerumisenergia arvutamisel tuleb alati arvestada, et otse arvatud komplekseerumisenergiates on sees baaside superpositsiooni viga (BSSE). Töös on BSSE korrektsioon lisatud HF, B3LYP ja MP2 meetoditele. Sellisel viisil saadud komplekseerumisenergiad on enamasti eksperimentaalsetest andmetest suuremad, BSSE paranduse lisamisel kompleksimoodustumise entalpia keskmine absoluutne viga kasvab, viidates vea üle hindamisele ja nii saadakse süstemaatiliselt liiga väikesed komplekseerumisentalpiad. Tabelist 3 on näha, et BSSE korrektsiooni kasutamine parandab R^2 väärtusi (välja arvatud B3LYP meetodi korral). Samal ajal on regressioonisirge tõusud veidi vähenenud ja telglõigud tunduvalt kasvanud (ning vahetanud märki, omades väärtusi vahemikus $+6 \dots +22$ kJ/mol). Nende arvutuste põhjal pole BSSE paranduse kasutamine uuritud meetoditel õigustatud.

Arvutustest tulenevalt on põhjust kahelda trimetüülfosfiini eksperimentaalselt määratud komplekseerumisentalpias boortrifluoriidiga. Samas gaasifaasis Maria' ja Gal'i poolt diklorometaanis mõõdetud [34] kompleksimoodustumise entalpiad korreleeruvad hästi (vaata Joonis 1.) ning sellest lähtuvalt peaks trimetüülfosfiini komplekseerumisenergia olema 79,1 kJ/mol. Arvutuste ja eksperimendi erinevuste põhjused vajavad edasist uurimist. Probleemi suudab ehk selgust tuua W1 arvutusmeetodi kasutamine, kuid hetkel ei ole see arvutuslikel põhjustel võimalik. Selles küsimuses võiks selgust tuua ka teiste fosforit sisaldavate ühendite uurimine, kuid kahjuks puuduvad andmed selliste ühendite gaasifaasis määratud entalpiate kohta.

Võrreldes MP2 meetodit kahe erineva baasiga (6-311+G** and 6-311+G(2df,2pd)) on näha, et polarisatsioonifunktsiooni lisamine ei paranda korrelatsiooni. Ilmneb hoopis, et kõikidel juhtudel (kas siis koos või ilma trimetüülfosfiiniga ning samuti BSSE paranduse või paranduseta) on väiksema baasiga saadud parem korrelatsioon kui suurema baasiga. Lähtudes regressioonisirge tõusust ja telglõigust on aga süstemaatilised vead suurema baasiga alati veidi väiksemad. Seega võib järeldada, et parema korrelatsiooni eksperimentaalselt mõõdetud ja teoreetiliselt arvatud komplekseerumisentalpiate vahel saab madalamatel tasemetel arvatud meetoditega, kuid nendega kaasneb suurem süstemaatiline viga.

5. Kokkuvõte

Võrreldi HF, B3LYP, MP2, G2(MP2) ja CBS-QB3 meetodite võimet ennustada gaasifaasis boortrifluoriidi komplekseerumisentaltiat kaheksa Lewis'i alusega (dietüüleeter, dimetüüleeter, etüülatsetaat, tetrahüdrofuraan, tetrahüdropüraan, tetrahüdrotiofeen, trimetüülamiin ja trimetüülfosfiin). Parima tulemuse andsid CBS-QB3 ja MP2/6-311+G(2df,2pd) meetodid, kui ei kasutatud BSSE parandust. Kõik meetodid, välja arvatud HF ja B3LYP, hindasid komplekseerumisentaltiaid üle. Baaside superpositsiooni vea hindamiseks kasutati vastutasakaalustamise korrigeerimist, kuid see korrigeerimine oli ilmselt liiga suur ning andis süstemaatiliselt liiga madalaid komplekseerumisenergiaid.

Trimetüülfosfiini väärtused hälbisid süstemaatiliselt eksperimentaalselt mõõdetud ja teoreetiliselt arvatud entalpiate korrelatsioonist. Gaasifaasis ja diklorometaanis teostatud mõõtmised andsid hea korrelatsiooni, mistõttu trimetüülfosfiini välja jätmine katsereast ei ole õigustatud.

B3LYP/6-311+G** on sobivaim meetod leidmaks suhtelisi BF_3 afiinsusi erinevate aluste suhtes, eriti kui võrrelda arvutuskiirust ja tulemuste täpsust. Samas täpseima tulemuse annab BF_3 ja Lewis'i aluse vahelisele komplekseerumistele CBS-QB3 meetod.

6. Kasutatud kirjandus

1. V. M. Rayon and J. A. Sordo, *THEOCHEM*, 1998, **426**, 171.
2. H.-G. Cho and B.-S. Cheong, *THEOCHEM*, 2000, **496**, 185.
3. W. A. Herrebout, J. Lundell, and B. J. van der Veken, *J. Mol. Struct.*, 1999, **480**, 489.
4. W. A. Herrebout and B. J. van der Veken, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 10446.
5. V. Jonas, G. Frenking, and M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 8741.
6. V. Branchadell, A. Sbai, and A. Oliva, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 6472.
7. Rauk, I. R. Hunt, and B. A. Keay., *J. Org. Chem.*, 1994, **59**, 6808.
8. P. Burk, I. Koppel, J. Tapfel, F. Anvia, and R. W. Taft, *THEOCHEM*, 1994, **315**, 191.
9. D.W. Ball and M.J.Zehe, NASA Tech. Memo., #106422, December 1993; *J.Phys.Chem.*, in press.
10. W. Morales, *THEOCHEM*, 1997, **391**, 225.
11. D. J. Giesen and J. A. Philips, *J.Phys.Chem.*, 2003, **107**, 4009.
12. J. M. Coxon and A. J. Thorpe, *J.Org.Chem.*, 2000, **65**, 8421.
13. J. C. Dobrowolski and R. Kawęcki, *J. of Molecular Structure*, 2005, **734**, 235.
14. F.Meng, Y. Bu and C. Liu, *J. of Molecular Structure*, 2002, **588**, 1.
15. H. R. Khavasi, M. Zahedi, S. Shahbazian, N.Safari, S. W. Ng and D. Mohajer, *J.Phys.Chem*, 2004, **301**, 1.
16. W. J. Hehre, L. Radom, P. v.R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio molecular orbital theory*, 1986, Wiley: New York, 548 p.
17. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
18. C. Lee, W. Yang and R. G. Parr *Phys. Rev. B* 1988, **37**, 785.
19. S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair *Can. J. Phys.* 1980, **58**, 1200.
20. P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, *J.Phys.Chem.* 1994, **98**, 11623.
21. R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 650.
22. J. A. Montgomery Jr., M. J. Frisch, J. W. Ochterski, and G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 6532.

23. J. A. Montgomery Jr, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, and G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 2822.
24. L. A. Curtiss, K. Raghavachari, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1293.
25. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A.7*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA., 1998.
26. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
27. F. B. van Duijneveldt, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt and J. H. van Lenthe, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 1873

28. R. E. Mc Coy and S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 2061.
29. H. L. Morris, M. Tamers and S. Searles, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 2156.
30. D. E. Mc Laughlin, M. Tamers and S. Searles Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 5621.
31. D. E. Mc Laughlin and M. Tamres, *J. Am. Chem. Soc.* 1960, **82**, 5618.
32. L. J. Sacks, S. R. Drago and D. P. Eyman, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 1484.
33. H. L. Morris, I. N. Kulevsky, M. Tamres and S. Searles Jr., *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 124.
34. P. C. Maria and J. F. Gal, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 1296.

7. Summary

We have compared the ability of HF, B3LYP, MP2, G2(MP2), and CBS-QB3 methods to predict the gas-phase complexation enthalpies of eight Lewis bases with borontrifluoride. The best results were obtained with CBS-QB3 and MP2/6-311+G(2df,2pd) methods, without correction for BSSE. However, all calculations (except for HF and B3LYP) overestimated the gas-phase complexation enthalpies. Application of the BSSE correction by the counterpoise method overcorrected the error and gave systematically too low complexation energies.

The data point corresponding to trimethylphosphine systematically deviated from the correlation lines between calculated and experimental enthalpies. However, comparison with solution data did not permit to cast it away.

B3LYP/6-311+G** calculations seem to be best suited for investigation of trends in BF_3 affinities of different bases in sense of compromise between speed and accuracy, while CBS-QB3 can be recommended for accurate calculation at absolute complexation energies between BF_3 and Lewis bases.

8. Lisad

Lisa 1. HF/6-311+G** meetodil arvatud energiad (a.u.). E^0 on elektroone energia, ZPE on nullvõnke energia, H^{298} on entalpia ja G^{298} on Gibbsi vabaenergia 298 K juures.

HF/6-311+G**	E^0	E^0+ZPE	H^{298}	G^{298}
BF ₃	-323.2848038	-323.271758	-323.267386	-323.296147
dietüüleeter	-232.2112258	-232.066322	-232.058808	-232.096224
dietüüleeter + BF ₃	-555.5107448	-555.34984	-555.338393	-555.386539
dimetüüleeter	-154.1122267	-154.02738	-154.02219	-154.052723
dimetüüleeter + BF ₃	-477.4061804	-477.305079	-477.296014	-477.337924
etüülatsetaat	-305.9625452	-305.836851	-305.828822	-305.868313
etüülatsetaat + BF ₃	-629.2633669	-629.122383	-629.110313	-629.160674
tetrahydrofuraan	-231.0380359	-230.913699	-230.908048	-230.94174
tetrahydrofuraan + BF ₃	-554.345643	-554.205299	-554.195756	-554.240013
tetrahydropüraan	-270.0788738	-269.923303	-269.916919	-269.952232
tetrahydropüraan + BF ₃	-593.3846996	-593.2134	-593.202913	-593.249445
tetrahydrotiofeen	-553.7062608	-553.585241	-553.579418	-553.613714
tetrahydrotiofeen + BF ₃	-876.9975706	-876.862644	-876.851453	-876.902671
trimetüülamiin	-173.3180242	-173.190426	-173.184221	-173.217623
trimetüülamiin + BF ₃	-496.6412543	-496.495614	-496.48608	-496.528262
trimetüülfosfiin	-459.6242644	-459.505266	-459.497932	-459.534294
trimetüülfosfiin + BF ₃	-782.9245328	-782.790916	-782.779067	-782.82779

Lisa 2. B3LYP/6-311+G** meetodil arvatud energiad (a.u.). E^0 on elektroone energia, ZPE on nullvõnke energia, H^{298} on entalpia ja G^{298} on Gibbsi vabaenergia 298 K juures.

B3LYP/6-311+G**	E^0	E^0+ZPE	H^{298}	G^{298}
BF ₃	-324.6641452	-324.65203	-324.647557	-324.676513
dietüüleeter	-233.7366023	-233.600729	-233.592936	-233.630874
dietüüleeter + BF ₃	-558.4174235	-558.266695	-558.254689	-558.30419
dimetüüleeter	-155.0770362	-154.997773	-154.992474	-155.023212
dimetüüleeter + BF ₃	-479.7606559	-479.666229	-479.656882	-479.699237
etüülatsetaat	-307.804079	-307.686629	-307.678193	-307.719074
etüülatsetaat + BF ₃	-632.4857487	-632.35393	-632.34138	-632.392578
tetrahydrofuraan	-232.5186892	-232.402498	-232.396577	-232.431098
tetrahydrofuraan + BF ₃	-557.2066569	-557.075436	-557.065473	-557.110499
tetrahydropüraan	-271.8402217	-271.694667	-271.687942	-271.723896
terahüdropüraan + BF ₃	-596.5269523	-596.366703	-596.355689	-596.403276
tetrahydrotiofeen	-555.5072155	-555.393764	-555.387654	-555.422433
tetrahydrotiofeen + BF ₃	-880.1839505	-880.056924	-880.046196	-880.09314
trimetüülamiin	-174.5276701	-174.40802	-174.401606	-174.435361
trimetüülamiin + BF ₃	-499.2329455	-499.09672	-499.086625	-499.129899
trimetüülfosfiin	-461.1644965	-461.052425	-461.044732	-461.0818
trimetüülfosfiin + BF ₃	-785.8507457	-785.724865	-785.71255	-785.762221

Lisa 3. MP2/6-311+G** meetodil arvatud energiad (a.u.). E^0 on elektroone energia, ZPE on nullvõnke energia, H^{298} on entalpia ja G^{298} on Gibbsi vabaenergia 298 K juures.

MP2/6-311+G**	E^0	E^0 +ZPE	H^{298}	G^{298}
BF ₃	-324.0586544	-324.046365	-324.041916	-324.070834
dietüüleeter	-233.1191356	-232.980439	-232.972694	-233.010657
dietüüleeter + BF ₃	-557.2048301	-557.050785	-557.03913	-557.087478
dimetüüleeter	-154.6801336	-154.599012	-154.593762	-154.624409
dimetüüleeter + BF ₃	-478.7671796	-478.670494	-478.66141	-478.703072
etüülatsetaat	-307.058678	-306.939028	-306.930642	-306.97193
etüülatsetaat + BF ₃	-631.1395617	-631.005052	-630.992647	-631.044078
tetrahüdrofuraan	-231.9259915	-231.807311	-231.801466	-231.83608
tetrahüdrofuraan + BF ₃	-556.0176473	-555.883531	-555.873916	-555.917779
tetrahüdropüraan	-271.139271	-270.990837	-270.984275	-271.019766
terahüdropüraan + BF ₃	-595.2296417	-595.066117	-595.05549	-595.101412
tetrahüdrotiofeen	-554.6376382	-554.521875	-554.515857	-554.550552
tetrahüdrotiofeen + BF ₃	-878.7161774	-878.586494	-878.576121	-878.622033
trimetüülamiin	-174.0445935	-173.922435	-173.916126	-173.949668
trimetüülamiin + BF ₃	-498.1582165	-498.01941	-498.009463	-498.052524
trimetüülfosfiin	-460.3978852	-460.283822	-460.276212	-460.313157
trimetüülfosfiin + BF ₃	-784.4843859	-784.356349	-784.34412	-784.393646

Lisa 4. MP2/6-311+G(2df,2pd) meetodil arvatud energiad (a.u.). E^0 on elektroone energia, ZPE on nullvõnke energia, H^{298} on entalpia ja G^{298} on Gibbsi vabaenergia 298 K juures.

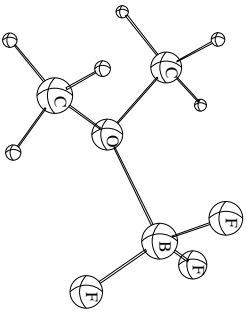
MP2/6-311+G(2df,2pd)	E^0	E^0+ZPE	H^{298}	G^{298}
BF ₃	-324.231784	-324.219191	-324.214767	-324.243633
dietüüleeter	-233.2782523	-233.139776	-233.132056	-233.169809
dietüüleeter + BF ₃	-557.5356406	-557.381466	-557.369891	-557.417859
dimetüüleeter	-154.7838855	-154.702848	-154.697611	-154.728204
dimetüüleeter + BF ₃	-479.0425431	-478.945729	-478.936718	-478.978078
etüülatsetaat	-307.252943	-307.133307	-307.125008	-307.165317
etüülatsetaat + BF ₃	-631.5071157	-631.372507	-631.361058	-631.409191
tetrahydrofuraan	-232.0788858	-231.960531	-231.954717	-231.988665
tetrahydrofuraan + BF ₃	-556.3419991	-556.207864	-556.198289	-556.242018
tetrahydropüraan	-271.3202732	-271.171987	-271.165425	-271.200901
terahüdropüraan + BF ₃	-595.5824835	-595.418818	-595.408241	-595.454011
tetrahydrotiofeen	-554.8037165	-554.68846	-554.68244	-554.71702
tetrahydrotiofeen + BF ₃	-879.0536939	-878.924422	-878.913944	-878.96018
trimetüülamiin	-174.1679595	-174.046082	-174.039773	-174.073284
trimetüülamiin + BF ₃	-498.4534325	-498.314591	-498.304735	-498.34746
trimetüülfosfiin	-460.5369927	-460.423195	-460.415642	-460.452348
trimetüülfosfiin + BF ₃	-784.7938479	-784.666277	-784.653951	-784.703875

Lisa 5. G2(MP2) meetodil arvatud energiad (a.u.). E^0 on elektroone energia, ZPE on nullvõnke energia, H^{298} on entalpia ja G^{298} on Gibbsi vabaenergia 298 K juures.

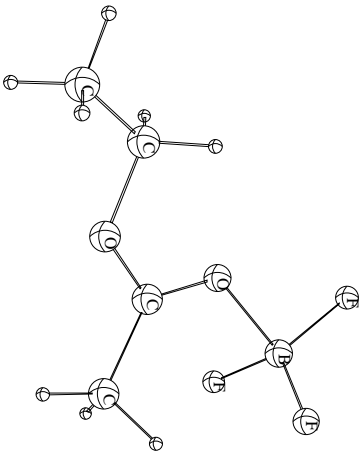
G2(MP2)	E^0	E^0+ZPE	H^{298}	G^{298}
BF ₃	-324.2270809	-324.223514	-324.22257	-324.251548
dietüüleeter	-233.201423	-233.194447	-233.193503	-233.23174
dietüüleeter + BF ₃	-557.4518046	-557.440558	-557.439614	-557.489371
dimetüüleeter	-154.7428288	-154.738432	-154.737488	-154.768283
dimetüüleeter + BF ₃	-478.9941163	-478.985511	-478.984567	-479.027498
etüülatsetaat	-307.1873263	-307.179822	-307.178878	-307.219172
etüülatsetaat + BF ₃	-631.4355553	-631.423662	-631.422718	-631.474915
tetrahüdrofuraan	-232.015205	-232.005495	-232.004551	-232.038818
tetrahüdrofuraan + BF ₃	-556.2664332	-556.25719	-556.256245	-556.301764
tetrahüdropüraan	-271.2330149	-271.227121	-271.226177	-271.262259
terahüdropüraan + BF ₃	-595.4880824	-595.477806	-595.476862	-595.524573
tetrahüdrotiofeen	-554.6308671	-554.625601	-554.624657	-554.659591
tetrahüdrotiofeen + BF ₃	-878.8761501	-878.865314	-878.86437	-878.916834
trimetüülamiin	-174.0999608	-174.094370	-174.093426	-174.127399
trimetüülamiin + BF ₃	-498.3763558	-498.367105	-498.366161	-498.409582
trimetüülfosfiin	-460.3663535	-460.359528	-460.358584	-460.395782
trimetüülfosfiin + BF ₃	-784.6183236	-784.606637	-784.605693	-784.65619

Lisa 6. CBS-QB3 meetodil arvatatud energiad (a.u.). E^0 on elektroone energia, ZPE on nullvõnke energia, H^{298} on entalpia ja G^{298} on Gibbsi vabaenergia 298 K juures.

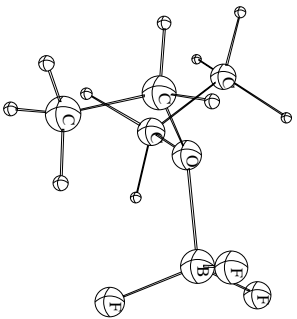
CBS-QB3	E^0	E^0+ZPE	H^{298}	G^{298}
BF ₃	-324.2676882	-324.264164	-324.263219	-324.292165
dietüüleeter	-233.2136915	-233.206808	-233.205864	-233.243889
dietüüleeter + BF ₃	-557.503867	-557.493616	-557.492671	-557.539933
dimetüüleeter	-154.752232	-154.747882	-154.746938	-154.777652
dimetüüleeter + BF ₃	-479.0430758	-479.034626	-479.033682	-479.076078
etüülatsetaat	-307.2074549	-307.199926	-307.198982	-307.239878
etüülatsetaat + BF ₃	-631.4960485	-631.484373	-631.483429	-631.53467
tetrahüdrofuraan	-232.0234229	-232.018446	-232.017502	-232.051886
tetrahüdrofuraan + BF ₃	-556.3191511	-556.310065	-556.309121	-556.3546
tetrahüdropüraan	-271.2470718	-271.241225	-271.240281	-271.276415
terahüdropüraan + BF ₃	-595.5418034	-595.531739	-595.530795	-595.577972
tetrahüdrotiofeen	-554.6464945	-554.641288	-554.640344	-554.675193
tetrahüdrotiofeen + BF ₃	-878.9301908	-878.920354	-878.91941	-878.966366
trimetüülamiin	-174.1064373	-174.100934	-174.09999	-174.133798
trimetüülamiin + BF ₃	-498.4233363	-498.414211	-498.413267	-498.456383
trimetüülfosfiin	-460.374159	-460.367409	-460.366465	-460.403487
trimetüülfosfiin + BF ₃	-784.6671457	-784.655651	-784.654706	-784.704666



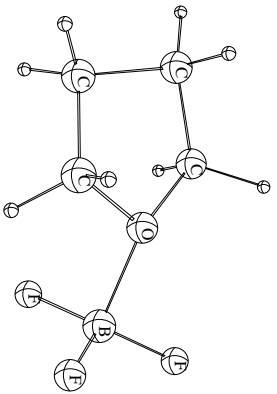
Dimetüüleer-BF₃



Etüiläsetaat-BF₃

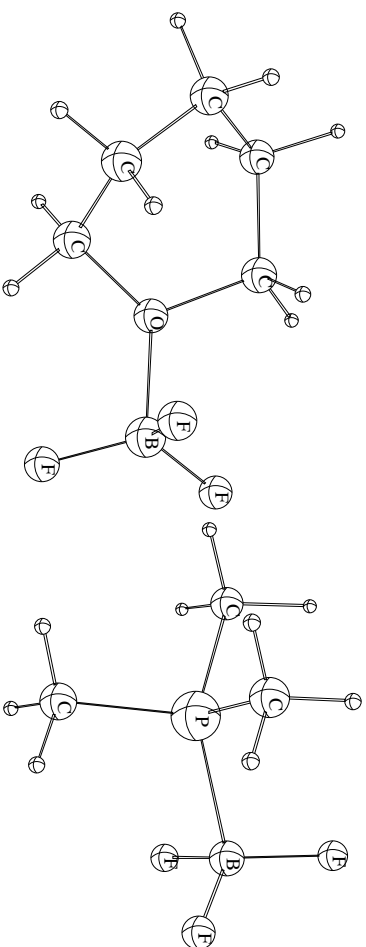


Dietüüleer-BF₃



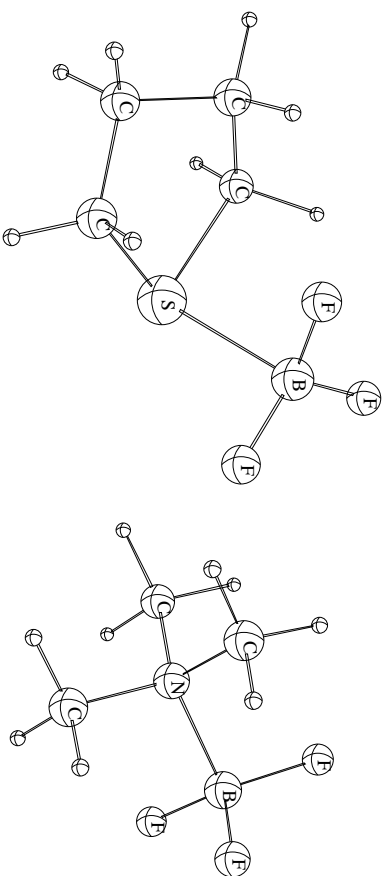
Tetrahüdrofuraan-BF₃

Joonis 8. Dietüüleetri, dimetüüleetri, etüiläsetaadi ja tetrahüdrofuraadi ning boortri fluorüüdi ning boortri fluorüüdi komplekside optimeeritud geomeetriad.



Tetrahydropüraan-BF₃

Trimetüüfosfiin-BF₃



Tetrahüdrotiofeen-BF₃

Trimetüülamiin-BF₃

Joonis 9. Tetrahydropüraani, trimetüüfosfiini, tetrahüdrotiofeeni ja trimetüülamiini ning boortrifluoridi komplekside optimeeritud geometriad.

Comparative Calculations of Complexation Enthalpies Between Lewis Bases and BF_3

Peeter Burk and Martin Kutsar

Institute of Chemical Physics, University of Tartu, Jakobi 2, 51014 Tartu, Estonia

Abstract

Complexation enthalpies were calculated for complexes of 8 Lewis bases - dimethyl ether, diethyl ether, ethyl acetate, trimethylamine, trimethylphosphine, tetrahydropyran, tetrahydrofuran, tetrahydrothiophene with BF_3 using HF/6-311+G**, B3LYP/6-311+G**, MP2/6-311+G**, MP2/6-311+G(2df,2pd), G2(MP2), CBS-QB3 methods and compared to experimentally determined ones. The best results were obtained with CBS-QB3 method. Application of the BSSE correction by the counterpoise method overcorrected the error and gave systematically too low enthalpy values. B3LYP/6-311+G** calculations seem to be best suited for investigation of trends in BF_3 affinities of different bases in sense of compromise between speed and accuracy, while CBS-QB3 can be recommended for calculation of absolute complexation energies between BF_3 and Lewis bases.

Keywords: Lewis basicity, borontrifluoride, DFT and ab initio calculations

Introduction

Donor–acceptor complexes between Lewis acids and bases play very important role in many catalytic reactions. For example, nucleophilic substitution, elimination, and addition reactions are often catalyzed by initial electrophilic attack on the substrate. The role of the electrophile is here to form an intermediate complex with the substrate, thereby increasing its reactivity toward the desired nucleophile. One often used electrophilic catalyst is borontrifluoride, BF_3 . The efficiency of the catalysis depends on the acid/base properties of both electrophile and substrate. Scales of Lewis basicity have been established from experimental complexation enthalpies toward BF_3 and a number of other Lewis acids.

Another alternative for predicting the complexation energies between BF_3 and different bases is by quantum chemical or density functional theory calculations, which can provide wide range of information (energetical, structural, etc.) for the studied systems. Indeed, many theoretical studies have been devoted to the complexes between BF_3 and different bases.

Rauk et al. have studied interactions between BF_3 and 17 oxygen bases employing geometry optimizations at HF/6-31G* level followed with single point energy calculations at MP3/6-31G* and MP2/6-31G* levels [1]. Frenking et al. have compared donor–acceptor complexes of the Lewis acids BH_3 , BF_3 , BCl_3 , AlCl_3 , and SO_2 with calculations at MP2/TZ2P level [2]. Jiao and Schleyer used SCRF calculations at HF/6-31+G* level to investigate the effect of the medium on the HCN-BF_3 bond length [3]. Morales have studied the interactions between BF_3 and dimethyl and perfluorodimethyl ether with AM1 calculations [4]. Weak complexes between ethene, propene, ethyne, propyne and BF_3 were studied by van der Veken by IR spectroscopy and MP2/6-31+G* calculations [5,6]. Rayon

and Sordo have studied the nature of the interaction in donor–acceptor van der Waals complexes of borontrifluoride with carbon monoxide and ammonia at the MP2/6-31G** level [7]. Cho and Cheong studied the structure and vibrational frequencies of CH₃CN-BF₃ complex by MP2/6-31+G(2d,p) calculations [8]. Coxon and Thorpe have studied the mechanism of the BF₃ catalyzed rearrangement of 2,2,3-trimethyl-1,2-epoxybutane to 2,3,3-trimethylbutanal by B3LYP/6-31G* calculations [9]. Pyridine – BF₃ complex has been studied by Meng and coworkers with B3LYP/6-311+G* calculations [10]. Khavasi et al. have studied complexes between porphine and BF₃ using HF, B3LYP, and MP2 calculations with basis sets up to 6-31G* [11]. B3PW91 and MP2 calculations with aug-cc-pvdz and aug-cc-pvtz basis sets were employed by Dobrowolski and Kawecki to study the structure of the sulfinimine MeS(O)=CHMe with BF₃ [12].

The examples given in the previous paragraph illustrate the wide variation in systems calculated in connection with BF₃ complexes and also the variety of computational methods used for that purpose. However, to the best of our knowledge, no systematic study of the applicability of different methods for such studies have appeared to guide the investigator in picking the right method. Undoubtedly, one of the reasons for that is very scarce experimental data about the gas-phase complexation energies for such complexes. In contrast, much more solution phase data is available [13]. However, to choose right methodology for liquid phase calculations one needs first good calibration for gas phase.

We have carried out comparative study of the gas-phase complexation enthalpies obtained by HF/6-311+G**, B3LYP/6-311+G**, MP2/6-311+G**, MP2/6-311+G(2df,2pd), G2(MP2), and CBS-QB3 methods. Experimental gas-phase complexation enthalpies were found in literature for dimethyl ether [14], diethyl ether [14], ethyl acetate

[15], trimethylamine [16], trimethylphosphine [17], tetrahydropyran [18], tetrahydrofuran [18], and tetrahydrothiophene [19] and so the complexes of BF₃ with those bases (see Figure 1) were studied.

Methods

All calculations were carried out with the Gaussian03 program package [20]. Geometries were fully optimized and the frequencies calculated at respective levels. All stationary points were found to be true minima (number of imaginary frequencies, NImag = 0). The calculated frequencies were used for calculations of the enthalpies.

The enthalpy of complex minus the enthalpies of the base and BF₃ is the directly calculated complexation enthalpy, $\Delta H_{\text{complexation}}$.

$$\Delta H_{\text{complexation}} = H(B \cdot \cdot BF_3)_{ab}^* - H(BF_3)_a - H(B)_b \quad (1),$$

where $H(B \cdot \cdot BF_3)$, $H(BF_3)$ and $H(B)$ are enthalpies of $B \cdot \cdot BF_3$, BF_3 and B , respectively, calculated at their optimized geometries. Calculated complexation enthalpies are given in Table 1.

It is well known that calculations of complexation energies are always shadowed by the basis set superposition error (BSSE, artificial lowering of the total energy of complex that arises from the mathematical fact that the basis sets are not complete and thus the basis functions of one component of complex are available for the description of electron density of the second one). The magnitude of the BSSE can be estimated by the counterpoise (CP) correction by Boys and Bernardi [21]. The CP correction is defined as

$$\Delta E_{CP} = E(BF_3)_{ab}^* + E(B)_{ab}^* - E(BF_3)_a^* - E(B)_b^* \quad (2)$$

where $E(A)_{ab}^*$ and $E(B)_{ab}^*$ are the monomer energies with the basis set of complex, $E(A)_a^*$ and $E(B)_b^*$ are the monomer energies with their normal basis sets. Here the monomers are calculated with the geometry they have in complex in all cases. The counterpoise corrected complexation enthalpy, ΔH_{BSSE} , is given as

$$\Delta H_{BSSE} = \Delta H_{complexation} - \Delta E_{CP} \quad (3)$$

Application of CP correction always lowers the complexation energy. For G2(MP2) and CBS-QB3 methods the correction should be negligible as those methods are effectively extrapolating to the infinite (complete) basis set. BSSE corrected complexation enthalpies are also given in Table 1.

Results and discussion

Average absolute errors, squares of correlation coefficients and correlation equations are given in Table 2 and the correlations are graphically represented on Figure 2.

HF and B3LYP complexation enthalpies are usually smaller in absolute values than experimental ones, while those calculated at MP2, G2(MP2) and CBS-QB3 levels are (except for trimethylphosphine) larger than reported experimental ones. Average absolute errors in calculated complexation energies decrease in order HF/6-311+G** > B3LYP/6-311+G** \approx MP2/6-311+G** > MP2/6-311+G(2df,2pd) \approx G2(MP2) > CBS-QB3 from 22.6 kJ/mol to 10.4 kJ/mol. It is notable that the three last methods gave very close

complexation energies (within 4 kJ/mol to CBS-QB3) and even MP2/6-311+G** results are surprisingly close to those of CBS-QB3 (within 6.6 kJ/mol), indicating convergence of the complexation energies.

Inspection of squares of correlation coefficients (R^2) in Table 2 indicates that the correlations between experimental and calculated complexation energies are modest (always below 0.9). Somewhat surprisingly the best correlation is obtained at B3LYP/6-311G** level, but it seems to be a result of fortuitous cancellation of errors. The slopes of correlation lines are all less than one and intercepts are not zeroes (slope one and zero intercept correspond to ideal correlation, free of systematic errors). It should be noted, however, that in most cases the slopes deviate from unity less than their standard error. The only exception is B3LYP/6-311G** method, with the slope 0.772 ± 0.108 , indicating serious systematic error. The similar situation occurs also for the intercepts, which are in the range -2.1 to -18 kJ/mol, with the standard errors in the range of these values. The closest match with ideal parameters (zero intercept and unity slope) was obtained for the most sophisticated CBS-QB3 method ($\Delta H_C = (0.946 \pm 0.170) \Delta H_E - (10.488 \pm 11.504)$).

Calculations of complexation energies are always shadowed by the basis set superposition error as described above. We have applied the BSSE correction to our HF, B3LYP, and MP2 results. The resulting complexation energies are now usually smaller than experimental ones and the absolute average error has grown (compared to uncorrected value), indicating that the counterpoise correction clearly overcorrects the BSSE in a nonsystematic manner. As seen from Table 3, the R^2 values are somewhat improved by that procedure (except for B3LYP). At the same time the slopes have been somewhat diminished (farther from ideal values). The intercepts have grown considerably (and

changed the signs, being now in the range of +6..+22 kJ/mol). Based on this data the the application of BSSE correction seems to be unjustified.

As seen from Figure 2, the point corresponding to trimethylphosphine always deviates from the correlation line by several tens of kJ/mol. We have repeated our correlation analysis omitting this one point. The results of such analysis are presented in Tables 4 and 5. As a result we get much better correlations (R^2 values are now 0.87..0.94 without and 0.86..0.92 with BSSE correction), slopes are close (within standard error) to unity and intercepts are smaller (in absolute values). The BSSE corrections do not improve here the R^2 values, they diminish the slope and increase the intercept (farther from ideal values). Again, it seems that the application of BSSE correction does not improve the correlation.

Based on these results we are tempted to doubt in the experimental complexation enthalpy of trimethylphosphine. However, the correlation of all used gas-phase complexation enthalpies with those measured by Maria et al. in dichloromethane [13] (see Figure 3) suggests that trimethylphosphine indeed should have the reported complexation energy 79.1 kJ/mol with BF_3 . The reasons for this discrepancy between experiment and calculations need further investigation. Perhaps the W1 calculations could shed some light on that problem, but were prohibitively expensive for us at the moment. It would also be desirable to compare calculated and measured complexation energies for other phosphorous bases, but the lack of experimental data in the gas phase makes it impossible.

Comparison of MP2 results obtained with two basis sets (6-311+G** and 6-311+G(2df,2pd)) indicates that additional polarization functions do not improve the correlation. In contrary, in all cases (with or without inclusion of trimethylphosphine and

with or without BSSE correction) the smaller basis set gives better correlation as indicated by the somewhat larger R^2 values. However, the systematic errors are always somewhat smaller with larger basis set as indicated by the slopes closer to unity and intercepts much closer zero. So it seems that the better correlations obtained with the smaller basis set are the results of fortuitous cancellation of some errors and inclusion of bigger systematic errors.

Conclusions

We have compared the ability of HF, B3LYP, MP2, G2(MP2), and CBS-QB3 methods to predict the gas-phase complexation enthalpies of eight Lewis bases with borontrifluoride. The best results were obtained with CBS-QB3 and MP2/6-311+G(2df,2pd) methods, without correction for BSSE. However, all calculations (except for HF and B3LYP) overestimated the gas-phase complexation enthalpies. Application of the BSSE correction by the counterpoise method overcorrected the error and gave systematically too low complexation energies.

The data point corresponding to trimethylphosphine systematically deviated from the correlation lines between calculated and experimental enthalpies. However, comparison with solution data did not permit to cast it away.

B3LYP/6-311+G** calculations seem to be best suited for investigation of trends in BF_3 affinities of different bases in sense of compromise between speed and accuracy, while CBS-QB3 can be recommended for accurate calculation at absolute complexation energies between BF_3 and Lewis bases.

References

Komplekseerumisentalpiad Lewisi aluste ja BF₃ vahel: mõnede arvutuskeemia meetodite võrdlus

Kaheksa Lewisi aluse – dimetüüleetri, dietüüleetri, etüülatsetaadi, trimetüülamiini, trimetüülfosfiini, tetrahüdropüraani, tetrahüdrofuraani ja tetrahüdrotiofeeni - komplekseerumisentalpiad boortrifluoriidiga arvutati HF/6-311+G**, B3LYP/6-311+G**, MP2/6-311+G**, MP2/6-311+G(2df,2pd), G2(MP2) ja CBS-QB3 meetoditega ja võrreldi eksperimentaalselt leitud entalpiatega. Parim kokkulangevus eksperimendiga saadi CBS-QB3 meetodiga. Baasi superpositsioonivea korrigeerimine ülehindas viga ja andis tulemusena süstemaatiliselt liiga väikesed komplekseerumisentalpiad.

Ökonoomseim meetod suhtelise BF₃ afiinsuse arvutamiseks oli B3LYP/6-311+G**, mis annab aga suhteliselt suure süstemaatilise vea. Seetõttu on absoluutste afiinsuste arvutamiseks eelistatud CBS-QB3 meetod.

Table 1. Calculated complexation energies (ΔH , in kJ/mol) of studied Lewis bases with BF_3 . ΔH_{BSSE} is complexation energy corrected for BSSE.

compound	HF/6-311+G**		B3LYP/6-311+G**		MP2/6-311+G**		MP2/6-311G (2df,2pd)		G2(MP2)	CBS-QB3	Exp
	ΔH_{calc}	ΔH_{BSSE}	ΔH_{calc}	ΔH_{BSSE}	ΔH_{calc}	ΔH_{BSSE}	ΔH_{calc}	ΔH_{BSSE}	ΔH_{calc}	ΔH_{BSSE}	
trimethylamine	-90.4	-78.1	-98.3	-89.2	-134.9	-93.9	-131.7	-104.0	-131.6	-131.3	-111,3[16]
trimethylphosphine	-36.1	-28.1	-53.1	-46.4	-68.2	-35.9	-61.8	-42.2	-64.4	-65.6	-79.1[17]
tetrahydrofuran	-53.3	-40.9	-56.0	-46.2	-80.1	-41.8	-75.6	-51.6	-76.4	-74.5	-70.3[18]
tetrahydropyran	-48.8	-36.3	-53.0	-43.1	-76.9	-37.8	-73.6	-48.9	-73.7	-71.6	-64,5[18]
dimethyl ether	-16.9	-5.8	-44.2	-34.8	-67.5	-31.9	-63.8	-42.2	-64.3	-61.7	-57,1[14]
ethyl acetate	-37.0	-25.9	-41.0	-33.6	-52.7	-20.0	-55.8	-34.5	-55.8	-55.7	-53.6[15]
diethyl ether	-32.0	-19.2	-37.2	-27.3	-64.3	-23.9	-60.5	-35.1	-61.7	-61.9	-49.9[14]
tetrahydrothiophene	-12.2	-3.4	-28.8	-22.2	-48.1	-15.3	-43.9	-24.0	-45.0	-41.6	-21.8[19]

Table 2. Average absolute errors, squares of correlation coefficient and equation for correlations between experimental (ΔH_{exp}) and calculated (ΔH_{calc}) complexation energies between Lewis bases and BF_3 . All values are in kJ/mol.

	Average absolute errors	Squares of correlation coefficient R^2	Correlation equation
HF/6-311+G**	22.6	0.7809	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.840 \pm 0.182) * \Delta H_{\text{exp}} + (12.440 \pm 12.323)$
B3LYP/6-311+G**	13.8	0.8944	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.772 \pm 0.108) * \Delta H_{\text{exp}} + (-2.435 \pm 7.351)$
MP2/6-311+G**	13.6	0.8000	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.933 \pm 0.190) * \Delta H_{\text{exp}} + (-14.892 \pm 12.921)$
MP2/6-311+G(2df,2pd)	11.7	0.7946	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.918 \pm 0.191) * \Delta H_{\text{exp}} + (-12.585 \pm 12.931)$
G2(MP2)	11.8	0.8084	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.913 \pm 0.182) * \Delta H_{\text{exp}} + (-13.649 \pm 12.320)$
CBS-QB3	10.4	0.8383	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.946 \pm 0.170) * \Delta H_{\text{exp}} + (-10.488 \pm 11.504)$

Table 3. Average absolute errors, squares of correlation coefficient and equation for correlations between experimental (ΔH_{exp}) and calculated (ΔH_{calc}) complexation energies (including BSSE) between Lewis bases and BF_3 . All values are in kJ/mol.

	Average absolute errors	Squares of correlation coefficient R^2	Correlation equation
HF/6-311+G**	33.7	0.7985	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.820 \pm 0.168) * \Delta H_{\text{exp}} + (22.285 \pm 11.406)$
B3LYP/6-311+G**	20.7	0.8876	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.756 \pm 0.110) * \Delta H_{\text{exp}} + (5.113 \pm 7.451)$
MP2/6-311+G**	25.9	0.8264	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.867 \pm 0.162) * \Delta H_{\text{exp}} + (17.441 \pm 11.006)$
MP2/6-311+G(2df,2pd)	16.2	0.8158	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.853 \pm 0.166) * \Delta H_{\text{exp}} + (6.351 \pm 11.233)$

Table 4. Average absolute errors, squares of correlation coefficient and equation for correlations (without data point corresponding to trimethylphosphine) between experimental (ΔH_{exp}) and calculated (ΔH_{calc}) complexation energies between Lewis bases and BF_3 . All values are in kJ/mol.

	Average absolute errors	Squares of correlation coefficient R^2	Correlation equation
HF/6-311+G**	19.7	0.8733	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.913 \pm 0.156) * \Delta H_{\text{exp}} + (14.380 \pm 10.284)$
B3LYP/6-311+G**	12.0	0.9374	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.815 \pm 0.094) * \Delta H_{\text{exp}} + (-1.301 \pm 6.226)$
MP2/6-311+G**	14.0	0.9006	$\Delta H_{\text{calc}} = (1.017 \pm 0.151) * \Delta H_{\text{exp}} + (-12.671 \pm 9.989)$
MP2/6-311+G(2df,2pd)	10.9	0.9291	$\Delta H_{\text{calc}} = (1.014 \pm 0.125) * \Delta H_{\text{exp}} + (-10.045 \pm 8.280)$
G2MP2	11.4	0.9254	$\Delta H_{\text{calc}} = (1.002 \pm 0.127) * \Delta H_{\text{exp}} + (-11.315 \pm 8.412)$
CBS-QB3	10.0	0.9329	$\Delta H_{\text{calc}} = (1.026 \pm 0.123) * \Delta H_{\text{exp}} + (-8.360 \pm 8.138)$

Table 5. Average absolute errors, squares of correlation coefficient and equation for correlations (without data point corresponding to trimethylphosphine) between experimental (ΔH_{exp}) and calculated (ΔH_{calc}) complexation energies (including BSSE) between Lewis bases and BF_3 . All values are in kJ/mol.

	Average absolute errors	Squares of correlation coefficient R^2	Correlation equation
HF/6-311+G**	31.3	0.8632	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.879 \pm 0.156) * \Delta H_{\text{exp}} + (23.846 \pm 10.344)$
B3LYP/6-311+G**	19.0	0.9152	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.790 \pm 0.108) * \Delta H_{\text{exp}} + (6.011 \pm 7.108)$
MP2/6-311+G**	23.4	0.8935	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.929 \pm 0.143) * \Delta H_{\text{exp}} + (19.095 \pm 9.484)$
MP2/6-311+G(2df,2pd)	13.3	0.9207	$\Delta H_{\text{calc}} = (0.931 \pm 0.122) * \Delta H_{\text{exp}} + (8.405 \pm 8.077)$

Figure 1. Structure of studied bases.

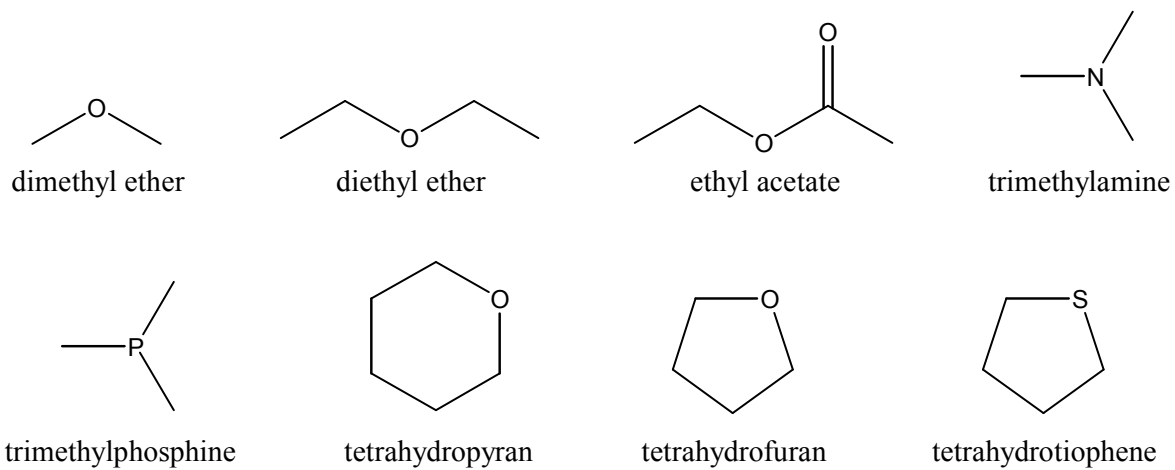
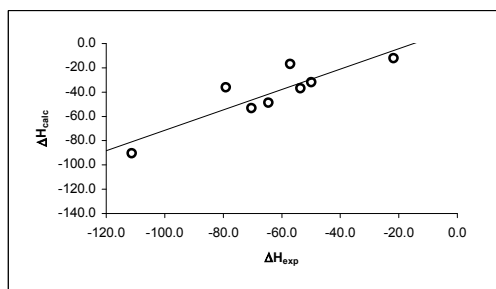
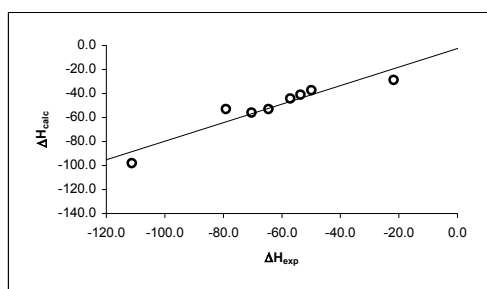


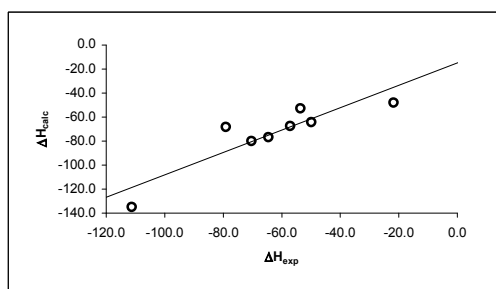
Figure 2. Correlations between calculated (ΔH_{calc}) and experimental (ΔH_{exp}) complexation energies between Lewis bases and BF_3 . All values are in kJ/mol.



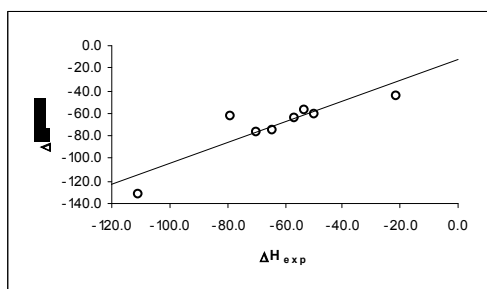
HF/6-311+G**



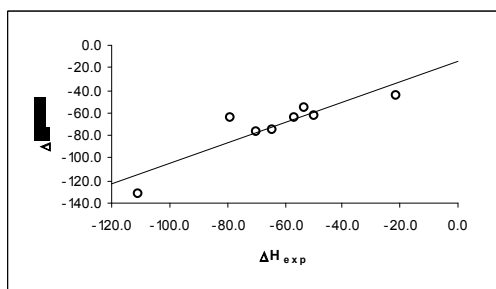
B3LYP/6-311+G**



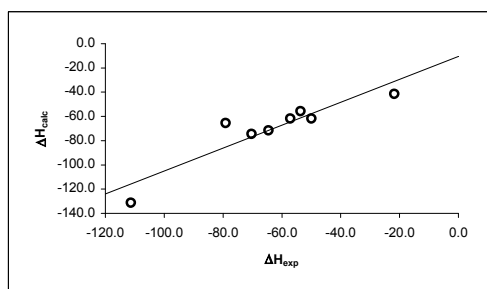
MP2/6-311+G**



MP2/6-311+G(2df,2pd)

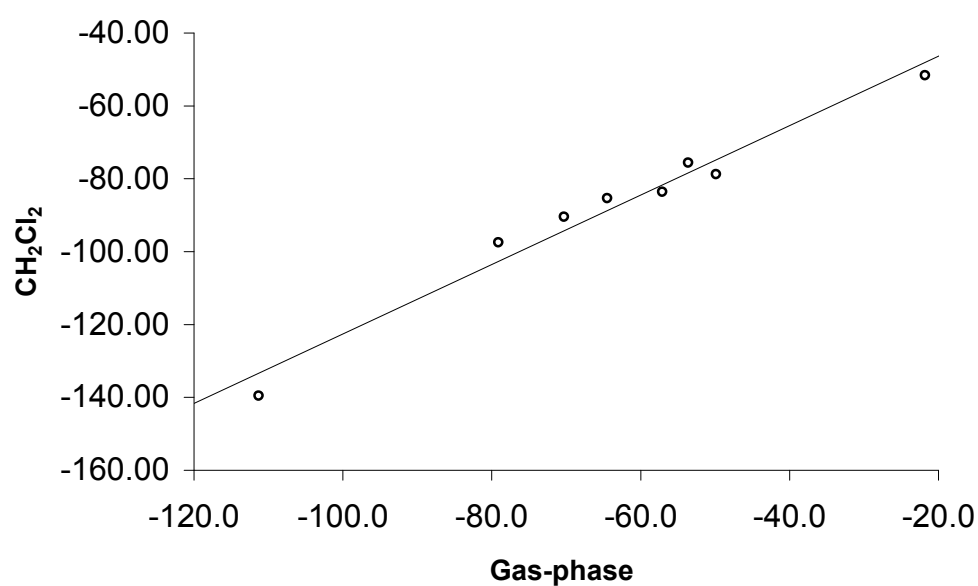


G2(MP2)



CBS-QB3

Figure 3 . Correlation between experimental complexation energies obtained in gas-phase and solution (dichloromethane).



-
- 1 Rauk, A. Hunt, I. R. & Keay, B. A. Lewis Acidity and Basicity: An Ab Initio Study of Proton and BF₃ Affinities of Oxygen-Containing Organic Compounds, *J. Org. Chem.*, 1994, **59**, 6808-6816.
 - 2 Jonas, V. Frenking, G. & Reetz, M. T. Comparative Theoretical Study of Lewis Acid-Base Complexes of BH₃, BF₃, BCl₃, AlCl₃, and SO₂. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 8741-8753.
 - 3 Jiao, H. & Schleyer, P. v. R. Large Effects of Medium on Geometries. An ab Initio study. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 7429-7430.
 - 4 Morales, W. A semiempirical study on the interaction between BF₃ and the compounds dimethyl and perfluorodimethyl ether. *THEOCHEM*, 1997, **391**, 225-230.
 - 5 Herrebout, W. A. & van der Veken, B. J. Van der Waals Complexes between Unsaturated Hydrocarbons and Boron Trifluoride: An Infrared and ab Initio Study of Ethene•BF₃ and Propene•BF₃. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 10446-10454.

-
- 6 Herrebout, W. A. Lundell, J. & van der Veken, B. J. Van der Waals complexes between unsaturated hydrocarbons and boron trifluoride: an infrared and ab initio study of ethyne·BF₃, propyne·BF₃ and propyne·(BF₃)₂. *J. Mol. Struct.*, 1999, **480**, 489-493.
- 7 Rayon, V. M. & Sordo, J. A. On the nature of the interaction in donor-acceptor van der Waals complexes: BH₃...CO, BF₃...CO, BH₃...NH₃ and BF₃...NH₃. *THEOCHEM*, 1998, **426**, 171-179.
- 8 Cho, H.-G. & Cheong, B.-S. A theoretical investigation of the structure and vibrational frequencies of CH₃-CH-BF₃ and CH₃-CN-BCl₃. *THEOCHEM*, 2000, **496**, 185-198.
- 9 Coxon, J.M. & Thorpe, A.J. Density functional theory study of the mechanism of the BF₃-catalyzed rearrangement of 2,3,3-trimethyl-1,2-epoxybutane to 2,3,3-trimethylbutanal. *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 841-8429.
- 10 Meng, F.C., Bu, Y.X. & Liu, C.B. Theoretical study of the pyridine-BF₃ complex. *THEOCHEM*, 2002, **588**, 1-8.
- 11 Khavasi, H.R., Zahedi, M., Shahbazian, S., Safari, N., Ng, S.W. & Mohajer, D. Prediction of novel complexation of porphine and BF₃: Is it a 1:1 or 1:2 species? *Chemical Physics*, 2004, **301**, 1-7.
- 12 Dobrowolski, J.C. & Kawecki, R. Interaction of sulfinimines with boron trifluoride. A theoretical study. *J. of Molecular Structure*, 2005, **734**, 235-239.
- 13 Maria, P.C. & Gal, J.M. A Lewis Basicity Scale for Nonprotogenic Solvents: Enthalpies of Complex Formation with Boron Trifluoride in Dichloromethane. *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 1296-1304.
- 14 Mc Laughlin, D. E. & Tamres, M. The Boron Trifluoride Addition Compounds of Dimethyl Ether and Diethyl Ether. *J. Am. Chem. Soc.* 1960, **82**, 5618-5621.
- 15 Sacks, L. J., Drago, S. R. & Eyman, D. P. Gas-Phase Enthalpies of Adduct Formation: Dimethylamine-Chloroform and Ethyl Acetate-Boron Trifluoride. *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 1484-1488.
- 16 Mc Coy, R. E. & Bauer, S. H. Energetics of the Boranes. I. The Heats of Reaction of Diborane with the Methylamines, and of Tetramethyldiborane with Trimethylamine; the Dissociation Energy of Diborane. *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 2061-2065.
- 17 Morris, H. L., Tamers, M. & Searles, S. The Addition Compounds of Some Phosphines with Boron Trifluoride, Borane, and Trimethylboron. *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 2156-2160.
- 18 Mc Laughlin, D. E., Tamers, M. & Searles Jr., S. The Addition Compounds of Cyclic Ethers with Boron Trifluoride. *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 5621-5625.
- 19 Morris, H. L., Kulevsky, I. N., Tamers, M. & Searles Jr., S. The Addition Compounds of Some Sulfides with Boron Trifluoride and with Boron Trichloride. *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 124-130.
- 20 Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, Jr. J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., 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., Gonzalez, C., & Pople, J. A. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- 21 Van Duijneveldt, F. B. & van Duijneveldt-van de Rijdt, J. G. C. M., van Lenthe, J. H. State of the Art in Counterpoise Theory. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1873-1885.