**第三章 含 Pyrrole 鈍氣化合物穩定性探討**

**3.1 摘要**

接續第一章含芳香環之鈍氣分子，本章重點放在研究同為芳香環之 pyrrole 分子與鈍氣鍵結所形成之陰離子，通式為 C4H4NNgO(Ng = Xe, Kr, Ar) 並計算其穩定性。計算結果顯示陰電性鈍氣化合物C4H4NNgO(Ng = Kr, Xe)可能於低溫環境下由實驗室製備出。

**3.2前言**

依據 1916 年美國的化學家 Gilbert Newton Leiws 所提出的八隅體規則 (octet rule) 指出1若價電子已有八個電子填滿軌域，則該物種的活性甚小，失去電子形成帶正電的陽離子比形成中性的鈍氣容易，事實上早在第一個中性的鈍氣化合物被發現之前，HeH及 HeNe就已經在氣相的放電管中被觀察到，而得到電子形成帶負電的陰離子又比形成中性的鈍氣化合物要來的困難。在實驗上少數已知的由Xe 與 F 或 O 所形成之陰電性鈍氣化合物，如：XeF5、XeO64、XeO2F3，但還沒有觀察到較輕鈍氣 (He、Ar、Kr) 所形成的陰電性化合物。

延續過去的研究，在 2005 年我們實驗室6對 FNgO分子進行了相當詳盡的研究探討，成功預測了原本不穩定的 FNgO分子會藉由氟的陰離子極化形成FNgO陰離子，我們也發現 FNgCC與 FNgO一樣擁有相當緊實的結構，且其 singlet 基態也如 FNgO一樣有一個相當大的 singlettriplet gap，另外，此種類型的鈍氣分子也是目前實驗中沒有發現的輕型鈍氣原子 Ar 與 C 形成鍵結的例子(目前實驗中所觀察到的皆為 KrC 與 XeC 鍵結的鈍氣分子，例如HKrCCH[7](#A7)、HXeCCH[8](#A8))。另一方面含 NXe 鍵的化合物在實驗上並不多見，在1974年LeBlond 與 DesMarteau 於實驗上合成出了第一個含NXe 單鍵化合物FXeN(SO2F)29，其鍵長為2.200 Å，之後陸續發現其它含NXe 單鍵之化合物，目前實驗上所知 NXe 鍵的鍵長範圍大約介於 2.0 Å至 2.7 Å之間，都以單鍵互相鍵結，其中以 [XeN(SO2F)2][Sb3F16]10 之 NXe 鍵長 2.021 Å 最短，

令人好奇的是，是否有其他的離子能夠取代 FNgO 的氟原子，形成穩定的鈍氣陰電性化合物，因此我們將 F 取代為具有共振性之 pyrrole 分子，比較其穩定性。此章節主要著重於計算 C4H4NNgO離子之穩定性並加入 C4H5NNgX (X = F, H) 之計算結果。

**3.3 計算方法**

在本研究中，我們使用全初始法中的 MP211、CCSD(T) 12 方法，及密度泛函理論 (density functional theory) 中的 B3LYP13-15、 MPW1PW9116-18 理論方法，搭配 Dunning type 的基底函數 augccpV*n*Z19（n=D,T; 簡稱 apdz、aptz），對於 Xe 原子則使用 augccpV*n*ZPP（n=D,T）20，即 Xe 內層 28 個電子使用 pseudo-potential 描述，針對通式含 pyrrole 之陰電性化合物進行結構計算，由計算結果得知其分子結構、原子化能量與反應能障，另以 singlet state 結構做 triplet state 單點能量計算得到 ST gap 值。並使用高階方法 CCSD(T) 搭配基底函數 aptz 進行單點能量計算，以求得更精確的能量數據。我們計算所使用的軟體為 Gaussian 0921 程式。

**3.4 結果與討論**

**3.4.1 含 Pyrrole 之中性及陰電性化合物結構比較**

Figure 3.1、3.2 分別為 HXeNC4H4 及 FXeNC4H4最佳化結構，將 H 變換為 F，MP2/apdz 方法下 XXe 及 XeN 鍵長分別增長 0.345 Å 縮短 0.172 Å 其原因為 F 為拉電子基團會誘使 XeNC4H4 性質偏向 [XeNC4H4]+ 使 XeNC4H4 鍵長縮短。將 FXeNC4H4中 Xe 原子變換為 Kr，FXe、XeN 分別縮短 0.103、0.113 Å。

接著計算 C4H4NXeO之陰電性鈍氣化合物，最佳化結構如 Figure 3.6。而相較於FXeNC4H4 之 XeN 鍵長上升增長 0.331 Å，其原因為氟原子電負度較大相較於氧極化力較大，因此 C4H4NXeO之 XeN 較長。各理論方法結構差距在 0.1 Å 左右。

**3.4.2 含 Pyrrole 之中性及陰電性化合物穩定性探討**

在第一章我們已計算含芳香族鈍氣 (benzene, pyridine, furan) 化合物之穩定性，此章節我們主要計算以 pyrrole 與鈍氣原子鍵結之中性及陰電性化合物穩定性，通式為 C4H4NNgX (X = F, H; Ng = Xe, Kr)、C4H4NNgO(Ng = Xe, Kr, Ar)。

首先我們計算C4H4NXeH 分解為 H + Xe + C4H4N 之分解能在 CCSD(T)/aptz//MP2/apdz 下為 1.3 kcal/mol 顯示此分子無法於低溫下穩定存在，接著將 H 變換為 F，計算其穩定性，結果顯示在 CCSD(T)/aptz//MP2/apdz 下 路徑 (A) C4H4NXeH → F + Xe + C4H4N 分解能量為 24.8 kcal/mol 而在路徑 (B) C4H4NXeH → HF + C4H3N + Xe 之能障為 48.7 kcal/mol 顯示變化為 F 能有效提高化合物之穩定性，之後將 Xe 變換為 Kr 路徑 (A) 能量放熱 10.2 kcal/mol 顯示在低溫下僅 FXeNC4H4能穩定存在。

過去實驗成功預測 FNgO能於低溫下穩定存在，因此我們很好奇 C4H4NNgO是否也具有相同穩定性。我們認為 C4H4NNgO主要有四種分解路徑 (A) C4H4NNgO→ C4H4N + Ng + O(S) (B) C4H4NNgO→ C4H4N + Ng + O(C) C4H4NNgO→ C4H4N + Ng + O (T) (D) C4H4NNgO→ Ng + C4H4NO，其中由於 X−NgO 類型的陰離子具有相當高的 ST gap (40-60 kcal/mo)，陰離子跨過 ST gap 進行 X + Ng + O (T) 放熱分解的可能性並不大，所以我們並不特別討論路徑 (B) X + Ng + O (T) 的解離。化合物較易由路徑 (C) 分解，主要差別來自於氧原子電負度相較於 pyrrole 陰離子來的大，一般說來 pyrrole 較難形成穩定的陰離子，因 pyrrole 為芳香環分子，若接收電子會破壞芳香環結構，使分子更不穩定。CCSD(T)/aptz//MP2/apdz 下路徑 (A)、(B) 能量分別為 73.3、40.7 kcal/mol，路徑 (D) 則在放熱 50.4 kcal/mol 之反應路徑下有一極高能障 35.4 kcal/mol，特別的是此路徑下 MP2/apdz 所形成之產物與 DFT 方法並不相同，MP2/apdz 形成產物如 Figure 3.7 之後再經過相較於起始物放熱 51.1 kcal/mol 之能障形成較穩定產物 Figure 3.8，相較於之前之 FXeO 相對不穩定，其原因在於化合物上之氧陰離子易與 α 形成 CO 鍵。變換鈍氣原子為 Kr 及 Ar 路徑 (A)、(B) 之分解能為 46.9、14.3 kcal/mol; 28.0、4.6 kcal/mol，路徑 (D) 之能障分別為 27.1、23.6 kcal/mol，無法找到在 DFT 方法下之能障，傾向分解成 NgO+ C4H4N。計算結果顯示 C4H4NArO在路徑 (B) 下為放熱反應，無法於低溫下穩定存在。C4H4NNgO(Ng = Kr、Xe) 較有機會於低溫下於實驗室製備出來。

**3.5 結論**

我們以理論計算的角度探討 HXeNC4H4 (X = H、F) 及 C4H4NXeO 含有pyrrole 之鈍氣化合物， 計算結果顯示含 pyrrole 之中性鈍氣分子僅 FXeNC4H4 可能於低穩下穩定存在，而鈍氣陰離子可能於低溫下製備出的化合物為 C4H4NNgO(Ng = Kr、Xe)。

**Table 3.1 含 Pyrrole 之中性化合物不同理論下所得之結構(鍵長單位：Å；鍵角單位：度)**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | MPW1PW91/aug-cc-pVTZ |  |  B3LYP/aug-cc-pVTZ |  | MP2/aug-cc-pVDZ |
| 　 | R(X-Ng) | R(Ng-N)  | 　 | R(X-Ng) | R(Ng-N)  | 　 | R(X-Ng) | R(Ng-N)  |
| HXe-NC4H4 | 1.721 | 2.290  |  | 1.735 | 2.319 |  | 1.719 | 2.297 |
| FXe-NC4H4 | 2.033 | 2.098  |  | 2.059 | 2.127 |  | 2.064 | 2.125 |
| FKr-NC4H4 | 1.939 | 1.950  | 　 | 1.971 | 1.984 | 　 | 1.961 | 2.012 |

**Table 3.2 含 Pyrrole 之陰電性化合物不同理論下所得之結構(鍵長單位：Å；鍵角單位：度)**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | MPW1PW91/aug-cc-pVTZ |  |  B3LYP/aug-cc-pVTZ |  | MP2/aug-cc-pVDZ |
| 　 | R(O-Ng) | R(Ng-N)  | 　 | R(O-Ng) | R(Ng-N)  | 　 | R(O-Ng) | R(Ng-N)  |
| C4H4NArO | 1.738 | 2.471 |  | 1.794 | 2.506 |  | 1.708 | 2.494 |
| C4H4NKrO | 1.828 | 2.499 |  | 1.870 | 2.544 |  | 1.811 | 2.446 |
| C4H4NXeO | 1.936 | 2.541 | 　 | 1.967 | 2.591 | 　 | 1.951 | 2.456 |

**Table 3.3 含 Pyrrole 之鈍氣化合物不同理論下之分解能量 (kcal/mol)**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 　 | S-T gap |  Pyr +Ng + O (S) |  Pyr + Ng + O (T)  | Pyr + Ng + O | C4H4NO + Ng | TS |  |
| Ng = Ar |
| B3LYP/apdz | 22.5 | 45.4  | -18.2  | -8.3  | -91.6  | 27.1  |
| B3LYP/aptz | 28.5 | 47.1  | -16.4  | -6.5  | -89.8  |  |
| MPW1PW91/apdz | 29.5 | 46.3  | -22.4  | -7.8  | -93.8  |  |
| MPW1PW91/aptz | 36.6 | 48.5  | -20.3  | -5.5  | -91.5  |  |
| MP2/apdz | 45.7 | 35.6  | -32.4  | -3.5  | -104.0  |  |
| CCSD(T)/aptz//MP2/apdz |  | 28.0  | -22.8  | -4.6  | -88.6 | 23.6 |  |
| Ng = Kr |
| B3LYP/apdz | 34.6 | 59.1  | -4.5  | 5.4  | -78.0  | 29.5 |
| B3LYP/aptz | 40.5 | 61.5  | -1.9  | 7.9  | -75.3  |  |
| MPW1PW91/aptz | 40.1 | 61.2  | -7.4  | 7.1  | -78.9  |  |
| MPW1PW91/aptz | 46.7 | 64.0  | -4.7  | 10.0  | -75.9  |  |
| MP2/apdz | 59.6 | 56.5  | -11.5  | 17.4  | -83.1  |  |
| CCSD(T)/aptz |  | 46.9  | -3.9  | 14.3  | -76.5 | 27.1 |  |
| Ng = Xe |
| B3LYP/apdz | 45.5 | 78.4  | 14.8  | 24.8  | -58.6  | 27.8  |
| B3LYP/aptz | 51.6 | 82.3  | 18.8  | 28.7  | -54.6  | 29.1  |
| MPW1PW91/apdz | 49.5 | 81.7  | 13.1  | 27.6  | -58.4  | 31.3  |
| MPW1PW91/aptz | 56.1 | 85.9  | 17.1  | 31.9  | -54.1  | 32.2  |
| MP2/apdz | 67.3  | 85.3  | 17.4  | 46.3  | -54.3  | 38.7  |
| CCSD(T)/aptz | 　 | 73.3  | 22.5  | 40.7  | -50.4  | 35.4　 |

**Pyr = C4H4N**

**含 pyrrole 之鈍氣化合物於 MP2/apdz 下最佳化結構**

****

**1.719**

**2.297**

**Figure 3.1 HXeNC4H4**

****

**1.950**

**1.939**

**Figure 3.2 FKrNC4H4**

****

**2.064**

**2.125**

**Figure 3.3 FXeNC4H4**

****

**1.708**

**2.241**

**Figure 3.4 NC4H4ArO**

****

**1.811**

**2.446**

**Figure 3.5 NC4H4KrO**

****

**1.951**

**2.456**

**Figure 3.6 NC4H4XeO**

****

**Figure 3.7 MP2 產物**

****

**Figure 3.8 穩定產物**

**3.6參考文獻**

1. Lewis, G.-N. *J*. *Am*. *Chem*. *Soc*. **1916**, *38*. 762.
2. Liu, D.-J.; Ho, W.-C.; Oka, T. *J*. *Chem*. *Phys*. **1987**, *87*. 2442.
3. Christe, K.-O.; Schrobilgen, G.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3351.
4. Michelle A, M.-F.; Roderick E, W.; Michael, G.; Schrobilgen, G.-J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*,3585.
5. Christe, K.-O.; Wilson, W.-W. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*,3763.
6. Li, T.-H.; Mou, C.-H.; Chen, H.-R.; Hu, W.-P. *J*. *Am*. *Chem*. *Soc*.**2005**, *127*, 9241.
7. Khriachtchev, L.; Tanskanen, H.; Cohen, A.; Gerber, R.-B.; Lundell, J.; Pettersson, M.; Räsänen, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6876.
8. Khriachtchev, L.; Tanskanen, H.; Lundell, J.; Pettersson, M.; HarriKiljunen,; Räsänen, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4696.
9. LeBlond, R.-D.; DesMarteau, D.-D. *J. Chem*. *Soc*. *Chem*. *Commun*. **1974**, 555.
10. Faggiani, R.; Kennepohl, D.-K.; Lock, C.-J. L.; Schrobilgen, G.-J. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 563.
11. Scuseria, G. E.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3700.
12. Becke, A. D. *Phys. Rev. A,* **1988**, *38*, 3098*.*
13. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.
14. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
15. Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* ***1998****, 108, 664.*
16. Perdew, J. P. *In Electronic Strusture of Solids’91*; Ziesche, P.; Esching, H., Eds.; Akademie Verlag: Berlin, **1991**; p 11.
17. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Ashvar, C. S.; Bak, K. L.; Taylor, P. R.; Frisch, M. J. ACS *Symp. Ser.* **1996**, *629,* 105.
18. Dunning, J.; Thom, H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.; Kendall, R.-A.; 19. Dunning, J.; Thom, H. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
19. Peterson, K.A.; Figgen, D.; Goll, E.; Stoll, H.; Dolg, M. *J. Chem. Phys*. **2003**, *119*, 11113.
20. Gaussian 09, Revision **A.1**, Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, Jr., J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C. Iyengar, S. S. Tomasi, J. Cossi, M. Rega, Millam, N. J., Klene, M. Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.