

Х И М И Я

УДК 546.25 + 546.289

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ ГАЛОГЕНИДОВ ГЕРМАНИЯ(II) С АММИАКОМ

© 2013 г.

М.С. Галкин, С.В. Зеленцов

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

free_cool@mail.ru

Поступила в редакцию 10.12.2012

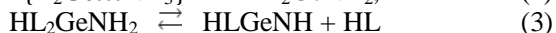
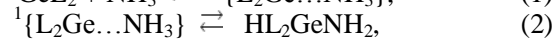
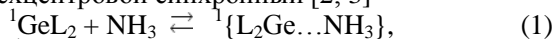
С использованием современных квантово-химических методов QCISD(T) и V3LYP проведено систематическое исследование аммонолиза GeL_2 ($L = \text{H, F, Cl}$ и Br) в газовой фазе. Рассмотрены два возможных механизма внедрения GeL_2 в σ -связь N–H: трехцентровой синхронный и свободнорадикальный типа «отрыв – рекомбинация». Последний случай характерен для гермиленов в триплетном состоянии. Установлено, что конечными продуктами аммонолиза являются HL_2GeNH_2 , HLGeNH , $\text{L}_4\text{Ge}_2\text{H}_2$ и HL . Как показали расчеты, на первой стадии данного процесса образуется стабильный комплекс $^1\{\text{L}_2\text{Ge}\dots\text{NH}_3\}$. Для синглетного гермилена наиболее вероятным направлением реакции с аммиаком является одностадийное образование HLGeNH и HL непосредственно при взаимодействии GeL_2 и NH_3 . Показано, что реакционная способность $^1\text{GeL}_2$ в случае с аммиаком несколько ниже реакционной способности $^3\text{GeL}_2$.

Ключевые слова: квантово-химический метод, QCISD(T), V3LYP, гермилен, аммонолиз, реакция внедрения, синглет, триплет, энергия активации, переходное состояние.

Введение

Исследование реакций галогенидов германия(II) с аммиаком является важной задачей в микро- и наноэлектронике при моделировании процессов формирования тонких пленок нитрида германия методом осаждения из газовой фазы [1].

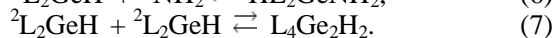
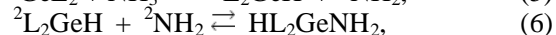
Известно, что одной из характерных реакций гермиленов является внедрение их в ординарную σ -связь типа O–H, N–H, E–L (где $E = \text{C, Si}$ и Ge , а $L = \text{H, F, Cl}$ и Br) и т.д. В зависимости от спинового состояния гермилена возможны, в общем случае, два альтернативных механизма – трехцентровой синхронный [2, 3]



или



и свободнорадикальный типа «отрыв – рекомбинация» [2, 3]



Для реакций (6), (7) используется допущение: перед рекомбинацией радикалы с одинаковыми спинами диффундируют друг от друга, а реакции рекомбинации – результат сближения радикалов из различных радикальных пар.

Свободнорадикальный механизм, характерный для гермиленов в триплетном состоянии, протекает в две стадии с образованием в качестве промежуточных продуктов пары радикалов.

Необходимо отметить, что гермилены способны образовывать стабильные комплексы, выступая в качестве акцептора (свободная p -атомная орбиталь атома германия) или донора электронов (неподеленная пара электронов на несвязывающей σ -орбитали) (1) [2]. В комплексе с аммиаком гермилены выступают в качестве сильного акцептора.

Цель работы – исследование двух альтернативных механизмов аммонолиза GeL_2 с использованием современных квантово-химических методов.

Методика расчета

Используя современный квантово-химический метод QCISD(T) (UQCISD(T)/6-311+(2df,pd) // UB3LYP/6-311+G(d,p)), реализованный в пакете программ для квантово-химических расчетов *Gaussian 03* [4], мы определили энергию активации (ΔE_a) и термодинамические параметры ($\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r G^\circ$, $p = 0.1013$ МПа, $T = 298$ К, газовая фаза) для каждой стадии аммонолиза $^1\text{GeL}_2$ ($^3\text{GeL}_2$); также рассчита-

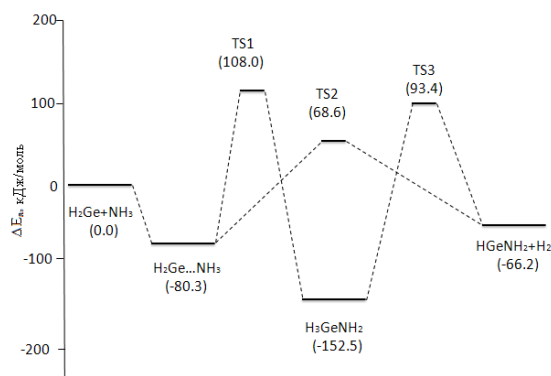


Рис. 1. Поверхность потенциальной энергии реакции ${}^1\text{GeH}_2$ с NH_3 , построенная с учетом энергии нулевых колебаний

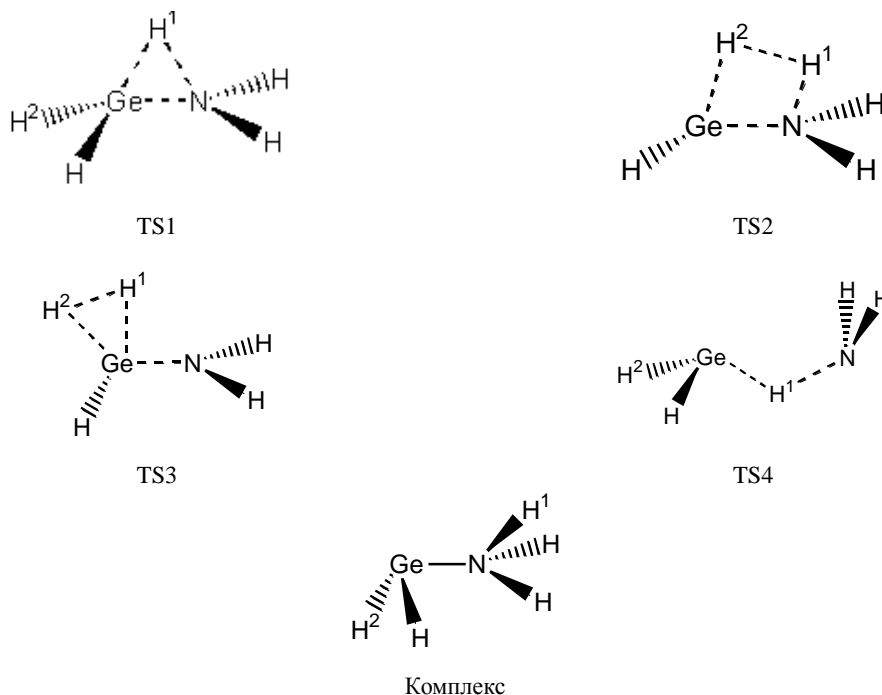


Рис. 2. Геометрия переходных состояний TS1 – TS4 и комплекса ${}^1\{\text{L}_2\text{Ge}\dots\text{NH}_3\}$

ли энергию связи Ge–N (E_C) в комплексах ${}^1\{\text{L}_2\text{Ge}\dots\text{NH}_3\}$. Данные энергетические параметры рассчитывались с учетом энергии нулевых колебаний рассматриваемых соединений. Достоверность полученных переходных состояний определялась наличием одной мнимой частоты (табл. 1) и подтверждалась с помощью метода восстановления координаты реакции (IRC-метод). Сравнительный анализ квантово-химических методов расчета полной энергии соединений германия представлен в литературе [5].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена поверхность потенциальной энергии реакции ${}^1\text{GeH}_2$ с NH_3 . Полная энергия системы ${}^1\{\text{GeH}_2 + \text{NH}_3\}$ принята за нулевую точку отсчета.

Первым этапом реакции аммонолиза является образование донорно-акцепторного комплек-

са (рис. 1) с энергией связи Ge–N около 80 кДж/моль, что сопоставимо с энергией связи Si–N в комплексе $\text{H}_2\text{Si}\dots\text{NH}_3$ (106 кДж/моль [6]). Геометрия комплекса ${}^1\{\text{L}_2\text{Ge}\dots\text{NH}_3\}$ соответствует наибольшему перекрытию свободной p -атомной орбитали (АО) центрального атома и занятой несвязывающей молекулярной орбиталью (МО) молекулы аммиака (рис. 2). Данный комплекс обладает аномально высокой стабильностью по сравнению, например, с энергией связи Ge–O в комплексах $\text{H}_2\text{Ge}\dots\text{OH}_2$ и $\text{H}_2\text{Ge}\dots\text{OCO}$, которая составляет всего-навсего 41.8 и 15.0 кДж/моль соответственно [7, 8]. Последующее смещение атома водорода (1,2-миграция водорода) требует преодоления большой энергии активации (188.3 кДж/моль) и приводит к образованию гермиламина. Данному процессу соответствует переходное состояние TS1. Без учета образования комплекса, ΔE_a данной стадии составляет 108.0 кДж/моль. Другим ва-

Таблица 1

Значения мнимой частоты для TS1 – TS4, см⁻¹

GeL ₂	TS1	TS2	TS3	TS4
GeH ₂	1528.5i	1362.8i	1291.5i	255.2i
GeBr ₂	1421.9i	429.9i	1002.7i	349.0i
GeCl ₂	1410.7i	437.8i	1013.5i	525.5i
GeF ₂	1385.3i	310.3i	1311.8i	910.7i

Таблица 2

Геометрические параметры переходных состояний TS1 – TS4 и комплекса ¹{L₂Ge...NH₃}, определенные методом UB3LYP/6-311+G(d,p) *

Геометрические параметры *	TS1	TS2	TS3	TS4	Комплекс
GeH ₂					
R(Ge – H ¹)	0.1634	–	0.1741	0.1596	–
R(Ge – H ²)	0.1551	0.1864	0.1562	0.1542	0.1601
R(N – H ¹)	0.1484	0.1462	–	0.1715	0.1016
R(Ge – N)	0.2050	0.2050	0.1862	–	0.2237
A(H ² GeH)	105.82	86.51	110.62	112.10	92.01
GeBr ₂					
R(Ge – H ¹)	0.1641	–	0.1593	0.1628	–
R(Ge – Br ²)	0.2370	0.3408	0.2835	0.2358	0.2450
R(N – H ¹)	0.1586	0.1538	–	0.1684	0.1018
R(Ge – N)	0.1985	0.1932	0.1804	–	0.2252
A(Br ² GeBr)	109.47	101.30	108.81	110.63	101.91
GeCl ₂					
R(Ge – H ¹)	0.1638	–	0.1595	0.1647	–
R(Ge – Cl ²)	0.2208	0.3082	0.2659	0.2204	0.2286
R(N – H ¹)	0.1589	0.1520	–	0.1578	0.1019
R(Ge – N)	0.1976	0.1943	0.1798	–	0.2247
A(Cl ² GeCl)	107.80	99.25	107.27	108.51	100.22
GeF ₂					
R(Ge – H ¹)	0.1636	–	0.1603	0.1722	–
R(Ge – F ²)	0.1773	0.2329	0.2081	0.1784	0.1826
R(N – H ¹)	0.1606	0.1451	–	0.1432	0.1018
R(Ge – N)	0.1957	0.1970	0.1791	–	0.2252
A(F ² GeF)	104.51	94.14	104.85	104.00	97.13

* R – расстояние между атомами, нм; A – валентный угол, град.

риантом первой стадии реакции является образование двухвалентного соединения германия аминогермилена (HGeNH₂) и молекулы водорода. Данная стадия является четырехцентровым процессом (TS2) и обладает существенно меньшей ΔE_a (148.9 кДж/моль). Аминогермилен может образовываться непосредственно в процессе разложения гермиламина (HL₂GeNH₂). Представленной стадии реакции соответствует переходное состояние TS3 ($\Delta E_a = 245.9$ кДж/моль). Геометрия переходных состояний TS1 – TS3 и комплекса ¹{L₂Ge...NH₃} показана на рис. 2. Переходные состояния стадий аммонолиза галогенидов германия(II) имеют подобную конфигурацию. Значения геометрических параметров переходных состояний представлены в табл. 2.

Химическая схема аммонолиза ¹SiH₂ идентична представленной выше схеме аммонолиза ¹GeH₂, однако энергия активации стадий (2)–(4) для ¹SiH₂ существенно ниже рассчитанных нами для ¹GeH₂. Например, относительная энергия переходных состояний TS1–TS3, рассчитанных комплексным квантово-химическим методом G3, составляет 35, 20 и –14 кДж/моль соответственно, а ΔE_a соответствующих реакций равна 141.0, 126 и 92 кДж/моль [6]. Энергии переходных состояний определялись относительно полной энергии системы ¹SiH₂ + NH₃. Представленное различие, как и в случае реакций ¹GeH₂ и ¹SiH₂ с H₂ [3], можно, отчасти, объяснить диффузионной природой валентных АО германия.

Корреляция ΔE_a реакции внедрения ¹GeL₂ в σ -связи C–H (CH₄), Ge–H (GeH₄) и электроот-

Таблица 3

Влияние природы заместителя на значения относительной энергии переходных состояний, промежуточных соединений и продуктов аммонолиза ${}^1\text{GeL}_2$ *

${}^1\text{GeL}_2$	${}^1\{\text{L}_2\text{Ge}\dots\text{NH}_3\}$	TS1	HL_2GeNH_2	TS2	$\text{LGeNH}_2 + \text{HX}$	TS3
GeH_2 (-2076.55798)	-80.3 (-2133.05721)	108.0 (-2132.97818)	-152.5 (-2133.08163)	68.6 (-2132.99461)	-66.2 (-2133.04231)	93.4 (-2132.98411)
GeBr_2 (-7220.58754)	-79.3 (-7277.08381)	172.4 (-7276.98016)	-70.2 (-7277.07620)	54.6 (-7277.02583)	22.5 (-7277.03115)	139.5 (-7276.87058)
GeCl_2 (-2994.93194)	-78.0 (-3051.42748)	173.8 (-3051.32411)	-75.1 (-3051.42267)	51.7 (-3051.37199)	36.6 (-3051.37689)	156.2 (-3051.33106)
GeF_2 (-2274.81954)	-74.7 (-2331.44041)	191.6 (-2331.33141)	-68.3 (-2331.43430)	30.2 (-2331.39657)	37.2 (-2331.39252)	186.1 (-2331.33356)

* Энергии определены относительно полной энергии системы $\text{GeL}_2 + \text{NH}_3$, кДж/моль; в скобках приведена полная энергия молекулярных структур, значения которой указаны в атомных единицах энергии (в единицах Хартри). Полная энергия NH_3 составляет -56.46195.

рицательностей заместителей установлена и подробно разобрана в работах [9–11]. Следует заметить, что ${}^1\text{GeL}_2$ значительно легче внедряются в связь Ge–H, чем в связи C–H и N–H. Так, ΔE_a одностадийных реакций образования H_3GeGeH_3 , H_3GeNH_2 и H_3GeCH_3 составляет –6.3, 108.0 и 137.9 кДж/моль соответственно. Проявляемая селективность обусловлена тем, что на первой стадии данных реакций преобладающим процессом является взаимодействие *p*-АО германия и σ -МО атакуемой связи [2].

В табл. 3, 4 показано влияние природы заместителя на значения относительной энергии переходных состояний, промежуточных соединений и продуктов аммонолиза ${}^1\text{GeL}_2$. Стабильность комплекса ${}^1\{\text{L}_2\text{Ge}\dots\text{NH}_3\}$ незначительно уменьшается при увеличении электроотрицательности заместителя, что, вероятно, связано с уменьшением акцепторной способности незанятой *p*-АО германия. Направление реакции, предусматривающее миграцию водорода от атома азота к атому германия, имеет наивысшее значение энергии активации среди всех рассмотренных вариантов ее протекания. Увеличение ΔE_a для данной стадии реакции при переходе от заместителя водорода к заместителю фтору обусловлено уменьшением донорной способности несвязывающей σ -МО и акцепторной способности незанятой *p*-АО германия, что приводит к затруднению процесса миграции атома водорода. В общем случае, стабильность HL_2GeNH_2 и HLGeNH уменьшается при переходе к более электроотрицательному заместителю. Несмотря на то, что HL_2GeNH_2 обладает большей стабильностью, чем HLGeNH , путь реакции, приводящий к образованию HLGeNH через TS2, является наиболее вероятным. Учи-

тывая высокую стабильность комплекса ${}^1\{\text{L}_2\text{Ge}\dots\text{NH}_3\}$, можно предположить, что при сравнительно низкой температуре (возможно ниже 400 К) реакция между ${}^1\text{GeL}_2$ и NH_3 будет заканчиваться на образовании данного комплекса. Подобный вывод был сделан Бесерром и его коллегами при анализе кинетической кривой реакции SiH_2 с NH_3 [6].

Установлено, что основным спиновым состоянием силлена и гермилена является синглетное, лежащее, соответственно, на 87.7 и 106.7 кДж/моль ниже триплетного состояния [12, 13]. Увеличение электроотрицательности заместителя (в данном случае мы рассматриваем ряд галогенов) приводит к росту энергии синглет-триплетного расщепления (ΔE_{ST}). Это, отчасти, связано с поляризацией валентной связи центральный атом – заместитель, а также с ростом перекрывания свободной *p*-АО центрального атома и занятой *p*-АО заместителя (π -донорная способность заместителя) [9]. Увеличение перекрывания данных АО дестабилизирует низшую незанятую МО гермиленов. В качестве примера можно указать, что при переходе от GeF_2 к заместителю хлору GeCl_2 значение ΔE_{ST} уменьшается с 356.8 до 237.8 кДж/моль [14]. Вопрос о энергиях синглет-триплетного расщепления карбенов и их тяжелых аналогов подробно разобран в работах [2, 15].

На рис. 3 представлена поверхность потенциальной энергии реакции ${}^3\text{GeH}_2$ с NH_3 . Полная энергия системы ${}^3\{\text{GeH}_2 + \text{NH}_3\}$ принята за нулевую точку отсчета. Сформированная на первой стадии процесса аммонолиза пара радикалов может либо быстро рекомбинировать друг с другом (радикальная реакция присоединения

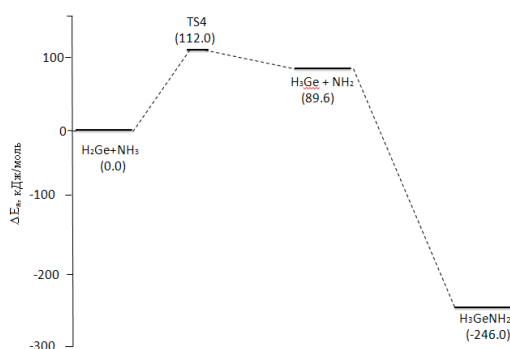


Рис. 3. Поверхность потенциальной энергии реакции ${}^3\text{GeH}_2$ с NH_3 , построенная с учетом энергии нулевых колебаний

Таблица 4

Влияние природы заместителя на значения относительной энергии переходных состояний, промежуточных соединений и продуктов аммонолиза ${}^3\text{GeL}_2$ *

${}^3\text{GeL}_2$	TS4	${}^2\text{L}_2\text{GeH} + {}^2\text{NH}_2$	HL_2GeNH_2
GeH_2 (-2076.52282)	112.0 (-2132.93798)	89.6 (-2132.94402)	-246.0 (-2133.08163)
GeBr_2 (-7220.50383)	82.9 (-7276.92767)	57.6 (-7276.93585)	-289.4 (-7277.08381)
GeCl_2 (-2994.83851)	69.8 (-3051.10853)	37.8 (-3051.27819)	-319.7 (-3051.42267)
GeF_2 (-2274.81954)	34.5 (-2331.26188)	-20.7 (-2331.2815)	-399.2 (-2331.43430)

* Энергии определены относительно полной энергии системы $\text{GeL}_2 + \text{NH}_3$, кДж/моль; в скобках приведена полная энергия молекулярных структур, значения которой указаны в атомных единицах энергии (в единицах Хартри).

аминогруппы), либо возможен ее распад с выходом радикалов из клетки в объем (реакция образования дигермана). Геометрия переходного состояния TS4 показана на рис. 2, а геометрические параметры приведены в табл. 2.

При увеличении электроотрицательности заместителей ΔE_a реакции ${}^3\text{GeL}_2$ с NH_3 существенно уменьшается (табл. 4). Данное обстоятельство связано с большой нестабильностью и высокой реакционной способностью триплетного состояния гермиленов с сильными электроотрицательными заместителями, имеющими неподеленные пары электронов [2].

Проведенные расчеты показывают, что для GeL_2 образование триплетного спинового состояния является выгодным процессом. Сравнение энергий активации и термодинамических параметров указывает на то, что реакционная способность, по отношению к аммиаку, ${}^1\text{GeH}_2$, ${}^1\text{GeBr}_2$, ${}^1\text{GeCl}_2$ и ${}^1\text{GeF}_2$ (ΔE_a (TS2) = 148.9, 133.9, 129.7 и 104.9 кДж/моль соответственно) значительно меньше реакционной способности ${}^3\text{GeH}_2$, ${}^3\text{GeBr}_2$, ${}^3\text{GeCl}_2$ и ${}^3\text{GeF}_2$ (ΔE_a (TS4) = 112.0, 82.9, 69.8 и 34.5 кДж/моль соответственно) (табл. 5). Однако, если предположить, что образование промежуточных соединений HL_2GeNH_2 и HLGeNH происходит непосредственно при взаимодействии GeL_2 и NH_3 без образования

промежуточного комплекса ${}^1\{\text{L}_2\text{Ge}\dots\text{NH}_3\}$, то перевод GeL_2 в возбужденное триплетное состояние не приведет к значительному увеличению скорости процесса аммонолиза (табл. 3–5). В данном случае, кинетика реакции синглетного и триплетного GeL_2 с NH_3 , из-за больших значений $\Delta_r G^{298}$ данных реакций, будет, по видимому, определяться диффузионными процессами (табл. 5).

Полученные теоретические данные не позволяют однозначно определить степень влияния промежуточного комплекса ${}^1\{\text{L}_2\text{Ge}\dots\text{NH}_3\}$ на интенсивность протекания аммонолиза GeL_2 . В последствии для решения этого вопроса необходимо провести ряд экспериментов, направленных на определение кинетики реакции ${}^1\text{GeL}_2$ и NH_3 .

Заключение

Таким образом, внедрение гермиленов в ординарную связь N–H молекулы NH_3 может протекать по двум механизмам: трехцентровому синхронному и свободнорадикальному типа «отрыв – рекомбинация». Установлено, что первой стадией трехцентрового синхронного механизма является образование высокостабильного комплекса. Энергия связи Ge–N, в зависимости от вида заместителя, изменяется от 74.7 (в GeF_2) до 80.3 кДж/моль (в GeH_2).

Таблица 5

Термодинамические параметры ($\Delta_r G^{298}$ и $\Delta_r H^{298}$, кДж/моль) стадий реакций аммонолиза GeL_2 в синглетном и триплетном спиновых состояниях*

Стадии аммонолиза	GeH_2	GeBr_2	GeCl_2	GeF_2
${}^1\text{GeL}_2 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons {}^1\{\text{L}_2\text{Ge}\dots\text{NH}_3\}$	-47.7(-85.6)	-36.9(-83.4)	-43.6(-79.2)	-40.1(-77.0)
${}^1\text{GeL}_2 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{HL}_2\text{GeNH}_2$	-118.1(-158.8)	-27.0(-73.9)	-35.9(-79.0)	-29.8(-101.3)
${}^1\{\text{L}_2\text{Ge}\dots\text{NH}_3\} \rightleftharpoons \text{HL}_2\text{GeNH}_2$	-70.4(-73.2)	9.9(9.5)	8.0(0.2)	10.2(4.7)
${}^1\text{GeL}_2 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{HLGeNH} + \text{HL}$	-59.1(-56.4)	74.2(48.9)	59.3(44.6)	39.1(37.4)
$\text{HL}_2\text{GeNH}_2 \rightleftharpoons \text{HLGeNH} + \text{HL}$	59.0(92.8)	101.2(122.8)	95.2(123.6)	69.0(109.7)
${}^1\{\text{L}_2\text{Ge}\dots\text{NH}_3\} \rightleftharpoons \text{HLGeNH} + \text{HL}$	-11.4(19.6)	111.1(132.3)	103.3(123.8)	79.2(114.4)
${}^3\text{GeL}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow {}^2\text{L}_2\text{GeH} + {}^2\text{NH}_2$	88.8(90.0)	56.4(58.1)	36.4(38.3)	-79.4(-101.0)
${}^2\text{L}_2\text{GeH} + {}^2\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{HL}_2\text{GeNH}_2$	-298.1(-342.3)	-303.0(-351.6)	-313.7(-362.2)	-335.9(-383.5)

* В скобках указаны значения $\Delta_r H^{298}$.

Миграция водорода от атома азота к атому германия имеет наивысшее значение энергии активации среди всех рассмотренных нами вариантов механизмов протекания аммонолиза GeL_2 , причем энергия активации, согласно данному механизму, изменяется от 188.3 (для GeH_2) до 266.3 кДж/моль (для GeF_2).

Наиболее вероятным направлением реакции ${}^1\text{GeL}_2$ с аммиаком является одностадийное образование LGeNH_2 и соответствующего соединения HL. Энергия активации данного процесса, в зависимости от вида заместителя, изменяется от 148.9 (для GeH_2) до 104.9 кДж/моль (для GeF_2). По-видимому, в дальнейшем HL взаимодействует с аммиаком с образованием соответствующей соли аммония. Образование соли аммония может привести к увеличению теплового эффекта как отдельной стадии, так и всего процесса.

В случае GeH_2 образование триплетного спинового состояния ($\Delta E_a({}^3\text{GeH}_2 + \text{NH}_3) = 112.0$ и $\Delta E_a({}^1\text{GeH}_2 + \text{NH}_3) = 148.9$ кДж/моль) выгодно лишь в том случае, если аммонолиз гермилена в невозбужденном состоянии протекает через образование сравнительно стабильного комплекса. Данный вывод также относится к GeBr_2 , GeCl_2 и GeF_2 . При увеличении электроотрицательности заместителей ΔE_a реакции гермилена в триплетном спиновом состоянии с аммиаком существенно уменьшается ($\Delta E_a({}^3\text{GeH}_2 + \text{NH}_3) = 112.0$ кДж/моль, $\Delta E_a({}^3\text{GeF}_2 + \text{NH}_3) = 34.5$ кДж/моль).

Гермилены GeBr_2 и GeCl_2 имеют, по отношению к аммиаку, одинаковую реакционную способность, которая занимает промежуточное положение между реакционными способностями GeH_2 и GeF_2 .

Список литературы

- Lieten R.R., Afanas'ev V.V., Thoan N.H., Degroote S., Walukiewicz W., Borghs G. // J. Electrochem. Soc. 2011. V. 158. № 4. P. H358–H362.
- Нефёдов О.М., Иоффе А.И., Менчиков Л.Г. Химия карбенов. М.: Химия, 1990. 304 с.
- Egorov M.P., Boganov S.E., Faustov V.I., Krylova I.V., Nefedov O.M. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2005. V. 54. № 3. P. 483–511.
- Gaussian 03, Revision A., Frisch M., Trucks G., Schlegel H., Scuseria G., Robb M., Cheeseman J., Montgomery J., Vreven T., Kudin K., Burant J., Millam J., Iyengar S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G., 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., Hratchian H., Cross J., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R., Yazyev O., Austin A., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J., Ayala P., Morokuma K., Voth G., Salvador P., Dannenberg J., Zakrzewski V., Dapprich S., Daniels A., Strain M., Farkas O., Malick D., Rabuck D., Raghavachari K., Foresman J., Ortiz J., Cui Q., Baboul G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R., Fox D., Keith T., Al-Laham M., Peng C., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill W., Johnson B., Chen W., Wong M., Gonzalez C., and Pople J., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- Zhang Q., Gu Y., Wang S. // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. № 19. P. 3884–3890.
- Becerra R., Cannady J.P., Walsh R. // Silicon Chemistry. 2005. V. 3. P. 131–138.
- So S.P. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 115. № 20. P. 4988–4991.
- So S.P., Li W.-K. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. № 18. P. 4002–4007.
- Bundhum A., Blowers P., Ramasami P., Schaefer H. // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. № 12. P. 4210–4223.
- Su M.-D., Chu S.-Y. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 17. P. 4229–4237.
- Su M.-D., Chu, S.-Y. // Tetrahedron Lett. 1999. V. 40. № 10. P. 4371–4378.
- Balasubramanian K., McLean A.D. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 9. P. 5117–5221.
- Grev R.S., Schaefer H.F., Baines K.M. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 26. P. 9458–9467.
- Wang L., Zhang J. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. № 46. P. 10346–10353.
- Apeloig Y., Pauncz R., Karni M.J. // Organometalics. 2003. V. 22. № 16. P. 3250–3256.

REACTIONS OF GERMANIUM(II) HALIDES WITH AMMONIA*M.S. Galkin, S.V. Zelentsov*

Gas-phase ammonolysis of GeL_2 ($L = \text{H, F, Cl and Br}$) has been systematically studied using modern quantum-chemical methods QCISD(T) and B3LYP. Two possible mechanisms are considered of GeL_2 insertion into N-H sigma-bond: three-centered synchronous and free-radical «break-recombination». The latter is a typical one for triplet germynes. HL_2GeNH_2 , HLGeNH , $\text{L}_4\text{Ge}_2\text{H}_2$, and HL have been found to be ammonolysis end-products. Calculations have shown that the first stage of the process produces a stable complex $^1\{\text{L}_2\text{Ge}\dots\text{NH}_3\}$. The most favourable pathway for $^1\text{GeL}_2$ is the formation of HLGeNH and HL directly from GeL_2 and NH_3 . The reactivity of $^1\text{GeL}_2$ with NH_3 is less than that of $^3\text{GeL}_2$.

Keywords: quantum-chemical method, QCISD(T), B3LYP, germylene, ammonolysis, insertion reaction, singlet, triplet, activation energy, transient state.